

**INAUGURAL - DISSERTATION**  
**zur**  
**Erlangung der Doktorwürde**  
**der**  
**Naturwissenschaftlich-Mathematischen**  
**Gesamtfakultät**  
**der Ruprecht-Karls-Universität**  
**Heidelberg**

vorgelegt von  
**Dipl.-Phys. Holger Teichert**  
aus Heidelberg

Tag der mündl. Prüfung: 04.07.2003



**Entwicklung und Einsatz von Diodenlaser-Spektrometern  
zur simultanen In-situ-Detektion von CO, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O  
in technischen Verbrennungsprozessen**

Gutachter:

**Prof. Dr. Jürgen Wolfrum**

**Prof. Dr. Gerhard K. Wolf**



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Diodenlaser</b>	<b>5</b>
2.1	Historische Entwicklung . . . . .	5
2.2	Halbleiterlaser . . . . .	6
2.3	Funktionsprinzip von Diodenlasern . . . . .	6
2.4	Spektrale Abstimmung von Diodenlasern . . . . .	8
2.5	Verwendete Diodenlaser-Typen . . . . .	9
2.5.1	Fabry-Perot-Laserdioden . . . . .	9
2.5.2	Distributed-Feedback-Laserdioden . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Grundlagen der Absorptionsspektroskopie</b>	<b>11</b>
3.1	Energieeigenwerte von Molekülen . . . . .	11
3.1.1	Rotationsanregung . . . . .	12
3.1.2	Vibrationsanregung . . . . .	13
3.1.3	Elektronische Anregung . . . . .	14
3.2	Stärke und Form von Absorptionslinien . . . . .	15
3.2.1	Übergangswahrscheinlichkeit molekularer Übergänge . . . . .	15
3.2.2	Stärke von Absorptionslinien . . . . .	16
3.2.3	Linienformen . . . . .	17
3.3	Absorptionsspektroskopie: Das Lambert-Beer'sche Gesetz . . . . .	21
<b>4</b>	<b>In-situ-Absorptionsspektroskopie mit Diodenlasern</b>	<b>23</b>
4.1	Störungen bei In-situ-Messungen . . . . .	23
4.1.1	Charakterisierung der In-situ-Meßstrecken . . . . .	24
4.1.2	Frequenzverhalten und Statistik der Emissions- und Transmissionsstörungen	26
4.2	Lambert-Beer'sches Gesetz für In-situ-Spektroskopie . . . . .	28
4.2.1	Korrektur der Transmissions- und Emissionseinflüsse . . . . .	29
4.3	Spektroskopische Temperaturbestimmung . . . . .	30
4.4	Auswahl geeigneter Absorptionslinien für In-situ-Messungen . . . . .	32
4.4.1	Absorptionslinien für die In-situ-CO-Detektion . . . . .	33

<b>5</b>	<b>Charakterisierung von Diodenlasern</b>	<b>41</b>
5.1	Strahlprofil und transversale Moden . . . . .	42
5.2	Emissionsspektrum und longitudinale Nebenmoden . . . . .	43
5.3	Leistungs-Strom-Kennlinien . . . . .	44
5.4	Statisches Abstimmverhalten . . . . .	44
5.4.1	Abstimmung über die Temperatur . . . . .	45
5.4.2	Abstimmung über den Betriebsstrom . . . . .	48
5.5	Dynamisches Abstimmverhalten . . . . .	50
5.5.1	Theorie des dynamischen Abstimmens . . . . .	51
5.5.2	Messung des dynamischen Abstimmverhaltens . . . . .	52
5.5.3	Elektronische und numerische Korrekturverfahren . . . . .	59
<b>6</b>	<b>Entwicklung und Optimierung der In-situ-Spektrometer</b>	<b>63</b>
6.1	Optische und elektronische Komponenten der In-situ Spektrometer . . . . .	63
6.2	Unterdrückung interferenzbedingter Störungen . . . . .	65
6.2.1	Prinzip der orts- und wellenlängenaufgelösten Interferenzdetektion . . . . .	66
6.2.2	Vermeidung von Interferenzfringes . . . . .	67
6.2.3	Berücksichtigung von Interferenzfringes bei der Kurvenanpassung . . . . .	72
6.3	Automatische Justage und Strahlnachführung . . . . .	74
6.4	Automatische Anpassung der Verstärkung . . . . .	76
6.5	Fasergekoppeltes Spektrometer mit Zeitmultiplexing . . . . .	79
<b>7</b>	<b>Industrie-Einsatz der In-situ-Spektrometer</b>	<b>83</b>
7.1	CO-Detektion auf dem 2. Oberton ( $3\nu$ -Band) . . . . .	83
7.1.1	Simultane Messung von CO auf dem 2. Oberton, H <sub>2</sub> O und der Temperatur . . . . .	83
7.1.2	Simultane Detektion von CO auf dem 2. Oberton und O <sub>2</sub> . . . . .	92
7.1.3	Simultane Messung von CO auf dem 2. Oberton, O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O und der Temperatur . . . . .	100
7.2	CO-Detektion auf dem 1. Oberton ( $2\nu$ -Band) . . . . .	107
7.2.1	CO- und H <sub>2</sub> O-Detektion mit einem 2,3 $\mu\text{m}$ -FP Laser . . . . .	107
7.2.2	CO-Detektion mit einem 2,3 $\mu\text{m}$ -DFB Laser . . . . .	111
7.2.3	Simultane Detektion von CO auf dem 1. Oberton und O <sub>2</sub> . . . . .	115
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>121</b>
<b>A</b>	<b>Analogelektronische Schaltungen</b>	<b>125</b>

# Kapitel 1

## Einleitung

Der weltweite Energiebedarf wird aufgrund des anhaltenden Bevölkerungswachstums und der fortschreitenden Industrialisierung stetig zunehmen. Dabei wird die Erzeugung elektrischer Energie durch die Verbrennung fossiler und biogener Brennstoffe auch in den nächsten Jahrzehnten eine zentrale Rolle spielen. Alternative regenerative Energiequellen, wie beispielsweise Wind- oder Solarenergie, können keine kontinuierliche, flächendeckende Energieversorgung liefern. Der in Deutschland begonnene Ausstieg aus der Kernenergie erschwert, vor allem wenn andere Nationen dem Beispiel folgen, eine Einschränkung der fossiler Verbrennung.

Die Auswirkungen der Verbrennung fossiler Brennstoffe auf die Umwelt sind aber bereits heute unübersehbar. Die weitreichenden Folgen der Freisetzung von Schadstoffen wie Schwefeldioxid oder Stickoxide wurden bereits relativ früh erkannt, so daß im Laufe der letzten Jahrzehnte durch geeignete Sekundärmaßnahmen der Ausstoß dieser Schadstoffe drastisch reduziert werden konnte [Kas00]. Lange Zeit unbeachtet blieb aber die zentrale Rolle der CO<sub>2</sub>-Emission, die erst seit der „Entdeckung“ des anthropogenen Treibhauseffekts überhaupt als Schadstofffreisetzung wahrgenommen wurde. Um den bereits heute beginnenden, möglicherweise irreversiblen Klimaänderungen Einhalt zu gebieten, muß eine Minimierung der Emission klimarelevanter Spurengase angestrebt werden. Einen zentralen Schritt in diese Richtung stellt das Abkommen von Kyoto dar, in dem sich zahlreiche Industrienationen dazu verpflichtet haben, den CO<sub>2</sub>-Ausstoß in den nächsten Jahren kontinuierlich zu senken.

Einen Ausweg aus der scheinbar paradoxen Situation, bei einer Zunahme der Stromerzeugung durch fossile Verbrennung die CO<sub>2</sub>-Emission zu reduzieren, stellt eine Steigerung der Effizienz der Verbrennungsanlagen dar. Eine Effizienzsteigerung kommt zugleich der Forderung nach einem schonenden Umgang mit den begrenzten Vorräten fossiler Brennstoffe nach. Aber nicht nur aus ökologischer Sicht, sondern auch vom betriebswirtschaftlichen Standpunkt ist eine Effizienzsteigerung erstrebenswert. Neben der Kostensenkung durch eine Verbesserung der Wirkungsgrade steht hier eine Verlängerung der Wartungsintervalle und der Lebensdauer der Anlagen im Mittelpunkt.

Während in den letzten Jahrzehnten der Wirkungsgrad von Turbinen und Generatoren bereits beachtlich gesteigert werden konnte, besteht Handlungsbedarf insbesondere bei der Optimierung der Verbrennungsprozesse. Für ein tiefgehendes Verständnis der physikalisch-chemischen Prozesse in einer großtechnischen Feuerung ist unter anderem eine Analyse der Gaszusammensetzung im Brennraum erforderlich. Neben den Majoritätsverbrennungsspezies O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O kommt dabei vor allem dem Kohlenmonoxid (CO) eine Schlüsselrolle zu.

In der Kohleverbrennung beispielsweise beobachtet man einen direkten Zusammenhang zwischen der Korrosion der Kesselwände und Wärmetauscher und der wandnahen CO-Konzentration [Stu92]. CO stellt einen empfindlichen Indikator für reduzierende Verbrennungsbedingungen dar, welche ihrerseits eine Zunahme der Schlackeviskosität bedingen [Spl00]. Das führt zu einer fortschreitenden Verschlackung der Anlage, die eine Isolation der Wärmetauscher und damit eine Verringerung des Wirkungsgrades zur Folge hat. Schlackeablagerungen im Kessel können so weit führen, daß die Anlage zum „bergmännischen Abbau“ der Schlacke abgeschaltet werden muß, was mit Kosten in Millionenhöhe verbunden ist.

Auch bei der Müllverbrennung spielt CO eine wichtige Rolle. Bei der Drehrohrfeuerung, die in erster Linie der thermischen Verwertung von meist flüssigen oder pastösen Sonderabfällen dient, wird der Brennstoff diskontinuierlich in Form von Gebinden mit stark variierendem Heizwert dem Prozeß zugeführt. Um die CO-Bildung zu minimieren, werden diese Anlagen mit hohem Luftüberschuß betrieben. Dies führt zu großen Gasvolumenströmen, es muß also viel Stickstoff erwärmt werden, was eine Verringerung des Wirkungsgrades der Anlage zur Folge hat. Ein schneller Sensor zur Überwachung der CO-Konzentration im Brennraum würde über eine Regelschleife eine Anpassung der Luftzufuhr an das Brennstoffangebot erlauben, wodurch die Effizienz aber auch der Brennstoffdurchsatz gesteigert werden kann.

Ein Großteil der heute eingesetzten Verfahren zur Gasanalyse erfordert einen direkten Kontakt zwischen der Gasprobe und dem Sensor. Da die Sensoren den heißen, korrosiven Bedingungen im Brennraum nicht standhalten, ist eine Gasprobennahme mit anschließender Abkühlung, Filterung und Trocknung erforderlich. Dabei ist aber, beispielsweise durch die Lösung von Gasen in auskondensiertem Wasserdampf, mit einer Verfälschung der Meßwerte zu rechnen. Der Gastransport und die Adsorption von Gasen an den Oberflächen der Leitungen und Meßzellen limitiert die Zeitauflösung beziehungsweise die Antwortzeiten extraktiver Sensoren. Die Lebensdauer der kostenintensiven Probenahmeverrichtungen ist durch korrosive Gase und die hohen Temperaturen begrenzt.

Alle diese Nachteile lassen sich durch eine optische Gasanalyse umgehen. Dabei bietet sich insbesondere die Absorptionsspektroskopie an, bei der das Probevolumen durchstrahlt und die spezifische Lichtschwächung der zu untersuchenden Moleküle detektiert wird. Als integrierende Methode, zumindest in einer Raumdimension, könnte die Absorptionsspektroskopie bei den großen Abmessungen technischer Feuerungen wesentlich repräsentativere Werte als eine lokale Messung liefern. Erste Untersuchungen zeigen, daß mittels Absorptionsspektroskopie die simultane Detektion mehrerer Spezies im gleichen Volumen möglich ist [Ebe00a][Pit00b][Fer00], wodurch sich zuverlässige Informationen über das tatsächlich vorherrschende chemische Gleichgewicht gewinnen lassen. Hat man früher zur Absorptionsspektroskopie breitbandige Lichtquellen und Gittermonochromatoren oder optische Filter eingesetzt, so läßt sich heute durch den Einsatz von Lasern aufgrund ihres schmalbandigen Emissionsspektrums und ihrer hohen spektralen Leistungsdichte ein Höchstmaß an Selektivität und Empfindlichkeit erzielen.

Bei der Wahl eines Lasers zum Einsatz in einem industrietauglichen In-situ-Spektrometer stehen Forderungen wie Unempfindlichkeit gegenüber mechanischen Einflüssen, kompakte Abmessungen und kostengünstige Verfügbarkeit im Vordergrund. Eine schnelle Durchstimbarkeit der Emissionswellenlänge des Lasers ist zur Unterdrückung der extremen Störungen durch Transmissionsvariationen und thermische Hintergrundstrahlung auf der In-situ-Meßstrecke unabdingbar. Der Einsatz sehr schmalbandig emittierender Laser ermöglicht die Auflösung einzelner Vibrations-Rotationslinien, wodurch sich eine hohe Selektivität, das heißt eine geringe Querempfindlichkeit zu anderen Gasen im



Prozeß, erreichen läßt. All diese Forderungen können am besten von Halbleiterlasern erfüllt werden. Zur empfindlichen Detektion von Spurengasen bieten sich aufgrund der großen Linienstärken die Übergänge der Grundswingungsbänder an. Die Grundswingungen der leichten gasförmigen Moleküle liegen im mittleren Infrarot (MIR), also in einem Wellenlängenbereich von einigen Mikrometern. Dieser Spektralbereich kann mit Bleisalzdiolenlasern erschlossen werden [Han80][Sch81][Gül97]. Der Betrieb von Bleisalzlasern ist aber nur bei kryogenen Temperaturen möglich. Die erforderliche Kühlung mit flüssigem Stickstoff macht diese Laser für den Dauereinsatz in einem In-situ-Spektrometer eher ungeeignet. Hinzu kommt ihre geringe Ausgangsleistung im Bereich weniger hundert Mikrowatt, was aufgrund der hohen Transmissionseinbußen und der starken Strahlungsemission vor allem bei partikelreichen Verbrennungsprozessen eine empfindliche Gasdetektion behindert. In Zukunft könnten hier die relativ neuartigen Quantenkaskadenlaser eine Lösung bieten, bislang können diese Laser aber nur gepulst betrieben werden; eine Kühlung ist auch bei diesen Lasern erforderlich [Kos01].

Nimmt man in Kauf, daß die Absorptionslinien der Übergänge der Oberton- und Kombinationsbänder im nahen Infrarot (NIR) um zwei bis drei Größenordnungen schwächer als die Grundswingungsbänder sind, so findet sich eine für den Einsatz im industriellen Umfeld geradezu prädestinierte Lichtquelle, die sogenannten III-V-Diodenlaser. Diese Laser besitzen aufgrund ihrer vielfältigen Verwendung in der Industrie einen ausgereiften Entwicklungsstand und sind infolge der Massenproduktion im Vergleich zu anderen Lasersystemen kostengünstig, kommerziell verfügbar. Mit Diodenlasern lassen sich auch im Einmodenbetrieb hohe Lichtleistungen ( $>10$  mW) erzielen, die auch im Dauereinsatz ohne aufwändige Kühlung aufrecht erhalten werden können. Der zugängliche Spektralbereich dieser Laserdioden erstreckt sich vom Sichtbaren bis ins nahe Infrarot zu Wellenlängen von  $2,3 \mu\text{m}$ , wodurch zahlreiche Oberton- und Kombinationsbänder vieler Moleküle zur Absorptionsspektroskopie genutzt werden können. Dazu zählen unter anderem auch die Obertöne der CO-Streckschwingung, die somit der Absorptionsspektroskopie mit NIR-Diodenlasern zugänglich sind.

Während in früheren Publikationen der empfindliche CO-Nachweis mit Diodenlasern an kleinen Modellfeuerungen im Labor bereits realisiert werden konnte [Nik02][Ups99], ist es das Ziel der vorliegenden Arbeit, ein diodenlaserbasiertes In-situ-CO-Spektrometers zu entwickeln und in einem Braunkohlekraftwerk mit einer thermischen Leistung von  $600$  MW zum Einsatz zu bringen. In einem großtechnischen Kohlekraftwerk ist aufgrund der turbulenten Verbrennungsbedingungen und der hohen Staubbilddung mit sehr geringen Transmissionsgraden, extrem fluktuierenden Transmissionsbedingungen und starker thermischer Strahlungsemission zu rechnen [Fer00]. Diese Bedingungen stellen an eine absorptionsspektroskopische In-situ-CO-Detektion unvergleichlich höhere Anforderungen als ein Laborexperiment. Im Hinblick auf eine zukünftige Regelung der Verbrennungsluft-Zufuhr ist ein weiteres Ziel dieser Arbeit, ein In-situ-CO-Spektrometer zum Einsatz an der Drehrohr-Müllverbrennungsanlage THERESA am Forschungszentrum Karlsruhe zu entwickeln. Obwohl diese Anlage mit einer Leistung von  $3$  MW<sub>th</sub> viel kleiner als das Braunkohlekraftwerk ist, muß auch bei diesem Prozeß aufgrund der diskontinuierlichen Brennstoffzufuhr von enormen, schnell fluktuierenden Transmissionsbedingungen ausgegangen werden, die eine Herausforderung an die Instrumententwicklung darstellen.



# Kapitel 2

## Diodenlaser

### 2.1 Historische Entwicklung

Bereits im Jahre 1917 wurde von A. Einstein in seinen Arbeiten über induzierte Emission die theoretische Grundlage für das Prinzip des Lasers geschaffen. Es dauerte aber bis zum Jahr 1962, bis die ersten Laser (Rubinlaser: T.H. Maimann, Gas-Laser: A. Javan, W.R. Bennet, D.R. Herriott) verwirklicht werden konnten. Kurz darauf wurde auch bei Halbleitern erstmals Lasertätigkeit beobachtet [Hal62] [Hol62][Nat62]. Diese Halbleiterlaser wurden aus GaAs, also aus Elementen der dritten und fünften Hauptgruppe hergestellt. Man bezeichnet solche Laser deshalb auch als III-V-Diodenlaser. Bereits im Jahre 1964 wurden dann auch die ersten Bleisalzlaser realisiert, bei denen Elemente der vierten Hauptgruppe (Pb) und der sechsten Hauptgruppe (Se, Te) Verwendung finden [But64]. All diesen Systemen war gemein, daß sie ausschließlich gepulst und bei tiefen Temperaturen betrieben werden konnten. Kontinuierlicher Betrieb bei Raumtemperatur konnte bei den im nahen Infrarot emittierenden III-V-Diodenlaser erstmals im Jahre 1970 erreicht werden. Mit Beginn des rapiden Wachstums der Halbleiter- und Informationstechnologie Ende der siebziger Jahre fanden Diodenlaser schließlich Eingang in die Industrie, wo man sie heute beispielsweise in der optischen Datenspeicherung (CD) oder Datenübertragung findet. Aufgrund der großen Nachfrage in der Industrie sind kommerzielle III-V-Halbleiterlaser heutzutage auf einem hohen Fertigungsniveau über einen weiten Spektralbereich kostengünstig verfügbar.

Halbleiterlaser sind für die Spektroskopie besonders interessant, weil sie im Gegensatz zu anderen Lasern elektrischen Strom direkt in Laserlicht umwandeln und sich sehr hohe Abstimmfrequenzen bis in den GHz-Bereich erreichen lassen. Weiterhin zeichnen sie sich durch einen vergleichsweise sehr hohen differentiellen Laserwirkungsgrad aus. Damit ist das Verhältnis von kohärenter Laserausgangsleistung zu Pumpleistung gemeint. Oberhalb des Schwellstroms werden Wirkungsgrade bis zu 50% erreicht. Ein weiterer Vorteil sind die kleinen Abmessung des Laserkristalls von wenigen 100  $\mu\text{m}$  Kantenlänge, wodurch Diodenlaser im Vergleich zu anderen Lasersystemen sehr robust und kompakt sind.

## 2.2 Halbleiterlaser

Im Gegensatz zu den meisten anderen Lasern, bei denen Übergänge zwischen diskreten molekularen oder atomaren Energieniveaus ausgenutzt werden, findet der Laserübergang bei Halbleiterlasern zwischen quasikontinuierlichen Verteilungen im Festkörper, den sogenannten Energiebändern, statt. Man unterscheidet dabei das Valenzband und Leitungsband, die durch die Energielücke  $E_g$  getrennt sind. Die Besetzungswahrscheinlichkeit für einen Zustand der Energie  $E$  innerhalb der Bänder liefert die Fermi-Dirac-Statistik:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-F}{kT}}} \quad (2.1)$$

Dabei ist  $F$  die sogenannte Fermi-Energie,  $k$  die Boltzmannkonstante und  $T$  die Temperatur. Die Fermi-Energie bildet bei  $T=0$  K eine scharfe Grenze zwischen voll besetzten und vollständig unbesetzten Zuständen. Bei einem nicht entarteten Halbleiter befindet sich die Fermi-Energie genau zwischen Valenz- und Leitungsband. Bei  $T=0$  K ist also das Valenzband voll besetzt, während sich keine Elektronen im Leitungsband befinden. Der Halbleiter ist dann folglich ein Isolator. Mit ansteigender Temperatur wird die scharfe Stufe in der Besetzungswahrscheinlichkeit gemäß Gleichung 2.1 zunehmend aufgeweicht [Kit83].

Bringt man nun durch irgendeinen Pumpprozess Elektronen vom Valenz- ins Leitungsband, so fallen diese nach kurzer Zeit ( $\sim 10^{-13}$  s) in die energetisch tiefsten Zustände des Leitungsbands. Analog wandern im Valenzband die Löcher an dessen obere Kante. Damit hat man eine Besetzungsinversion zwischen Valenz- und Leitungsband erzielt.

Die zur Besetzungsinversion in Halbleitern erforderliche Anregung kann durch optisches Pumpen, durch Elektronenbeschuss oder durch Injektion von Minoritätsladungsträgern über einen p-n-Übergang erfolgen. Der letztgenannte Mechanismus findet bei den sogenannten Injektions- oder Diodenlasern Verwendung, die im Folgenden eingehender behandelt werden.

## 2.3 Funktionsprinzip von Diodenlasern

Durch Dotierung des Basismaterials mit Fremdatomen anderer Wertigkeit werden zusätzliche Elektronen (n-Dotierung) beziehungsweise sogenannte Löcher (p-Dotierung) eingebracht. Natürlich sind die dotierten Materialien weiterhin elektrisch neutral. Fügt man nun ein p- und ein n-dotiertes Halbleitermaterial zusammen, so erhält man eine p-n-Diode, die Basis eines Diodenlasers. Beim Zusammenbringen der beiden Materialien tritt an der Grenzfläche eine Diffusion von Elektronen vom n- in den p-dotierten Bereich ein und eine Wanderung von Löchern in entgegengesetzter Richtung. Dieser Prozeß kommt schließlich durch das sich aufbauende Gegenfeld zum Erliegen. Das entspricht einem Angleichen der Fermi-niveaus beider Regionen, wodurch sich die Bänder gegeneinander verschieben, wie in Abbildung 2.1 links dargestellt ist. Legt man nun eine Spannung  $V$  in Durchlaßrichtung an, so fließt ein Elektronen- bzw. Löcherstrom durch den p-n-Übergang. Dies bewirkt, daß das Fermi-Niveau in der n-Region ( $F_n$ ) gegenüber dem Fermi-Niveau in der p-Region ( $F_p$ ) um eine Energiebetrag  $eV$  angehoben wird, wie der rechte Teil von Abbildung 2.1 verdeutlicht. Im Übergangsbereich entsteht damit eine schmale aktive Zone (zum Beispiel  $\simeq 1 \mu\text{m}$  für GaAs), in der sich sowohl Elektronen im Leitungsband, als auch Löcher im Valenzband befinden. Dort liegt also die für Lasertätigkeit notwendige Besetzungsinversion vor. Da am p-n-Übergang Elektronen in den p-Bereich, beziehungsweise Löcher in den n-Bereich injiziert werden, bezeichnet man Diodenlaser oft auch als Injektionslaser.

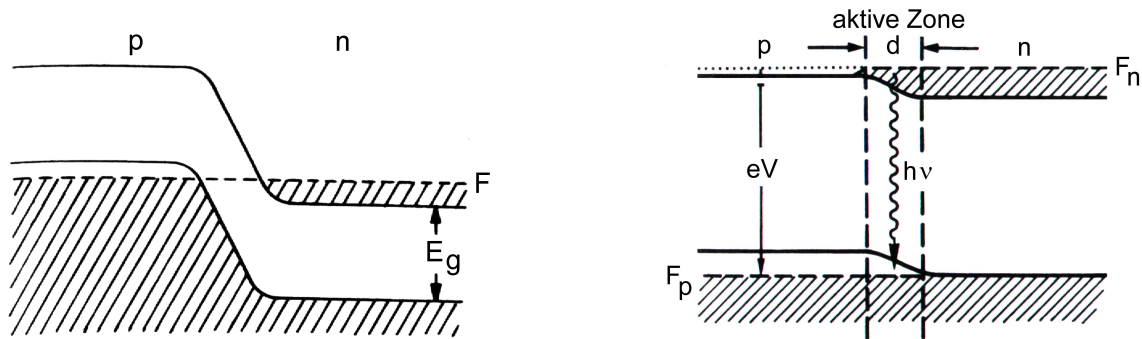


Abbildung 2.1: Lage der Energiebänder und des Ferminiveaus eines p-n-Übergangs ohne (links) und mit angelegter Spannung  $V$  in Durchlaß-Richtung (rechts). Für GaAs ist  $V \simeq E_g/E \simeq 1,5$  V. (nach [Kne99])

Um Lasertätigkeit zu erreichen, muß das laseraktive Medium in einen Resonator eingebracht werden. Beim Diodenlaser spaltet man dazu den Halbleiterkristall entlang einer Kristallebene, wodurch sich planparallele Stirnflächen senkrecht zum p-n-Übergang realisieren lassen. Durch die hohe Reflektivität der Grenzflächen durch den Brechungsindexsprung zur Umgebung bildet dann der Kristall selbst einen Fabry-Perot-Resonator. Eine Verspiegelung der beiden Endflächen ist nicht erforderlich. Dieser einfache Aufbau eines Diodenlasers führt allerdings zu einer sehr hohen Schwellstromdichte, weshalb ein Betrieb nur bei ausreichend tiefen Temperaturen möglich ist.

Um Diodenlaser auch bei Raumtemperatur betreiben zu können, muß die Schwellstromdichte so weit wie möglich abgesenkt werden. Dies kann man durch eine Verringerung der lateralen Laserstrahl-Ausdehnung im Resonator, also eine Einengung der aktiven Zone, erreichen.

**Gewinngeführte Diodenlaser** Der gewinngeführte Diodenlaser (gain-guided-DL) wird durch die Benutzung einer sogenannten Doppel-Heterostruktur realisiert. Dazu werden unterschiedliche III-V-Verbindungen in einer Sandwichstruktur angeordnet, was zum einen die Diffusion der Ladungsträger weg von der p-n-Grenzschicht verhindert, zum anderen durch das resultierende Brechungsindexprofil, welches einen dielektrischen Wellenleiter darstellt, die Ausdehnung des Lichtfeldes stark einengt. Beide Effekte tragen zu einer Verschmälerung der aktiven Zone in Stromflußrichtung bei, wodurch man bereits eine Reduktion der Schwellstromdichte um zwei Größenordnungen erzielen kann. Um die Ausdehnung der aktiven Zone auch in der anderen Richtung zu verringern, wird die Fläche der oberen Kontaktierungselektrode auf einen schmalen Streifen begrenzt. Diese seitliche Führung von Pumpstrom und damit vom Laserfeld ist nicht besonders effizient. Wesentlich besser gelingt die laterale Einengung beim indexgeführten Diodenlaser.

**Indexgeführte Diodenlaser** Beim indexgeführten Diodenlaser (index-guided-DL) wird in einem zweiten Epitaxieschritt neben dem aktiven Laserkanal je eine Diode in Sperrichtung aus einem anderem Material, zum Beispiel InP, aufgewachsen. Der Pumpstrom wird also gezwungen, durch die aktive Zone hindurchzufließen. Auch bei diesem Lasertyp bildet das Brechungsindexprofil, ähnlich wie beim gewinngeführten Diodenlaser, einen optischen Wellenleiter, der diesmal allerdings eine Einengung des Lichtfeldes in laterale Richtung bewirkt. Mit diesem Verfahren, welches sich auch auf gewinngeführte Diodenlaser anwenden läßt, kann man sehr kleine Schwellströme erzielen, die Herstellung ist jedoch aus naheliegenden Gründen technologisch entsprechend aufwendig.

## 2.4 Spektrale Abstimmung von Diodenlasern

Der Einsatz schnell abstimmbarer Laser ist ein essentieller Faktor bei der Realisierung eines In-situ-Spektrometers. Die Möglichkeit, komplette Absorptionprofile abtasten zu können, bringt einige entscheidende Vorteile mit sich. Bei der Bestimmung der Absorberkonzentration aus der Linienfläche statt aus der Maximalabsorption wird die Messung unabhängig von Linienverbreiterungseffekten, wodurch sich eine Beeinflussung durch Druckschwankungen und Änderungen der Gaszusammensetzung eliminieren lassen. Weiterhin können Einflüsse durch die Flanken benachbarter Linien oder durch Interferenzeffekte, die zu einer Modulation der Basislinie führen, bei der Kurvenanpassung in der Modellfunktion berücksichtigt und damit korrigiert werden (Kapitel 6.2). Die schnelle Abstimbarkeit ermöglicht aber auch die Separation schmalbandiger Absorptionslinien von breitbandigen Einflüssen wie Transmissionseinbußen und Hintergrundstrahlung (Kapitel 4.2), wodurch empfindliche In-situ-Messungen in Verbrennungsprozessen überhaupt erst möglich werden.

Die Emissionswellenlänge eines Diodenlasers kann durch folgende Mechanismen beeinflusst werden:

- Grob wird die Emissionswellenlänge eines Diodenlasers durch die spektrale Lage seines Verstärkungsprofils festgelegt. Diese resultiert aus der Breite der Bandlücke, welche durch das Basismaterial und dessen Dotierung bestimmt wird. Bei III-V-Halbleiterlasern kann die Größe der Bandlücke durch entsprechende Kombination der drei- und fünfwertigen Elemente und dem Mischungsverhältnis von bis zu vier verschiedenen Elementen über einem weiten Bereich variiert werden, so daß sich III-V-Laserdioden vom sichtbaren Bereich bis zu Wellenlängen jenseits von  $2,3 \mu\text{m}$  realisieren lassen [Pet91].
- Eine feine Verschiebung der Emissionswellenlänge um wenige Nanometer wird durch Änderung der Betriebstemperatur des Lasers erreicht. Eine Erhöhung der Temperatur bewirkt bei III-V-Halbleiterlasern, daß die Bandlücke kleiner wird und sich damit das Verstärkungsprofil zu größeren Wellenlängen hin verschiebt. Einen viel stärkeren Einfluß hat die Temperatur aber auf das Modenspektrum des Laserresonators. Bei Temperaturerhöhung dehnt sich der Resonator aus, wodurch die Moden ebenfalls zum Langwelligen verschoben werden. Da dieser Effekt stärker ist, verschiebt sich das Modenspektrum unter dem Verstärkungsprofil, was zu den für Fabry-Perot-Laser typischen Modensprüngen führt.
- Letztlich führt eine Änderung des Betriebsstroms ebenfalls zu einer Verschiebung der Emissionswellenlänge. Dies ist zum einen auf die Temperaturänderung im Halbleiter durch Ohm'sche Verluste zurückzuführen, andererseits bewirkt die Änderung der Ladungsträgerdichte in der aktiven Zone eine Variation des Brechungsindex und verschiebt dadurch ebenfalls das Modenspektrum des Resonators.
- Beim External-Cavity-Diodenlaser befindet sich der Laserkristall in einem externen Resonator. Durch mechanische Änderung der Resonatorlänge verschiebt sich das Modenspektrum und damit die Emissionswellenlänge des Lasers. Diese Laser sind empfindlich gegen mechanische Störungen und die Abstimmung kann nicht so schnell wie bei der Betriebsstrommodulation erfolgen. Sie sind deshalb für In-situ-Messungen nur bedingt einsetzbar.

Während die Materialzusammensetzung natürlich nur bei der Herstellung des Lasers beeinflusst werden kann, hat der Anwender die Möglichkeit, über Temperaturänderung den Laser über einen gewissen Bereich abzustimmen. Dazu wird entweder von außen Wärme zu- oder abgeführt, beispielsweise

durch ein Peltierelement, oder der Betriebsstroms variiert. Die Abstimmung kommt also ohne mechanische Komponenten aus, wodurch Diodenlaser auch im rauen industriellen Umfeld dauerhaft eingesetzt werden können. Durch Betriebsstrommodulation kann die Abstimmung mit Modulationsfrequenzen bis in den GHz-Bereich erfolgen [Kob82]. Die einzigartigen Abstimmigenschaften machen Diodenlaser zur idealen Lichtquelle für die In-situ-Absorptionsspektroskopie.

## 2.5 Verwendete Diodenlaser-Typen

Diodenlaser lassen sich bezüglich der Orientierung der Resonatorachse zum p-n-Übergang in zwei Typen untergliedern. Bei den sogenannten VCSELs (vertical cavity surface emitting laser) ist die Resonatorachse senkrecht zum p-n-Übergang orientiert, bei den kantenemittierenden Laserdioden hingegen liegt die Resonatorachse in der p-n-Ebene.

VCSELs zeichnen sich neben einem radialsymmetrisches Strahlprofil auch durch eine vergleichsweise geringe Strahldivergenz aus, weshalb sie sich besonders gut fokussieren lassen. Im Gegensatz zu den Kantenemittern lassen sie sich über Stromvariation bei gleichzeitig geringerer Leistungsmodulation vergleichsweise weit abstimmen. Aufgrund der geringen Resonatorlängen zeigen VCSELs ein modensprungfreies Abstimmverhalten, was bei kantenemittierenden Lasern erst durch zusätzlich Vorkerbung erreicht werden kann. Von Nachteil für In-situ-Messungen ist ihre geringe Ausgangsleistung von wenigen  $100 \mu\text{W}$ , sowie die schlechte Verfügbarkeit in den meisten für spektroskopische Zwecke interessanten Wellenlängenbereichen.

Die kantenemittierenden Diodenlaser lassen sich weiter untergliedern in Laser vom Fabry-Perot-Typ (FP) und in sogenannte Distributed-Feedback-Laser (DFB).

### 2.5.1 Fabry-Perot-Laserdioden

Kantenemittierende Diodenlaser, deren Resonator durch die Endflächen des Halbleiterkristalls gebildet wird und bei denen keine Maßnahmen zur Modenselektion vorgenommen wurden, bezeichnet man allgemein als Fabry-Perot-Laser. Nachteil dieser einfach und kostengünstig zu realisierenden Laser ist ihr Modenverhalten. Viele FP-Laser emittieren auf mehrere Moden gleichzeitig und sind somit für die hochauflösende Absorptionsspektroskopie nicht zu gebrauchen. Aber auch einmodig emittierende FP-Laser weisen ein von Modensprüngen durchsetztes Abstimmverhalten auf. Dies läßt sich einfach verstehen: Sowohl das Verstärkungsprofil, als auch das Modenspektrum des Resonators verschiebt sich mit der Änderung der Temperatur beziehungsweise des Betriebsstroms. Allerdings ist die Verschiebung des Modenspektrums viel stärker, so daß beim Abstimmen nach und nach verschiedene Moden die höchste Verstärkung erfahren. Dies äußert sich dann in einer sprungartigen Änderung der Emissionswellenlänge.

Oft sind für den gewünschten Spektralbereich nur Laser vom Fabry-Perot Typ erhältlich, weiterhin sind sie aufgrund der einfachen Herstellung viel kostengünstiger als andere Systeme. Deshalb sind auch diese Laser für den Einsatz in In-situ-Spektrometern generell von Interesse.

### 2.5.2 Distributed-Feedback-Laserdioden

Distributed-Feedback- oder kurz DFB-Laser weisen ein einmodiges Emissionsspektrum und ein modensprungfreies Abstimmverhalten auf. Dies wird durch ein eine periodische Brechungsindexmodula-

tion im Resonator erreicht. Dadurch wird die Zahl der Resonatormoden stark eingeschränkt, da diese nun sowohl mit dem Resonator als auch mit dem Brechungsindexgitter in Resonanz sein müssen. Durch den vergrößerten Modenabstand erfährt beim Abstimmen nun immer die gleiche Mode die größte Verstärkung und es treten keine Modensprünge mehr auf.

Ein sehr neuartige Art von DFB-Lasern, sogenannte Verlustgitter DFB-Laser, sollen hier kurz vorgestellt werden [Kam01]. Mit dieser Technologie gelang es nämlich erst in jüngster Zeit, auch DFB-Laser mit Emissionswellenlängen bis zu  $2,3 \mu\text{m}$  herzustellen. Mit einem solchen Laser konnte im Rahmen dieser Arbeit auch erstmals die In-situ-CO-Detektion mit einem DFB-Laser auf dem 1. Oberton realisiert werden.

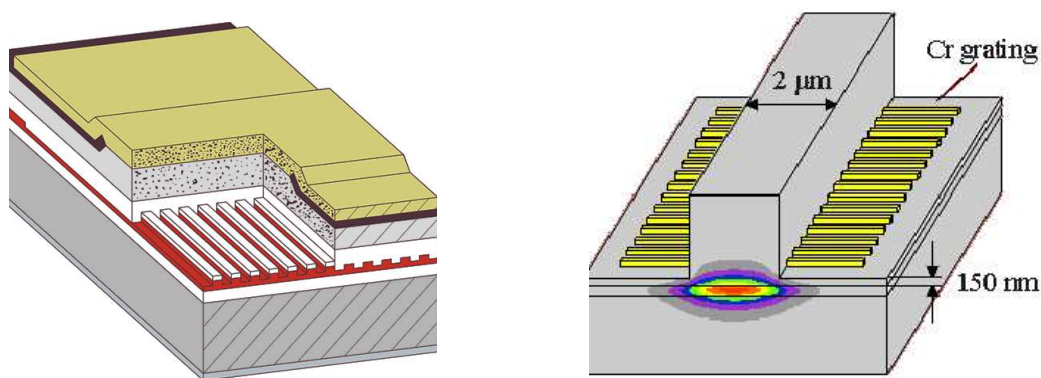


Abbildung 2.2: Links: Schematische Darstellung eines Brechungsindexgitter-DFB-Lasers nach konventioneller Technologie. Die Brechungsindexmodulation bewirkt eine Modenselektion und damit eine modensprungfreie Abstimmbarkeit.

Rechts: Neuartiger Verlustgitter-DFB-Laser. Neben der aktiven Zone ist ein Metallgitter aufgebracht. Die Kopplung des evaneszenten Lichtfelds an die periodische Gitterstruktur schränkt die Zahl der Resonatormoden ein und führt zu einem modensprungfreien Abstimmverhalten. Mit dieser Technologie lassen sich DFB-Laser mit Emissionswellenlängen von  $2,3 \mu\text{m}$  herstellen [NG02].

Einen Vergleich der herkömmlichen DFB-Technologie mit Brechungsindexgitter und der Verlustgitter-Technologie zeigt Abbildung 2.2. Beim herkömmlichen Verfahren wird eine periodische Modulation des Brechungsindex im Bereich der aktiven Zone während des Aufwachsens der Schichten eingebracht. Da die darauffolgenden Epitaxieschritte die Laserwellenlänge ebenfalls beeinflussen, kann die zum Erreichen der Zielwellenlänge erforderliche Gitterperiode nicht genau berechnet werden. Die Herstellung ist aufwendig und vor allem bei der Fertigung geringer Stückzahlen entsprechend teuer. Die Verlustgittertechnologie baut im wesentlichen auf der einfachen Herstellung von FP-Lasern auf. Wie Abbildung 2.2 verdeutlicht, werden nach Abschluß des Epitaxieprozesses rechts und links zwei Stufen abgetragen und eine periodische Metallgitterstruktur aufgebracht. Das evaneszente Lichtfeld des Resonators koppelt an diese Struktur. Dabei wird Moden, die nicht in Resonanz mit der Gitterstruktur stehen, Energie entzogen, wodurch eine Modenselektion erfolgt und damit eine modensprungfreie Abstimmverhalten erzielt wird. Durch die Gitterperiodizität kann die Emissionswellenlänge hier genau festgelegt werden. Da sich die Gitterstrukturierung auch auf einen kleinen Bereich eines Wafers anwenden läßt, ist auch die Fertigung in kleinen Stückzahlen kostengünstig möglich.



## Kapitel 3

# Grundlagen der Absorptionsspektroskopie

Aus der Quantenmechanik ist bekannt, daß die im Kernpotential eines Atoms gebundenen Elektronen nur diskrete Energieniveaus besetzen können. Dies gilt auch für Moleküle, jedoch kommen hier durch die Kernbewegung zusätzlich innere Freiheitsgrade, die Vibration und die Rotation, hinzu. Die innere Energie eines Moleküls verteilt sich also auf die diskreten elektronischen, vibronischen und rotatorischen Freiheitsgrade. Durch Absorption oder Emission eines Photons kann ein Molekül von seinem Ausgangszustand in einen angeregten Zustand übergehen, wobei die Frequenz des Photons  $h\nu$  gerade der Differenz der beiden Energieniveaus  $\Delta E = E_a - E_i$  entspricht. Durch die Vielzahl möglicher Übergänge in Verbindung mit einigen Auswahlregeln ergibt sich für jedes Molekül ein charakteristisches Spektrum. Das Zustandekommen dieser Molekülspektren soll im Folgenden kurz beschrieben werden. Die Absorptionsspektroskopie macht sich diese Übergänge zu Nutze, um Moleküle quantitativ nachzuweisen. Über das Lambert-Beer'sche Gesetz läßt sich aus der Stärke der Absorption, also der Lichtschwächung beim Durchstrahlen der Probe, die Teilchenzahldichte beziehungsweise die Konzentration der nachzuweisenden Spezies bestimmen.

### 3.1 Energieeigenwerte von Molekülen

Die möglichen energetischen Zustände eines quantenmechanischen System ergeben sich als Eigenwerte aus der Lösung der stationären Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

Der Hamilton-Operator  $\hat{H}$  setzt sich zusammen aus den Operatoren für die kinetische Energie der Elektronen und der Kerne sowie dem Potential  $V$ .

$$\hat{H} = -\frac{\hbar}{2} \left( \frac{1}{m_e} \sum_i \Delta_i + \sum_j \frac{1}{M_j} \Delta_j + V \right) \quad (3.2)$$

Zur Lösung der Schrödingergleichung wird in der Born-Oppenheimer-Näherung davon ausgegangen, daß sich die Bewegung der Elektronen und der Kerne unabhängig voneinander beschreiben läßt.

Aufgrund ihrer viel größeren Masse bewegen sich die Kerne viel langsamer als die Elektronen, diese können also einer Kernbewegung instantan folgen. Man kann also die Zeitabhängigkeit des Teils des Hamilton-Operators der die Elektronenbewegung beschreibt, vernachlässigen. Umgekehrt wirkt sich eine Änderung des Elektronenzustandes sofort auf das Potential in dem sich die Kerne bewegen aus. Der Hamiltonoperator kann also bezüglich elektronischer Anregung und Kernbewegung separiert werden. Vernachlässigt man in einer ersten Näherung die Kopplung von Vibration und Rotation, so läßt sich der Hamiltonoperator auch bezüglich dieser beiden Anteile zerlegen. Damit läßt sich Gleichung 3.1 schreiben als

$$(\hat{H}_{el} + \hat{H}_{vib} + \hat{H}_{rot})\Psi_{el} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{rot} = (E_{el} + E_{vib} + E_{rot})\Psi_{el} \cdot \Psi_{vib} \cdot \Psi_{rot} \quad (3.3)$$

Die Wechselwirkung zwischen Vibration und Rotation ließe sich dann durch zusätzlich Störterme berücksichtigen, für eine tiefergehende Betrachtung sei hier aber auf die Literatur (z.B. [Hak92]) verwiesen.

### 3.1.1 Rotationsanregung

Um die Energie-Eigenwerte der Rotation aus der Schrödinger-Gleichung zu berechnen, ist es zweckmäßig, das Koordinatensystem nach der Hauptträgheitsachsen des Rotators auszurichten. Die Rotationsenergien sind dann gegeben durch

$$E_{rot} = \frac{L_x^2}{2\theta_x} + \frac{L_y^2}{2\theta_y} + \frac{L_z^2}{2\theta_z} \quad (3.4)$$

mit den Hauptträgheitsmomenten  $\theta_{x,y,z}$  und den quantisierten Drehimpulsen  $L_{x,y,z}$ .

Da es keine allgemeine Lösung der Schrödinger-Gleichung für unsymmetrische Moleküle gibt, sollen im folgenden nur symmetrische Kreisel-Moleküle betrachtet werden, darunter versteht man Moleküle, bei denen aus Symmetriegründen zwei der drei Hauptträgheitsmomente identisch sind, z.B.  $\theta_y = \theta_z$ . Dann liefert die Lösung der Schrödinger-Gleichung quantisierte Gesamt-Drehimpulse, die sich einfach durch den Drehimpulsbetrag und eine Komponente darstellen lassen

$$|\mathbf{L}| = \hbar\sqrt{J(J+1)} \quad (3.5)$$

mit der Drehimpulsquantenzahl  $J = 0, 1, 2, \dots$ . Sei beispielsweise  $\theta_y = \theta_z$ , dann ist die x-Achse die Vorzugsrichtung und es ergibt sich die x-Komponente des Drehimpulses als  $L_x = K\hbar$ , wobei die Quantenzahl  $K$  die Werte  $-J, -J+1, \dots, J$  annehmen kann.

Führt man nun die Rotationskonstanten

$$A = \frac{h}{8\pi^2 c\theta_x}, B = \frac{h}{8\pi^2 c\theta_y}, C = \frac{h}{8\pi^2 c\theta_z}, \quad (3.6)$$

ein, dann erhält man für die Rotationsenergie-Eigenwerte

$$E_{rot} = BhcJ(J+1) + (A-B)hcK^2 \quad (3.7)$$

Die Rotationseigenzustände sind, da die Quantenzahl  $K$  quadratisch eingeht, für  $K \neq 0$  zweifach entartet. Entgegengesetzte Vorzeichen von  $K$  entsprechen dabei unterschiedlichen Drehrichtungen.

Für lineare Moleküle (z.B. CO) mit der x-Achse als Symmetrieachse, also  $\theta_y = \theta_z$  ist aufgrund der

geringen Trägheitsmoments  $\theta_x$  die Rotationskonstante  $A$  sehr groß, im allgemeinen größer als die Bindungsenergie. Diese Rotation tritt also nicht auf.

Mit den Auswahlregeln  $\Delta J = \pm 1, \Delta K = 0$  läßt sich das Rotationsspektrum aus Gleichung 3.7 berechnen. Die bisherigen Überlegungen gehen allerdings von einem starren Molekül aus. Berücksichtigt man jedoch die Zentrifugaldehnung, so spalten die Zustände weiter nach der Quantenzahl  $K$  auf, da nun auch in  $K$  lineare Terme auftreten, und das Rotationsspektrum wird entsprechend komplexer.

### 3.1.2 Vibrationsanregung

Analog zur klassischen Schwingungslehre läßt sich die relative Bewegung der Atomkerne zueinander durch eine lineare Überlagerung der möglichen Normalschwingungen beschreiben. Quantenmechanisch kommt dies einer Separation des Hamilton-Operators gleich. Die Anzahl der Normalschwingungen  $f$  für ein  $N$ -atomiges Molekül ergibt sich aus der Zahl der  $3N$  Freiheitsgrade, die noch nicht für andere Bewegungen verbraucht werden. Dies sind 3 Translationsfreiheitsgrade und 3, bzw. 2 bei linearen Molekülen, Freiheitsgrade der Rotation. Es gibt also  $f = 3N - 6$ , für lineare Moleküle entsprechend  $f = 3N - 5$  Normalschwingungen.

Nimmt man als Näherung für jede dieser Normalschwingungen ein harmonisches Potential an, so ergeben sich die Energieeigenwerte der Vibration zu

$$E_{vib}(v_1, \dots, v_f) = hc \sum_{i=1}^f \tilde{\nu}_i (v_i + \frac{1}{2}) \quad (3.8)$$

Dabei ist  $\tilde{\nu}$  die Schwingungskonstante in Wellenzahlen, die gerade der klassischen Schwingungskonstante  $\omega = \sqrt{\frac{k}{m_r}} = \frac{2\pi\tilde{\nu}}{c}$  entspricht, und  $v_i = 1, 2, \dots$  die Schwingungsquantenzahlen. Die Näherung mit einem harmonischen Potential ist aber nur für sehr kleine Auslenkungen vom Gleichgewichtsabstand erlaubt. Ein anharmonisches Potential kann für die Lösung der Schrödingergleichung in einer Potenzreihe entwickelt werden. Dann ergeben sich auch die Vibrationseigenwerte als Reihenentwicklung der Schwingungsquantenzahlen

$$E_{vib}(v_1, \dots, v_f) = hc \sum_{i=1}^f \tilde{\nu}_i (v_i + \frac{1}{2}) + hc \sum_{i,j=1}^f \tilde{\chi}_{ij} (v_i + \frac{1}{2})(v_j + \frac{1}{2}) + \dots \quad (3.9)$$

Die anharmonischen Beiträge sind meistens recht klein, sie liegen typischerweise im Prozentbereich. Beispielsweise findet man in der Literatur [Hak92] für das CO-Molekül den Wert  $\chi = 0,0061 \cdot \nu$  an <sup>1</sup>.

Während im Fall des harmonischen Oszillators die Auswahlregeln nur Übergänge erlauben, bei denen sich die Vibrationsquantenzahl  $v$  um  $\pm 1$  ändert, können beim anharmonischen Oszillator nun auch Obertöne mit  $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$  angeregt werden, wobei sich die Intensitäten etwa wie  $\nu : \chi : \chi^2 : \dots$  verhalten. Die Abweichung vom harmonischen Potential hat aber auch zur Folge, daß bei 3- und mehratomigen Molekülen sogenannte Kombinationsschwingungen, zum Beispiel  $\nu_1 + \nu_2$  oder  $\nu_1 - \nu_2$ , auftreten. Obertonanregung und Kombinationsübergänge sind für die Absorptionsspektroskopie mit

<sup>1</sup>Da CO als 2-atomiges Molekül nur einen Schwingungsfreiheitsgrad besitzt, können die Indizes  $i$  und  $j$  aus Gleichung 3.9 nur den Wert 1 annehmen und wurden deshalb nicht angegeben.

III-V-Diodenlasern von Entscheidung, da viele dieser Übergänge im zugänglichen Spektralbereich<sup>2</sup> dieser Laser zu liegen kommen. Die Grundswingungsübergänge können, da sie weiter im Infraroten liegen, beispielsweise mit Bleisalzlaseren oder Quantenkaskadenlasern beobachtet werden können.

### 3.1.2.1 Normalschwingungen einiger Moleküle

Die Normalschwingungen der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle sind in Abbildung 3.1 dargestellt. Das CO-Molekül besitzt als zwei-atomiges Molekül nur eine Normalschwingung, die Streck-schwingung. Das gleiche gilt auch für das O<sub>2</sub>-Molekül, allerdings besitzt Sauerstoff kein reines Vibrationspektrum, da das Molekül aus zwei gleichen Atomen aufgebaut ist<sup>3</sup>. Zur Messung von O<sub>2</sub> wurden in dieser Arbeit daher Rotationsübergänge aus dem A-Band bei  $\lambda = 760$  nm (magnetischer Dipolübergang:  $^1\Sigma_g^+ \leftarrow ^3\Sigma_g^-$ , keine Änderung des Schwingungszustandes) benutzt. Die Vibration des drei-atomigen gewinkelten H<sub>2</sub>O-Moleküls schließlich setzt sich aus 3 Normalschwingungen zusammen was in Verbindung mit der niedrigen Symmetrie des Moleküls zu einem sehr komplexen Spektrum führt.

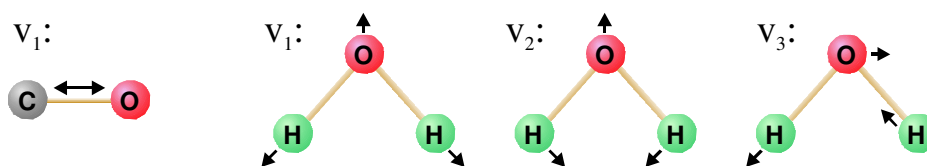


Abbildung 3.1: Normalschwingungen der Moleküle CO (links) und H<sub>2</sub>O (rechts). Die Übergänge der Grundschiwingungen liegen bei CO bei  $\tilde{\nu}_1 = 2143 \text{ cm}^{-1}$  und bei H<sub>2</sub>O bei  $\tilde{\nu}_1 = 3657 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\tilde{\nu}_2 = 1595 \text{ cm}^{-1}$  und  $\tilde{\nu}_3 = 3756 \text{ cm}^{-1}$ . Das O<sub>2</sub>-Molekül hat wie das CO-Moleküle nur einen Schwingungsfreiheitsgrad. Die O<sub>2</sub>-Grundschiwingung liegt bei  $\tilde{\nu}_1 = 1580 \text{ cm}^{-1}$ .

### 3.1.3 Elektronische Anregung

Die meisten elektronischen Übergänge von Molekülen liegen im sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich und sind daher für die Absorptionsspektroskopie mit Diodenlasern von untergeordneter Bedeutung. Da aber im Rahmen dieser Arbeit auch eine elektronischer Übergang zur Detektion von Sauerstoff ausgenutzt wurde, wird hier auch kurz das Zustandekommen der Elektronenspektren beschrieben.

Die Theorie der elektronischen Anregungsspektren ist weitaus komplexer. Die Energiebeiträge von Bahnbewegung und Eigendrehimpuls der Elektronen liegen in der gleichen Größenordnung und können deshalb in der Schrödingergleichung nicht separiert werden. Selbst für zweiatomige Moleküle,

<sup>2</sup>III-V-Diodenlaser sind im Sichtbaren im blauen und roten Spektralbereich erhältlich sowie im nahen Infrarot. In jüngster Zeit können Emissionswellenlängen bis zu  $2,3 \mu\text{m}$  erzielt werden.

<sup>3</sup>Aufgrund seiner Symmetrie besitzt das O<sub>2</sub>-Molekül kein Dipolmoment. Da Absorptionslinien aber immer nur bei einer Änderung des Dipolmoments im Spektrum auftauchen, besitzt Sauerstoff folglich kein reines Vibrations-Rotations-Spektrum.

auf die die folgenden Betrachtungen eingeschränkt sind, kann die Schrödingergleichung nur näherungsweise gelöst werden.

Die Elektronen der inneren vollbesetzten Schalen liefern keinen Drehimpulsbeitrag, da ihre Drehimpulse sich gegenseitig kompensieren. Der Gesamtdrehimpuls resultiert also aus der Kopplung der Drehimpulse der Valenzelektronen. Dieser wird durch die Quantenzahl  $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$  beschrieben, welche die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Vorzugsrichtung, nämlich die Kernverbindungsachse, angibt. In Analogie zu den in der Atomphysik gebräuchlichen Termsymbolen  $s, p, d, \dots$  werden die elektronischen Zustände in Molekülen mit  $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$  benannt. Während der  $\Sigma$ -Zustand aus Symmetriegründen nur einfach entartet ist, sind die andere Zustände zweifach entartet, was klassisch betrachtet den beiden Umlaufrichtungen um die Molekülachse entspricht

Zur vollständigen Charakterisierung eines elektronischen Zustandes sind noch weitere Quantenzahlen erforderlich. Der Gesamtspin der Elektronen  $S$  wird als Projektion auf die Kernverbindungsachse durch die Quantenzahl  $\Sigma = -S, -S + 1, \dots, +S$  beschrieben. Die Anzahl der  $(2S + 1)$  Werte, die die Quantenzahl  $\Sigma$  annehmen kann, wird als Spinmultiplizität bezeichnet. Beispielsweise kann bei einem Molekül mit zwei Valenzelektronen  $S$  die Werte 0 oder 1 annehmen, was zu Singulett-Zuständen mit der Spinmultiplizität 1 und zu Triplett-Zuständen mit der Spinmultiplizität 3 führt.

Schließlich sind zur eindeutigen Charakterisierung eines elektronischen Zustandes noch weitere Angaben bezüglich der Symmetrie notwendig. So beschreibt bei homonuklearen Molekülen das Symbol  $u$  beziehungsweise  $g$ , ob es sich um ein ungerade oder gerade Eigenfunktion handelt. Ungerade ist die Eigenfunktion dann, wenn sie sich aus einer ungeraden Anzahl ungerader Atomorbitale zusammensetzt. Weiterhin wird das Verhalten der Wellenfunktion bezüglich einer Spiegelung an der Mittelebene senkrecht zur Molekülverbindungsachse angegeben. Mit den Symbolen  $+$  beziehungsweise  $-$  wird ein symmetrisches oder antisymmetrisches Verhalten bezeichnet.

In Analogie zur Nomenklatur in der Atomphysik wird ein elektronischer Zustand in der Molekülphysik in folgender Bezeichnungsweise angegeben.

$${}^{2S+1}\Lambda_{g/u}^{\pm} \quad (3.10)$$

Der Einfluß des elektronischen Zustandes auf die Vibrations- und Rotationszustände läßt sich klassisch leicht veranschaulichen. Eine Änderung der Elektronenkonfiguration bewirkt eine Änderung des effektiven Kernpotentials, was wiederum zu einer Verschiebung der Energieeigenwerte von Vibration und Rotation führt.

## 3.2 Stärke und Form von Absorptionslinien

### 3.2.1 Übergangswahrscheinlichkeit molekularer Übergänge

Die Wahrscheinlichkeit für den Übergang eines Moleküls von einem in den anderen Zustand innerhalb eines bestimmten Zeitintervalls unter Absorption eines Photons hängt in komplexer Weise von den Wellenfunktionen des Ausgangs- und Endzustandes ab. Die quantenmechanische Beschreibung geht wieder von der Schrödingergleichung aus. Dabei setzt sich der Hamiltonoperator nun aus dem Anteil  $\hat{H}_{molek}$ , der das Molekül beschreibt (siehe Gleichung 3.2) und einem das Photon beschreibenden Teil

$\hat{H}_{phot}$  zusammen. Die Wechselwirkung kann dann durch einen Störoperator  $\hat{H}_S$  in der zeitabhängigen Schrödingergleichung berücksichtigt werden.

$$i\hbar\dot{\Psi} = (\hat{H}_{molek} + \hat{H}_{phot} + \hat{H}_S)\Psi \quad (3.11)$$

Geht man nun davon aus, daß die Wellenlänge des anregenden Lichtes groß gegenüber der Ausdehnung des Moleküls ist und nur ein Valenzelektron vorhanden ist, dann ergibt sich der Störoperator in der sogenannten Dipolnäherung in einfacher Form zu  $\hat{H}_S = e\mathbf{r} \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$ , wobei  $e$  die Ladung des Elektrons,  $\mathbf{r}$  seine Koordinate und  $\mathbf{E}(\mathbf{r}_0)$  die Stärke des Lichtfeldes am Molekülort darstellt. Berücksichtigt man die Wechselwirkung mit mehreren vorhandenen Elektronen und den Kernen, so läßt sich der Störoperator als Summe über alle Beiträge der  $N$  Elektronen und  $M$  Kerne angeben zu

$$\hat{H}_S = \sum_{j=1}^N \left(-\frac{e}{m_0} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{p}_j\right) + \sum_{K=1}^M \left(-\frac{eZ_K}{M_K} \mathbf{A}(\mathbf{R}_K) \cdot \mathbf{P}_K\right) \quad (3.12)$$

mit dem Vektorpotential  $\mathbf{A}$  des Lichtfeldes, dem Impulsoperator  $\mathbf{p}$  und den Kernladungszahlen  $Z_K$ . Die Übergangswahrscheinlichkeit  $R_{ij}$  für einen Übergang von einem Zustand  $i$  in einen Zustand  $j$  ergibt sich dann aus dem Erwartungswert des Störoperators

$$R_{ij} = \int \Psi^* \hat{H}_S \Psi d\tau \quad (3.13)$$

Wieder kann die Born-Oppenheimer-Näherung angewendet werden, wodurch das Übergangsmatrixelement  $R_{ij}$  in eine elektronischen, einen vibronischen und einen rotatorischen Beitrag separiert werden kann.

$$R_{ij} = R_{\mu\kappa} R_{v'v''} R_{J'J''} \quad (3.14)$$

Zur Berechnung der Matrixelemente kann nun das Franck-Condon-Prinzip herangezogen werden. Dabei geht man davon aus, daß ein elektronischer Übergang im Vergleich zur Bewegung der Kerne unendlich schnell erfolgt. Damit ändert sich plötzlich das effektive Potential, in dem sich die Kerne bewegen. Die Kernbewegung geht dann am wahrscheinlichsten in einen Zustand des neuen Potentials über, der ihrer kinetischen Energie am nächsten kommt, was aus quantenmechanischer Sicht einem maximalen Überlapp der Schwingungs-Wellenfunktionen gleichkommt [Ber93].

Der rotatorische Anteil  $R_{J'J''}$  wird in erster Linie vom Entartungsgrad  $J(J+1)$  bestimmt. Daher weisen die unterschiedliche Übergänge zwischen Rotationszuständen verschiedene Wahrscheinlichkeiten auf.

### 3.2.2 Stärke von Absorptionslinien

Die Stärke der Absorptionslinien, die man in einem Absorptionsspektrum tatsächlich beobachtet, hängen zum einen von der Übergangswahrscheinlichkeit, andererseits aber auch von der Besetzung der Ausgangszustände ab. Diese Besetzungsverteilung hängt über die Boltzmannverteilung von der Temperatur ab. Danach ergibt sich die Wahrscheinlichkeit bei der Temperatur  $T$  ein Molekül im Zustand  $m$  anzutreffen zu

$$\frac{N_m}{N} = \frac{g_m \cdot \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)}{Q(T)} \quad (3.15)$$

wobei die Zustandssumme  $Q(T)$  gegeben ist durch:

$$Q(T) = \sum_i g_i \cdot \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (3.16)$$

Dabei gibt  $g_i$  den Entartungsgrad des  $i$ -ten Zustandes mit der Energie  $E_i$  an. Die Zustandssumme läßt sich wieder in einen elektronischen, vibronischen und rotatorischen Anteil zerlegen. Bei Raumtemperatur ergibt sich  $k_B T \simeq 200 \text{ cm}^{-1} \cdot hc$ , das bedeutet, daß die Verteilung auf die Rotationsniveaus im wesentlichen einer Boltzmannverteilung entspricht, während sich praktisch alle Moleküle im vibronischen und vor allem elektronischen Grundzustand befinden. Als Beispiel sei das CO-Molekül genannt, bei dem die erste Schwingungsanregung bei  $\tilde{\nu} = 2143 \text{ cm}^{-1}$  liegt, also etwa 10 mal höher als  $k_B T/hc$  bei Raumtemperatur.

Aus dem Übergangsmatrixelement  $R_{ij}$  und der Differenz aus der Besetzung vom Ausgangsniveau  $i$  und dem Endzustand  $j$  läßt sich dann die temperaturabhängige Linienstärke  $S$  berechnen:

$$S(T) = \frac{8\pi^3}{4\pi\epsilon_0 3hc} \nu_{ij} \cdot \frac{1}{g_i} \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \cdot \left(1 - e^{-\frac{h\nu_{ij}}{k_B T}}\right) \cdot |R_{ij}|^2 \quad (3.17)$$

In Datenbanken oder der Literatur ist die Linienstärke üblicherweise nur für eine Referenztemperatur angegeben ( HITRAN-Datenbank:  $T_{\text{ref}} = 296 \text{ K}$ ). Bei Kenntnis der Zustandssumme  $Q$  läßt sich daraus die Linienstärke für alle anderen Temperaturen berechnen:

$$S(T) = S(T_{\text{ref}}) \frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} \cdot e^{-\frac{E_i}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}}\right)} \cdot \frac{1 - e^{-\frac{h\nu_{ij}}{k_B T}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_{ij}}{k_B T_{\text{ref}}}}} \quad (3.18)$$

Aus den bisherigen Betrachtungen läßt sich nun das Zustandekommen von Absorptionsspektren verstehen. Als Beispiel ist dazu in Abbildung 3.2 ein Ausschnitt aus dem rotationsaufgelösten Linienstärkenspektrum von  $\text{O}_2$  dargestellt. Als homonukleares Molekül besitzt Sauerstoff kein reines Vibrationsspektrum, gemeinsam mit dem elektronischen Übergang  $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$  treten aber Schwingungsbänder  $(0 \leftarrow 0)$ ,  $(0 \leftarrow 1)$ ,  $(0 \leftarrow 2)$   $(0 \leftarrow 3)$  usw. auf, die mit den Buchstaben A, B,  $\gamma$  und  $\delta$  bezeichnet werden. Das A-Bands in der Region um  $\lambda = 760 \text{ nm}$  ist das einzige  $\text{O}_2$ -Band, das der Spektroskopie mit Raumtemperatur-Diodenlasern zugänglich ist.

### 3.2.3 Linienformen

Absorptionslinien weisen immer eine gewisse spektrale Breite auf. Das Zustandekommen des unbeeinflussten Linienprofils und die Mechanismen, die Absorptionslinien verbreitern und ihre Form modifizieren, sollen im folgenden Abschnitt erläutert werden.

#### 3.2.3.1 Natürliche Linienform

Bereits die Anregung eines von außen sonst völlig unbeeinflussten Atoms oder Moleküls führt zu einer endlichen Linienbreite, der sogenannten natürlichen Linienbreite. Dieser Effekt läßt sich klassisch leicht verstehen. Bei der spontanen Emission erhält man mit der Näherung eines harmonischen Potentials eine exponentiell gedämpfte Amplitude der abgestrahlten elektromagnetischen Welle. Durch

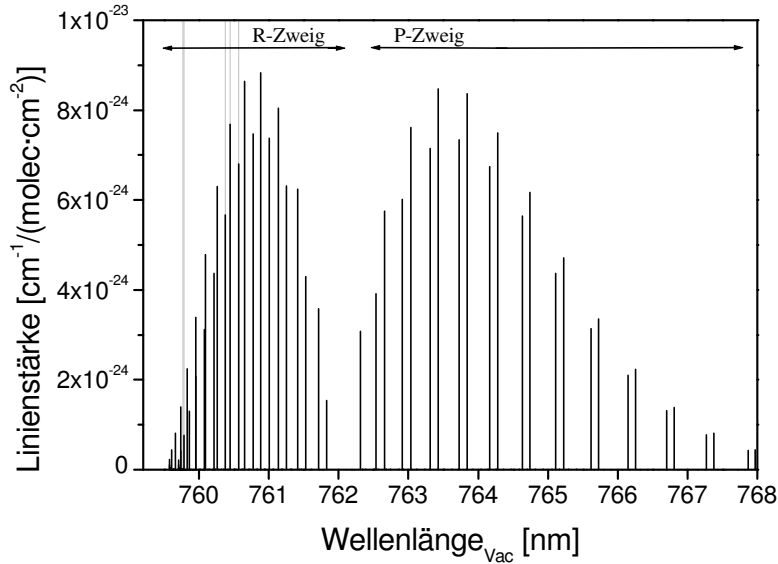


Abbildung 3.2: Liniestärken-Spektrum von  $O_2$  bei Raumtemperatur, basierend auf Daten der HITRAN-Datenbank. Der dargestellte Bereich zeigt das A-Band des elektronischen Übergangs  $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X^3\Sigma_g^-$ . Die senkrechten Linien markieren die Übergänge, die zu den Messungen in dieser Arbeit benutzt wurden.

Fourier-Transformation von der Zeit- in die Frequenzdarstellung erhält man für die Intensitätsverteilung  $I(\nu)$  ein Lorentz-Profil, dessen Breite umgekehrt proportional zur Lebensdauer des angeregten Zustands ist. Die Absorption stellt nun gerade den inversen Prozeß zur Emission dar. Die transmittierte Amplitude der elektromagnetischen Welle ist ebenfalls zeitlich exponentiell abklingend, was zu einem lorentz-förmigen Absorptionsprofil  $g_n(\nu)$  führt.

$$g_n(\nu - \nu_0) = \frac{\gamma_n/2\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + (\gamma_n/2\pi)^2} \quad (3.19)$$

Dabei stellt  $\gamma_n$  die volle Linienbreite<sup>4</sup> der an der Stelle  $\nu_0$  befindlichen Linie dar. Schwingungsübergänge zwischen zwei Niveaus des elektronischen Grundzustandes, deren Wellenlänge im infraroten liegt, sind aufgrund der langen Lebensdauer sehr schmal, typischerweise in der Größenordnung von 100 Hz. Solch außerordentlich schmale Linien lassen sich im allgemeinen nicht direkt beobachten, da sie durch Verbreiterungseffekte, die zu viel größeren Linienbreiten führen, überdeckt werden.

### 3.2.3.2 Dopplerverbreiterung

Im thermischen Gleichgewicht weisen die Moleküle eines Gases eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung auf. Bewegt sich nun ein Molekül mit der Geschwindigkeit  $v_z$  in oder gegen die Ausbreitungsrichtung der anregenden Lichtwelle, so erscheint diese blau- bzw. rotverschoben. Die Absorptionsfrequenz  $\nu$  verschiebt sich also zu der des ruhenden Moleküls  $\nu_0$ :

$$\nu = \nu_0 \pm K_z v_z = \nu_0 \left(1 \pm \frac{2\pi v_z}{c}\right) \quad (3.20)$$

<sup>4</sup>Die volle Linienbreite wird oft mit der Abkürzung FWHM für „full width at half maximum“ bezeichnet, manchmal wird auch die halbe Linienbreite angegeben, die entsprechend mit HWHM bezeichnet wird



mit der  $z$ -Komponente  $K_z$  des Wellenvektors  $\mathbf{K}$ . Da die absorbierte Intensität  $I(\nu)$  proportional zur Zahl der Teilchen ist, die bei der verschobenen Frequenz  $\nu$  absorbieren, erhält man aus Gleichung 3.20 unter Annahme einer Maxwell-Verteilung der Geschwindigkeiten für die dopplerverbreiterte Spektrallinie die Form

$$g_D(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \exp\left(-\frac{\ln 2 \cdot (\nu - \nu_0)^2}{\gamma_D^2}\right) \quad (3.21)$$

dabei ist  $\gamma_D$  die sogenannte Dopplerbreite, die sich aus der Molekülmasse  $m$  und der Temperatur  $T$  ergibt:

$$\gamma_D = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2k_B T \cdot \ln 2}{m}} \quad (3.22)$$

Die Doppler-Verbreiterung stellt ein Beispiel für eine sogenannte inhomogene Verbreiterung dar, da jedes Teilchen mit einem anderen von seiner Geschwindigkeit abhängenden Spektrum beiträgt.

Bei Raumtemperatur liegt für leichte Moleküle die Dopplerbreite der Absorptionslinien im nahen Infrarot typischerweise in der Größenordnung von GHz, ist also viel größer als die natürliche Linienverbreiterung.

### 3.2.3.3 Druckverbreiterung

In den bisherigen Überlegungen wurde davon ausgegangen, daß die Moleküle zwar mit dem anregenden Lichtfeld, nicht aber untereinander in Wechselwirkung treten. Bei geringen Drücken von einigen Millibar oder weniger ist diese Vernachlässigung in guter Näherung gerechtfertigt. Bei höheren Drücken nimmt die Stoßfrequenz der Moleküle zu, das heißt, es wird wahrscheinlicher, daß der mit endlicher Zeit vonstatten gehende Absorptionsprozeß durch elastische Stöße der Moleküle untereinander gestört wird. Die Druckverbreiterung wird daher auch oft als Stoßverbreiterung bezeichnet. Bei einer klassischen Betrachtung des Dipolübergangs führt eine konstante Stoßrate zu einer exponentiellen Dämpfung der Autokorrelationsfunktion des elektrischen Feldes. Diese exponentielle Abnahme hat wie bei der natürlichen Linienbreite eine lorentz-förmige Verbreiterung der Linie zur Folge (vergleiche Gleichung 3.19). Die Halbwertsbreite der Lorentzlinie ergibt sich für ein ideales Gas als Funktion von Temperatur  $T$  und Druck  $P$  zu

$$\gamma_S(P, T) = \gamma_0 \frac{P}{P_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^s \quad (3.23)$$

wobei  $\gamma_0$  die Breite bei Normalbedingungen  $P_0$  und  $T_0$  angibt. Die Stoßverbreiterung hängt weiterhin vom Stoßpartner ab. Bei Stößen mit gleichartigen Molekülen spricht man auch von Selbstverbreiterung, mit Molekülen anderer Spezies von Fremdverbreiterung. Die gesamte Breite ergibt sich aus der Summe der Einzelverbreiterungen, deren Beiträge nach Gleichung 3.23 von den jeweiligen Partialdrücken abhängen. Die Temperaturexponent  $s$  in Gleichung 3.23 ergibt sich aus einer einfachen Gastheorie zu  $s=0,5$ , in der Realität beobachtet man aber abweichende Werte, was auf die Art und Reichweite der Molekülwechselwirkung und die quantenmechanischen Zustände der Stoßpartner zurückgeführt werden kann.

Da bei der Stoßverbreiterung jedes Teilchen im gleichen Maße zur Verbreiterung beiträgt, spricht man bei diesem Mechanismus wie auch bei der natürlichen Linienbreite von einer homogenen Verbreiterung.

Während bei Übergängen leichter Moleküle im nahen Infrarot bei Raumtemperatur die Druckverbreiterung den dominierenden Verbreiterungsmechanismus darstellt, liegen bei Verbrennungstemperaturen unter Normaldruck die Beiträge von Druck- und Dopplerverbreiterung in der gleichen Größenordnung, was zu einer neuen Linienformfunktion führt.

### 3.2.3.4 Gemischte Linienformen

Nur in besonderen Fällen kann einer der oben genannten Verbreiterungsmechanismen vernachlässigt werden. Im Allgemeinen gehen sowohl Doppler- als auch Druckverbreiterung in die Form der Absorptionslinien ein. Das resultierende Linienprofil ergibt sich dann aus einer Faltung der einzelnen Formfunktionen. Im speziellen Fall der Faltung einer Lorentzfunktion  $g_S$  (Stoßverbreiterung) und einer Gaußfunktion  $g_D$  (Dopplerverbreiterung) wird die aus der Faltung entstehende Funktion als Voigt-Funktion  $g_{\text{Voigt}}$  bezeichnet:

$$g_{\text{Voigt}}(\bar{\nu}) = \int_{-\infty}^{\infty} g_S(\nu') g_D(\bar{\nu} - \nu') d\nu' \quad \text{mit} \quad \bar{\nu} = \nu - \nu_0 \quad (3.24)$$

Dieses Faltungsintegral ist nicht lösbar. Deshalb muß auf Näherungen der Voigt-Funktion zurückgegriffen werden, für die sich in der Literatur verschiedenartige Berechnungen finden [Pue81][Xia89][Hum81]. Ein geschlossene analytische Näherungsformel der Voigt-Funktion, welche auch zur Simulation von Spektren und als Modellfunktion zur Datenauswertung in dieser Arbeit verwendet wurde, wurde erstmals 1968 von [Whi68] angegeben und später von [Bra] optimiert.

Mit folgenden Vereinbarungen

$$\begin{aligned} \gamma_v &= 0,5346\gamma_l + \sqrt{0,2166 \cdot \gamma_l^2 + \gamma_d^2} && \text{volle Voigtbreite} \\ l_v &= \frac{\gamma_l}{\gamma_v} && \text{Verhältnis Lorentz- zu Voigtbreite} \\ l_{gv}^{max} &= \frac{1}{\gamma_v(1,065 + 0,447 \cdot l_v + 0,058 \cdot l_v^2)} \\ dn_{\gamma_v} &= \frac{|\nu - \nu_0|}{\gamma_v} \end{aligned} \quad (3.25)$$

läßt sich das Voigtprofil approximieren durch:

$$\begin{aligned} g_v &= l_{gv}^{max} \cdot \left[ (1 - l_v) \cdot \exp(-2,772 \cdot dn_{\gamma_v}^2) \right. \\ &\quad \left. + \frac{l_v}{1 + 4dn_{\gamma_v}^2} \right. \\ &\quad \left. + 0,016 \cdot l_v(1 - l_v) \cdot \left( \exp(-0,4 \cdot dn_{\gamma_v}^{2,25}) - \frac{10}{10 + dn_{\gamma_v}^{2,25}} \right) \right] \end{aligned} \quad (3.26)$$

### 3.3 Absorptionsspektroskopie: Das Lambert-Beer'sche Gesetz

Bei der Absorptionsspektroskopie nützt man die Absorptionsprofile zur quantitativen von Spezieskonzentrationen aus. Ausgangspunkt bildet das Lambert-Beer'sche Gesetz, das allgemein die Schwächung von Licht beim Durchgang durch ein absorbierendes Medium beschreibt. Die differentielle Abnahme der Lichtintensität  $I(x)$  mit dem zurückgelegten Weg ist proportional zur Intensität selbst. Die Proportionalitätskonstante wird als Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  bezeichnet

$$\frac{dI(x)}{dx} = -\epsilon(\lambda) \cdot I(x) \quad (3.27)$$

Aus der Lösung dieser Differentialgleichung ergibt sich das Lambert-Beer'sche Gesetz, welches die Intensität nach dem Durchgang durch eine Mediums der Dicke  $l$  und der Ausgangsintensität  $I_0$  angibt.

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon(\lambda)l} \quad (3.28)$$

Den Exponenten  $\epsilon(\lambda) \cdot l$  im Lambert-Beer'schen Gesetz bezeichnet man als Extinktion, während die optische Dichte  $OD$  auf die Basis 10 bezogen wird.

$$OD = -\log_{10} \frac{I}{I_0} = \frac{-\epsilon(\lambda)l}{\ln 10} \quad (3.29)$$

Häufig wird aber die Bezeichnung optische Dichte als Synonym für die Extinktion verwendet.

Aus dem Verhältnis von detektierter Intensität zu Ausgangsintensität ergibt sich schließlich die Transmission  $T$ , beziehungsweise die Absorption  $A$

$$T = \frac{I}{I_0} \quad , \quad A = 1 - T = 1 - \frac{I}{I_0} \quad (3.30)$$

Um das Lambert-Beer'sche Gesetz auf molekulare Übergänge, also Absorptionslinien, anwenden zu können, wird der Extinktionskoeffizient  $\epsilon$  durch das Produkt aus der Formfunktion  $\Phi(\lambda - \lambda_0)$  einer Absorptionslinie an der spektralen Position  $\lambda_0$ , der bereits eingeführten temperaturabhängigen Liniestärke  $S(T)$  und der Absorberzahldichte  $n$  ausgedrückt. Da die Linienformfunktion nur die Form der Linie (i.a. Voigtfunktion) wiedergeben soll, muß sie auf die Fläche 1 normiert sein. Damit ergibt sich aus Gleichung 3.28 das Lambert-Beer'sche Gesetz für einen molekularen Übergang zu

$$I(n, \lambda, l) = I_0(\lambda) \cdot e^{-\Phi(\lambda-\lambda_0)S(T)nl} \quad (3.31)$$

daraus läßt sich dann durch Messung der transmittierten Intensität bei Kenntnis der Ausgangsintensität  $I_0$  die Absorberzahldichte  $n$  bestimmen.



## Kapitel 4

# In-situ-Absorptionsspektroskopie mit Diodenlasern

Die Bestimmung der Teilchenzahldichte über die Absorption nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung 3.31) setzt voraus, daß die Änderung der Lichtintensität ausschließlich durch einen molekularen Übergang der zu messenden Spezies, nicht aber durch eine zeitlich variable breitbandige Absorption, beispielsweise durch Staub, bedingt wird. Diese Voraussetzung kann allenfalls in einem Laborexperiment erfüllt werden. Ziel dieser Arbeit war jedoch die In-situ-Messung von Spezieskonzentrationen, also einer Gasanalyse direkt im Verbrennungsprozeß.

Gegenüber herkömmlichen extraktiven Absaugungsverfahren kann die Gasanalyse mittels In-situ-Absorptionsspektroskopie verzögerungsfrei direkt im Prozeß, sowie berührungs- und damit korrosionsfrei erfolgen. Eine Beeinflussung des chemischen Gleichgewichts der abgesaugten Gasprobe beim Abkühlen und Reinigen beziehungsweise Trocknen kann ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zur punktuellen Messung mit Absaugungsverfahren liefert die Absorptionsspektroskopie einen integralen Mittelwert über die Meßstrecke.

Bei der In-situ-Absorptionsspektroskopie werden die Absorptionssignale durch diverse Störungen auf der Meßstrecke beeinflußt. Die Stärke und Dynamik dieser Störungen wird durch das jeweilige Meßobjekt vorgegeben, das bedeutet, die Störquellen können nicht vermieden, sondern nur ihre Einflüsse auf das Meßsignal durch die Wahl der Meßmethode und geschickte Auslegung des Spektrometers unterdrückt werden. Die Art dieser Störeinflüsse, ihre Messung, und die Methoden, mit deren Hilfe diese unterdrückt, beziehungsweise korrigiert werden konnten, sind das Thema des folgenden Abschnitts.

### 4.1 Störungen bei In-situ-Messungen

Beim Durchstrahlen der In-situ-Meßstrecke in Verbrennungsprozessen führen außer der molekülspezifischen Absorption weitere Effekte zu einer zusätzlichen oft weitaus stärkeren Schwächung oder auch Erhöhung der detektierten Lichtintensität. Diese Effekte lassen sich folgendermaßen untergliedern:

- Breitbandige Absorption: Partikel, die den Strahlengang durchqueren, führen zu einer breitbandigen Abschwächung des Laserlichts. In der Kohleverbrennung sind dies noch nicht vollständig

verbrannte Kohlepartikel oder Asche (nichtbrennbare Rückstände). In der Müllverbrennung, insbesondere in der Drehrohrfeuerung, spielt auch Ruß (Partikel, die im wesentlichen aus Kohlenstoff bei unterstöchiometrischen Bedingungen aufgebaut werden) eine wichtige Rolle.

- **Streuung:** Während bei großen Partikeln die Absorption dominiert, führen die kleineren Partikel, deren Durchmesser in der Größenordnung der Wellenlänge liegt (ca. 1-10  $\mu\text{m}$ ) zu Rayleigh- oder Mie-Streuung, also zu einer Ablenkung beziehungsweise Aufweitung des Laserstrahls, was sich ebenfalls in einer Verringerung der detektierten Laserleistung bemerkbar macht.
- **Brechung:** Beim Durchqueren der In-situ-Meßstrecke trifft der Strahl auf Bereiche unterschiedlicher Temperatur, vor allem in den Zugangsrohren aber auch bei unterschiedlich heißen Gasstrahlen im Brennraum. Die mit den Temperaturänderungen verbundenen Brechungsindexgradienten führen zu einer Brechung des Laserlichts, so daß das Licht den Detektor nicht mehr erreicht.
- **Strahlungsemission:** Sowohl heiße Partikel im Brennraum, als auch die Kesselinnenwände emittieren aufgrund ihrer hohen Temperatur. Bei einer Temperatur von  $T = 1500 \text{ K}$  beispielsweise liegt das Strahlungsdichtemaximum der Schwarzkörperstrahlung bei  $1,9 \mu\text{m}^{-1}$ . Ein wesentlicher Teil der Strahlungsleistung wird also im nahen Infrarot emittiert und erhöht somit die detektierte Lichtleistung.

Die ersten drei Effekte führen dazu, daß die eingestrahlte Laserleistung den Detektor nur teilweise oder gar nicht mehr erreicht, was zu einer breitbandigen Abschwächung führt. Diese läßt sich durch das Verhältnis aus eingestrahelter Intensität  $I_0$  und detektierte Intensität  $I$  ohne Anwesenheit molekularer Absorber quantifizieren und soll im Folgenden als Transmission  $Tr = I/I_0$  bezeichnet werden. Die Transmission wird durch zusätzliche optische Elemente wie Spiegel, Strahlteiler, optische Filter oder Zugangsfenster zum Brennraum zusätzlich verringert, wobei diese im Gegensatz zu den In-situ-Einflüssen allenfalls langsamen zeitlichen Schwankungen, zum Beispiel durch Verschmutzung oder leichte Dejustage, unterworfen sind.

#### 4.1.1 Charakterisierung der In-situ-Meßstrecken

Im Folgenden sollen die In-situ-Störungen nun anhand der an technischen Verbrennungsprozessen durchgeführten Messungen charakterisiert und quantifiziert werden. Dazu wird bereits auf Ergebnisse der In-situ-Meßkampagnen vorweggegriffen, die ausführlich in Kapitel 7 vorgestellt werden.

Eines der in dieser Arbeit entwickelten In-situ-Spektrometer wurde an einem  $600 \text{ MW}_{\text{th}}$ -Kessel des Braunkohlekraftwerks Niederaussem mit einer Absorptionsstrecke von 13 m beziehungsweise 20 m eingesetzt. Verschiedene Spektrometervarianten konnten an unterschiedlichen Meßstellen an den Müllverbrennungsanlagen THERESA (Drehrohrfeuerung,  $P_{\text{th}} = 3 \text{ MW}$ ) und TAMARA (Rostfeuerung,  $P_{\text{th}} = 0,5 \text{ MW}$ ) am Forschungszentrum Karlsruhe erfolgreich zum Einsatz gebracht werden.

Ein typisches Beispiel für die extremen und schnellen Fluktuationen des Transmissionsgrades in einem In-situ-Prozeß zeigt Abbildung 4.1. Für diese Messung längs durch das Drehrohr der THERESA wurde ein Fabry-Perot-Laser mit einer Emissionswellenlänge von  $\lambda = 760 \text{ nm}$  und einer Leistung

<sup>1</sup>Das Strahlungsdichte-Maximum ergibt sich aus dem dem Wien'schen Verschiebungsgesetz:  $\nu_{\text{max}} \propto T$ . Es läßt sich durch Differenzieren und „Nullsetzen“ aus dem Plank'schen Strahlungsgesetz berechnen.

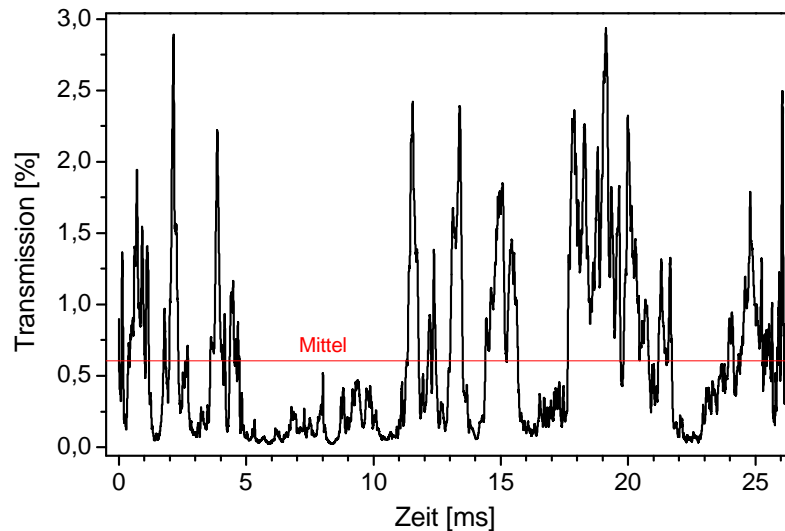


Abbildung 4.1: Außerordentlich schnelle und starke Variationen des Transmissionsgrades zeigen sich bei der Messung längs durch das Drehrohr der THERESA direkt durch die turbulente Flammenzone des Stützbrenners. Der mittlere Transmissionsgrad liegt bei 0,7%.

von 40 mW eingesetzt. Der unmodulierte Laserstrahl wurde über ein Kontrollfenster im Brennerkopf in das Drehrohr eingekoppelt und auf der Gegenseite hinter einem weiteren Kontrollfenster detektiert (vergleiche Abbildung 7.7, Seite 93). Der Laserstrahl durchquerte hier direkt die stark turbulente Flammenzone des Stützbrenners, was die extremen Variationen im Transmissionsgrad um mehr als eine Größenordnung auf der Millisekunden-Zeitskala zur Folge hat. Der Strahlungsemissions-Anteil fällt bei dieser Messung aufgrund der sehr hohen Laserleistung und der optischen Filterung der detektierten Signale durch ein schmalbandigen ( $\text{FWHM} \approx 10 \text{ nm}$ ) Bandpassfilter kaum ins Gewicht.

Die Transmissionsmessung mit einem unmodulierten Laser kann nur bei hoher Laserleistung und geringer thermischer Strahlungsemission aus dem Brennraum erfolgen. Um auch unter anderen Voraussetzungen die Transmissionseigenschaften der In-situ-Meßstrecken zu analysieren, wurde die Laserleistung über den Betriebsstrom hochfrequent (1-5 kHz) mit einem Dreieckssignal moduliert. Aus der Kenntnis der ursprünglichen Leistungsmodulation der Laserdiode läßt sich aus der detektierten Modulationsamplitude der Transmissionsgrad bestimmen. Das Verhältnis von Modulationsamplitude und Gleichanteil im detektierten Signal gibt Aufschluß über den Emissionsanteil.

Abbildung 4.2 stellt den Verlauf der detektierten Leistung bei der Messung im Braunkohlekraftwerk Niederaussem dar. Die Laserleistung wurde dreiecksförmig mit 5 kHz moduliert, wobei die Modulationsamplitude hier so gewählt wurde, daß der Minimalstrom gerade dem Schwellstrom der Laserdiode entspricht. Aus der detektierten Modulationsamplitude läßt sich dann die Transmission und aus den Minima direkt die Emission ablesen, die hier trotz optischer Filterung einen wesentlichen Beitrag leistet, aber nur schwach variiert.

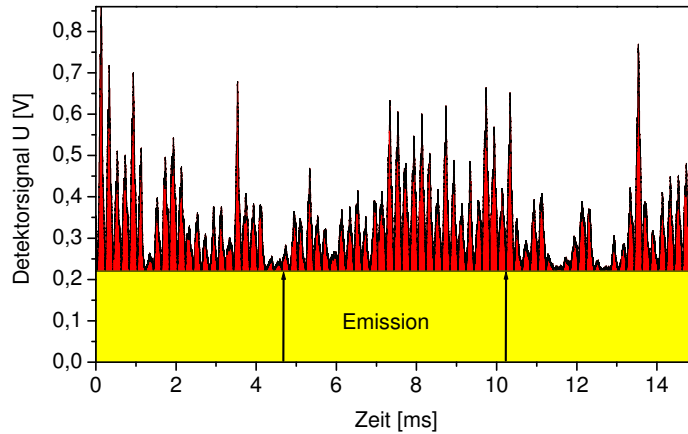


Abbildung 4.2: Detektiertes Signal eines  $1,56\ \mu\text{m}$ -DFB-Lasers nach Durchqueren des 13 m-Meßpfads im Braunkohlekraftwerk Niederaussem. Die Amplitudenmodulation spiegelt starke Transmissionsschwankungen wider. Trotz Filterung mit einem schmalbandigen optischen Bandpassfilter stammt ein wesentlicher Anteil des detektierten Signals von der Strahlungsemission.

#### 4.1.2 Frequenzverhalten und Statistik der Emissions- und Transmissionstörungen

Nicht nur die absolute Stärke der Emissions- und Transmissionstörungen, sondern vor allem deren Frequenzverhalten ist bei der In-situ-Spektroskopie von Bedeutung. Wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, können die Frequenzanteile der Störungen, die nicht einem ganzzahligen vielfachen der

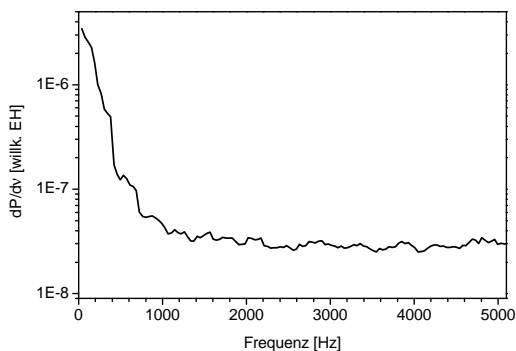


Abbildung 4.3: Emissionsspektrum des oberen Bereichs der Nachbrennkammer der THERESA. Das Spektrum der Strahlungsemission fällt bis 1000 Hz rasch ab und bleibt danach konstant. Diese hochfrequenten Beiträge sind auf frequenzunabhängige Rauschquellen zurückzuführen.

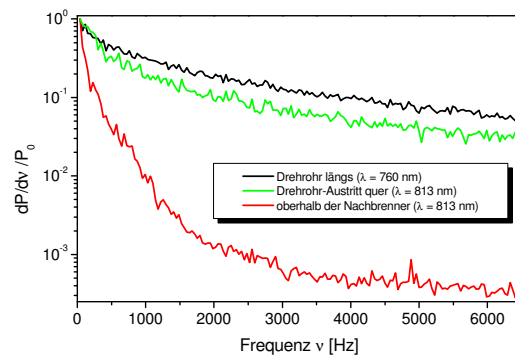


Abbildung 4.4: Transmissionsspektren über die untersuchten Meßpfade an der THERESA: Längs des Drehrohrs (9,55 m) und in der Nachbrennkammer einmal oberhalb des Nachbrenners (2,56 m) und quer hinter dem Drehrohraustritt (5,12 m, zweifacher Durchgang) (vergleiche Abbildung 7.7, Seite 93).



Modulationsfrequenz des Lasers entsprechen, durch Filterung vom Meßsignal separiert werden.

Üblicherweise zeigen die Frequenzspektren von Rauschquellen einen frequenzunabhängigen oder einen  $f^{-n}$ -artigen Verlauf, so auch die Emissions- und Transmissionsstörungen. Je kleiner der Wert  $n$ , um so langsamer fallen die Störanteile mit zunehmender Frequenz ab, das heißt, um so höhere Modulationsfrequenzen des Lasers sind zu einer effektiven Störungsunterdrückung erforderlich (Kapitel 4.2.1).

Beispiele für Emissions- und Transmissionspektren sind in den Abbildungen 4.3 und 4.4 dargestellt. Die linke Abbildung zeigt ein Frequenzspektrum der Emission, welches an der Drehrohreuerung THERESA an der Nachbrennkammer (oberhalb der Nachbrenner) aufgenommen wurde (Meßpfad „B“ in Abbildung 7.7, Seite 93). Das Spektrum zeigt einen raschen Abfall um 2 Größenordnungen innerhalb der ersten 1000 Hz. Danach fällt der Emissionsanteil aufgrund frequenzunabhängiger Beiträge nicht weiter ab. Diese hochfrequenten Anteile können auch von elektronischen Rauschquellen herrühren. Modulationsfrequenzen von 1 kHz reichen hier also aus, um die Störbeiträge durch thermische Emission bestmöglich zu eliminieren.

Ein Vergleich mit dem Transmissionspektrum an dieser Meßstelle in Abbildung 4.4 (unterste Kurve) zeigt, daß auch die Transmissionsbeiträge bei 1000 Hz bereits um etwa 2 Größenordnungen abgenommen haben. Bei Frequenzen über 3000 Hz läßt sich ein Rückgang der Störanteile um eine weitere Größenordnung verzeichnen.

Einen viel langsameren Abfall zeigen die Frequenzspektren des Transmissionsgrades quer hinter dem Drehrohraustritt und längs durch das Drehrohr der THERESA (Meßpfad „C“ und „A“ in Abbildung 7.7, Seite 93), wie die beiden oberen Kurven in Abbildung 4.4 zeigen. Im Falle der Messung längs durch das Drehrohr war dies zu erwarten, da der Laserstrahl hier durch die stark turbulente Region der Stützbrennerflamme führt. Quer hinter dem Drehrohraustritt würde man zunächst ein ähnliches Frequenzverhalten wie oberhalb des Nachbrenners vermuten, man findet aber einen viel schwächeren Abfall. Die Begründung ist wahrscheinlich in der Geometrie der Anlage zu finden. Gerade am Übergang vom Drehrohr in die Nachbrennkammer findet eine Durchmischung kalter und heißer Gasstrahlen statt. Die damit verbundenen Brechungsindexfluktuationen könnten das Frequenzverhalten des Transmissionsgrades erklären.

Zur Charakterisierung der Transmissionsbedingungen läßt sich weiterhin die statistische Verteilung der Transmissionsgrade heranziehen. Aus der Verteilung der Transmissionsgrade wird ersichtlich, welcher Dynamikbereich bei der Aufnahme der Rohdaten abgedeckt werden muß. Sie gibt Auskunft über die erreichbaren Signal-zu-Rausch-Verhältnisse und damit über die erzielbare Nachweisgrenze beziehungsweise Antwortzeit des Spektrometers.

Als Beispiel dient die Transmissionsgradverteilung im Braunkohle-Kraftwerk Niederaussem. Abbildung 4.5 zeigt ein Histogramm der Transmissionsgrade, welches aus 7000 Einzelmessungen mit einem  $1,56 \mu\text{m}$  Laser über die 13 m-Meßstrecke gewonnen wurde.

Unter der Annahme, daß die Transmissionsbedingungen durch Streuung an kleinen Partikeln dominiert wird, das heißt die Partikelgrößen deutlich kleiner als der Strahldurchmesser von einigen mm sind und Beugungseffekte vernachlässigt werden können, so erwartet man eine Normalverteilung der auftretenden Extinktionen<sup>2</sup>  $\alpha$  [Fer01a]:

$$n(\alpha) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \cdot e^{-\frac{(\alpha-\bar{\alpha})^2}{2\sigma^2}} \quad (4.1)$$

<sup>2</sup>Die Extinktion  $\alpha$  ist der negative natürliche Logarithmus der Transmission:  $\alpha = -\ln Tr = -\ln(I/I_0)$ .

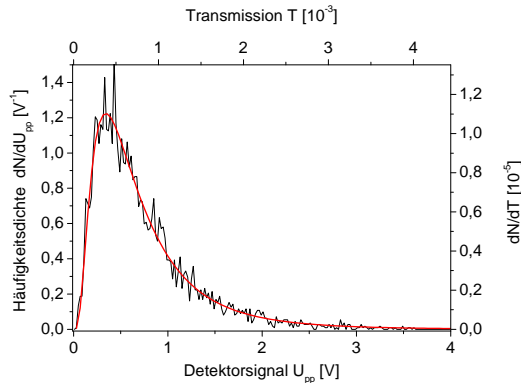


Abbildung 4.5: Histogramm des Transmissionsgrades im Braunkohle-Kraftwerk Niederaussem (13 m-Pfad). Die mittlere Transmission während des Aufnahmezeitintervalls von 1,4 s betrug  $\bar{T} = 8 \cdot 10^{-4}$ .

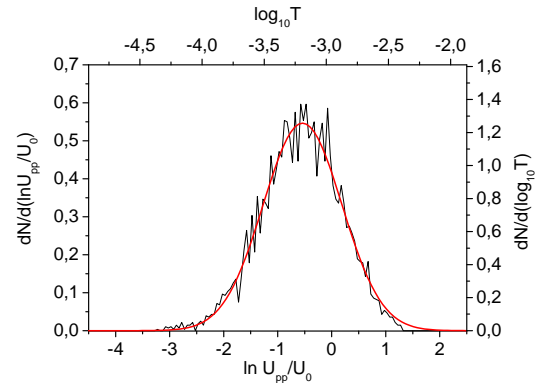


Abbildung 4.6: Das Extinktions-Histogramm gehorcht einer Normalverteilung. Das bestätigt die Annahme, daß die Transmissionsverluste im Braunkohlekraftwerk durch Streuung an kleinen Partikeln dominiert werden.

$\bar{\alpha}$  beschreibt die mittlere Extinktion,  $\sigma$  die (halbe) Halbwertsbreite (Schwankungsbreite).

Wie die angepaßten Kurven in Abbildung 4.5 beziehungsweise 4.6 belegen, läßt sich die Häufigkeitsverteilung der Transmissionsgrade im Braunkohlekraftwerk unter den obigen Annahmen sehr gut beschreiben. Bei einer Länge des Meßpfades von 13 m ergibt sich aus der Kurvenanpassung für die mittlere Extinktion  $\bar{\alpha} = 7,3$  mit der Schwankungsbreite  $\sigma = 0,7$ , dem entspricht eine mittlere Transmission von  $\bar{T} = 8 \cdot 10^{-4}$  während des Aufnahmezeitraums von 1,4 s.

## 4.2 Erweiterung des Lambert-Beer'schen Gesetzes für In-situ-Spektroskopie

In der theoretischen Beschreibung der In-situ-Absorptionsspektroskopie muß den stark variierenden breitbandigen Transmissionsverlusten und der Hintergrundemission durch eine Erweiterung des Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung 3.31) Rechnung getragen werden.

Da sich die molekilspezifische und die breitbandige Extinktion durch Partikel oder Beugung additiv verhält, läßt sich die breitbandige Abschwächung durch einen zusätzlichen multiplikativen Faktor, der in Gleichung 3.31 mit  $Tr$  (für Transmission) benannt ist, berücksichtigen.

Die unvermeidliche Detektion von thermischer Hintergrundemission  $E$  aus dem Brennraum erhöht die detektierte Lichtintensität. Der Emissionsanteil kann als additive Größe in Gleichung 3.31 hinzugefügt werden.

Wie im letzten Abschnitt deutlich wurde, sind die beiden Größen Transmission  $Tr(t)$  und Emission  $E(t)$  durch die turbulenten Verbrennungsbedingungen starken zeitlichen Variationen unterworfen. Die detektierte Intensität  $I(n, \lambda)$  nach Durchlaufen der In-situ-Meßstrecke läßt sich folglich durch ein erweitertes Lambert-Beer'sches Gesetz beschreiben:

$$I(n, \lambda) = Tr(t) \cdot I_0(\lambda) \cdot e^{-\Phi(\lambda-\lambda_0)S(T)nl} + E(t) \quad (4.2)$$

Dabei ist  $\Phi(\lambda - \lambda_0)$  die flächennormierte Linienformfunktion,  $S(T)$  die temperaturabhängige Liniestärke,  $n$  die Absorberzahldichte und  $l$  die Absorptionslänge.

Aus der Gleichung geht hervor, daß eine einfache Detektion der transmittierten Lichtleistung bei In-Situ-Messungen keine absorptionsspektroskopische Konzentrationsbestimmung von Gasmolekülen zuläßt. Dies wird erst möglich, wenn die Laserwellenlänge durchgestimmt, das heißt  $\lambda(t) = k \cdot t$ , und damit das Profil einer Absorptionslinie komplett abgetastet wird. Dann läßt sich nach Integration über die Wellenlänge, beziehungsweise über das Abtast-Zeitintervall, also einer Bestimmung der Linienfläche, die absolute Absorberzahldichte berechnen:

$$n = - \frac{\int \ln \left( \frac{I(\lambda(t)) - E(t)}{I_0(\lambda(t)) \cdot Tr(t)} \right) dt}{S(T) \cdot l} \quad (4.3)$$

Dabei wurde die Normierung der Linienformfunktion so gewählt, daß gilt:  $\int \Phi(\lambda(t) - \lambda_0) dt = 1$ . Da das Integral, also die Linienfläche nicht von der Linienform abhängt, wird die Konzentrationsbestimmung unabhängig von der Linienverbreiterung.

Schließlich kann über das ideale Gasgesetz bei Kenntnis des Gesamtdrucks  $p_0$  die Absorberzahldichte  $n$  mit der Absorberkonzentration  $c$  verknüpft werden:

$$c = n \cdot \frac{k_B T}{p_0} \quad (4.4)$$

#### 4.2.1 Korrektur der Transmissions- und Emissionseinflüsse

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde davon ausgegangen, daß sowohl die Transmission  $Tr(t)$  als auch die Emission  $E(t)$  zu jeder Zeit  $t$  bekannt sind. Die beiden Größen können aber, beispielsweise durch einen zusätzlichen Detektor, nur schwer direkt gemessen werden. Das in dieser Arbeit angewendete Meßverfahren nutzt zwei spezielle Eigenschaften von Diodenlasern aus, um den Transmissionsgrad und den Emissionsanteil aus dem Meßsignal selbst abzuleiten: Die eine Eigenschaft ist die im Vergleich zu anderen Lasern außerordentlich schnelle Durchstimbarkeit von Diodenlasern bis in den Gigahertz-Bereich, die andere ist die mit dem Abstimmen über den Betriebsstrom einhergehende Modulation der Ausgangsleistung (siehe Kapitel 5).

Für die In-situ-Messungen wurden die Laser über eine dreiecksförmigen Modulation des Betriebsstroms mit einer Frequenz von 1-5 kHz abgestimmt. Nach Verstärkung wurden die detektierten Signale zunächst digitalisiert und mehrere (100-1000) Einzelabtastzyklen phasenstarr zur Modulationsfrequenz gemittelt. Diese Mittelung entspricht einer Kammfilterung bei der Modulationsfrequenz und ihren Vielfachen, wobei die Breite der „Kammzinken“ umgekehrt proportional zur Mittelungszahl ist. Auf diese Weise läßt sich aufgrund des abfallenden Frequenzverhaltens der Störungen ein Großteil so effektiv unterdrücken, daß die Transmissions- und Emissionsbedingungen im gemittelten Signal als konstant angenommen werden können.

Aus der Kenntnis der zuvor im Labor gemessenen Maximum und Minimum der Modulation der Ausgangsleistung bei der gewählten Strommodulationsamplitude läßt sich aus dem detektierten Signal der additive Emissionsanteil extrahieren [Fer01a]. Da das Verhältnis von Gleichanteil und Amplitudenmodulation des Lasers unabhängig vom Transmissionsgrad ist, läßt sich aus Minimum und Maximum des detektierten Signals der Anteil im Gleichanteil der vom Laserlicht herrührt, bestimmen. Damit ist aus dem detektierten Gesamtgleichanteil auch der Emissionsanteil bekannt und kann vom Signal abgezogen werden.

Die verbleibende Basislinie entspricht dann dem um die Transmissionseinbußen abgeschwächten Verlauf der Laserausgangsintensität  $Tr(t) \cdot I_0(\lambda(t))$ , wie Abbildung 4.7 verdeutlicht.

Je nach Transmissionsgrad  $Tr(t)$  erscheint aber auch die Linienfläche im Rohsignal größer oder kleiner. Erst nach Subtraktion des Emissionsanteils und Division durch die Basislinie, also den um die Transmissionseinbußen abgeschwächte Laserausgangsintensitätsverlauf, wird die Linienfläche unabhängig von Transmission und Emission. Nach Gleichung 4.3 läßt sich dann aus der Linienfläche die Spezieskonzentration berechnen.

Die Bestimmung der Basislinie und der Flächen der Absorptionslinien erfolgte in dieser Arbeit durch eine lineare Kurvenanpassung [Fer01b]. In Hinblick auf eine zukünftige Echtzeitauswertung gewinnt man bei der linearen Kurvenanpassung aufgrund des viel geringeren Rechenaufwandes gegenüber der rekursiven Anpassung einen großen Zeitvorteil. Allerdings kann dabei die Bestimmung von Basislinie und Linienflächen nicht in einem Schritt erfolgen, vielmehr muß zuerst die Basislinie mit approximierten Linienflächen angepaßt und dann in einer zweiten Anpassung die Linienflächen exakt bestimmt werden. Wie durch den Vergleich mit einer rekursiven Kurvenanpassung gezeigt werden konnte, liefert dieses Verfahren innerhalb der erreichten Meßgenauigkeit (kleinste nachweisbare Absorption  $10^{-4} - 10^{-3}$ ) identische Ergebnisse. Abweichungen sind erst bei Absorptionen über 50% oder bei im Verhältnis zur Amplitude sehr schmalen Absorptionslinien bei geringen Drücken [Gie03] zu verzeichnen.

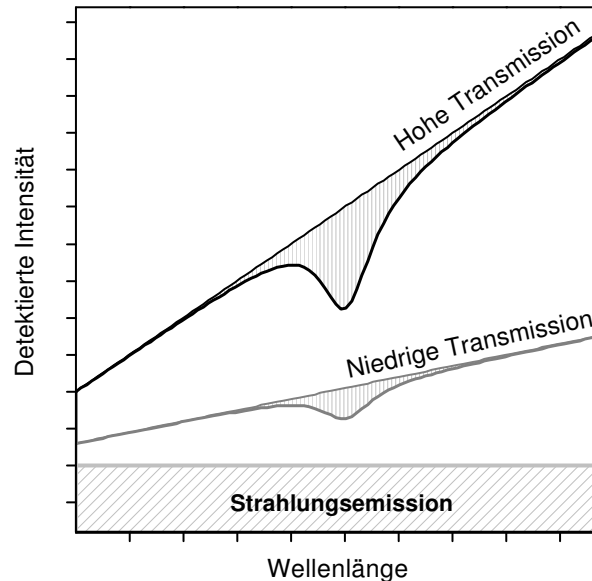


Abbildung 4.7: Prinzip der In-situ-Absorptionsspektroskopie: Die zur Wellenlänge näherungsweise proportionale Laserausgangsleistung wird durch breitbandige Transmissionseinbußen, die über die Dauer eines Abtastzyklus als konstant angenommen werden, abgeschwächt. Dies spiegelt sich in der Linienfläche wider, der Transmissionsgrad muß also in die Auswertung mit einbezogen werden. Durch Strahlungsemission wird das gesamte Signal angehoben.

### 4.3 Spektroskopische Temperaturbestimmung

Die kalibrationsfreie Bestimmung von Spezieskonzentrationen nach Gleichung 4.3 setzt die Kenntnis der temperaturabhängigen Linienstärke  $S(T)$  für die gewählte Absorptionslinie voraus. Dazu kann auf Datenbanken, zum Beispiel die HITRAN-Datenbank zurückgegriffen werden, allerdings muß die Gastemperatur bekannt sein. Im Allgemeinen ist eine In-situ-Messung der mittleren Temperatur entlang des Laserstrahls mit Thermoelementen oder Pyrometern aufwendig und schwierig. Auch in diesem Fall liefert die rotationsaufgelöste Absorptionsspektroskopie eine Lösung, die Zwei-Linien-Thermometrie. Sie ermöglicht es, bei geeigneter Wahl zweier Absorptionslinien aus der Messung ihrer Linienflächen die über den Absorptionspfad integrierte Gastemperatur zu bestimmen.

Da die Linienflächen zweier Linien der gleichen Spezies über die Teilchenzahl proportional mit den Linienstärken verknüpft sind, ist das Linienflächenverhältnis  $A_1/A_2$  gerade gleich dem Verhältnis der Linienstärken  $S_1(T)/S_2(T)$ . Ersetzt man  $S_1(T)$  und  $S_2(T)$  gemäß Gleichung 3.18, so ergibt sich unabhängig von der Spezieskonzentration ein eindeutiger Zusammenhang zwischen dem Linienflächenverhältnis und der Temperatur. Unter der Annahme, daß der spektrale Abstand der beiden Linien klein ist, so läßt sich der letzte Term in Gleichung 3.18 für beide Linien als gleich annehmen und es ergibt sich:

$$\frac{A_1}{A_2} = \frac{S_1(T)}{S_2(T)} = \frac{S_1(T_{ref})}{S_2(T_{ref})} \cdot e^{-\frac{(E_{(i)1} - E_{(i)2})}{k_B} \cdot \frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}}} \quad (4.5)$$

und nach Auflösen der Gleichung nach  $T$ :

$$T = \left[ \frac{1}{T_{ref}} - \frac{k_B}{(E_{(i)1} - E_{(i)2})} \cdot \ln \left( \frac{A_1 \cdot S_2(T_{ref})}{A_2 \cdot S_1(T_{ref})} \right) \right]^{-1} \quad (4.6)$$

Der linke Graph in Abbildung 4.8 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Linienstärken  $S(T)$  der beiden H<sub>2</sub>O-Linien (130 13 ← 140 14, 2 1 1 ← 0 0 0 und 7 3 5 ← 6 3 4, 2 1 1 ← 0 0 0 ;  $\lambda = 813,3$  nm), die zur spektroskopischen In-situ-Temperaturbestimmung im Braunkohlekraftwerk (Kapitel 7.1.1) benutzt wurden, sowie das Verhältnis der Linienstärken. Im der rechten Abbildung sind die Linienstärken und ihr Verhältnis in Abhängigkeit von der Temperatur für die beiden H<sub>2</sub>O-Linien (144 10 ← 144 11, 1 0 1 ← 1 0 0;  $\lambda = 1368,8$  nm und 11 5 6 ← 10 3 7, 1 0 1 ← 1 0 0;  $\lambda = 1310,3$  nm) aufgetragen, die für

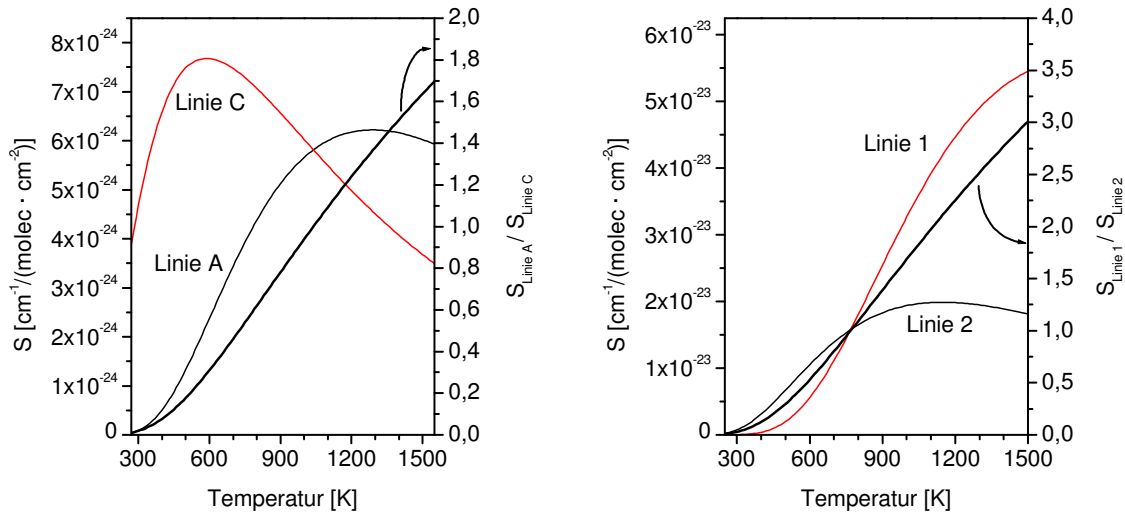


Abbildung 4.8: links: Temperaturabhängigkeit der Linienstärken (linke Achse) der beiden H<sub>2</sub>O-Linien A (130 13 ← 140 14, 2 1 1 ← 0 0 0;  $\lambda = 813,3$  nm) und B (7 3 5 ← 6 3 4, 2 1 1 ← 0 0 0;  $\lambda = 813,3$  nm), die zur Temperaturbestimmung im Braunkohlekraftwerk benutzt wurden. rechts: Dieses H<sub>2</sub>O-Linienpaar (Linie 1: 144 10 ← 144 11, 1 0 1 ← 1 0 0;  $\lambda = 1368,8$  nm und Linie 2: 11 5 6 ← 10 3 7, 1 0 1 ← 1 0 0;  $\lambda = 1310,3$  nm) wurde zur Temperaturbestimmung mit zwei Laserdioden in einer faserbasierten Spektrometervariante ausgewählt. Aus dem Linienstärkenverhältnis (rechte Achsen), welches gleich dem Verhältnis der Linienflächen ist, läßt sich die Gastemperatur bestimmen.

die Temperaturbestimmung mit zwei Laserdiodenmodulen in einem faserbasierten Spektrometer (Kapitel 7.1.3) in der Drehrohrfeuerung ausgewählt wurden. Die Berechnung basiert auf Daten der HITEMP-Datenbank. Jeweils auf der rechten Achse ist das Linienstärkenverhältnis gegen die Temperatur aufgetragen. Das Linienpaar, das im rechten Graph dargestellt ist, hat den Vorteil, daß ihr Linienstärkenverhältnis stärker von der Temperatur abhängt, die Temperaturmessung gelingt folglich genauer. Weiterhin sind beide Linien vom  $\text{H}_2\text{O}$ -Gehalt in kälteren Regionen weitgehend unbeeinflusst. Dadurch wird die Bestimmung der Gastemperatur auf der In-situ-Meßstrecke weniger durch die ungenügend bekannten Bedingungen in den Zugangsrohren, sofern keine Stickstoffspülung verfügbar ist, beeinträchtigt.

#### 4.4 Auswahl geeigneter Absorptionslinien für In-situ-Messungen

Nahinfrarot-Diodenlaser sind in einem weiten Spektralbereich vom Sichtbaren (630 nm) bis etwa  $2,3 \mu\text{m}$  verfügbar. Zahlreiche Oberton- und Kombinationsbänder vieler Moleküle können daher bei der In-situ-Spektroskopie ausgenutzt werden. Für die erfolgreiche Realisierung eines In-situ-Spektrometers galt es, aus den zahlreichen (einige 100) Absorptionslinien genau die zu selektieren, die für empfindliche Messungen unter großtechnischen Verbrennungsbedingungen optimal geeignet sind. Die Auswahl der Linien wurde nach folgenden Kriterien durchgeführt:

- Um ein möglichst gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis und damit eine hohe Nachweisempfindlichkeit erzielen zu können, muß die Linienstärke  $S(T)$  bei den zu erwartenden Temperaturen möglichst groß sein. Allerdings sollte die Linie nicht so stark sein, daß bei gegebenen Absorptionsweg die auftretenden Spezieskonzentrationen zu vollständiger Absorption in der Linienmitte führen, da dadurch die Kurvenanpassung erschwert und ungenau wird.
- Da die Linienstärke  $S(T)$  eine Funktion der Temperatur ist, muß für eine kalibrationsfreie Auswertung die mittlere Temperatur über den Meßpfad bekannt sein. Diese kann auch, wie in dieser Arbeit demonstriert wurde, spektroskopisch gemessen werden. Die Genauigkeit der Messung der Gastemperatur wirkt sich als Unsicherheit in der Konzentrationsbestimmung aus. Um den Einfluß dieses Meßfehlers zu minimieren, muß das Verhältnis von Linienstärke und Temperatur  $S(T)/T$  möglichst schwach von der Temperatur abhängen, da nach den Gleichungen 4.3 und 4.4 diese Verhältnis linear in die Konzentrationsbestimmung aus der Linienfläche eingeht.
- Bei der Auswahl von Linien, die zur spektroskopischen Temperaturbestimmung mittels Zweiliniethermometrie (Kapitel 4.3) benutzt werden, muß das Verhältnis der beiden Linienstärken im erwarteten Temperaturbereich möglichst stark von der Temperatur abhängen, um eine präzise Temperaturmessung zu erzielen. Weiterhin sollen beide Linien eine möglichst starke Absorption aufweisen.
- Der spektrale Abstand zu benachbarten Linien soll möglichst groß sein. Zur Anpassung mehrerer überlappender Linien sind zusätzliche freie Parameter in der Modellfunktion erforderlich, was die Anpassung ungenauer macht und die Bestimmung der Basislinie erschwert. Die Unsicherheit bei der Kurvenanpassung wird besonders groß, wenn zwei Linien so eng benachbart sind, daß sie nicht mehr als Einzellinien aufgelöst werden können.

- Der spektrale Abstand zu Linien anderer Spezies, die ebenfalls im untersuchten Verbrennungsprozeß vorkommen können, muß möglichst groß sein, um Querempfindlichkeiten zu vermeiden. Dabei müssen die Linienstärkenverhältnisse bei den zu erwartenden Temperaturen, sowie die erwarteten Gaszusammensetzungen berücksichtigt werden.
- Letztlich muß die Verfügbarkeit geeigneten Laserdioden sichergestellt werden. Oft erweist es sich als schwierig, einen Diodenlaser im gewählten Spektralbereich zu beschaffen und eine Auswahl der gewünschten Emissionswellenlänge ist nicht möglich. Eine Ausnahme stellen die für Telekommunikationsanwendungen im Bereich um  $\lambda = 1310$  nm und  $\lambda = 1550$  nm hergestellten Laserdiodenmodule dar. Im 1550 nm-Bereich werden diese hochselektiert im 0,4 nm-Raster angeboten.

Zur Linienrecherche entsprechend der oben aufgelisteten Kriterien wurde in dieser Arbeit auf die Datenbank „HITRAN“ zurückgegriffen [Rot92][Rot98]. Die HITRAN-Datenbank enthält spektroskopische Daten fast aller atmosphärisch relevanten Gase. Die wichtigsten enthaltenen Linien-Parameter seien hier kurz aufgelistet: Übergangsfrequenz, Linienstärke, Ausgangsenergieniveau, Zustandssumme, Eigen- und Fremdverbreiterung (Druckverbreiterung). Viele dieser Daten beruhen auf Messungen, jedoch finden sich auch berechnete Liniendaten. Dies gilt vor allem für die Erweiterung HITEMP für CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, die auch sehr „heiße“ Linien, das heißt Linien mit hohem Ausgangsenergieniveau, beinhaltet [Rot03].

Aus [Fer01a] stand eine Software zur Verfügung, mit der basierend auf HITRAN/HITEMP-Daten Linienstärkenspektren, simulierte Absorptionsspektren, die Lage der Ausgangsenergieniveaus sowie die Temperaturabhängigkeit der Linienstärken und Linienbreiten grafisch dargestellt werden können. Durch diese Software wurde die Selektion der für In-situ-Bedingungen am besten geeigneten Linien wesentlich erleichtert. Die Simulation von Absorptionsspektren für die erwarteten Bedingungen ermöglichte bereits vor dem Spektrometereinsatz eine Abschätzung der erreichbaren Nachweisempfindlichkeiten und der Stärke der Störeinflüsse durch benachbarte Absorptionslinien anderer Spezies.

#### 4.4.1 Absorptionslinien für die In-situ-CO-Detektion

Im Mittelpunkt dieser Arbeit stand die In-situ-CO-Detektion unter technischen Verbrennungsbedingungen. Im Gegensatz zur Auswahl geeigneter Absorptionslinien von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O, auf die hier nur kurz eingegangen werden soll ([Ebe97][Fit97]), erwies sich die Linienselektion bei CO aufgrund störender H<sub>2</sub>O- und CO<sub>2</sub>-Absorption als vergleichsweise kompliziert und soll daher im folgenden Abschnitt näher betrachtet werden.

Zur O<sub>2</sub>-Detektion mit NIR-Diodenlasern kommt nur das A-Band im Bereich um  $\lambda = 760$  nm in Frage. Querempfindlichkeit durch die Majoritätsspezies H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> ist in diesem Spektralbereich nicht zu befürchten. Aufgrund der ungenau bekannten Bedingungen in den Zugangsrohren zum Brennkessel, vor allem wenn keine Stickstoff- oder Wasserdampfpülung zu Verfügung steht, ist es sinnvoll, Linien mit nicht zu niedrigem Ausgangsenergieniveau auszuwählen. Dadurch wirken sich die Beiträge der kälteren Regionen in den Zugangsrohren weniger auf die Konzentrationsbestimmung aus.

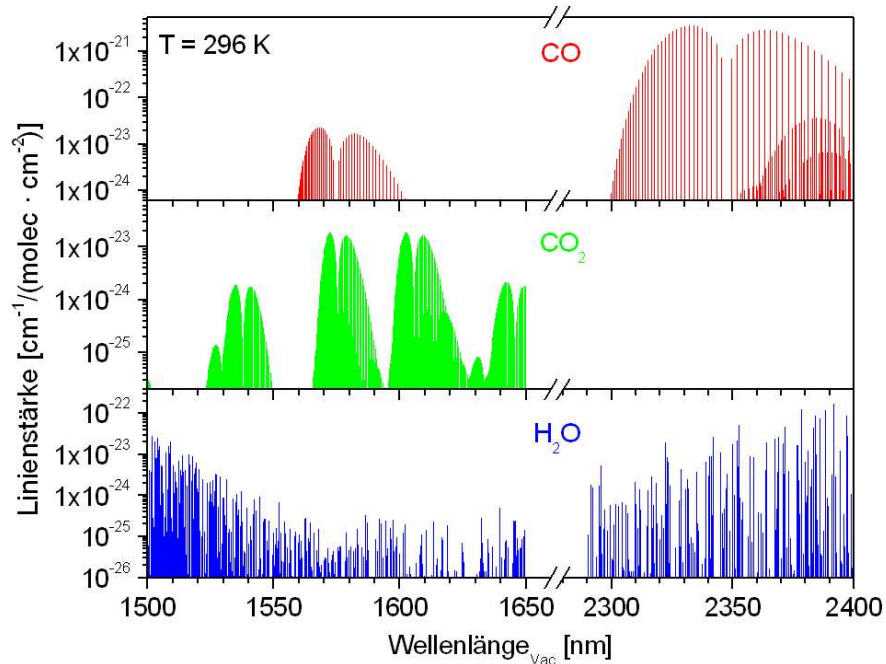


Abbildung 4.9: Liniestärkenspektrum von CO und den Haupt-Verbrennungsspezies CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O im Bereich des 2. Obertons (3ν-Band, 1550-1600 nm) und des ersten Obertons (2ν-Band, 2300-2400 nm) der CO-Streckschwingung bei einer Temperatur von  $T = 296$  K (nach HITRAN'96/HITEMP). Die H<sub>2</sub>O-Absorption ist bei Raumtemperatur viel schwächer als die CO-Absorption.

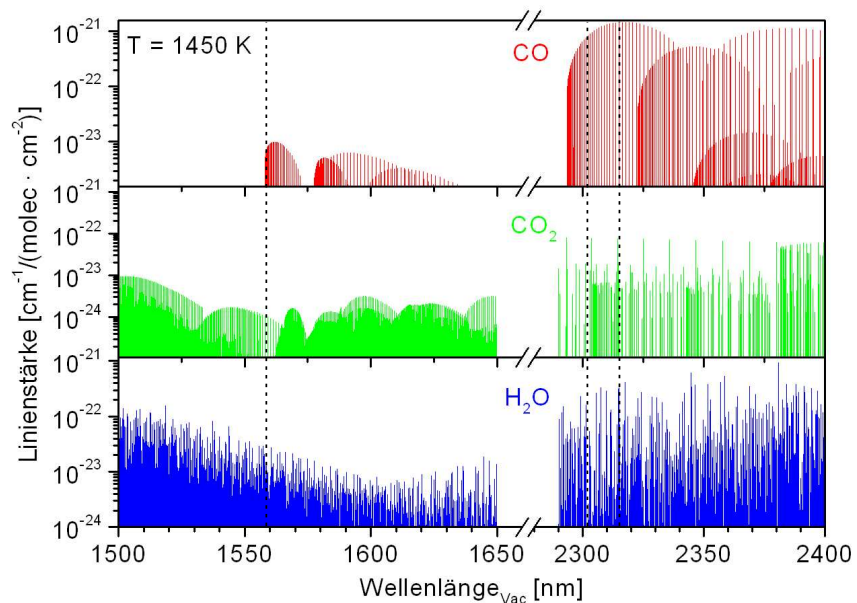


Abbildung 4.10: Liniestärkenspektrum von CO, sowie CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O im Bereich des 2. und 1. Obertons der CO-Streckschwingung bei einer typischen In-situ-Temperatur von  $T = 1450$  K (nach HITRAN'96/HITEMP). Bei den hohen Temperaturen sind die Verhältnisse der Liniestärken von CO zu H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> viel ungünstiger als bei Raumtemperatur. Die senkrechten Linien markieren die Absorptionslinien, die in dieser Arbeit für In-situ-Messungen benutzt wurden.



Das H<sub>2</sub>O-Molekül weist aufgrund seiner geringen Symmetrie zahlreiche starke Kombinations- und Obertonbänder auf. Oft liegen die Linien so dicht, daß sich keine isolierte Linie selektieren läßt. Dadurch ergibt sich die Schwierigkeit, daß durch die Kurvenanpassung mehrere Voigtfunktionen zu viele freie Parameter zur Verfügung stünden, um die Basislinie aus den Absorptionssignalen rekonstruieren zu können. Aufgrund der zahlreichen starken Linien bietet sich H<sub>2</sub>O zur absorptions-spektroskopischen Temperaturbestimmung an.

In dieser Arbeit wurden Linien in den Spektralregionen um  $\lambda = 813$  nm, bei  $\lambda = 1310,26$  nm und bei  $\lambda = 1368,78$  nm zur H<sub>2</sub>O-Detektion und zur Temperaturmessung (siehe Kapitel 4.3) benutzt.

Das zweiatomige CO-Molekül besitzt mit nur einem Schwingungsfreiheitsgrad ein sehr einfaches Spektrum ohne Kombinationsbänder [Kru66]. Während die Grundschiwingung um  $\lambda = 4670$  nm nur mit den neuartigen Quantenkaskadenlasern [Kos01] oder den für den In-situ-Einsatz unter industriellen Bedingungen eher ungeeigneten Bleisalzlasern [Han80][Sch81][Gül97] untersucht werden kann, sind sowohl der erste, als auch der zweite Oberton der CO-Streckschiwingung im nahen Infrarot der Spektroskopie mit Raumtemperatur-Diodenlasern zugänglich.

**Der 2. Oberton der CO-Streckschiwingung:** Das Absorptionsband der zweiten Oberschiwingung, auch als  $3\nu$ -Band bezeichnet, liegt in der Wellenlängenregion zwischen 1550 nm und 1600 nm. Diodenlaser sind hier sehr gut verfügbar, da dieser Spektralbereich mit dem sogenannten C-Band und L-Band (1525-1565 nm; 1565-1605 nm) des optischen Telekommunikationsnetzes überlappt. Der Kanalabstand im ITU-Grid (International Telecommunication Union) beträgt nur 0,4 nm. Aufgrund dieser hohen Selektion sind technisch ausgereifte Diodenlaser bei den Wellenlängen der meisten CO-Übergänge des 2. Obertons einfach zu beschaffen. Zu Beginn dieser Arbeit war es jedoch fraglich, ob diese zur digitalen Datenübertragung hergestellten Diodenlasermodule die Anforderungen an einen Laser zur empfindlichen Absorptionsspektroskopie erfüllen können. Schließlich gilt es bei digitaler Übertragung nur zwischen den Werten 0 und 1 zu unterscheiden, während bei der Spektroskopie Intensitätsänderungen in der Größenordnung von  $10^{-4}$  und besser aufgelöst werden sollen. Es konnte aber gezeigt werden, daß diese Lasermodule durchaus für spektroskopische Zwecke geeignet sind (siehe Kapitel 5 und 7). Bezüglich der Verfügbarkeit von Laserdioden bietet sich der zweite Oberton also ideal zur CO-Detektion an.

Der CO-Nachweis im  $3\nu$ -Band bringt aber auch Nachteile mit sich. Zum einen sind die Linienstärken vergleichsweise gering [Sas90]. Gegenüber den Übergängen des 1. Obertons sind die Linien der zweiten Oberschiwingung um nahezu 2 Größenordnungen schwächer, was sich unmittelbar auf die erreichbare Detektionsempfindlichkeit auswirkt. Zum anderen finden sich in diesem Spektralbereich bei hohen Temperaturen zahlreiche starke Absorptionslinien der in Verbrennungsprozessen dominierenden Spezies CO<sub>2</sub> und vor allem H<sub>2</sub>O. Die Schwierigkeit der CO-Linienselektion für hohe Temperaturen illustrieren die Abbildungen 4.9 und 4.10. Im jeweils linken Teil der Abbildungen sind die Linienstärkenspektren von CO im Bereich des 2. Obertons, sowie von CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O oben bei Raumtemperatur und in der unteren Abbildung für eine kraftwerkstypische Temperatur von  $T = 1450$  K dargestellt. Beim Vergleich der Linienstärken wird deutlich, daß zwar bei Raumtemperatur die Störung durch CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sehr gering ist, bei 1450 K hingegen die Linienstärken aller drei Spezies in der gleichen Größenordnung liegen. Bedenkt man nun, daß H<sub>2</sub>O und CO<sub>2</sub> in der Verbrennung als Majoritätsprodukte in weitaus höheren Konzentrationen als CO vorzufinden sind, läßt sich die Schwierigkeit der Linienselektion für In-situ-CO-Messungen bereits absehen.

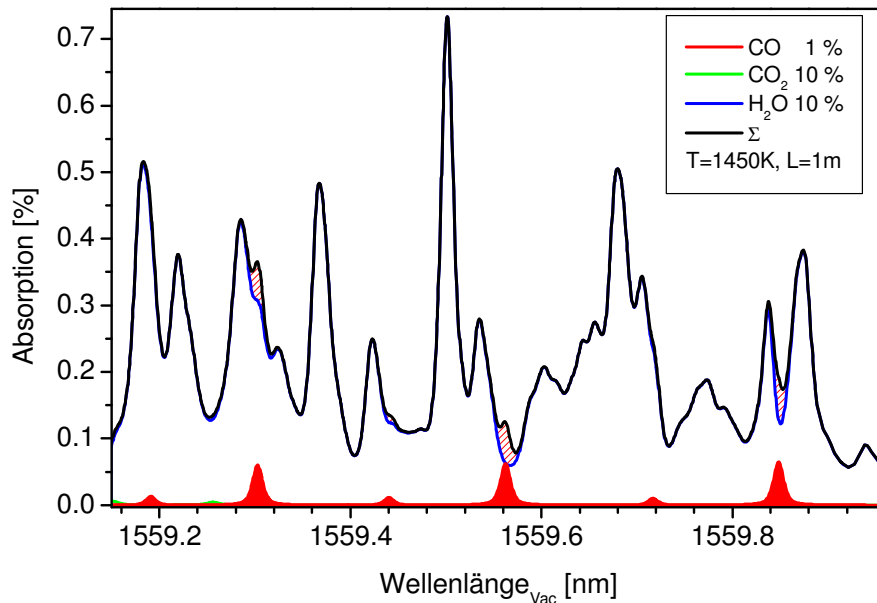


Abbildung 4.11: Simuliertes Absorptionsspektrum von CO, sowie CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O für kraftwerkstypische Bedingungen berechnet aus Daten der HITRAN'96/HITEMP-Datenbank. Als am Besten geeignet zur In-situ-CO-Detektion auf dem 2. Oberton erwies sich die Linie R 24 bei  $\lambda = 1559,55$  nm.

Zur Selektion der am Besten für CO-Messungen im  $3\nu$ -Band geeigneten Linien wurden deshalb Absorptionsspektren im Bereich zwischen  $\lambda = 1550$  nm und  $\lambda = 1570$  nm, dem Überlappungsbereich des zweiten CO-Oberton-Bands und der Telekommunikationbänder basierend auf HITRAN'96/HITEMP-Daten berechnet. Dazu wurden Bedingungen angenommen, wie sie in großtechnischen Verbrennungsprozessen typisch vorgefunden werden: 1%<sub>Vol</sub> CO und jeweils 10%<sub>Vol</sub> CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O bei einer Temperatur von  $T = 1450$  K. In Abbildung 4.11 ist ein Ausschnitt des simulierten Spektrums im Bereich um die CO-Linie R 24 bei  $\lambda = 1559,55$  nm dargestellt. Als einzige CO-Linie des untersuchten Spektralbereichs befindet sich diese Linie genau in einem „Tal“ des komplexen H<sub>2</sub>O-Hintergrundspektrums. Die experimentellen Befunde bestätigen die HITRAN-Vorhersage. Bei fast allen anderen CO-Linien dieses Spektralbereichs findet man eher eine Situation wie bei den anderen in Abbildung 4.11 zu sehenden CO-Linien vor.

Die Problematik des H<sub>2</sub>O-Absorptionshintergrundes spielt bei der In-situ-CO-Messung in der Verbrennungszone eine viel wichtigere Rolle als bei Absorptionsmessungen im Rauchgas oder bei extraktiven Messungen. Dies wird bei einer Betrachtung der Temperaturabhängigkeiten der Linienstärken am Beispiel der CO-Linie R 24 deutlich. In Abbildung 4.12 ist der Quotient aus Linienstärke und Temperatur gegen die Temperatur<sup>3</sup> für die CO-Linie R 24 und benachbarte H<sub>2</sub>O-Linien aufgetragen. Während das Maximum der CO-Linie R 24 bereits bei einer Temperatur von etwa 800 K liegt, spielen die benachbarten H<sub>2</sub>O-Linien erst bei Temperaturen über 1000 K eine Rolle. Das Verhältnis von CO- und H<sub>2</sub>O-Linienstärken wird also zu hohen Temperaturen hin zunehmend ungünstiger. Ein Tem-

<sup>3</sup>Nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz und dem idealen Gas-Gesetz ist die Fläche einer Absorptionslinie bei gegebener Absorber-Konzentration proportional zum Quotient aus Linienstärke und Temperatur.

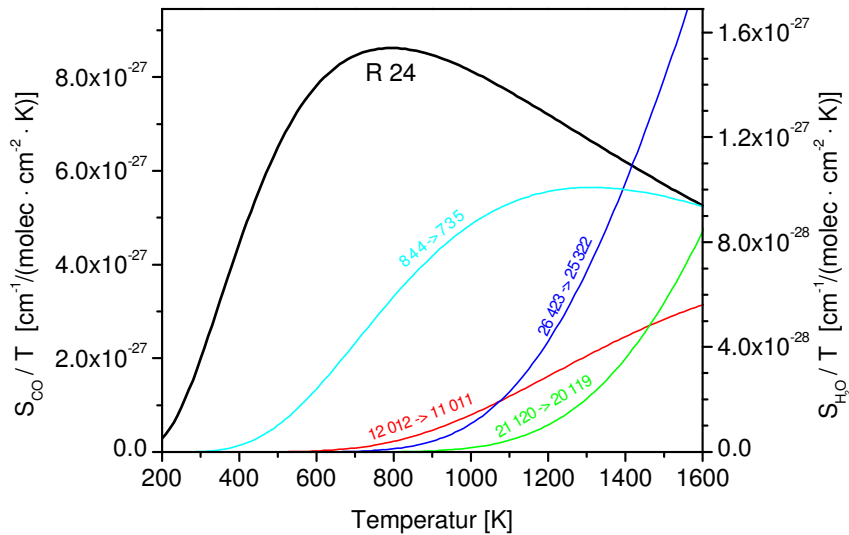


Abbildung 4.12: Temperaturabhängigkeit der Linienstärke von R 24 ( $2\nu$ -Band) und benachbarter Wasserlinien. Mit zunehmender Temperatur wird das Verhältnis von CO- zu  $\text{H}_2\text{O}$ -Linienstärke immer ungünstiger. Die Auftragung von  $S(T)/T$  wurde gewählt, da diese Größe proportional in die Bestimmung von Absolutkonzentrationen eingeht. (nach HITRAN'96/HITEMP).

peraturverhalten dieser Art zeigt sich nicht nur für die  $\text{H}_2\text{O}$ -Linien in unmittelbarer Nachbarschaft der CO-Linie R 24, sondern auch für die meisten anderen  $\text{H}_2\text{O}$ -Linien im Bereich des zweiten CO-Obertons.

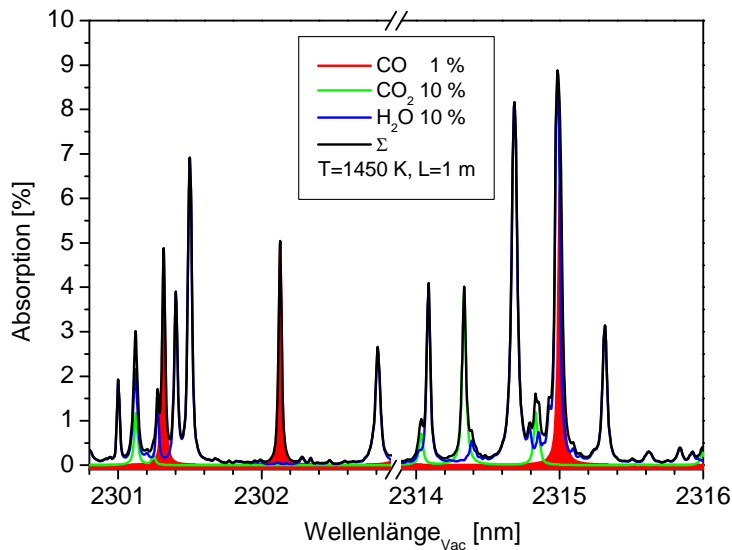


Abbildung 4.13: Absorptionsspektrum von CO und den beiden dominierenden Verbrennungsspezies  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bei  $T = 1450 \text{ K}$  im Bereich der Übergänge R 30 bei  $\lambda = 2302,1 \text{ nm}$  und R 18 bei  $\lambda = 2315,0 \text{ nm}$  des 1. Obertons ( $2\nu$ -Band) der CO-Streckschwingung (nach HITRAN'96/HITEMP). Diese beiden Übergänge wurden zur in situ CO-Detektion auf dem 1. Oberton ausgenutzt.

**Der 1. Oberton der CO-Streckschwingung:** In jüngster Zeit gelingt es, bei Raumtemperatur betriebene Diodenlaser mit Emissionswellenlängen bis jenseits von 2300 nm herzustellen. Dadurch wird es möglich, auch den 1. Oberton der CO-Streckschwingung, der auch als  $2\nu$ -Band bezeichnet wird, zwischen 2300 nm und 2450 nm zur Absorptionsspektroskopie mit Diodenlasern zu nutzen. Während über Labormessungen von CO auf dem 1. Oberton mit Fabry-Perot-Lasern bei  $\lambda = 2,3 \mu\text{m}$  bereits in der Literatur berichtet wird [Nic98][Wan00][Web00], konnten in dieser Arbeit erstmals In-situ-Messungen von CO in einer technischen Verbrennungsanlage mit einem  $2,3 \mu\text{m}$ -FP-Laser demonstriert werden. Weiterhin konnte auch ein neuartiger Verlustgitter-DFB-Laser bei dieser Emissionswellenlänge erfolgreich zur In-situ-CO-Detektion eingesetzt werden.

Die Übergänge der ersten Oberschwingung sind sowohl bei Raumtemperatur, als auch bei kraftwerkstypischen Temperaturen fast 2 Größenordnungen stärker als die des 2. Obertons, wie die Abbildungen 4.9 und 4.10 verdeutlichen. Zwar weisen auch die Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  hier eine stärkere Absorption als in der  $1,56 \mu\text{m}$ -Region auf, jedoch sind die Verhältnisse der Linienstärken viel günstiger. Da weiterhin die Linien der störenden Moleküle weniger dicht liegen, lassen sich auch vollständig isolierte CO-Linien finden.

Auch im Bereich des 1. CO-Obertons wurden Spektren mit HITRAN'96/HITEMP-Daten berechnet. Die Zahl der in Frage kommenden Linien wurde hier in erster Linie durch die Emissionswellenlängen der verfügbaren Laser beschränkt. Zwei Ausschnitte aus dem simulierten Spektrum, bei dem wiederum die oben genannte Gaszusammensetzung und Temperatur als typische In-situ-Bedingungen angenommen wurden, sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Der rechte Teil des Spektrums zeigt einen Ausschnitt um die CO-Linie R 18 bei  $\lambda = 2315 \text{ nm}$ , welche zur In-situ-CO-Messung mit dem  $2,3 \mu\text{m}$ -FP-Laser ausgenutzt werden konnte. Nach HITEMP überlappt diese Linie mit einer benachbarten isolierten  $\text{H}_2\text{O}$ -Linie, was die Möglichkeit zu einer simultanen  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationsbestimmung mit nur einem Laser ermöglichen sollte. Die spektrale Position dieser Linie konnte experimentell bestätigt werden. Die Auswertung führte aber zu unrealistisch hohen Absolutkonzentrationen. Das bedeutet, daß die in der HITEMP-Datenbank angegebene Linienstärke für die im Prozeß vorherrschenden Temperaturen nicht korrekt sein kann.

Im linken Teil des Spektrums in Abbildung 4.13 ist der Bereich um die CO-Linie R 30 bei  $\lambda = 2302,1 \text{ nm}$  dargestellt. Diese Linie ist völlig isoliert von  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{CO}_2$ -Linien und damit, auch wenn ihre Linienstärke bei In-situ-Temperaturen nur etwa halb so groß wie die Linienstärke von R 18 ist, hervorragend zur CO-Detektion geeignet. Auf dieser Linie gelang im Rahmen dieser Arbeit erstmals die In-situ-Messung von CO mit einem DFB-Laser im  $2\nu$ -Band.

Tabelle 4.14 gibt eine Übersicht über alle Linien, die für In-situ-Messungen und zu Laborexperimenten in dieser Arbeit ausgewählt wurden.

Molekül	Übergang	$\lambda_{\text{vac}}$ [nm]	$\tilde{\nu}_{\text{vac}}$ [cm <sup>-1</sup> ]	Ausgangsniveau [cm <sup>-1</sup> ]	Lasertyp
CO	R 24 (3 $\nu$ -Band)	1559,56	6412,06	1151,32	DFB
CO	R 18 (2 $\nu$ -Band)	2316,61	4319,65	656,79	FP
CO	R 30 (2 $\nu$ -Band)	2302,13	4343,81	1782,66	DFB
O <sub>2</sub>	R 11 R 11	760,13	13148,13	190,77	VCSEL
O <sub>2</sub>	R 13 R 13	760,38	13151,34	262,58	VCSEL
O <sub>2</sub>	R 11 Q 12	760,45	13150,19	188,71	VCSEL
O <sub>2</sub>	R 23 R 23	759,79	13161,61	793,21	DFB
O <sub>2</sub>	R 33 R 33	759,77	13161,94	1519,88	DFB
O <sub>2</sub>	R 19 R 19	759,95	13158,67	546,70	DFB
O <sub>2</sub>	R 17 Q 18	759,95	13158,73	438,44	DFB
H <sub>2</sub> O	13 0 13 ← 14 0 14, 2 1 1 ← 0 0 0	813,29	12295,69	1806,67	FP
H <sub>2</sub> O	6 2 5 ← 6 3 4, 1 1 2 ← 0 0 0	813,27	12296,06	648,98	FP
H <sub>2</sub> O	7 3 5 ← 6 3 4, 2 1 1 ← 0 0 0	813,27	12296,06	648,98	FP
H <sub>2</sub> O	11 5 6 ← 10 3 7, 1 0 1 ← 1 0 0	1310,26	7632,1	1538,15	DFB
H <sub>2</sub> O	14 4 10 ← 14 4 11, 1 0 1 ← 1 0 0	1368,78	7305,79	2746,02	DFB

Abbildung 4.14: Die Tabelle faßt die in dieser Arbeit zur Spektroskopie benutzten Absorptionslinien von O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und CO zusammen. Die letzte Spalte gibt an, welcher Lasertyp für die Messungen auf der jeweiligen Linie eingesetzt wurde. Während für In-situ-Messungen FP- und DFB-Laser benutzt wurden, kamen bei den in Kapitel 6.2 beschriebenen Untersuchungen zur Interferenzanalyse aufgrund ihrer Strahlsymmetrie VCSELs (Vertical Cavity Surface Emitting Laser, vergleiche Kapitel 2.5) zum Einsatz.



## Kapitel 5

# Charakterisierung von Diodenlasern

Der Einsatz von Diodenlaser in In-situ-Spektrometern zur kalibrationsfreien Absolutbestimmung von Gaskonzentrationen erfordert umfassende Kenntnisse über optische und spektrale Eigenschaften der verwendeten Laser. Grundvoraussetzung für die In-situ-Spektroskopie ist ein schmalbandiges, einmodiges Emissionsspektrum des Lasers. Weiterhin muß der über eine Variation von Betriebsstrom und Temperatur erschließbare Spektralbereich bekannt sein. Dieser bestimmt, welche Absorptionslinien erreicht werden können, beziehungsweise ob der Laser auf eine Linie abgestimmt werden kann, welche zur In-situ-Spektroskopie geeignet ist (vergleiche Kapitel 4.4). Letztlich führt die zur Störungsunterdrückung erforderliche Abstimmung mit hohen Modulationsfrequenzen<sup>1</sup> zu einem zeitlich nichtlinearen Abstimmverhalten. Dadurch variiert die Abstimmrate, also die Wellenlängenänderung mit der Zeit, über das Abtastintervall und die Linienprofile erscheinen verzerrt. Um dennoch eine exakte Absolutmessung zu erzielen ist eine genaue Untersuchung des nichtlinearen Abstimmverhaltens und eine entsprechende Korrektur erforderlich.

Durch herstellungsbedingte Fertigungstoleranzen weist jede Laserdiode individuelle Eigenschaften auf. Dies gilt insbesondere für das Modenverhalten von Fabry-Perot-Laser. Wie in Kapitel 2.5.1 bereits erläutert wurde, ist das Abstimmverhalten von FP-Lasern durch Modensprünge charakterisiert. Selbst bei FP-Lasern, die aus dem gleichen Wafer stammen, ergeben sich aufgrund von Variationen in der Dotierung und einer herstellungsbedingten Längenvariationen der Laserresonatoren völlig unterschiedliche Modenkarten<sup>2</sup>.

Der Umfang der von Seiten der Hersteller angegebenen Kenngrößen variiert stark. Während manche Hersteller sogar Leistungs-Strom-Kennlinien, Emissionsspektren und Modenkarten zur Verfügung stellen, standen beispielsweise für die in dieser Arbeit zur CO-Detektion eingesetzten 2,3  $\mu\text{m}$ -FP-Laser nicht einmal Herstellerangaben über den maximal zulässigen Betriebsstrom zur Verfügung.

Deshalb war vor dem Einsatz der Laserdioden in den In-situ-Spektrometern eine umfassende Charakterisierung der Kenngrößen erforderlich, um die Angaben zu verifizieren beziehungsweise die unbekanntenen Kenndaten zu ermitteln.

---

<sup>1</sup>In dieser Arbeit wurden die Laser mit Modulationsfrequenzen zwischen 1 kHz und 5 kHz abgestimmt. Höhere Modulationsfrequenzen würden aufgrund des 1/f-artigen Frequenzverhaltens vieler Störquellen zwar eine weitere Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bewirken, die Modulationsfrequenz wird aber durch die Bandbreite von Detektoren, Verstärkern und vor allem der Analog-Digital-Wandler limitiert.

<sup>2</sup>Unter einer Modenkarte versteht man die Auftragung der spektralen Lage beziehungsweise Stärke der emittierten Moden gegen den Betriebsstrom beziehungsweise die Temperatur.

Die Darstellung einer vollständigen Charakterisierung aller eingesetzten Laserdioden würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Deshalb wird im weiteren Verlauf des Kapitels nur eine Auswahl präsentiert, die einen Überblick über die durchgeführten Messungen verschaffen soll. Exemplarisch sollen sowohl typische Eigenschaften, als auch spezielle Eigenheiten der untersuchten Laserdioden aufgezeigt werden.

## 5.1 Strahlprofil und transversale Moden

Zum Einsatz eines Lasers für hochauflösende Spektroskopie muß ein sehr modenreines Emissionsverhalten gefordert werden, wie im nächsten Abschnitt noch ausführlich begründet wird. Die Moden eines Resonators lassen sich unterscheiden in longitudinale, also in Richtung der Resonatorachse, und transversalen Moden. Aus dem Strahlprofil, darunter versteht man die Intensitätsverteilung im Laserstrahl senkrecht zur Ausbreitungsrichtung, lassen sich Rückschlüsse über die transversalen Moden des Laser ziehen. Wenn nur die transversale Grundmode  $TEM_{00}$  angeregt ist, so erwartet man eine rein gaußförmige Intensitätsverteilung. Abweichungen deuten darauf hin, daß der Laser auch auf höheren Transversalmoden schwingt. Aufgrund der räumlichen Einengung der aktiven Zone bei gewinn- und indexgeführten Laserdioden emittieren diese Laser oft nur auf der transversalen Grundmode.

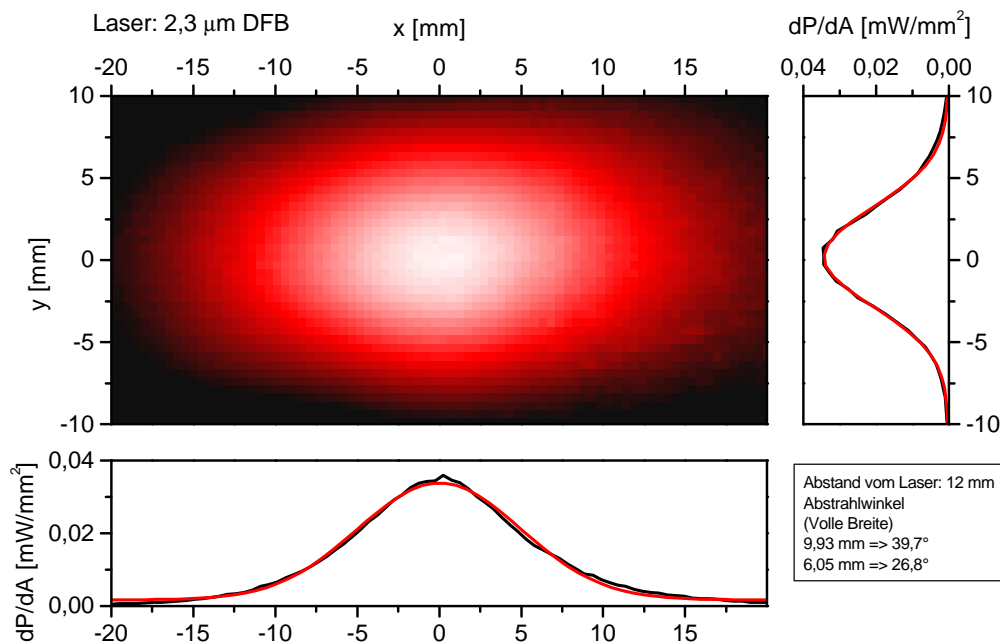


Abbildung 5.1: Das Strahlprofil des 2,3 µm-DFB-Lasers zeigt die gaußförmige Intensitätsverteilung der  $TEM_{00}$ -Mode. Die Elliptizität resultiert aus den unterschiedlichen Abmessungen der aktiven Zone senkrecht zur optischen Achse. Die asymmetrische Geometrie des Laserresonators (siehe Abbildung 2.2, Seite 10) wirkt sich nicht auf das Strahlprofil aus.



Von besonderem Interesse war die Untersuchung des Strahlprofils des neuartigen 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Lasers, der als Verlustgitter-DFB realisiert ist (vergleiche Abschnitt 2.5.2). Abbildung 5.1 zeigt das Strahlprofil dieser Laserdiode in einem Abstand von 12 mm. Da kommerziell kein Strahlanalysator für diesen Spektralbereich zur Verfügung steht, wurde das Strahlprofil mit dem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Strahlanalysator, der in Kapitel 6.2 ausführlich beschrieben wird, aufgenommen.

Aus den an die Schnitte entlang der beiden Halbachsen der Ellipse angepaßten Gauß-Funktionen läßt sich belegen, daß auch dieser Laser ausschließlich auf der TEM<sub>00</sub>-Mode schwingt. Weiterhin konnten aus der Kurvenanpassung die Abstrahlwinkel (39,7° und 26,8° voller Öffnungswinkel) und damit die erforderliche numerische Apertur der Kollimationsoptik bestimmt werden. Die elliptische Asymmetrie des Strahlprofils, die typisch für kantenemittierende Laserdioden ist, ist ein Beugungseffekt am Resonatoraustritt und resultiert aus den unterschiedlichen Abmessungen der aktiven Zone in und senkrecht zur Stromflußrichtung.

Die asymmetrische Geometrie der neuartigen Verlustgitter-Technologie dieser Laserdiode führt zu einer Verzerrung des Lichtfelds im Resonator, wie in Abbildung 2.2 (Kapitel 2.5.2, Seite 10) veranschaulicht wurde. Durch die Untersuchung des Strahlprofils konnte gezeigt werden, daß sich diese Asymmetrie jedoch nicht auf das Fernfeld der Intensitätsverteilung des Laserstrahls auswirkt.

## 5.2 Emissionsspektrum und longitudinale Nebenmoden

Neben der transversalen Einmodigkeit, die sich aus dem Strahlprofil belegen läßt, muß für den Einsatz eines Lasers zur In-situ-Absorptionsspektroskopie auch sichergestellt sein, daß der Laser nur auf einer einzigen Longitudinalmode emittiert. Bei vielen Diodenlasern, vor allem bei FP-Lasern, treten jedoch neben der Hauptmode eine oder mehrere sogenannte Seitenmoden auf, die dazu führen, daß dem abgetasteten Absorptionsspektrum entsprechend schwächere, um den Modenabstand verschobene Spiegelbilder des Spektrums überlagert sind. Dies führt zu einer Verfälschung des gemessenen Absorptionsspektrums und damit zu falschen Ergebnissen bei der Konzentrationsbestimmung. Selbst wenn die Seitenmoden viel schwächer sind als die Hauptmode, so kann es doch vorkommen, daß eine extrem starke Linie einer anderen Spezies aus einem benachbarten Bereich des Spektrums als verkleinertes Duplikat in den beobachteten Spektralbereich gespiegelt wird.

Diese Problematik kann zum Beispiel bei der In-situ-CO-Detektion auf dem 2. Oberton bei 1,56  $\mu\text{m}$  auftreten. Bei kraftwerkstypischen Temperaturen und den vorgefundenen Gaszusammensetzungen sind einige der benachbarten H<sub>2</sub>O-Linien um etwa 2 Größenordnung stärker als die ausgewählte CO-Linie R 24, (vergleiche Abbildung 4.11, Seite 36).

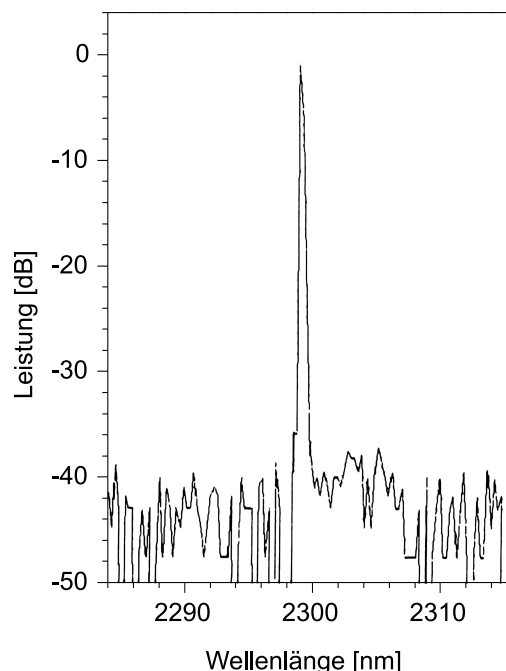


Abbildung 5.2: Emissionsspektrum des 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Lasers (Quelle: Datenblatt, [NG03]).

Wie eine einfache Abschätzung zeigte, kann selbst eine gegenüber der Hauptmode um -30 dB schwächere Seitenmode dann immerhin noch zu Fehlern von mehreren Prozent bei der Absolutbestimmung der CO-Konzentration führen.

Da die Emissionsspektren nicht für alle eingesetzten Laserdioden vom Hersteller zur Verfügung gestellt wurden, mußten diese im Labor bestimmt werden. Dazu wurde eine in [Fer01a] entwickelte Meßanordnung benutzt. Diese kombiniert mithilfe einer speziellen Analogelektronik ein Wavemeter (Burleigh WA1000) mit einem Digitaloszilloskop (LeCroy 9314AM). Das Wavemeter stellt im wesentlichen ein Michelson-Interferometer dar, bei dem durch Verändern der Schenkellängen Interferogramme aufgenommen werden. Das Digitaloszilloskop dient dazu, aus den Interferogrammen durch Fouriertransformation die Emissionsspektren zu berechnen. Mit diesem selbstgebaute Fouriertransformationspektrometer mit einer spektralen Auflösung von 9 GHz konnte gezeigt werden, daß die Nebenmodenunterdrückung, darunter versteht man das Leistungsverhältnis von Haupt- zu Nebenmoden, bei allen eingesetzten Laserdioden im Bereich zwischen -25 dB (2,3  $\mu$ m-FP-Laser) und besser als -30 dB (Auflösungsgrenze) bei den DFB-Lasern lag.

### 5.3 Leistungs-Strom-Kennlinien

Die emittierte Strahlungsleistung eines Diodenlasers steht im unmittelbaren Zusammenhang mit dem Betriebsstrom. Unterhalb des sogenannten Schwellstroms strahlen Diodenlaser wie Leuchtdioden inkoheräntes Licht mit sehr geringer Leistung ab, erst oberhalb des Schwellstroms setzt Lasertätigkeit ein<sup>3</sup>. Die emittierte Leistung steigt dann näherungsweise proportional zum Strom, erst nahe der Zerstörungsschwelle flacht die Leistungs-Strom-Kennlinie merklich ab.

Aus dem Betriebsstrombereich einer Laserdiode läßt sich direkt die maximal mögliche Modulationstiefe ableiten. Moduliert man den Laser genau bis zum Schwellstrom, also bis die Lasertätigkeit zusammenbricht, so wird die Bestimmung des Fremdlichtanteils (Gleichung 4.3) wesentlich erleichtert. Die Krümmung der Kennlinie gibt Aufschluß über die Modellfunktion, welche bei der Datenauswertung zur Anpassung der Basislinie benutzt werden muß. Die Approximation der Leistungskurve durch Polynome dritten Grades erwies sich für die in dieser Arbeit eingesetzten Laser als ausreichend.

### 5.4 Statisches Abstimmverhalten

Vor dem In-situ-Einsatz einer Laserdiode muß deren Emissionswellenlänge in Abhängigkeit von der vorgegebenen Temperatur und ihrem mittleren Betriebsstrom bestimmt werden. Daraus kann aus dem Vergleich mit einem simulierten Absorptionsspektrum (Kapitel 4.4) ermittelt werden, ob und mit welchen Betriebsparametern der Laser auf eine ausgewählte Absorptionslinie abgestimmt werden kann.

Dazu wurde das Abstimmverhalten der Laserdioden zunächst statisch vermessen. Statisch bedeutet hier, daß die Temperatur- beziehungsweise Stromänderungen langsam gegenüber den thermischen Relaxationszeiten im Laser erfolgen, das heißt, der Laser den vorgegebenen Änderungen in vollem

---

<sup>3</sup> Auch oberhalb des Schwellstroms ist ein kleiner nichtkoheränter Anteil vorhanden. Dieser wird als ASE, engl. amplified spontaneous emission, bezeichnet. Dieser rührt, wie der Name schon sagt, von spontanen Emissionsprozessen her.

Ausmaß folgen kann. Zur Absolutmessung der Emissionswellenlänge in Abhängigkeit von den Betriebsparametern wurde das oben bereits erwähnte Wavemeter (Burleigh WA1000) eingesetzt<sup>4</sup>.

Zur Messung der statischen Abstimm-Eigenschaften wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Software entwickelt, die über RS232- beziehungsweise GPIB-Kommunikation mit Diodentreiber und Wavemeter automatisch die Emissionswellenlänge über ein vorgegebenes Temperatur-Strom-Feld vermisst und die Abstimmraten ermittelt. Dadurch konnte die Charakterisierung der Dioden vereinfacht und der Zeitaufwand erheblich reduziert werden.

### 5.4.1 Abstimmung über die Temperatur

Ein Beispiel für das Temperatur-Abstimmverhalten eines Fabry-Perot-Lasers zeigt Abbildung 5.3. Dieser Laser, der ein für FP-Laser typisches Abstimmverhalten aufweist, wurde zur In-situ-Detektion von H<sub>2</sub>O bei  $\lambda = 813$  nm und zur spektroskopischen Temperaturbestimmung eingesetzt. Die kontinuierlichen durchstimmbaren Bereiche sind durch Modensprünge unterbrochen, das heißt, der Laser ändert durch Wechsel auf eine andere Mode bei bestimmten Temperaturen sprunghaft seine Emissionswellenlänge. Die spektrale Lage dieser Sprünge hängt zusätzlich vom Betriebsstrom ab. Deshalb ist die Auswahl von Laserdioden, ihren Betriebsparametern und geeigneten Absorptionslinien bei Verwendung von FP-Lasern besonders schwierig.

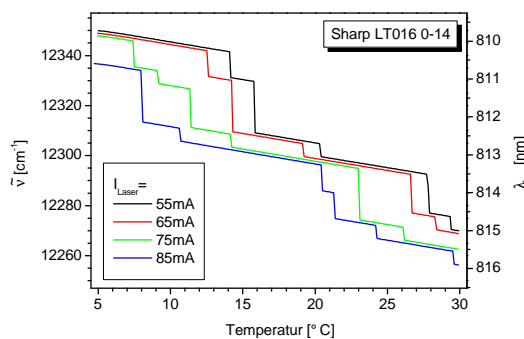


Abbildung 5.3: Das Temperatur-Abstimmverhalten der Laserdiode Sharp-LT016 (#0-14) ist typisch für einen FP-Laser: Die mit einer Rate von  $d\tilde{\nu}/dT = -0,955 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  durchstimmbaren Intervalle sind von Modensprüngen unterbrochen, deren spektrale Lage zusätzlich vom Betriebsstrom abhängt.

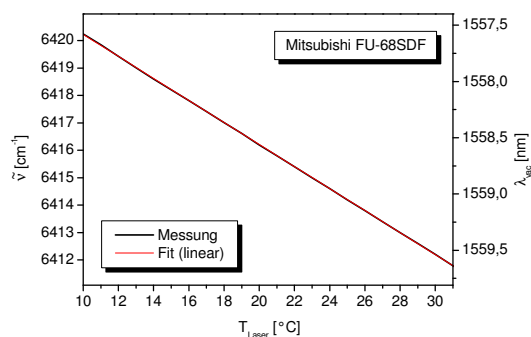


Abbildung 5.4: Temperatur-Abstimmverhalten des zur CO-Messung auf dem 2. Oberton eingesetzten 1,56  $\mu\text{m}$ -Laserdiodenmoduls (Mitsubishi FU68SDF): Der DFB-Laser läßt sich modensprungfrei mit einer Rate von  $d\tilde{\nu}/dT = -0,403 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  durchstimmen.

<sup>4</sup>Das Gerät arbeitet nach dem Prinzip eines Michelson-Interferometers. Dabei wird der zu vermessende Laserstrahl durch einen Strahlteiler aufgespalten und der Gangunterschied der beiden Teilstrahlen durch periodische Verschiebung eines Retroreflektorpaars variiert, ehe die beiden Teilstrahlen wieder zusammengeführt werden. Das bei der Überlagerung entstehende Interferogramm wird mit dem eines frequenzstabilisierten HeNe-Laserstrahls verglichen, welcher parallel den gleichen Strahlengang wie der zu untersuchende Laser durchläuft. Da die Wellenlänge des HeNe-Lasers genau bekannt ist ( $\lambda_{\text{vac}} = 632,99 \text{ nm}$ ), läßt sich aus den Interferogrammen die absolute Wellenlänge des anderen Lasers ableiten. Die Genauigkeit des Geräts ist limitiert durch die Stabilität des Referenzlasers und den Gangunterschied der Teilstrahlen. Der Hersteller gibt eine Absolutgenauigkeit von  $10^{-6}$  und eine spektrale Auflösung von  $0,01 \text{ cm}^{-1}$  an.

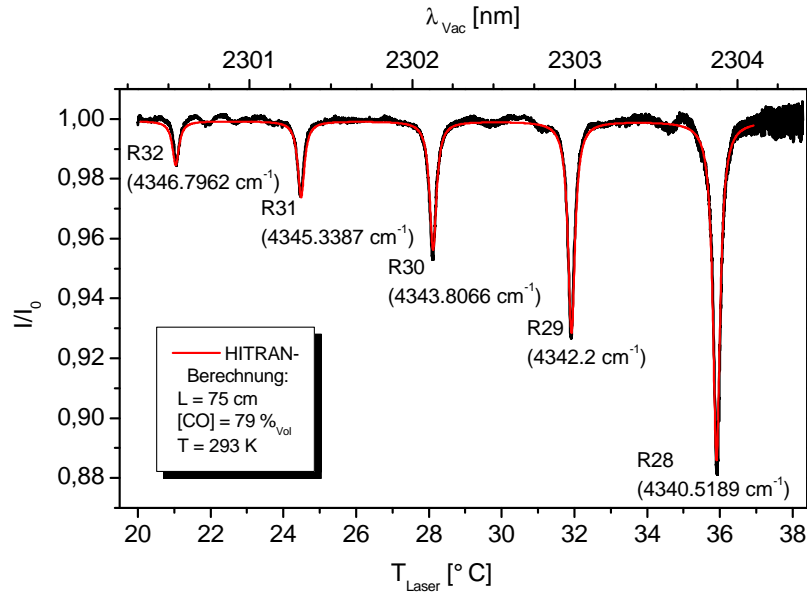


Abbildung 5.5: Gemessenes CO-Absorptionsspektrum zur Bestimmung der Emissionswellenlänge des 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Lasers in Abhängigkeit von der Temperatur. Das aus HITRAN'96-Daten berechnete Spektrum, das ebenfalls eingezeichnet ist, stimmt sowohl in den Linienabständen, als auch in den Linienbreiten und Stärken mit der Messung gut überein.

Ein besonders vorteilhaftes modensprungfreies Abstimmverhalten hingegen weisen DFB-Laser auf. Als typisches Beispiel wurde das Temperatur-Abstimmverhalten des fasergekoppelten 1,56  $\mu\text{m}$ -DFB-Lasermoduls ausgewählt, das zur In-situ-CO-Detektion auf dem 2. Oberton eingesetzt wurde. Das Emissionswellenlänge dieses Lasers in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Die Anpassung einer Geraden zeigt den in sehr guter Näherung linearen Zusammenhang zwischen Temperatur und Emissionswellenlänge. Die Abstimmrate ergibt sich aus der Geradensteigung zu  $d\tilde{\nu}/dT = -0,403 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ .

Das Temperatur-Abstimmverhalten des 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Lasers konnte nicht wie bei den anderen Lasern mit dem Wavemeter gemessen werden, da die Leistung des Lasers nicht zum Betrieb des Wavemeters bei dieser Wellenlänge ausreicht<sup>5</sup>. Zur absoluten Bestimmung der Emissionswellenlänge des 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Lasers als Funktion der Temperatur wurde deshalb die CO-Absorption selbst ausgenutzt, da die spektralen Positionen der CO-Linien sehr genau bekannt sind (HITRAN-Datenbank). Dazu wurde das Transmissionssignal einer mit CO befüllten Absorptionszelle ( $L = 75 \text{ cm}$ ) beim Durchstimmen der Laser-Temperatur aufgezeichnet. Nach der Normierung des Detektorsignals auf die Laserausgangsintensität  $I_0$  ergibt sich das in Abbildung 5.5 dargestellte Absorptionsspektrum. In diesem Fall wurde  $I_0$  durch Anpassung eines Polynoms und der Absorptionslinien aus dem Signalverlauf selbst rekonstruiert. Ein Vergleich mit einem nach HITRAN'96-Daten berechneten Spektrum zeigt sowohl eine gute Übereinstimmung der relativen Linienpositionen, als auch der Linienstärkenverhältnisse und Linienbreiten. Aus der Auftragung der Linienpositionen gegen die Lasertemperatur ergibt sich, wie

<sup>5</sup>Zur Messung von Wellenlängen größer 1,7  $\mu\text{m}$  mußte der Strahlteiler und der Signal-Detektor im Wavemeter ausgetauscht werden. Dadurch wird das Gerät aber wesentlich unempfindlicher, so daß mindestens eine Leistung von 1mW eingekoppelt werden muß.

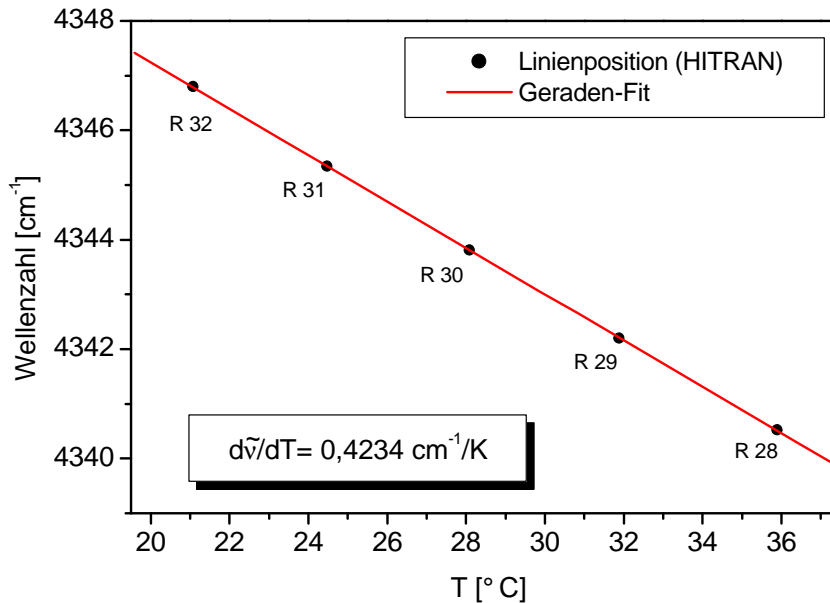


Abbildung 5.6: Das Temperatur-Abstimmverhalten des 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Lasers wurde aus dem Vergleich der Linienposition (Temperaturachse) des gemessenen CO-Spektrums mit Liniendaten der HITRAN'96-Datenbank (Wellenzahlachse) bestimmt. Aus der Anpassung einer Geraden ergibt sich die Temperatur-Abstimmrate zu  $d\tilde{\nu}/dT = 0,423 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ .

in Abbildung 5.6 dargestellt, eine Gerade, aus deren Steigung sich die Temperatur-Abstimmrate des 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Lasers zu  $d\tilde{\nu}/dT = 0,423 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$  bestimmen läßt.

In Tabelle 5.7 findet sich eine Zusammenstellung des Temperatur-Abstimmverhaltens der in dieser

Laserdiode	Typ	$\lambda_{\text{vac}} @ 0^\circ\text{C}$ [nm]	$\lambda_{\text{vac}} @ 40^\circ\text{C}$ [nm]	$I_{\text{Op}}$ [mA]	$d\lambda/dT$ [nm/K]	$d\tilde{\nu}/dT$ [ $\text{cm}^{-1}/\text{K}$ ]
Specdilias 010705	FP	-	-	-	0,048	-0,83
SU761 2054	DFB	759,59	762,16	23	0,064	-1,11
LT016 0-14	FP	-	-	-	0,063	-0,955
FU48SDF	DFB	1309,41	1312,97	30	0,089	-0,518
FU68SDF	DFB	1556,65	1560,56	30	0,098	-0,403
2,3 $\mu\text{m}$ -DFB	DFB	2295,85	2305,81	45	0,224* 0,226 $\times$	-0,423* -0,428 $\times$

Abbildung 5.7: Die Tabelle faßt die zugänglichen Wellenlängenbereiche und Temperatur-Abstimmraten der für In-situ-Messungen eingesetzten Laserdioden zusammen. Da die FP-Laser kein kontinuierliches Abstimmverhalten aufweisen, ist nicht der gesamte angegebene Spektralbereich zugänglich. Die Bestimmung der Abstimmrate des 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Lasers über die Messung eines CO-Spektrums (\*) und mit einem FP-Etalon führte zu einer Abweichung von 1,7%. Da die spektrale Lage der CO-Linien sehr genau bekannt ist [Rot98], muß die Abweichung aus der Längenkalibrierung des Etalons herrühren.

Arbeit untersuchten Laserdioden. Die Emissionswellenlängen bei  $T_{\text{Laser}} = 0^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{Laser}} = 40^\circ\text{C}$  geben Aufschluß über die zugänglichen Spektralbereiche. Aufgrund der Modensprünge der FP-Laser ist die Angabe des zugänglichen Spektralbereichs für diese Laser in einfacher Form nicht möglich. Weiterhin sind die Temperatur-Abstimmraten  $d\tilde{\nu}/dT$  beziehungsweise  $d\lambda/dT$  aufgelistet. Obwohl die Temperatur-Abstimmraten in erster Linie durch das Halbleitermaterial bestimmt wird, weisen alle untersuchten Laser, unabhängig davon, für welchen Einsatzzweck sie bei der Herstellung konzipiert wurden, sehr ähnliche Temperatur-Abstimmraten im Bereich von  $-1,1\text{ cm}^{-1}/\text{K}$  bis  $-0,4\text{ cm}^{-1}/\text{K}$  auf.

### 5.4.2 Abstimmung über den Betriebsstrom

Außer über eine Temperaturänderung können Diodenlaser auch über ihren Betriebsstrom abgestimmt werden. Auch dabei zeigt sich bei DFB-Laserdioden ein modensprungfreies Abstimmverhalten, während bei FP-Lasern die kontinuierlich durchstimmbaren Intervalle durch Modensprünge unterbrochen sind. Die spektrale Breite dieser Intervalle ist für jeden FP-Laser individuell und variiert mit der Temperatur der Laserdiode. Ist der kontinuierlich durchstimmbare Bereich zu schmal, um eine Absorptionslinie vollständig abzutasten, wird die Bestimmung der Basislinie und damit die Konzentrationsmessung ungenau. Deshalb ist es bei FP-Lasern erforderlich, aus der Messung des Strom-Abstimmverhaltens bei verschiedenen Temperaturen, die Betriebsparameter zu ermitteln, bei denen sich der Laser möglichst weit modensprungfrei über die Absorptionslinie abstimmen läßt.

Ein wichtiges Kriterium für den Einsatz eines FP-Lasers in einem In-situ-Spektrometer ist die Reproduzierbarkeit seiner Modenkarte. Der zur  $\text{H}_2\text{O}$ - und Temperaturmessung eingesetzten  $813\text{ nm}$ -FP-Laser konnte dieses Kriterium erfüllen.

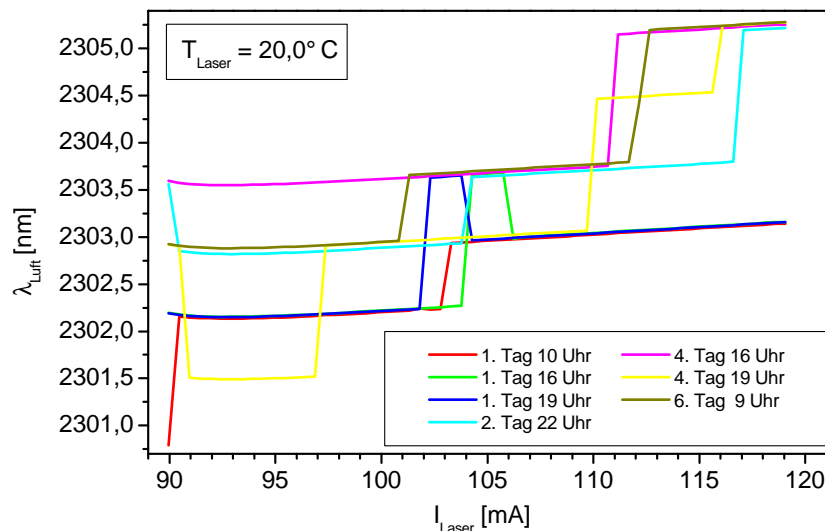


Abbildung 5.8: Das Modensprungverhalten bei der Abstimmung des  $2,3\ \mu\text{m}$ -FP-Lasers über den Betriebsstrom läßt sich kaum reproduzieren. Die Messungen im Abstand von mehreren Stunden beziehungsweise Tagen führten zu sehr unterschiedlichen Modenkarten.

Ein ganz anderes Verhalten hingegen zeigte der zur  $\text{CO}$ -Detektion auf dem 1. Oberton eingesetzten  $2,3\ \mu\text{m}$ -FP-Laser. Wie Abbildung 5.8 zeigt, führten wiederholte Messungen des Strom-Abstimmverhaltens jeweils zu einem unterschiedlichen Modensprungverhalten. Dies kann zwei

mögliche Ursachen haben. Im Gegensatz zu kommerziellen Lasern sind die in dieser Arbeit untersuchten  $2,3\ \mu\text{m}$ -FP-Dioden keinem sogenannten „burn-in“ unterzogen worden. Darunter versteht man einen Dauerbetrieb neuer Laserdioden bei relativ hohen Temperaturen und Strömen, bis Strukturänderungen im Halbleitermaterial, zum Beispiel durch Störstellendiffusion, zum Erliegen kommen. Solche Effekte könnten zu den beobachteten Änderungen des Modenspektrums führen. Allerdings konnte auch nach mehrtägigen Betrieb einer  $2,3\ \mu\text{m}$ -FP-Diode bei hohem Strom und einer Temperatur von  $T = 40\ ^\circ\text{C}$  kein stabiler Zustand erreicht werden.

Wahrscheinlicher ist, daß diese Laser sehr empfindlich auf Rückstreuung reagieren und dadurch die beobachteten Änderungen im Modenspektrum verursacht werden. Wie im Kapitel 6.2 ausführlich dargelegt wird, können der Laserkristall und die Kollimatorlinse ein Etalon bilden, vor allem wenn die Antireflex-Beschichtung des Kollimators wie im Fall des  $2,3\ \mu\text{m}$ -FP-Lasers nicht auf die Laserwellenlänge abgestimmt ist<sup>6</sup>. Durch Kopplung dieser externen Kavität an den Laserresonator ergibt sich ein neues Modenspektrum. Kleinste Änderungen in der Länge der externen Kavität beispielsweise durch thermische Ausdehnung führen dann zu einer Veränderung des Modenspektrums und damit zu einer Verschiebung der Lage der Modensprünge. Um diese nachteiligen Effekte zu vermeiden, wurde dieser Laser für den In-situ-Einsatz mit einem „90°-Off-Axis“-Parabolspiegel fokussiert. Aufgrund der herstellungsbedingten großen numerischen Apertur dieser Spiegel lag der resultierenden Strahldurchmesser bei  $1''$ . Damit konnte die Auswirkung auf das Modenverhalten dann aber nicht mehr mit dem Wavemeter untersucht werden.

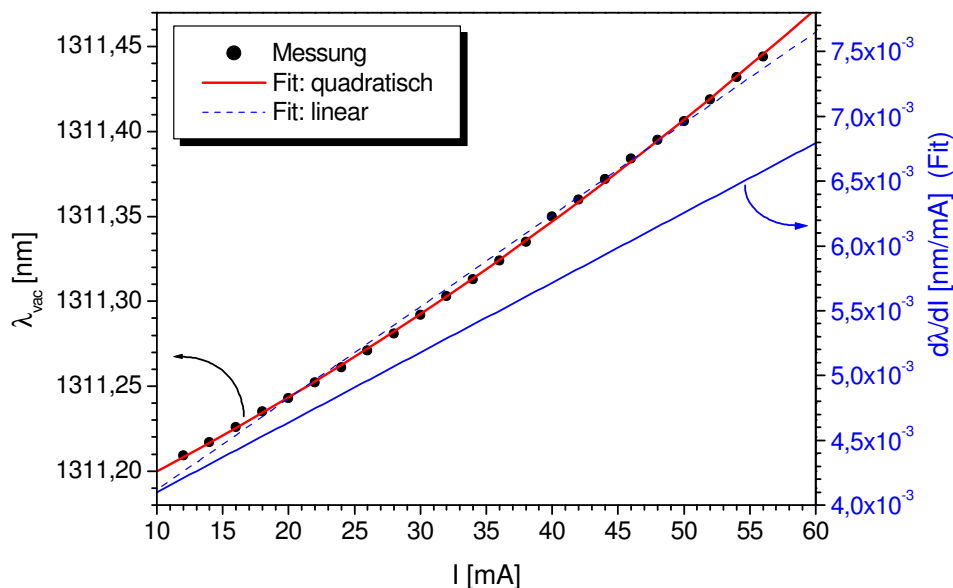


Abbildung 5.9: Das Strom-Abstimmverhalten des  $1,3\ \mu\text{m}$ -DFB-Lasermoduls (Mitsubishi SU48SDF) läßt sich in erster Näherung durch eine quadratische Abhängigkeit vom Betriebsstrom beschreiben. Die statische Stromabstimmrate (rechte Achse) ist beim Maximalstrom fast doppelt so groß wie beim Schwellstrom.

<sup>6</sup>Kollimatorlinsen für das nahe Infrarot sind üblicherweise mit drei unterschiedlichen Antireflex-Beschichtungen erhältlich. Das langwelligste Coating ist spezifiziert bis etwa  $1,9\ \mu\text{m}$ . AR-Beschichtungen für  $2,3\ \mu\text{m}$  sind nur als Spezialanfertigung erhältlich und standen in dieser Arbeit nicht zur Verfügung.

Während die meisten DFB-Laserdioden im statischen Fall eine in guter Näherung lineare Abhängigkeit der Wellenlänge vom Strom zeigen, wurde bei den fasergekoppelten Lasermodulen, die ursprünglich für die digitale Datenübertragung konzipiert sind, eine Abweichung von diesem Verhalten festgestellt. Wie aus Abbildung 5.9, die als Beispiel das Strom-Abstimmverhalten des zur In-situ-H<sub>2</sub>O-Detektion eingesetzten 1,31  $\mu\text{m}$ -DFB-Lasermoduls (Mitsubishi SU48SDF) zeigt, ersichtlich wird, läßt sich bei diesem Laser die Abhängigkeit der Wellenlänge vom Strom offensichtlich viel besser durch einen quadratischen Zusammenhang beschreiben<sup>7</sup>. Die Folge ist eine Abhängigkeit der Abstimmrate vom Betriebsstrom selbst. Bei dem als Beispiel gezeigten Laser ist die Abstimmrate beim zulässigen Maximalstrom fast doppelt so groß wie beim Schwellstrom. Der nichtlineare Zusammenhang zwischen Betriebsstrom und Emissionswellenlänge äußert sich bei einer Absorptionsmessung in einer Verzerrung des Absorptionsprofils.

Tabelle 5.10 faßt die statischen Stromabstimmraten der verwendeten Laserdioden zusammen. Da die Strom-Abstimmrate wie oben dargelegt bei manchen Lasern vom Betriebsstrom selber abhängt, beziehen sich die Angaben jeweils auf den mittleren Betriebsstrom. Die beiden fasergekoppelten Lasermodule (FU48SDF und FU68SDF) zeigen erwartungsgemäß kleine Abstimmraten  $d\tilde{\nu}/dI$ . Diese Laser sind durch möglichst gute Wärmekopplung an das Substrat auf kleine Abstimmraten ausgelegt, da sich bei der digitalen Datenübertragung eine Änderung der Emissionswellenlänge störend auswirkt.

Laserdiode	Typ	$\lambda$ [nm]	I [mA]	$d\lambda/dI$ [nm/mA]	$d\tilde{\nu}/dI$ [cm <sup>-1</sup> /mA]
Specdilias 010705	FP	760	72	$5,6 \cdot 10^{-3}$	-0,097
SU761 2054	DFB	760	23	$4,7 \cdot 10^{-3}$	-0,081
LT016 0-14	FP	813	63	$7,4 \cdot 10^{-3}$	-0,112
FU48SDF	DFB	1310	35	$5,9 \cdot 10^{-3}$	-0,028
FU68SDF	DFB	1559	30	$5,9 \cdot 10^{-3}$	-0,024
2,3 $\mu\text{m}$ -DFB	DFB	2300	50	$24,5 \cdot 10^{-3}$	-0,046

Abbildung 5.10: In dieser Tabelle sind die statischen Strom-Abstimmraten der in dieser Arbeit für In-situ-Messungen benutzten Laserdioden zusammengefaßt. Die Angaben beziehen sich, da bei den fasergekoppelten Laserdiodenmodulen die Abstimmrate vom Betriebsstrom selbst abhängt, jeweils auf den mittleren Betriebsstrom.

## 5.5 Dynamisches Abstimmverhalten

Die schnelle Abstimmbarkeit von Diodenlasern über eine Modulation des Betriebsstrom bringt für den Einsatz in einem In-situ-Spektrometer entscheidende Vorteile mit sich. Zum einen können durch die geringe Zeit, die das Abtasten eines Einzelspektrums in Anspruch nimmt, sehr kleine Antwortzeiten erzielt werden. Weiterhin läßt sich durch die schnelle Modulation eine effiziente Rausch- beziehungsweise Störungsunterdrückung realisieren (Kapitel 4.2.1), da viele Rauschquellen ein  $f^{-n}$ -artiges Frequenzverhalten aufweisen. Dies gilt zum Beispiel auch für das Amplitudenrauschen des Lasers selbst,

<sup>7</sup>Der wirkliche funktionelle Zusammenhang ist nicht bekannt. Die Beschreibung durch eine Parabel stellt die ersten Glieder einer Taylorentwicklung der tatsächlichen Funktion dar.



vor allem aber für die Transmissions- und Emissionsstörungen der In-situ-Meßstrecken, wie in Kapitel 4.1.2 gezeigt wurde. Die phasenstarre Mittelung mehrerer schneller Abtastzyklen kommt einer Kammfilterung des Spektrums mit der Abtastfrequenz und deren ganzzahligen Vielfachen gleich, wobei die Filtergüte durch die Mittelungszahl bestimmt wird [Fer01a]. Durch diese Filterung des Signals wird also ein Großteil der Störungen unterdrückt, was eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit ermöglicht.

Bei der schnellen Abstimmung ergibt sich aber die Schwierigkeit, daß die dynamische Abstimmrate nun nicht mehr für den jeweiligen Laser einem in guter Näherung konstanten Wert entspricht, sondern nichtlinear von der Zeit, beziehungsweise vom Betriebsstrom, abhängt. Einige theoretische Grundlagen, mit denen sich der Verlauf der Abstimmrate in Abhängigkeit von Modulationsfrequenz und -amplitude beschreiben läßt, sowie die Methoden, mit denen das nichtlineare Abstimmverhalten gemessen wurde, sind Thema der nächsten Abschnitte. Anschließend werden verschiedene Verfahren zur Korrektur des nichtlinearen Abstimmverhaltens dargelegt.

### 5.5.1 Theorie des dynamischen Abstimmens

Ein einfaches Modell zur theoretischen Beschreibung des dynamischen Abstimmverhaltens geht von einer exponentiellen Relaxation aus. Dabei wurde angenommen, daß sich die Temperaturänderung  $\partial T/\partial t$  im Halbleiterkristall durch die Wärmekapazität  $C$  und der homogen über den Kristall erzeugten Wärme  $W$  abzüglich der nach außen an das Substrat abgeführten Wärme, die als proportional zur Temperaturdifferenz angenommen wird, beschreiben läßt:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{1}{C} \cdot (W - k(T - T_{ausser})) \quad (5.1)$$

wobei im Gleichgewichtsfall, also bei statischer Abstimmung, gilt:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = 0 \quad \Rightarrow \quad T = \frac{W}{k} + T_{ausser} \quad (5.2)$$

Nach Lösung der Differentialgleichung ergibt sich für eine sprungartige Änderung des Wärmeeintrags um  $\Delta W$  eine Temperaturänderung  $\Delta T$  von:

$$\Delta T = \frac{\Delta W}{k} \left(1 - e^{-\frac{kt}{C}}\right) \quad (5.3)$$

Um nun den Zusammenhang zum zeitlichen Verhalten der Emissionswellenlänge herzustellen, nimmt man an, daß die Wellenlängenänderung  $\Delta\lambda$  proportional zur Temperaturänderung  $\Delta T$  ist, welche wiederum proportional von der Betriebsstromänderung  $\Delta I$  abhängt. Also gilt:

$$\Delta\lambda = k_0 \cdot \Delta I \quad (5.4)$$

Die Proportionalitätskonstante  $k_0$  entspricht dann gerade der statischen Stromabstimmrate. Diese läßt sich zusammensetzen aus einem instantan folgenden Anteil  $k_\infty$ , der auf eine Brechungsindexänderung durch Variation der Ladungsträgerdichte zurückzuführen ist, und einem temperaturbedingten Anteil  $k_{therm} = (k_0 - k_\infty)$ . Damit ergibt sich die Wellenlängenänderung zu

$$\Delta\lambda = k_\infty \Delta I + k_{therm} \Delta I \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) \quad (5.5)$$

In dieser Arbeit wurden die Laser grundsätzlich mit einer dreiecksförmigen Modulation des Betriebsstroms abgestimmt. Für die Rampe eines Dreiecks gilt  $dI/dt = \text{const.}$ , womit sich als Zusammenhang von Zeit und Strom  $k \cdot dI = k \cdot \frac{dI}{dt} dt = k' \cdot dt$  ergibt. Geht man nun zur differentiellen Schreibweise über, so folgt aus Gleichung 5.5:

$$d\lambda = k'_{\infty} dt + k'_{therm} \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau}}\right) dt \quad (5.6)$$

und aus der Integration von Gleichung 5.6 ergibt sich die Wellenlänge  $\lambda(t)$  als Funktion der Zeit zu

$$\lambda(t) = \lambda_0 + k'_{\infty} t + k'_{therm} \left(t + \tau e^{-\frac{t}{\tau}}\right) = \lambda_0 + k'_0 t + k'_{therm} \tau e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5.7)$$

Dieses Modell geht davon aus, daß die Wärme durch ohm'sche Verluste homogen im Kristall erzeugt wird. Tatsächlich findet der größte Wärmeeintrag aber aufgrund des höheren Widerstandes des p-dotierten Bereichs abseits der aktiven Zone statt. Um diesem Effekt Rechnung zu tragen läßt sich das Modell modifizieren, indem von einer thermische Relaxation im Halbleiterkristall ausgegangen wird. Dies führt zusätzlich zu einer Phasenverschiebung zwischen Strommodulation und Emissionswellenlängenvariation [Ple98]. Auch in [Abd92] wurde dieser Effekt beobachtet, eine Erklärung wird jedoch nicht gegeben.

Während der Relaxationsansatz davon ausgeht, daß die Schichtstruktur des Laserkristalls vernachlässigt werden kann, versucht man in einem anderen Ansatz durch Aufstellen von Wärmeleitungsgleichungen und Wärmestrahlung- bzw. Leitungsbeiträgen an den Oberflächen die Struktur und Geometrie zu berücksichtigen [Kob82][Fer01a]. Die Lösung, die nur numerisch möglich ist, würde eine Kenntnis der Schichtstruktur voraussetzen, die von den Herstellern aber prinzipiell nicht preisgegeben wird.

Wie die im Folgenden vorgestellten Messungen des dynamischen Abstimmverhaltens zeigen, ist die Beschreibung mittels exponentieller Relaxation eine gute Näherung, lediglich unmittelbar nach den Umkehrpunkten der Dreiecksmodulation stellt das Modell erwartungsgemäß keine adäquate Beschreibung dar.

### 5.5.2 Messung des dynamischen Abstimmverhaltens

Zur kalibrationsfreien Absolutauswertung der Absorptionssignale ist die Kenntnis der dynamischen Abstimmigenschaften unverzichtbar. So hängt nicht nur die Abstimmrate von der Position (also dem Zeitpunkt) der Linie im Abtastintervall ab, vielmehr führt auch die Nichtlinearität der Wellenlängenskala in der Zeitdarstellung zur einer Verzerrung der Absorptionsprofile. Da eine Berechnung des Abstimmverhaltens, wie oben dargelegt, nicht möglich ist, müssen für jeden Laser die dynamischen Abstimmigenschaften experimentell ermittelt werden.

Zur Bestimmung der dynamischen Abstimmraten wurden sogenannte Etalons eingesetzt, da ein Wavemeter für die hohen Modulationsfrequenzen (kHz-Bereich) viel zu langsam ist. Das Prinzip des Etalons beruht auf der Vielstrahlinterferenz. Durch einen teilreflektierenden Spiegel oder Strahlteiler wird der Laserstrahl in Teilstrahlen zerlegt, welche anschließend durch Überlagerung zur Interferenz gebracht werden. Nur wenn der Gangunterschied der interferierenden Teilstrahlen ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, ergibt sich konstruktive Interferenz. Beim Abstimmen der Emissionswellenlänge beobachtet man also immer dann maximale Transmission, wenn gerade eine ganze

Anzahl von Wellenzügen in das Etalon „passt“. Diese Interferenzmaxima bilden relative Wellenlängenmarker, deren spektralen Abstand man als freien Spektralbereich (FSR, englisch: free spectral range) bezeichnet. Die FSR in der Einheit Wellenzahl läßt sich einfach aus der Etalongeometrie berechnen:

$$\text{FSR} = \frac{1}{n\Delta L} \quad (5.8)$$

mit dem Gangunterschied  $\Delta L$  der Teilstrahlen und dem Brechungsindex  $n$ .

Die einfachste und gebräuchlichste Realisierung eines Etalons ist das planare Fabry-Perot-Etalon. Es besteht aus zwei planaren, parallelen Oberflächen als Strahlteiler. Diese können zwei entsprechend beschichtete Fenster oder die planparallel geschliffenen Endflächen eines Festkörpers (z.B. Germanium) sein. Bei jedem Durchgang durch die Oberfläche wird der Laserstrahl durch den Brechungsindexsprung jeweils in einen reflektierten und einen transmittierten Teilstrahl aufgespalten<sup>8</sup>. Im Fall des planaren Fabry-Perot-Etalons ergibt sich der Gangunterschied  $\Delta L$  aus dem doppelten Spiegelabstand  $L$ , der freie Spektralbereich ist also gegeben durch  $\text{FSR} = 1/(2nL)$ .

Im Idealfall, das heißt bei perfektem Überlapp aller Teilstrahlen und einer unendlicher Kohärenzlänge der Laserstrahlung wären die Interferenzmaxima beliebig scharf. Das Verhältnis aus der Höhe der Maxima  $I_{\max}$  und der Minima  $I_{\min}$ , welches auch als Intensitätskontrast  $K$  bezeichnet wird, hängt dann nur von der Reflektivität  $R$  der Halbspiegel ab [Dem93].

$$K = \frac{I_{\max}}{I_{\min}} = \left( \frac{1 + R}{1 - R} \right)^2 \quad (5.9)$$

Im Realfall beobachtet man Werte für  $K$ , die kleiner als der ideale Intensitätskontrast sind, ebenso sind auch die Maxima nicht mehr scharf.

Eine genaue Beschreibung des Intensitätsverlauf für die transmittierte und die reflektierte Intensität eines Etalons liefern die Airy-Formeln [Dem93].

$$I_T(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \frac{1}{1 + F \sin^2(\pi/(\lambda \cdot \text{FSR}))}, \quad I_R(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \frac{F \sin^2(\pi/(\lambda \cdot \text{FSR}))}{1 + F \sin^2(\pi/(\lambda \cdot \text{FSR}))} \quad (5.10)$$

dabei steht die sogenannte Finesse  $F$  als Abkürzung für den Ausdruck  $F = 4R/(1 - R)^2 = K - 1$ . Zur Messung der dynamischen Abstimmrate stand ein kommerzielles Fabry-Perot Etalon (Tropel, Modell 350) mit einem einstellbaren Spiegelabstand von 0,1 cm bis 12 cm zur Verfügung. Daraus ergibt sich eine minimale FSR von  $0,04 \text{ cm}^{-1}$ . Dadurch ist die maximale Zahl der Frequenzmarker auf dem Abstimmbereich und damit die Auflösung, mit der der Verlauf der Abstimmraten bestimmt werden kann, festgelegt. Für ein Fabry-Perot-Etalon mit freien Strahlteilern ist es erforderlich, die beiden außenliegenden Oberflächen der Strahlteiler mit möglichst guten Antireflex-Beschichtung zu versehen, damit der Spiegelabstand genau definiert ist. Da solche Beschichtungen, wie auch beim verwendeten Etalon, jeweils nur für einen begrenzten Spektralbereich möglich sind, wurden insbesondere für die Untersuchung der 2,3  $\mu\text{m}$ -Laser auch andere Etalons eingesetzt.

Die alternative Messung der Abstimmraten der 2,3  $\mu\text{m}$ -Laser wurde mit einem Festkörper-Fabry-Perot-Etalon aus Germanium durchgeführt. Aufgrund des hohen Brechungsindex von Germanium von

<sup>8</sup>Somit stellen auch im Strahlengang des Spektrometers befindliche Fenster und optische Elemente mit parallelen Oberflächen Etalons dar, die beim Abstimmen der Wellenlänge zu unerwünschter Intensitätsmodulation führen und vermieden werden müssen.

( $n = 4,01$  bei  $2,3 \mu\text{m}$ ) erreicht man mit einer Länge von  $2,55 \text{ cm}$  bereits eine FSR von  $0,0489 \text{ cm}^{-1}$ . Auf eine Beschichtung zum Verspiegeln der Oberflächen kann verzichtet werden, da die Reflektivität durch den Brechungsindexsprung von  $\sim 36\%$  ausreicht. Andererseits bringt der hohe Brechungsindex auch Nachteile mit sich. Eine exakte Ausrichtung zur optischen Achse generiert zwangsläufig einen starken Rückreflex in den Laser, der sich auf das Abstimmverhalten der Laserdiode auswirkt. Die geringe Länge erlaubt zwar eine leichte Kippung des Etalons, wodurch der reflektierte Strahl nicht mehr in den Laser trifft, dies geht jedoch auf Kosten des Intensitätskontrasts.

Um die Gefahr einer Verfälschung des Abstimmverhaltens durch Rückreflektion in den Laser gänzlich ausschließen zu können, wurde ein intern gekoppeltes konfokales Etalon, wie in [Cla89] beschrieben ist, aufgebaut. Dazu wurden zwei sphärische Spiegel im konfokalen Abstand, das heißt dem doppelten Spiegelkrümmungsradius, senkrecht zur Verbindungsachse ausgerichtet. Die Einkopplung des Strahls erfolgt beim intern gekoppelten Etalon nun nicht durch einen der Spiegel, sondern über ein zwischen den Spiegeln unter  $45^\circ$  zur Verbindungsachse gekipptes Fenster, das als Strahlteiler fungiert. Aufgrund der konfokalen Anordnung ist dieses Etalon sehr einfach zu justieren und unempfindlich gegen mechanische Instabilität. Die Anordnung der Komponenten und der Strahlengang im intern gekoppelten konfokalen Etalon sind in Abbildung 5.11 schematisch dargestellt.

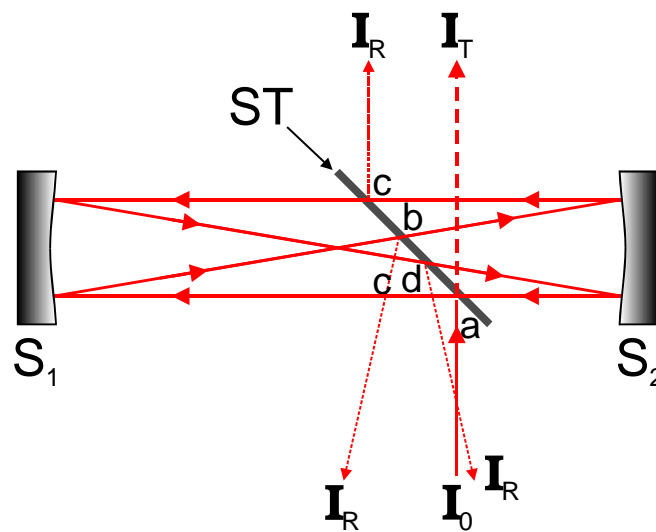


Abbildung 5.11: Das intern gekoppelte konfokale Etalon besteht aus zwei sphärischen Spiegeln ( $S_1$ ,  $S_2$ ) und einem unbeschichteten Fenster als Strahlteiler (ST). Wie aus dem Strahlengang ersichtlich wird, erfolgt sowohl die Ein- als auch die Auskopplung über den Strahlteiler ST, das Interferenzsignal kann in jedem der ausgekoppelten Strahlen  $I_R$  und im Strahl  $I_T$  detektiert werden. (nach [Cla89])

Diese Realisierung eines Etalons weist einige entscheidende Vorteile auf:

- Wie die gestrichelten Pfeile in Abbildung 5.11 andeuten, verlassen die bei den unterschiedlichen Fensterdurchgängen ausgekoppelten Teilstrahlen das Etalon in andere Richtungen als der einlaufende Strahl. Bei diesem Etalontyp tritt also keine Rückreflektion in den Laser auf.
- Mit der kompakten einfach zu justierenden Anordnung lassen sich leicht große Gangunterschiede und damit eine hohe spektrale Auflösung erzielen. Mit den eingesetzten Spiegeln bei einem Abstand von  $25 \text{ cm}$  ergibt sich eine FSR von  $0,01 \text{ cm}^{-1}$ .

- Da die Eigenschaften der eingesetzten Optik nur schwach von der Wellenlänge abhängen, läßt sich das Etalon für einen weiten Spektralbereich einsetzen.

Im Vergleich zum Fabry-Perot-Etalon läßt sich mit einem intern gekoppelten konfokalen Etalon nur ein geringer Intensitätskontrast erzielen. Die FSR kann nicht wie beim Fabry-Perot-Etalon einfach aus dem Spiegelabstand exakt ausgerechnet werden. Das liegt zum einen daran, daß je nach Justage der Abstand der parallel laufenden Stahnen variiert, was sowohl durch die Krümmung der Spiegel die Länge dieser Strahlabschnitte, als auch die Länge der diagonalen Strahlen beeinflusst (vergleiche Abbildung 5.11). Zum anderen hängt der Brechungsindex des Strahlteilers von der Wellenlänge ab, was sich ebenfalls auf die effektive optische Weglänge auswirkt. Deshalb wurde das intern gekoppelte konfokale Etalon für jeden Einsatz neu kalibriert. Dazu wurde vor dem Etalon ein Teilstrahl ausgekoppelt und mit dem Wavemeter oder mittels Referenz-Absorptionslinien (CO für 2,3  $\mu\text{m}$ -Laser) durch quasistatisches Abstimmen des Lasers die FSR des konfokalen Etalons geeicht.

Aus dem Abstand der Maxima der Transmissionskurve eines Etalons läßt sich, wie oben beschrieben, direkt die Abstimmrate an diskreten Punkten bestimmen. Zur einfachen Beschreibung des dynamischen Abstimmverhaltens durch wenige Parameter und zur Korrektur des nichtlinearen Abstimmens ist es zweckmäßig, die aus den Etalonkurven bestimmten Abstimmkurven durch analytische Funktionen zu approximieren. Wie sich zeigte, stellt die Annahme einer exponentiellen Relaxation für die meisten Laser ein gute Näherung dar. Zur Bestimmung der Parameter dieses Exponentialmodells aus den Transmissionsverläufen der Etalonmessungen wurden in dieser Arbeit zwei Methoden untersucht:

- Maxima-Detektion: Die Programmiersprache LabView stellt eine Algorithmus zur Verfügung, welcher einen Datensatz aus Wertepaaren nach Maxima durchsucht. Aus der so gewonnenen Position der Interferenzmaxima im Transmissionsverlauf des Etalons lassen sich aus deren Abständen bei bekannter FSR diskrete Werte der Abstimmraten bestimmen. An diese Stützstellen kann dann die exponentielle Modellfunktion angepaßt werden.
- Anpassung der Airy-Funktion: Ausgehend von der Airy-Funktion (Gleichung 5.10) und einer exponentiellen Wellenlängenänderung (Gleichung 5.7) läßt sich eine Modellfunktion (Gleichung 5.11) ableiten, die direkt an das Transmissionssignal des Etalons angepaßt werden kann.

Das zweite Verfahren hat den Vorteil, daß hier die gesamte Transmissionskurve ausgenutzt wird, während bei der Auswertung der Maxima-Positionen nur lokale Bereiche analysiert werden. Die Anpassung der Airy-Funktion nutzt die zur Verfügung stehende Information also besser aus.

Ausgehend von den Airy-Formeln (Gleichung 5.10) läßt sich unter Annahme einer exponentiellen Relaxation der transmittierte Intensitätsverlauf  $I(t)$  eines Etalons beim Durchstimmen des Laser schreiben als:

$$I(t) = \frac{\alpha(t)}{1 + \frac{F}{2} \left[ 1 - \cos \left( \frac{2\pi}{\text{FSR}} \cdot \left( \lambda_0 + k_{\infty} t + k_{\text{therm}} \left( t + \tau e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \right) \right) \right]} + \beta(t) \quad (5.11)$$

Dabei stellen die beiden Funktionen  $\alpha(t)$  und  $\beta(t)$  Geraden dar und beschreiben gemeinsam die Rampe der Amplitudenmodulation des Lasers. Eine Anpassung mit diesem Modell ist also nur für jeweils eine Flanke der Dreiecksmodulation möglich. Die Gerade  $\alpha(t)$  beschreibt den Teil der Laserleistung, der zur Interferenz beiträgt,  $\beta(t)$  den Anteil, der, beispielsweise wegen begrenztem Strahlüberlapp der

Teilstrahlen, das Etalon passiert, ohne zur Interferenz beizutragen. Im Cosinus-Term findet sich die zeitabhängige Wellenlänge (Gleichung 5.7) unter Annahme einer exponentiellen Relaxation wieder. Die drei bereits oben eingeführten Parameter  $k_\infty$ ,  $k_{therm}$  und  $\tau$  dienen dazu, die dynamische Abstimmrate analytisch zu beschreiben.

Die übrigen Parameter geben Aufschluß über die Finesse des Etalons und den Intensitätskontrast. Für die Anpassung des Modells reicht bereits ein sehr kleiner Intensitätskontrast aus.

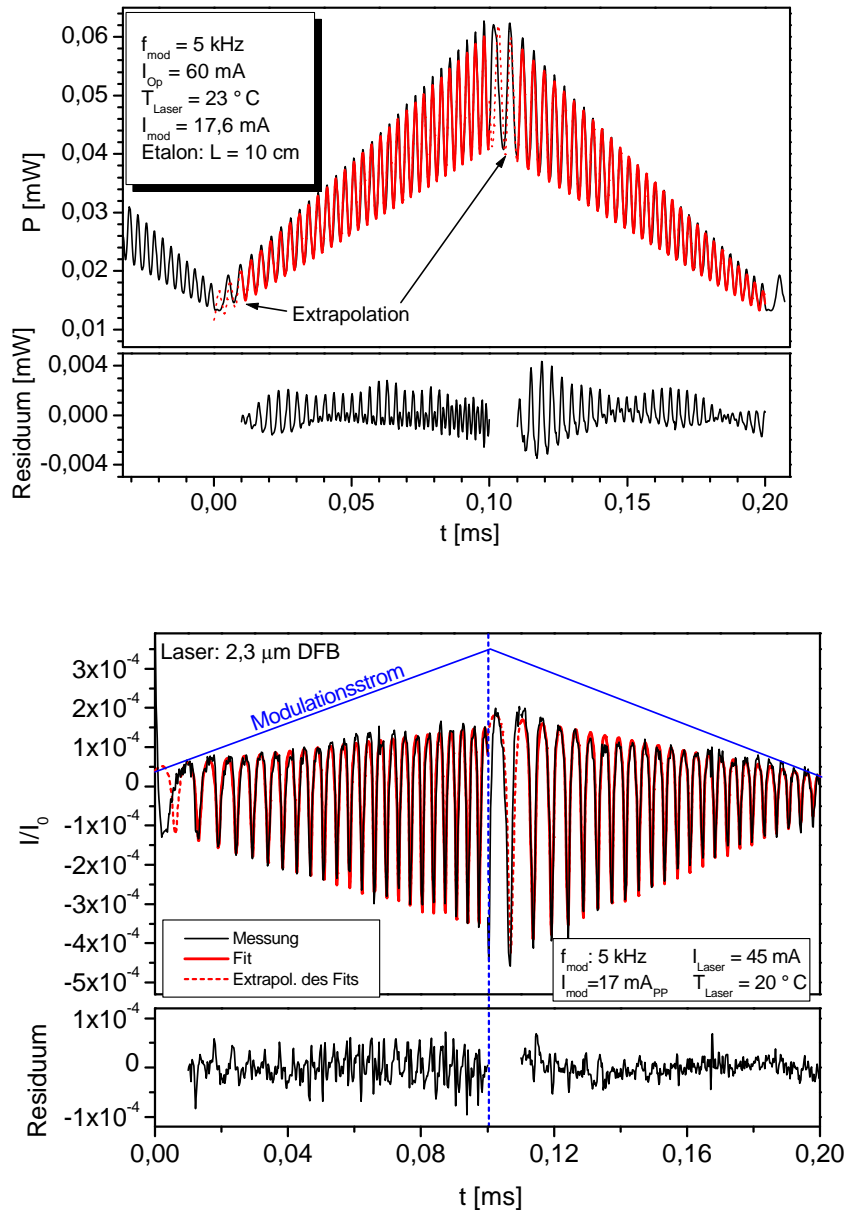


Abbildung 5.12: Oben: Modellanpassung an das Transmissionssignal des FP-Etalons ( $FSR = 0,05$  cm $^{-1}$ ) des 813 nm-FP-Laser (Sharp LT016-14). Unten: Anpassung an das Transmissionssignal des intern gekoppelten konfokalen Etalons ( $FSR = 0,01$  cm $^{-1}$ ) des 2,3 μm-DFB-Laser. Aufgrund des geringen Intensitätskontrasts des konfokalen Etalons wurde das Signal zur besseren Darstellbarkeit auf die mittlere Intensitäts normiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die beiden oben beschriebenen Verfahren zur Auswertung der Etalonkurven in einer Software kombiniert: Der Maxima-Suchalgorithmus wurde dabei benutzt um der rekursiven Anpassung der erweiterten Airy-Funktion einen Teil der benötigten Startparameter zu liefern, um eine möglichst schnelle Konvergenz zu erzielen. Durch diese automatisierte Auswertung der Transmissionskurven steht nun ein Hilfsmittel zur Verfügung, das den Aufwand zur Untersuchung des dynamischen Abstimmverhaltens von Laserdioden deutlich verringert.

Abbildung 5.12 zeigt zwei Beispiele für die Messung des dynamischen Abstimmverhaltens mit Etalons und die Auswertung durch Anpassung einer Modellfunktion. Der linke Graph zeigt das Transmissionsignal des planaren Fabry-Perot-Etalons ( $L = 10$  cm) beim Abstimmen des 813 nm-FP-Lasers mit einer Modulationsfrequenz von 5 kHz. Wie das Residuum, das heißt die Differenz von Meßkurve und angepaßtem Modell, zeigt, läßt sich die Transmissionskurve durch die abschnittsweise Anpassung der Modellfunktion (Gleichung 5.11) gut approximieren.

Die Extrapolation des Modells auf die Bereiche unmittelbar hinter den Umkehrpunkten der Modulationsfunktion bestätigt, daß hier die Annahme einer exponentiellen Relaxation erwartungsgemäß keine geeignete Beschreibung liefert. Im rechten Graph ist der Transmissionsverlauf des intern gekoppelten konfokalen Etalons mit dem 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Laser bei einer Modulationsfrequenz von 5 kHz dargestellt. Aufgrund des geringen Intensitätskontrasts dieses Etalontyps wurde die Kurve zur besseren Darstellbarkeit auf den mittleren Intensitätsverlauf normiert. Das Residuum zeigt, daß sich die Etalonkurve sehr gut mit der Modellfunktion beschreiben läßt. Die Annahme einer exponentiellen Relaxation ist also auch für diesen Laser in guter Näherung erfüllt.

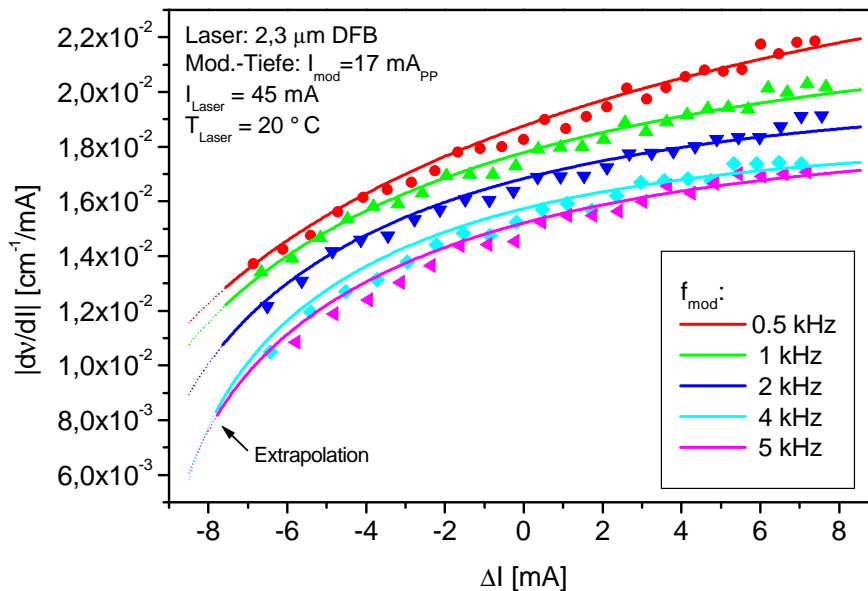


Abbildung 5.13: Dynamisches Abstimmverhalten  $d\tilde{\nu}/dI$  des 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Lasers bei verschiedenen Modulationsfrequenzen zwischen 500 Hz und 5 kHz gemessen mit dem intern gekoppelten konfokalen Etalon ( $\text{FSR} = 0.01 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Auswertung erfolgte zum einen durch Bestimmung der Maxima der Transmissionskurve (diskrete Werte), zum anderen mit der Anpassung der erweiterten Airy-Funktion (durchgezogene Kurven).

Abbildung 5.13 zeigt den Verlauf der Abstimmrate des 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Laser auf der steigenden Rampe der Dreiecksmodulation bei verschiedenen Modulationsfrequenzen. Wie zu erwarten nimmt die Nichtlinearität des Abstimmverhaltens mit steigender Modulationsfrequenz zu, während die mittlere Abstimmrate geringer wird. Im Vergleich zur statischen Abstimmrate von  $d\tilde{\nu}/dI = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$  liegen die dynamischen Abstimmraten dieses Lasers bei 2 bis 3 mal kleineren Werten. Hier wird deutlich, daß eine Auswertung der gemessenen Absorptionsprofile mit der statischen Abstimmrate zu systematisch falschen Ergebnissen führen würde.

Die Abbildung 5.13 bestätigt, daß sowohl das Auswerten der Maxima der Etalonkurve zu Bestimmung der Abstimmrate, als auch die Anpassung der erweiterten Airy-Funktion zu konsistenten Ergebnissen führt.

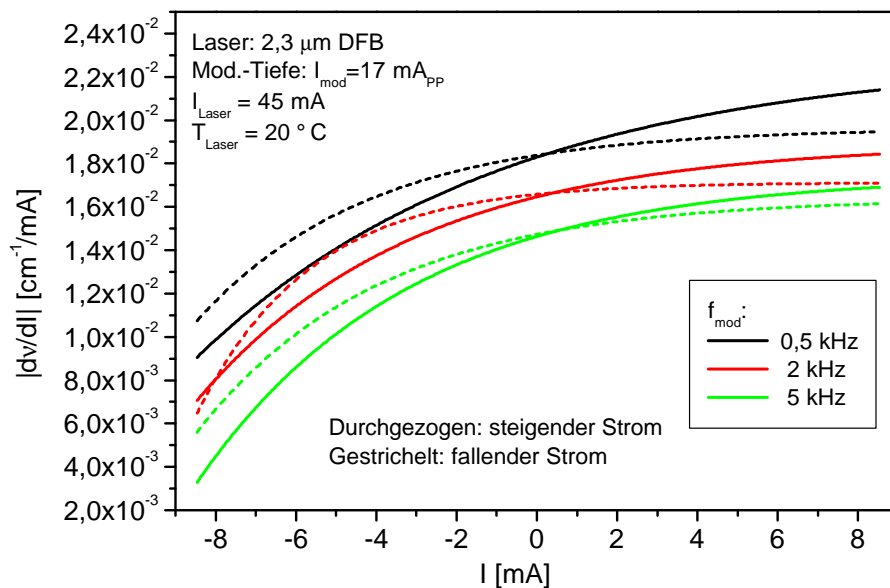


Abbildung 5.14: Vergleich des Betrags der dynamischen Abstimmraten  $|d\tilde{\nu}/dI|$  des 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Lasers auf der steigenden Flanke (durchgezogen) und der fallenden Flanke (gestrichelt) der dreiecksförmigen Strommodulation bei Frequenzen zwischen 500 Hz und 5 kHz. Nur in der Mitte des Abstimmbereichs ergeben sich auf beiden Flanken jeweils gleichen Abstimmraten.

Die oben beschriebene Theorie des dynamischen Abstimmverhaltens sagt ein bis auf das Vorzeichen identisches Verhalten der Abstimmraten auf beiden Flanken der Dreiecksmodulation voraus. Die experimentellen Untersuchungen hingegen widerlegen diese Vorhersage, wie Abbildung 5.14 zeigt. Um die Abstimmraten auf beiden Flanken vergleichen zu können, wurde der Betrag  $|d\tilde{\nu}/dI|$  dargestellt. Obwohl sich auf den beiden Flanken eine unterschiedliche Nichtlinearität der Abstimmkurven zeigt, lassen sich beide Verläufe durch ein exponentielles Verhalten beschreiben.

Die Abweichung von der Theorie läßt sich erklären, da in der theoretischen Beschreibung von einem linearen Zusammenhang zwischen Emissionswellenlänge und Betriebsstrom ausgegangen wird. Wie aber die Messung der statischen Abstimmraten zeigte, ist diese Annahme nur in mehr oder weniger guter Näherung erfüllt (vergleiche Abbildung 5.9). Das dies zu einem unterschiedlichen dynamischen Abstimmverhalten führt, läßt sich leicht plausibel machen. Die beim statischen Abstimmen auftre-



tende Nichtlinearität hängt von Strom  $I$  ab, während das dynamische Abstimmverhalten durch die zeitliche Änderung  $dI/dt$  bestimmt wird. An den Umkehrpunkten der dreiecksförmigen Modulationsfunktion ändert sich bei  $dI/dt$  im Gegensatz  $I$  das Vorzeichen. Das bedeutet, der Betrag der statischen Abstimmkurven ist in der Stromdarstellung auf beiden Flanken identisch, der Betrag der relaxationsbedingten Abstimmkurven hingegen in der Zeitdarstellung. Da der tatsächliche Verlauf der Abstimmrate von beiden Effekten bestimmt wird, ergibt sich die beobachtete Asymmetrie.

### 5.5.3 Elektronische und numerische Korrekturverfahren

Damit eine absolute und präzise absorptionsspektroskopische Bestimmung von Gaskonzentrationen möglich ist, wurden Verfahren entwickelt, um das nichtlineare Abstimmverhalten zu linearisieren.

**Kompensation durch eine nichtlineare Modulationsfunktion:** In [Ple98] wurde eine Methode demonstriert, bei der der Betriebsstrom nicht mehr wie herkömmlich dreiecksförmig moduliert, sondern durch eine entsprechend gekrümmte Modulationsfunktion das nichtlineare Verhalten kompensiert wird. Die dazu erforderliche Modulationsfunktion ergibt sich aus dem gewünschten linearen Wellenlängenverlauf durch Filterung mit der inversen Übertragungsfunktion der Laserdiode bei der gewählten Modulationsfrequenz. Die Übertragungsfunktion läßt sich durch die Fouriertransformation der Impulsantwort, welche sich durch Normieren und Ableiten aus der experimentell ermittelbaren Stufenantwort (Gleichung 5.5) ergibt, bestimmen. Das Verfahren bringt aber einige Nachteile mit sich. Die nichtlineare Modulationsfunktion spiegelt sich in der Amplitudenmodulation des Lasers wider. Bei der Datenauswertung kann damit die Basislinie nicht mehr durch ein Polynom niedrigen Grades approximiert werden, vielmehr müßte die jeweilige Strommodulationsfunktion in der Modellanpassung zur Datenauswertung integriert werden. Soll während der Messung die Modulationsfrequenz geändert werden, muß eine neue Funktion errechnet und in den Funktionsgenerator einprogrammiert werden. Da für jede Laserdiode ein eigener programmierbarer Funktionsgenerator erforderlich ist, wirkt sich der Einsatz dieses Verfahrens nachteilig auf die Kosten für ein zukünftiges kommerzielles Mehrspeziesspektrometer aus.

**Kompensation durch eine abschnittsweise lineare Modulationsfunktion:** Ein weiteres Verfahren, dessen Entwicklung auch Teil dieser Arbeit war, wurde bereits in [Fer01a] beschrieben. Auch hier wird eine Linearisierung des Abstimmverhaltens durch eine Modifikation der Strom-Modulationsfunktion erreicht, allerdings ist die erforderliche Funktion leicht zu erzeugen, da sie abschnittsweise aus linearen Funktionen zusammengesetzt ist und damit auch eine Verkrümmung der Basislinie vermeidet. Die Methode setzt voraus, daß das Abstimmverhalten des Lasers im wesentlichen durch eine exponentielle Relaxation bestimmt ist. Aufgrund der Selbstähnlichkeit der Exponentialfunktion ergibt sich nämlich sowohl für eine Strom-Rampe (vergleiche Gleichung 5.7), als auch für eine Strom-Stufe (siehe Gleichung 5.5) ein exponentielles Zeitverhalten mit derselben Zeitkonstante. Durch eine zusätzlich Stufe geeigneter Amplitude in den Umkehrpunkten der Dreiecksfunktion läßt es sich folglich erreichen, daß sich die beiden exponentiellen Beiträge gerade kompensieren. Die experimentelle Untersuchungen, die bereits in [Fer01a] gezeigt wurden, belegen, daß auf diese Weise tatsächlich für viele Laserdioden ein in guter Näherung lineares Abstimmverhalten erzielt werden kann. Abweichungen ergeben sich vor allem unmittelbar nach den Umkehrpunkten der Modulationsfunktion, da hier das Relaxationsmodell keine adäquate Beschreibung darstellt. Auf eine ausführliche theoretische Beschreibung des Verfahrens wird an dieser Stelle verzichtet, da sie

sich bereits in [Fer01a] findet. Aus der Theorie ergibt sich die Amplitude des Sprungs  $A_{\text{Sprung}}$ , bei der die dynamische Abstimmrate gerade den Wert der statischen Abstimmrate annimmt, zu:

$$A_{\text{Sprung}} = A_{\text{Dreieck}} \cdot 4\tau f_{\text{mod}} \quad (5.12)$$

Dabei ist  $\tau$  die Relaxationszeit und  $f_{\text{mod}}$  die Modulationsfrequenz.

Um nicht auf programmierbare Signalgeneratoren angewiesen zu sein, wurde eine Analogelektronik zur Generation der erforderliche Modulationsfunktion aus einem Dreiecksignal entwickelt. Das Prinzip der Schaltung ist in Abbildung 5.15 schematisch dargestellt. Durch analogelektronisches Differenzieren des Dreiecksignals entsteht im Prinzip bereits eine Rechteckfunktion, deren Ecken allerdings etwas abgerundet sind. Durch eine Amplitudenbegrenzung läßt sich daraus eine „scharfe“ Rechteckfunktion erzeugen. Nach Verstärkung dieser Rechteckfunktion auf die erforderliche Amplitude und Addition zur ursprünglichen Dreiecksfunktion entsteht die gewünschte Modulationsfunktion mit Sprüngen in den Umkehrpunkten.

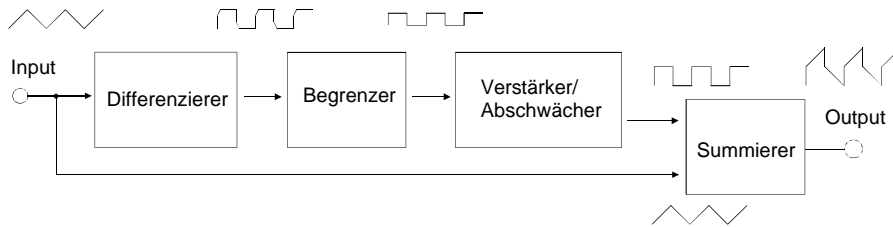


Abbildung 5.15: Anlogschaltung zur Erzeugung der Sprungmodulationsfunktion. Nach Differenzierung der Dreiecksfunktion entsteht eine Rechteckkurve. Diese wird durch Begrenzung der Amplitude geschärft und nach Verstärkung zum Dreieckssignal addiert.

Diese Methode bedingt eine Reduktion des Abstimmbereichs gegenüber dem statischen Abstimmintervalls. Da die Gesamtamplitudenmodulation um den Laser nicht zu zerstören den zulässigen Betriebsstrombereich nicht überschreiten darf, wird die maximale Amplitude des Dreieckanteils mit zunehmender Sprungamplitude immer kleiner. Dies kann bei hohen Modulationsfrequenzen, vor allem aber bei Lasern, die aufgrund schlechter Wärmekopplung an das Substrat große Relaxationszeiten aufweisen, soweit führen, daß die zur Linearisierung erforderliche Stromstufe größer würde als das zulässige Betriebsstromintervall, was beispielsweise bei den  $2,3 \mu\text{m}$ -Lasern der Fall war. Das Verfahren konnte für diese Laser folglich nicht angewendet werden.

**Numerische Korrektur:** In dieser Arbeit wurde daher eine drittes Verfahren untersucht, bei dem auf eine Linearisierung beim Abstimmen verzichtet werden kann. Die Linearisierung erfolgt dabei numerisch erst nach der Digitalisierung der Absorptionsprofile bei der Datenauswertung. Da die Absorptionsprofile mit konstanter Abtastrate digitalisiert werden, stehen diese zunächst in der Zeitdarstellung zur Verfügung. Die Kenntnis der Abstimmratenkurve erlaubt es nun, das Absorptionsprofil von der Zeitdarstellung in den Wellenlängenraum zu transformieren und damit zu entzerren. Für die Kurvenanpassung ist es nicht von Bedeutung, daß die Stützstellen des Absorptionsprofils nach der Transformation nicht mehr äquidistant sind, da sie in jedem beliebigen Koordinatensystem durchgeführt werden kann.

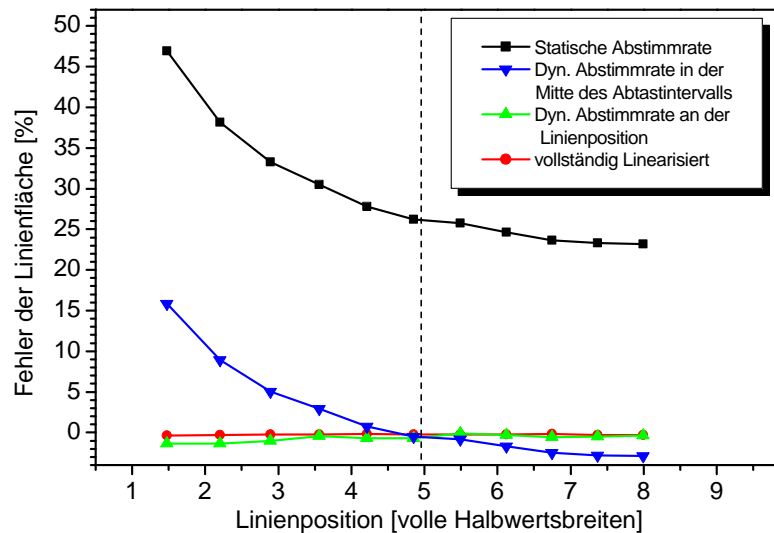


Abbildung 5.16: Die Auswertung simulierter Absorptionsprofile erlaubt die Ermittlung des Linienflächenfehlers durch das nichtlineare Abstimmverhalten. Die Simulation basiert auf dem dynamischen Abstimmverhalten des 813 nm-FP-Lasers (5 kHz). Während die Auswertung mit der statischen oder mittleren dynamischen Abstimmrate zu großen Abweichungen führt, läßt sich bereits ohne Linearisierung die Linienfläche mit der lokalen Abstimmrate an der Linienmitte sehr gut reproduzieren.

**Auswirkung der Linearisierung auf die Genauigkeit einer Absorptionsmessung:** Mit der numerischen Methode wurde mit einem simulierten Absorptionsprofil getestet, wie groß die systematischen Fehler werden, wenn man auf den Aufwand einer Linearisierung verzichtet. Dabei wurde das dynamische Abstimmverhalten des 813 nm-FP-Lasers bei einer Modulationsfrequenz von 5 kHz und einer Modulationstiefe von 17,6 mA zugrundegelegt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.16 gezeigt. Dargestellt ist die relative Abweichung von der vorgegebenen Linienfläche nach der Kurvenanpassung in Abhängigkeit von der Linienposition im Abtastzyklus. Wie bereits erwähnt liefert eine Auswertung ohne Linearisierung mit der statischen Abstimmrate völlig falsche Ergebnisse. Auch mit einer mittleren dynamischen Abstimmrate sind je nach Linienposition noch starke Abweichungen zu verzeichnen. Es zeigte sich aber, daß eine Auswertung mit der an der jeweiligen Linienposition gültigen Abstimmrate ohne Linearisierung nur zu geringen Fehlern führt. Lediglich im Bereich nach dem Umkehrpunkt der Modulationsfunktion ergibt sich eine relative Abweichung von etwa 1%. Die In-situ-Messungen (Kapitel 7) wurden deshalb zur Verringerung des Rechenaufwands ohne Linearisierung mit den lokalen Abstimmraten an den Linienpositionen ausgewertet.



## Kapitel 6

# Entwicklung, Aufbau und Optimierung der In-situ-Spektrometer

### 6.1 Optische und elektronische Komponenten der In-situ Spektrometer

Die in dieser Arbeit entwickelten In-situ-Spektrometer wurden modular aus den gleichen oder ähnlichen optischen und elektronischen Komponenten aufgebaut, weshalb deren Funktion und Zweck im folgenden Abschnitt zusammenfassend erläutert werden soll. Die genaue Anordnung der optischen Komponenten in den jeweiligen Spektrometern wird im nächsten Kapitel bei der Vorstellung der Meßergebnisse beschrieben. Da die eingesetzten Diodenlaser und ihre Eigenschaften bereits in Kapitel 2 und Kapitel 5 ausführlich behandelt wurden, sei hier nur auf diesen Teil der Arbeit verwiesen.

- Aufgrund des divergenten Abstrahlverhaltens von Laserdioden ist eine Kollimation des Laserstrahls erforderlich. Dazu werden asphärische Preßglas-Linsen eingesetzt. Diese Linsen ermöglichen eine ausreichende Kollimation mit nur einer Linse, wodurch sich störende Etaloneffekte, die bei Mehrlinsensystemen leicht auftreten, minimieren lassen. Die verwendeten Linsen sind mit Antireflexbeschichtungen versehen, um Rückreflektionen in die Laser zu verhindern. Diese können sich auf die spektralen Eigenschaften des Lasers auswirken (Kapitel 5.4.2) und zu Etaloneffekten führen, die im Laser eventuell noch verstärkt werden (Kapitel 6.2). Im Fall des  $2,3 \mu\text{m}$ -Fabry-Perot-Lasers, der besonders empfindlich auf Rückstreueffekte reagierte, erfolgte die Kollimation mit einem parabolischen „Off-axis“-Spiegel, um Rückstreuung in den Laser zu vermeiden. Herstellungsbedingt sind bei „Off-axis“-Parabolspiegeln nur kleine numerische Aperturen ( $<0,25$ ) und große Brennweiten ( $\geq 2''$ ) möglich, was zu entsprechend großen Strahldurchmessern ( $1''$ ) und einem Leistungsverlust beider Kollimation führt.
- Um eine ausgewählte Absorptionslinie zu identifizieren, über die Lasertemperatur deren genaue Position im Abtastintervall einzustellen, und bei Temperaturdriften der Laserdiode gegebenenfalls die genaue Linienposition verfolgen oder stabilisieren zu können, muß eine Referenzmessung durchgeführt werden. Um dazu einen Teilstrahl mit einigen Prozent der Laserleistung zu separieren, wurden unbeschichtete Glas-Strahlteiler eingesetzt. Durch die Verwendung von gekielten Strahlteilern, also Strahlteilern mit nichtparallelen Oberflächen, konnten ungewollte Etaloneffekte vermieden werden.

- In den Mehrspezies-Spektrometern mußten die Strahlen der einzelnen Laserdioden zu einem Strahlenbündel zusammengeführt werden. Da die Strahlen dabei nicht unbedingt überlappen müssen, sondern eine enge parallele Ausrichtung ausreicht, wurden die Einzelstrahlen nicht durch Strahlteiler, sondern durch Spiegel kombiniert.
- Das Strahlenbündel erfährt durch Brechungs- und Streueffekte beim Durchqueren der In-situ-Meßstrecke eine zeitlich variierende Ablenkung. Um die Strahlen auf die nur wenige Millimeter großen Detektoren abzubilden, wurde das Strahlenbündel mit einem sphärischen goldbeschichteten Spiegel mit einem Durchmesser von 3'' und einer Brennweite von 250 mm fokussiert.
- Mithilfe dichroitischer Strahlteiler wurde das Laserstrahlenbündel bezüglich der einzelnen Wellenlängenanteile in Teilstrahlen zerlegt, um die einzelnen Wellenlängenkanäle separat detektieren zu können. Durch eine dielektrische Schichtstruktur weisen diese Strahlteiler für bestimmte Wellenlängenbereiche eine hohe Reflektivität, für andere eine hohe Transmittivität auf.
- Um ein Übersprechen zwischen den einzelnen Kanälen zu unterbinden, aber vor allem auch um die Strahlungsemission aus dem Brennraum zu unterdrücken, wurden die Detektoren mit optischen Bandpassfiltern mit einer Halbwertsbreite von  $\sim 10$  nm versehen. Diese dielektrischen Filter lassen sich durch Kippen gegen die optische Achse um einige Nanometer durchstimmen und damit genau auf die Wellenlänge des Lasers anpassen.
- Die Detektion erfolgte je nach Wellenlänge mit unterschiedlichen Photodioden. Bis etwa 1000 nm sind kostengünstige Siliziumdioden einsetzbar. Bei größeren Wellenlängen kommen Germanium- oder InGaAs-Detektoren in Frage. Zweitere sind zwar teurer, bezüglich ihrer Rauscheigenschaften jedoch vorzuziehen. Um Wellenlängen bis 2,6  $\mu\text{m}$  detektieren zu können, wurden sogenannte Extended-InGaAs-Photodioden eingesetzt. Bei der Wahl der Größe der Detektoren gilt es, einen Kompromiß zu finden. Kleine Detektoren sind zwar schneller, dafür ist es schwieriger den Strahl nach Durchqueren der In-situ-Meßstrecke auf die Detektorfläche zu fokussieren.

Aus diesen Komponenten wurde für jedes Spektrometer jeweils eine Sendereinheit, bestehend aus Lasern und Optik zur Strahlüberlagerung, sowie eine Empfangseinheit zur Bündelung, spektralen Separation der Wellenlängenkanäle und zur Detektion aufgebaut. Diese Spektrometerteile wurden direkt über Flansche an die Kesselwände montiert. Die Flansche wurden mit Fenstern abgeschlossen, die zur Vermeidung von Etalonneffekten unter  $45^\circ$ , also nahe dem Brewsterwinkel, angebracht waren. Gasanschlußstutzen ermöglichten zur Reinhaltung der Fenster eine Spülung mit Druckluft, oder eine Stickstoffspülung, um die ungewollten Beiträge im Absorptionssignal aus den Zugangsrohren zum Brennraum zu vermeiden.

Zur Erzeugung der dreiecksförmigen Modulationsfunktion zum Abstimmen der Laserdioden wurden digitale Signalgeneratoren (SRS DS345) eingesetzt. Um mehrere Laser mit nur einem Signalgenerator modulieren zu können, wurde die Signalamplitude über variable Spannungsteiler an die jeweiligen Laserdioden angepaßt.

Zum Betrieb der Laserdioden wurden computergesteuerte Laborgeräte eingesetzt, die sowohl Diodenlasertreiber, als auch eine präzise Temperaturregelung zur Stabilisierung der Laserwellenlänge vereinen. Die eingesetzten Geräte (Profile LDC PRO1000, LDC PRO8000 und Melles Griot 06DLD103)

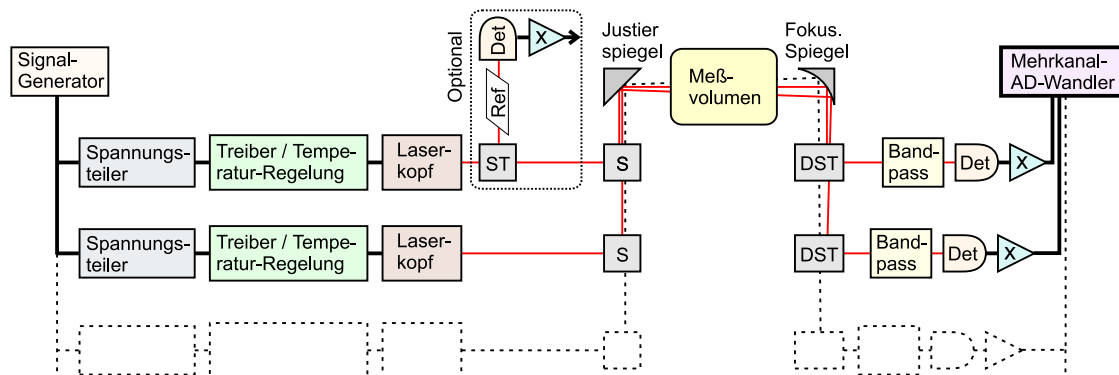


Abbildung 6.1: Das Schema verdeutlicht die prinzipielle Anordnung der Komponenten in einem Freistrahl-Mehrspezies-Spektrometer.

Die Buchstaben bezeichnen folgende Komponenten: S: Spiegel, ST: Strahlteiler, DST: Dichroitischer Strahlteiler, Det: Detektor, x: Stromverstärker.

Die Laserköpfe enthalten neben der Laserdiode die Kollimationslinse sowie Peltierelemente und einen Temperatursensor zur Stabilisierung der Lasertemperatur.

verfügen über Schutzschaltungen, die die Zerstörung der Dioden durch Strom- oder Spannungsspitzen verhindern. Solche Spitzen können über die Netzstromversorgung im industriellen Umfeld leicht auf die Laserstromversorgung übersprechen.

Die Detektorsignale wurden über rauscharme Stromverstärker (Femto DLPCA200) verstärkt. Die anschließende Digitalisierung erfolgte in den meisten Spektrometer-Einsätzen mit einer AD-Wandlerskarte der Firma National Instruments im PC. Die Karte 6110E verfügt über 4 parallele 12 Bit-Analog-Digital-Wandler mit einer maximalen Abtastrate von 5 Msample/s pro Kanal. Bei einigen Spektrometer-Einsätzen konnte die Digitalisierung und die anschließende Mittelung der Abtastzyklen mit dem in [Fer01a] entwickelten DSP-System, welches ebenfalls mit 12 Bit-AD-Wandler mit 5 Msample/s maximaler Abtastrate ausgestattet ist, durchgeführt werden. Mit diesem System konnte im Gegensatz zur Datenaufnahme mit dem PC eine verlustfreie Mittelung aller Abtastzyklen realisiert werden.

## 6.2 Unterdrückung interferenzbedingter Störungen

Zum Aufbau von Mehrspezies-In-situ-Spektrometern waren, wie im letzten Abschnitt deutlich wurde, zahlreiche transmittive, optische Bauteile erforderlich. Bei jedem Durchgang durch die Oberfläche eines solchen Bauteils wird der Laserstrahl durch den Brechungsindexsprung teilweise reflektiert. Dadurch entstehen mehrere Teilstrahlen, die bei Überlagerung miteinander interferieren. Beim Abstimmen der Laserwellenlänge führt dann ein Wechsel von konstruktiver und destruktiver Interferenz zu einer periodischen Intensitätsmodulation des Strahls. Aus dem Englischen bezeichnet man diese Modulation auch im Deutschen üblicherweise als „Fringe“ oder „Interferenzfringe“. Solche Interferenzeffekte, die zum Beispiel bei der Messung von Abstimmraten mit Etalons bewußt ausgenutzt werden (vergleiche Kapitel 5.5.2), können durch Verfälschung der Absorptionssignale die Genauigkeit eines Spektrometers limitieren. Zur Realisierung eines hochempfindlichen In-situ-Spektrometers war es deshalb erforderlich, das Zustandekommen von interferenzbedingten Störungen im Spektrometernaufbau zu analysieren und zu beseitigen.

Ausgangspunkt der Untersuchungen bildete ein „Minimal“-Spektrometer, welches lediglich aus einer Laserdiode mit Schutzfenster, einer asphärischen Preßglas-Kollimatorlinse, einer Freistrahlstrecke ohne jegliche optische Komponenten und einem freiliegenden Silizium-Detektor bestand. Bereits bei dieser minimalen Spektrometeranordnung zeigte sich, daß die Nachweisempfindlichkeit durch interferenzbedingte Störungen (Fringes) auf der Basislinie in der Größenordnung von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  limitiert war.

### 6.2.1 Prinzip der orts- und wellenlängenaufgelösten Interferenzdetektion

Um die Herkunft der Interferenzeffekte eindeutig zuordnen zu können, wurde ein neues Verfahren zur Strahlanalyse entwickelt. Das Verfahren ermöglicht neben der Aufnahme von Strahlprofilen, darunter versteht man die Intensitätsverteilung im Strahlquerschnitt, die Separation der interferenzbedingten Intensitätsverteilung vom eigentlichen Strahlprofil.

Zunächst wurde die effektive Fläche des Detektors mit einer Lochblende auf einen Durchmesser von 0.1 mm verringert. Daraufhin wurde der Detektor auf einen motorisierten computergesteuerten x-y-Positioniertisch montiert, um durch rasterartiges Abtasten des Laserstrahls eine Intensitätsverteilung aufnehmen zu können. In Abbildung 6.8 ist dieser Strahlanalysator-Aufbau in einer Dimension schematisch dargestellt.

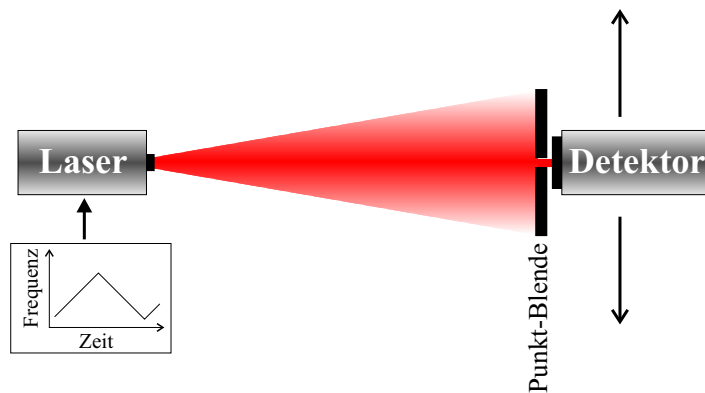


Abbildung 6.2: Optischer Aufbau des Strahlanalysators. Der Detektor mit einem effektiven Durchmesser von 0,1 mm wird von einem motorisierten x-y-Positionierer durch den Strahl bewegt. Dargestellt ist nur die eine Bewegungsrichtung des Detektors.

Diese Anordnung hat gegenüber käuflichen Strahlanalysatoren diverse Vorteile. Sie ist kostengünstig zu realisieren, verfügt im Gegensatz zu Kamerasystemen über einen hohen Dynamikbereich (es wurde ein 16 bit-AD-Wandler eingesetzt) und kann durch einfachen Austausch des Detektors an die Wellenlänge des zu untersuchenden Lasers angepaßt werden. Kommerzielle „Scanning-Slit“- oder „Scanning-Edge“-Strahlanalysatoren können aufgrund ihres eng begrenzten Abtastbereichs nur für kollimierte Strahlen eingesetzt werden. Es ist also mindestens eine Kollimationsoptik im Strahlengang erforderlich.

Der Hauptvorteil der gewählten Anordnung aber liegt darin, daß die Wellenlänge des Lasers an jedem einzelnen Ortpunkt durchgestimmt werden kann. Damit gewinnt man Information über die Wellen-



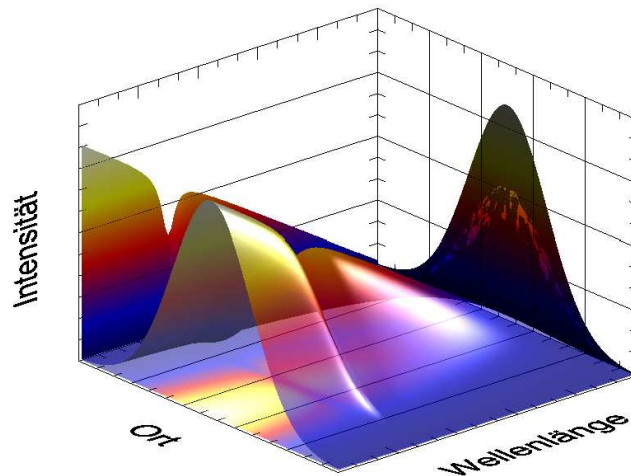


Abbildung 6.3: Prinzip des Verfahrens zur orts aufgelösten Detektion von Interferenzfringes. An jedem Ort wird ein komplettes Absorptionsspektrum (hier mit Absorptionslinie) durch Betriebsstrommodulation aufgenommen. Schnitte bei einer Wellenlänge ergeben Strahlprofile, die Normierung auf die Laserausgangsleistung durch Anpassen einer Geraden an einem Ortspunkt liefert die interferenzbedingte Intensitätsmodulation.

längenabhängigkeit der Intensitätsverteilung im Strahlprofil, wodurch sich die interferenzbedingten Intensitätsmodulation vom eigentlichen Strahlprofil separieren läßt.

Trägt man wie in Abbildung 6.3 dargestellt die detektierte Intensität als Funktion einer Ortskoordinate  $x$  und der Wellenlänge  $\lambda$  auf, so ergibt sich eine Fläche, aus der sich durch Schnitte entlang der Ortskoordinate die Strahlprofile für die unterschiedlichen Wellenlängen extrahieren lassen. Paßt man nun aber an jedem Ortspunkt die Amplitudenmodulation des Lasers, die mit dem Abstimmen über den Betriebsstrom einhergeht, durch eine Gerade (oder Polynom 2. Grades) an und dividiert anschließend durch die angepaßte Funktion, so wird das Signal auf die Laserausgangsintensität normiert. Dadurch verschwindet natürlich das gaußförmige Strahlprofil entlang der Ortskoordinate. Tritt nun aber eine interferenzbedingte Modulation der Basislinie auf, so kann diese durch die gewählte Modellanpassung nicht beschrieben werden und bleibt bei der Division bestehen. Somit ist es also möglich, an jeder Ortskoordinate unabhängig von der Laserleistung nur die interferenzbedingte Intensitätsmodulation zu detektieren.

### 6.2.2 Vermeidung von Interferenzfringes

Für die Experimente zur Minimierung der Etaloneffekte wurde ein VCSEL (vertical cavity surface emitting laser) mit einer Emissionswellenlänge von  $\lambda = 760 \text{ nm}$ , der damit auch zur  $\text{O}_2$ -Detektion geeignet ist, eingesetzt [Bre02a][Bre02b][Bre01]. Eine ausführliche Beschreibung des verwendeten Lasers (Hersteller: CSEM, Bezeichnung: c3a.piv) und seiner Eigenschaften findet sich in [Vog99]. Laser dieses Typs weisen aufgrund ihrer Bauart ein nahezu perfekt gaußförmiges, radialsymmetrisches Strahlprofil auf. Dadurch genügte es, sich bei der orts aufgelösten Detektion von Interferenzfringes auf einen Schnitt durch das Intensitätsmaximum des Strahlprofils zu beschränken, was zu einer enormen Zeitersparnis führte.

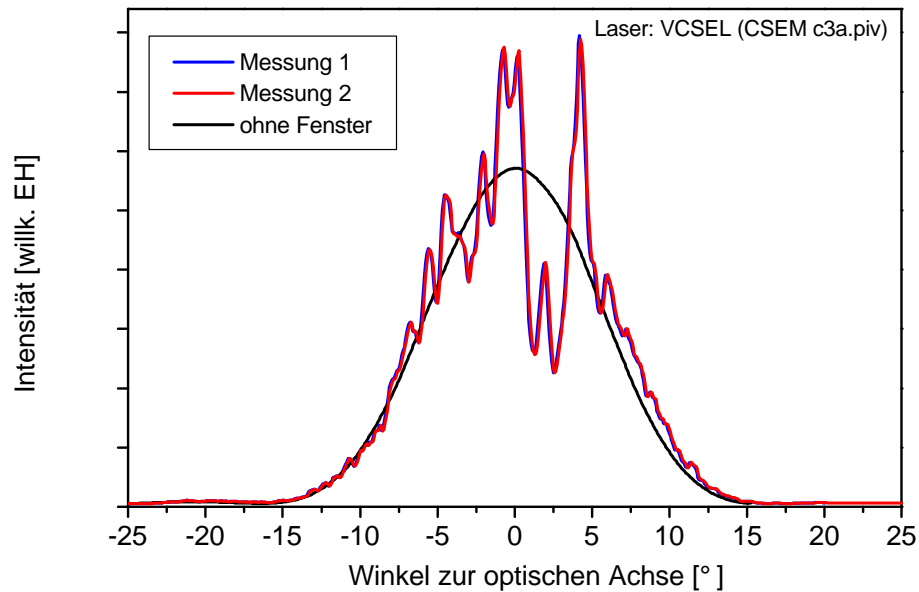


Abbildung 6.4: Strahlprofil eines VCSELs mit und ohne Schutzfenster. Die starke Intensitätsmodulation konnte in einer wiederholten Messung genau reproduziert werden. Sie ist verschwunden, nachdem das Fenster von der Laserdiode entfernt wurde.

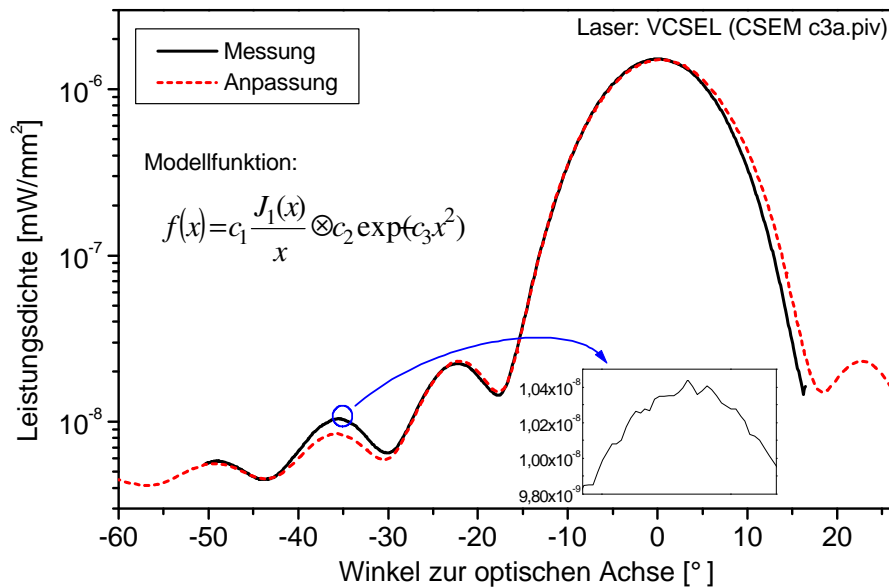


Abbildung 6.5: Strahlprofil eines VCSELs in logarithmischer Auftragung mit angepaßter Modellfunktion (Gleichung 6.1). Die Modulation auf den Flanken läßt sich als Beugungseffekt am Laserresonator selbst erklären.

Zunächst wurde die Kollimationslinse entfernt und bei konstanter Wellenlänge ein Schnitt durch das Strahlprofil aufgenommen, welcher in Abbildung 6.4 gezeigt ist. Auf dem Strahlprofilsschnitt zeigen sich extreme Leistungsmodulationen von  $\sim 50\%$ . Da das Laserschutzfenster das einzige transmittive Element im Strahlengang war, lag die Vermutung nahe, daß die Intensitätsmodulation auf Interferenz-

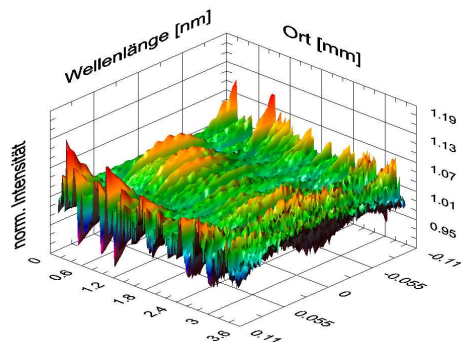
effekte oder Rückstreuung in den Laser durch dieses Fenster zurückzuführen ist. Tatsächlich ließ sich, wie in Abbildung 6.4 zu sehen ist, die starke Intensitätsmodulation beseitigen, indem das Schutzfenster entfernt wurde.

In Abbildung 6.5 ist ein Strahlprofilschnitt desselben Lasers ohne Fenster in logarithmischer Auftragung dargestellt. Man erkennt eine vom reinen Gaußprofil abweichende Modulation, die sich nun aber als Beugungseffekt erklären läßt, wenn man das Ende des Laserresonators als Blende auffaßt. Die Beugung an einer kreisförmigen Blende wird durch die Besselfunktion  $J_1(x)$  geteilt durch  $x$  beschrieben. Beugt man nun eine gaußförmige Intensitätsverteilung, so läßt sich das Beugungsmuster als Faltung aus Bessel- und Gaußfunktion beschreiben :

$$I(x) = c_1 \frac{J_1(x)}{x} * c_2 \exp(-c_3 x^2) \quad (6.1)$$

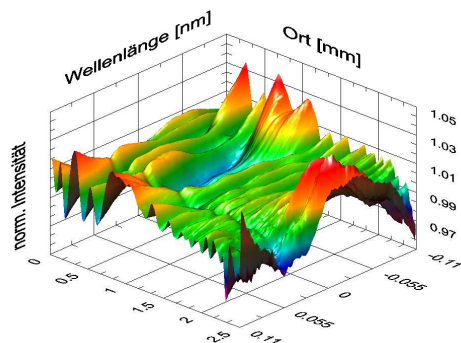
Aus der Anpassung dieser Modellfunktion an das Strahlprofil ergibt sich ein Durchmesser der beugenden Öffnung von  $4 \mu\text{m}$ , was mit der vom Laserhersteller angegebenen Abmessung übereinstimmt.

Um auch kleine Intensitätsmodulationen sichtbar machen zu können, wurde nun die Laserwellenlänge durchgestimmt und das oben beschriebene Verfahren eingesetzt. Dabei ließen sich Quellen der interferenzbedingten Störungen nach und nach auffinden und beseitigen. Dies soll anhand des folgenden Beispiels demonstriert werden:



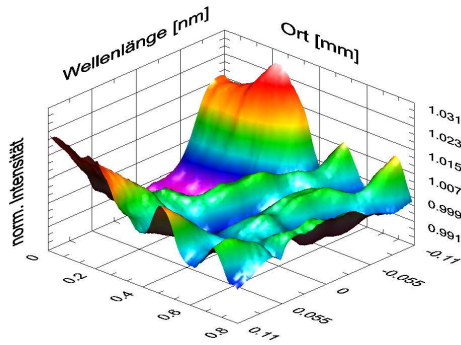
#### Unkollimierter Laser mit Fenster:

Zunächst wurde das Gehäusefenster wieder angebracht. Die Abbildung zeigt ein  $\lambda$ -x-Profil des unkollimierten Lasers in einem Abstand von 3,8 cm vor dem Detektor. Der Laser wurde über Strommodulation um  $\pm 0,11 \text{ nm}$  um seine mittlere Emissionswellenlänge von  $\lambda = 760,32 \text{ nm}$  abgestimmt. Die Sauerstofflinie R 11 R 11 aus dem A-Band liegt demnach bei  $\Delta\lambda = 0,05 \text{ nm}$ , sie geht aber in der Intensitätsmodulation völlig unter.



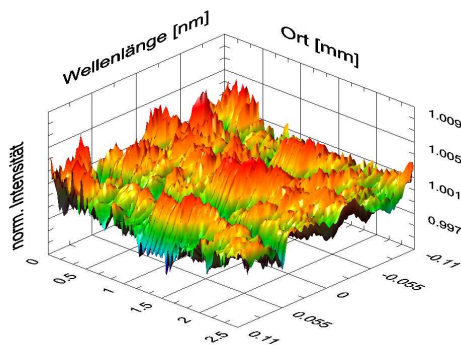
#### Kollimierter Laser mit Fenster:

Nach Kollimation mit einer antireflexbeschichteten, asphärischen Preßglaslinse zeigt sich bereits deutlich eine Verringerung der Intensitätsmodulation. Dies ist möglicherweise auf ein „Auswaschen“ der Etaloneffekte durch die Oberflächenrauigkeit der Linse zurückzuführen. Zumindest im Bereich der Strahlmitte (bei  $x \approx 1,5 \text{ mm}$ ) läßt sich die Absorptionslinie mit einer erwarteten Absorption von  $3 \cdot 10^{-3}$  bereits erahnen.



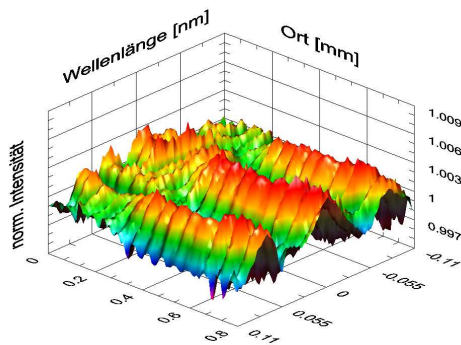
### Ausschnittsvergrößerung: Kollimierter Laser mit Fenster:

Die Abbildung zeigt einen Ortsausschnitt des oben dargestellten  $\lambda$ -x-Profiles. Weder in Orts- noch im Wellenlängenraum läßt sich eine regelmäßige Periodizität erkennen, aus der auf die Quelle der Interferenz-Störungen geschlossen werden kann.



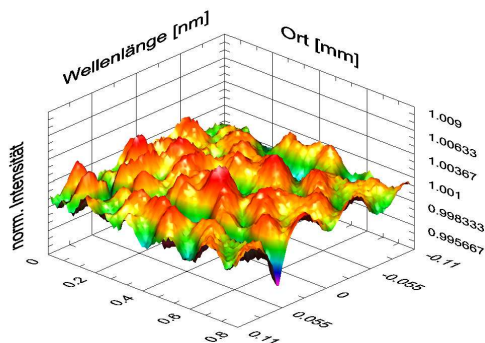
### Kollimierter Laser ohne Fenster:

Ein deutlich anderes Bild zeigt sich nach Entfernen des Gehäusefensters: Wie auch beim Schnitt durch das Strahlprofil (Abbildung 6.4 und 6.5) findet man eine um fast eine Größenordnung verringerte Intensitätsmodulation. Während im Außenbereich des Strahls eine sehr unregelmäßige Struktur auftritt, läßt sich im Bereich der Strahlmitte (bei  $x \approx 1,5$  mm) eindeutig eine regelmäßige Periodizität erkennen.



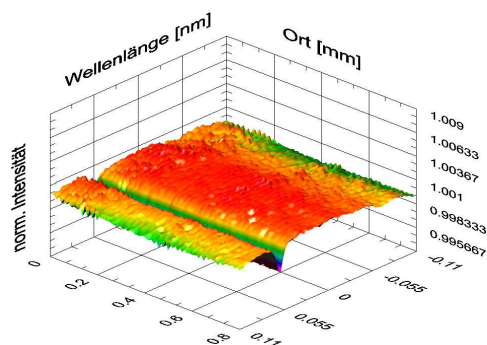
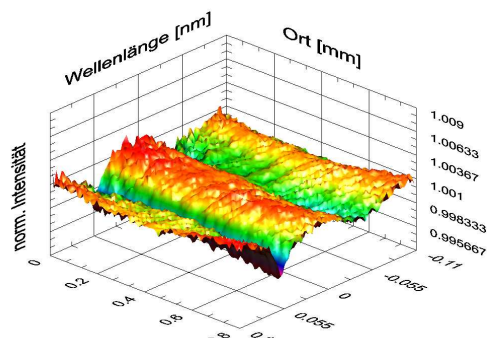
### Ausschnittsvergrößerung: Kollimierter Laser ohne Fenster:

Die Ausschnittsvergrößerung aus obiger Abbildung zeigt noch einmal den Bereich der Strahlmitte. Aus der Periodenlänge des Interferenzfringes von 0,07 nm ergibt sich eine Etalonlänge von etwa 4 mm. Dies entspricht dem Abstand des Kollimators vom Laser, beziehungsweise vom metallenen Lasersockel.



### Kollimiert, ohne Fenster, mit Lochblende vor dem Laser:

Um feststellen zu können, ob die Intensitätsmodulation auf ein Etalon zwischen Kollimator und Laserdiodensockel oder auf eine Rückreflektion in den Laser zurückzuführen ist, wurde zwischen Laser und Kollimator eine Blende angebracht, die die metallische Oberfläche des Sockels verdeckt. Die Amplitudenmodulation wird dadurch unregelmäßiger, aber nur wenig geringer.



Natürlich ist durch das Kippen des Kollimator keine Fokussierung des Lasers auf einen Punkt mehr möglich, dies ist aber für ein In-situ-Spektrometer auch nicht erforderlich, ein Zwischenfokus würde sich sogar nachteilig auswirken.

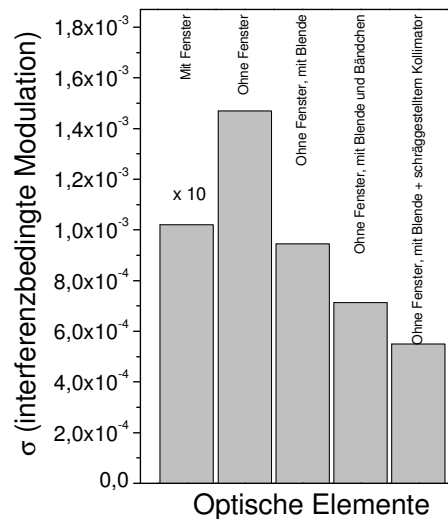
Die Abbildung rechts zeigt eine Zusammenstellung der Ergebnisse. Zur Quantifizierung der Interferenz-Störungen wurde über den Bereich der  $\lambda$ -x-Profile abseits der Absorptionslinie die Standardabweichung  $\sigma$  vom Mittelwert bestimmt. Die interferenzbedingte Amplitudenmodulation ließ sich im gezeigten Beispiel von  $\sigma = 1 \cdot 10^{-2}$  durch eine

### Kollimiert, ohne Fenster, mit Blende und Streifen vor dem Laser:

Schließlich wurde zusätzlich zur Blende noch ein ca. 1 mm breiter Streifen durch die Mitte des Strahlkegels gelegt, um eine Reflektion an dem senkrecht zu optischen Achse orientierten Bereichs der Kollimatoroberfläche in den Laser zu verhindern. Die weitere Verringerung der interferenzbedingten Modulation erhärtet die Vermutung, daß die Kollimatorlinse Licht in den Laser zurückkoppelt und damit eine externe Kavität bildet. Die  $O_2$ -Linie bei  $\Delta\lambda = 0,05$  nm ist jetzt bereits deutlich zu erkennen.

### Kollimiert, ohne Fenster, mit schräggestellter Kollimatorlinse:

Schließlich wurde der Streifen wieder entfernt, dafür die Kollimatorlinse um einige Grad zur optischen Achse gekippt. Damit läßt sich einerseits eine Rückreflektion in den Laser vermeiden, zum Anderen geht die radiale Symmetrie des Strahlengangs in der Linse verloren, was sich ebenfalls positiv auf die Interferenzunterdrückung auswirkt, wie die nebenstehende Abbildung bestätigt. Die verbleibende Amplitudenmodulation ist im Vergleich zur  $O_2$ -Linie mit einer Absorption von  $3 \cdot 10^{-3}$  sehr klein.



Blende und durch leichtes Kippen des antireflexbeschichteten Kollimators gegen die optische Achse auf weniger als  $\sigma = 6 \cdot 10^{-4}$ , also etwa um einen Faktor 17 verringern. Abschließend sei noch einmal daran erinnert, daß in einer Spektrometeranwendung die Intensitätsverteilung über die gesamte Detektorfläche gemittelt wird, was aufgrund der Ortsabhängigkeit der Phase zu einer weiteren Verringerung der interferenzbedingten Amplitudenmodulation führt.

### 6.2.3 Berücksichtigung von Interferenzfringes bei der Kurvenanpassung

Im letzten Abschnitt wurde deutlich, daß zur effektiven Minimierung von Interferenz-Effekten möglichst alle transmittiven Elemente, die ein Etalon bilden können, im Strahlengang des Spektrometers vermieden werden müssen. Oft ist dies nicht möglich, seien es nun Fenster zum Brennpunkt oder einer Gaszelle, oder die Schutzfenster von Laser oder Detektor, auf die nicht verzichtet werden kann. Um nun einen verbleibenden Interferenz-Fringe zu unterdrücken, wurde untersucht, ob sich die periodische Modulation auf der Basislinie durch eine Kurvenanpassung eliminieren läßt.

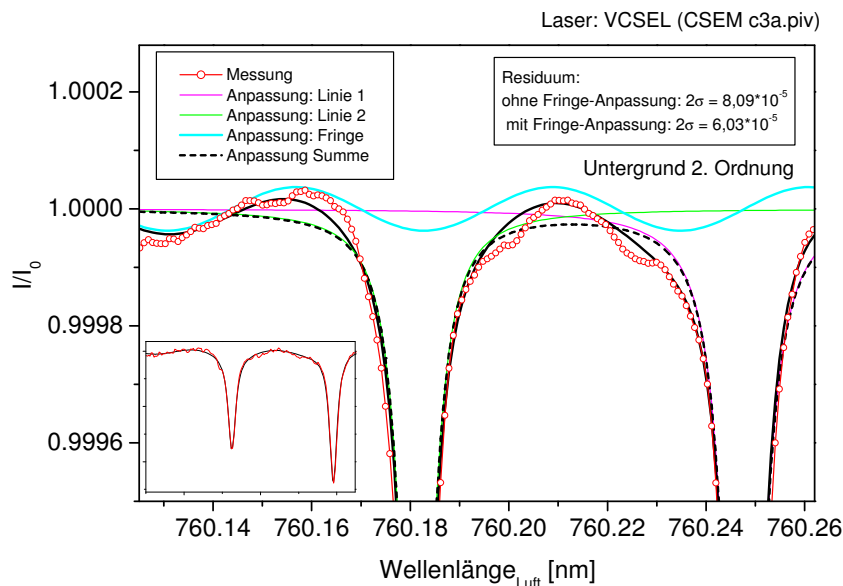


Abbildung 6.6: Auf die Laserausgangsleistung normiertes Absorptionsspektrum von  $O_2$  (R13R13 und R11Q12). Die Kurvenanpassung mit zusätzlicher Sinusfunktion zur Berücksichtigung eines Interferenzfringes kann den gemessenen Kurvenverlauf besser beschreiben.

Ist die Periode der interferenzbedingten Intensitätsmodulation klein im Vergleich zur Linienbreite, so kann ohnehin auf eine Anpassung verzichtet werden, weil die Modellfunktion zur Linienanpassung die schnellen Variationen gar nicht beschreiben kann und dadurch wie ein glättendes Filter wirkt. Ist hingegen die Periode eines Interferenzfringes groß im Vergleich zum Abstimmintervall des Lasers, so führt die Intensitätsmodulation lediglich zu einer Krümmung der Basislinie und kann gut durch ein Polynom zweiten oder dritten Grades approximiert werden.

Für die Wahl einer geeigneten Modellfunktion wurden nun folgende Annahmen gemacht: Es treten nur Interferenzfringes, bei denen nur wenige Teilstrahlen miteinander interferieren. Dann kann die Airy-Funktion durch eine einfache Sinusfunktion approximiert werden. Weiterhin wurde davon

ausgegangen, daß nur ein Interferenzfringe dominiert, also die Beschreibung durch eine einzige Sinusfunktion erfolgen kann. Die gleichzeitige Anpassung mehrerer Sinusfunktionen ist zwar möglich, stellt der Kurvenanpassung aber unter Umständen zu viele freie Parameter zur Verfügung, um gleichzeitig ein Absorptionsprofil richtig anpassen zu können.

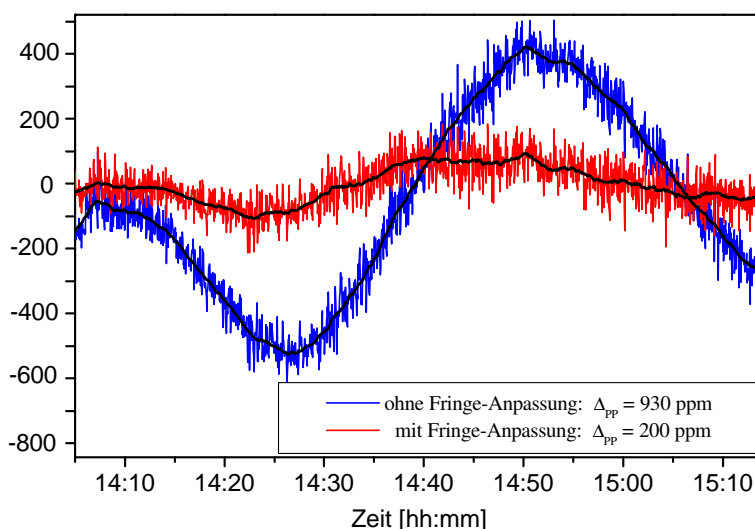


Abbildung 6.7: Die Kurven zeigen die absolute Abweichung von der erwarteten  $O_2$ -Konzentration. Die Auswertung des gleichen Rohdatensatzes erfolgte einmal mit und einmal ohne Anpassung eines Interferenzfringes. Die Phasendrift der interferenzbedingten Modulation der Basislinie spiegelt sich im Verlauf der ermittelten  $O_2$ -Konzentrationen wieder.

Ein Beispiel zeigt Abbildung 6.6. Diese Messung des Umgebungsluft-Sauerstoffs auf den Linien R13R13 und R11R12 (A-Band) erfolgte wieder mit dem oben beschriebenen „Minimal“-Spektrometer mit schräggestellter Kollimatorlinse. Das abgespeicherte Rohsignal wurde nun einmal ohne und einmal mit Anpassung einer Sinusfunktion ausgewertet. Dabei wurde die Periode festgehalten und nur die Phase der Sinusfunktion freigegeben. Aus der Standardabweichung des Residuums, also der Differenz von Meßkurve und Modellanpassung, ergibt sich eine Verbesserung von  $\sigma = 8,1 \cdot 10^{-5}$  auf  $\sigma = 6,0 \cdot 10^{-5}$ .

Aus der Periodenlänge der angepaßten Sinusfunktion läßt sich weiterhin die Länge des Etalons bestimmen, das für die störenden Interferenzeffekte verantwortlich ist. Der freie Spektralbereich (FSR)<sup>1</sup> eines Etalons, damit ist der spektrale Abstand zweier Interferenzmaxima gemeint, berechnet sich aus der Etalonlänge  $L$  und dem Brechungsindex  $n$  zu:

$$FSR = \frac{1}{2nL} \quad (6.2)$$

Damit ergibt sich für den in Abbildung 6.6 gezeigten Fall bei einer Periode von  $FSR = 0,9 \text{ cm}^{-1}$  eine Etalonlänge von  $L = 0,55 \text{ cm}$ . Damit kommen als Etalons nur die Anordnung Kollimator-Laser oder der Kollimator selbst als Quelle in Betracht.

Um die tatsächliche Auswirkung der Interferenzfringe-Anpassung auf die Nachweisempfindlichkeit zu untersuchen, wurden Absorptionsprofile über mehrere Stunden aufgezeichnet und während dessen die

<sup>1</sup>Die Abkürzung FSR steht für den englischen Ausdruck free spectral range (Kapitel 5.5.2).

Umgebungstemperatur leicht verändert, um durch thermische Ausdehnung der Spektrometerkomponenten eine Phasendrift des Interferenz-Fringes zu erzeugen.

Das Ergebnis zeigt Abbildung 6.7. Aufgetragen ist die scheinbare Änderung der  $O_2$ -Konzentration, wobei wieder einmal mit und einmal ohne Anpassung einer Sinusfunktion ausgewertet wurde. Im Signalverlauf spiegelt sich deutlich die Verschiebung der Phasen des Interferenzfringes wider, wenn auf eine Anpassung verzichtet wird. Setzt man eine Konstanz der Umgebungsluft- $O_2$ -Konzentration voraus, so zeigt sich, daß durch die Anpassung der Sinusfunktion die Meßgenauigkeit von  $930 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$  auf  $200 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$  um nahezu einen Faktor 5 verbessert werden konnte.

Dank der in diesem Abschnitt vorgestellten Hilfsmittel konnte eine Limitation der Nachweisempfindlichkeit der in dieser Arbeit entwickelten Spektrometer durch interferenzbedingte Störungen verhindert werden.

### 6.3 Automatische Justage und Strahlnachführung

Eine essentielle Spektrometer-Komponente, welche einen großen Teil der erfolgreich durchgeführten Spektrometereinsätze außerordentlich erleichtert hat, stellt ein im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickeltes automatisches Justagesystem dar.

Die Justage aller optischen Komponenten innerhalb des Sender- und Detektionsteils eines Spektrometers kann bereits vor dem In-situ-Einsatz im Labor durchgeführt werden. Die Ausrichtung der Laserstrahlen durch den Kessel auf die an der gegenüberliegenden Kesselwand angebrachte Detektionseinheit hingegen ist erst vor Ort nach der Befestigung der Spektrometerteile an der Anlage möglich. Daraus ergibt sich die Anforderung, trotz geringer Transmissionsgrade und starker thermischer Strahlungsemission den Laserstrahl auf einen wenige Millimeter großen Detektor in einer Entfernung von bis zu 20 Meter auszurichten. Bei Lasern mit Emissionswellenlängen  $< 1 \mu\text{m}$  konnte eine manuelle Justage mithilfe einer CCD-Kamera, mit welcher die Austrittsöffnung überwacht wurde, durchgeführt werden. Durch Verkippen eines Umlenkspiegels auf der Senderseite mußte der Einstrahlwinkel solange variiert werden, bis der Laser oder ein Streureflex am Zugangsrohr zum Kessel im Kamerabild zu erkennen war. Schwieriger gestaltete sich die Situation jedoch bei den zur  $CO$ -Detektion eingesetzten Lasern. Diese Laser konnten aufgrund ihrer Emissionswellenlängen ( $2,3 \mu\text{m}$  beziehungsweise  $1,56 \mu\text{m}$ ) mit keiner der zur Verfügung stehenden Kameras vor dem hellen Strahlungshintergrund des Kessels detektiert werden. Aber bereits die Justage durch den Brennraum mithilfe von Kameras und Konverterkarten ist erfahrungsgemäß sehr zeitintensiv. Besonders erschwert wird die manuelle Justage in Kraftwerken durch die hohen Umgebungstemperaturen. Im Braunkohlekraftwerk Niederaussem beispielsweise betrug die Lufttemperatur am Spektrometerort mehr als  $65^\circ\text{C}$ . Deshalb wurde im Rahmen dieser Arbeit ein System entwickelt, mit dem die Ausrichtung des Laserstrahls durch den Brennraum auf den Detektor vollständig automatisiert durchgeführt werden konnte.

Dazu wurde ein kippbarer Spiegel, welcher den Laserstrahl in den Brennraum umlenkt, mit zwei Motoren versehen, die das sonst manuelle Drehen der Mikrometerschrauben zum Kippen des Spiegels übernehmen. Die Ansteuerung der Motoren erfolgt vom PC, so daß nach Festlegung eines Koordinatensystems durch Anfahren der Endschalter jeder Einkoppelwinkel reproduzierbar eingestellt werden kann. Mit der vom Hersteller angegebenen Stellgenauigkeit der Motorschrauben von  $0,1 \mu\text{m}$  ergibt sich die Genauigkeit des Spiegelwinkels zu  $3 \cdot 10^{-4}$  Grad, das entspricht beispielsweise in 20 m Entfernung einer Ortsgenauigkeit von  $0,1 \text{ mm}$ . Diese Genauigkeit wird durch Spiel in der mechanischen



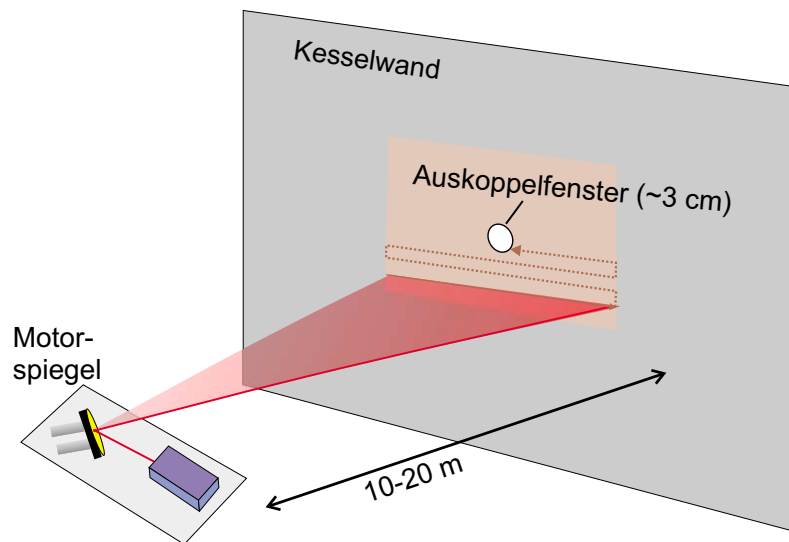


Abbildung 6.8: Prinzip der automatischen Strahlausrichtung durch den Brennraum auf den Detektor hinter dem Auskoppelfenster. Über einen computergesteuerten motorisierten Kippspiegel wird der Strahl umgelenkt und die gegenüberliegende Wand zeilenweise abgetastet, bis ein Signal detektiert wird.

Aufhängung des Spiegels etwas reduziert, reicht aber dennoch aus, um den Strahl auf einen Detektor mit einigen Millimetern Durchmesser reproduzierbar auszurichten. Die Justage erfolgt durch ein einfaches zeilenweises Abtasten des gesamten Winkelbereichs. Anschließend wird automatisch der Winkel, bei dem das stärkste Signal detektiert wurde, eingestellt, um von dieser Position aus mit höchster Auflösung eine Feinjustage durchzuführen.

Um auch bei schlechten Transmissionsbedingungen den Laserstrahl bei möglichst kurzer Integrationszeit zuverlässig identifizieren zu können, wurde der Laserstrom und damit die Ausgangsleistung bereits zur Justage mit einer Frequenz von einigen Kilohertz moduliert. Das Modulationssignal wurde phasengleich zum Detektorsignal digitalisiert. Durch Bildung des Skalarprodukts des über mehrere Perioden aufgezeichneten Detektorsignals mit dem Modulations-Referenzsignal erhält man nach dem Prinzip des Lock-In-Verstärkers eine Größe, welche selektiv auf das Frequenzspektrum des Referenzsignals ist.

Dieses automatisierte Verfahren konnte erstmals im Braunkohlekraftwerk erfolgreich eingesetzt werden, aber auch bei den Spektrometer-Einsätzen in der Müllverbrennung war damit eine zuverlässige Justage innerhalb einiger Minuten möglich. Eine Nachjustage, die zum Beispiel bei großen Lastwechseln der Anlage und dem damit verbundenen temperaturbedingten Deformationen des Kessels erforderlich werden kann [Pit00a], nimmt weniger als eine Minute in Anspruch und kann vollautomatisch durchgeführt werden, wenn eine anhaltend verringerte Transmission auf eine Dejustage hindeutet. Ähnlich der in [Pit00a][Gie99] beschriebenen Strahlnachführung durch einen mit Piezoelementen bewegten Spiegel, ließe sich das automatische Justagesystem weiterhin mit einem positionsempfindlichen Detektor zur ständigen Überwachung und Optimierung der Strahlausrichtung einsetzen.

## 6.4 Automatische Anpassung der Verstärkung

Die in Verbrennungsprozessen auftretenden extremen Schwankungen der Transmissionsbedingungen führen zu einer starken Variation der detektierten Signalamplitude. Deshalb konnten bei In-situ-Messungen der Dynamikbereich der zur Digitalisierung der Signale eingesetzten Analog-Digital-Wandler nur schlecht ausgenutzt werden. Die analogseitige Verstärkung muß so gering gewählt werden, daß auch bei der maximal auftretenden Transmission die Analog-Digital-Wandler nicht übersteuert werden, da sonst die aufgenommenen Signalkurven „abgeschnitten“ und die Kurvenanpassung bei der Auswertung falsche Ergebnissen liefern würde. Da die durchschnittliche Transmission aber üblicherweise viel geringer als die Maximaltransmission ist (vergleiche Abbildung 4.5, Seite 28), können die Analog-Digital-Wandler auch nur entsprechend gering angesteuert werden. Dies soll durch ein Zahlenbeispiel verdeutlicht werden: Nimmt man an, daß die maximal auftretende Transmission 8 mal größer als die mittlere Transmission ist, so verliert man im Mittel 3 Bit der Auflösung der AD-Wandler. Bei den für die erforderlichen Abtastraten ( $>1$  Msample/s) zur Verfügung stehenden 12 Bit-Wandlern bedeutet dies, daß im Mittel nur 9 Bit ausgenutzt werden können. Geht man davon aus, daß auch im phasenstarr gemittelten Signal mindestens eine Bitstufe erforderlich ist, um eine Absorptionslinie zu erkennen, ist die kleinste nachweisbare Absorption auf  $1/500$  beschränkt. Bei einer CO-Messung im  $3\nu$ -Band würde das bei einer Absorptionslänge von 5 m einer Nachweisempfindlichkeit von etwa  $0,5\%_{Vol}$  entsprechen.

Besonders heikle Transmissionsbedingungen wurden an der Drehrohrfeuerung (Kapitel 7.1.2) vorgefunden. Bei der diskontinuierlichen Beschickung dieser Anlage wurden innerhalb von Sekunden Transmissionseinbrüche von mehreren Größenordnungen in beobachtet. Für eine absorptionspektroskopische Konzentrationsmessung reicht dann die Auflösung der 12 Bit-Wandler aber nicht aus. Analog-Digital-Wandler mit entsprechend höherer Auflösung stehen bislang nicht mit den erforderlichen Abtastraten zur Verfügung.

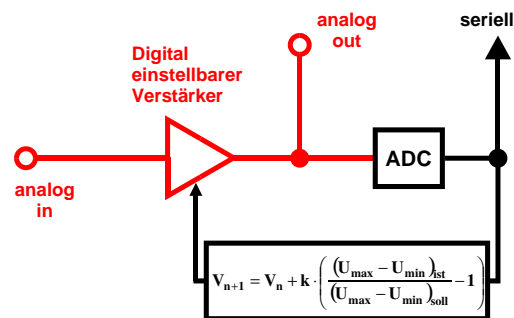


Abbildung 6.9: Prinzip der mikroprozessor-gesteuerten Verstärkungsregelung auf Basis der DSP-Elektronik. Die Verstärkung für den folgenden Abtastzyklus wird aus dem aktuellen berechnet und über einen Digital-Analog-Wandler am spannungsgesteuerten Verstärker zum Triggerzeitpunkt eingestellt.

Diese Schwierigkeit konnte durch eine im Rahmen dieser Arbeit entwickelte schnelle automatische Verstärkeranpassung umgangen und so die erreichbare Nachweisempfindlichkeit der In-situ-Spektrometer erheblich gesteigert werden. Die Basis der Verstärkungsregelung bildet die in [Fer01a]

entwickelte DSP-Spektrometerelektronik<sup>2</sup>. Der Analogteil dieser Elektronik verfügt über Verstärker, deren Verstärkungsfaktor über eine Steuerspannung in einem Bereich von -20 dB bis +20 dB eingestellt werden kann (VCA, Voltage controlled amplifier). Die Ansteuerung erfolgt über Digital-Analog-Wandler vom Digitalteil der Elektronik. Da die Änderung des Verstärkungsfaktors sehr schnell im Vergleich zur Modulation des Laserstroms erfolgen kann, ist eine stufenförmige Regelung der Verstärkung zu den Triggerzeitpunkten möglich. Auf diese Weise kann die Regelung extrem schnell erfolgen, ohne die Basislinie in den Einzelabtastzyklen zu deformieren und damit die Meßsignale zu verfälschen.

Das Prinzip der automatischen Verstärkungsregelung ist in Abbildung 6.9 schematisch dargestellt. Mithilfe des DSP-Prozessors wird mit einem schnellen Suchalgorithmus ([Fer01a]) in einem Bruchteil der Abtastzeit simultan zur Datenaufnahme Maximum  $U_{max}$  und Minimum  $U_{min}$  des aktuellen Abtastzyklus bestimmt. Die Differenz, also die Amplitude der Dreiecksmodulation, stellt ein Maß für die aktuelle Transmission dar, und muß durch die geregelte Verstärkung so eingestellt werden, daß der Wertebereich des AD-Wandlers möglichst optimal ausgenutzt wird. Das Regelsignal, also der Verstärkungsfaktor  $V_{n+1}$  für den folgenden Abtastzyklus, wird aus der aktuellen Verstärkung  $V_n$ , sowie aus  $U_{max}$  und  $U_{min}$  berechnet:

$$V_{n+1} = V_n + k \cdot \left( \frac{(U_{max} - U_{min})_{ist}}{(U_{max} - U_{min})_{soll}} - 1 \right) \quad (6.3)$$

Der Faktor  $k$  in Gleichung 6.3 bestimmt dabei die Geschwindigkeit der Regelschleife. Je größer  $k$ , um so schneller wird eine Änderung der Transmission ausgeregelt. Wenn  $k$  allerdings zu groß gewählt wird, beginnt die Regelschleife zu oszillieren. Wie oben bereits erwähnt kam der Verstärkungs-

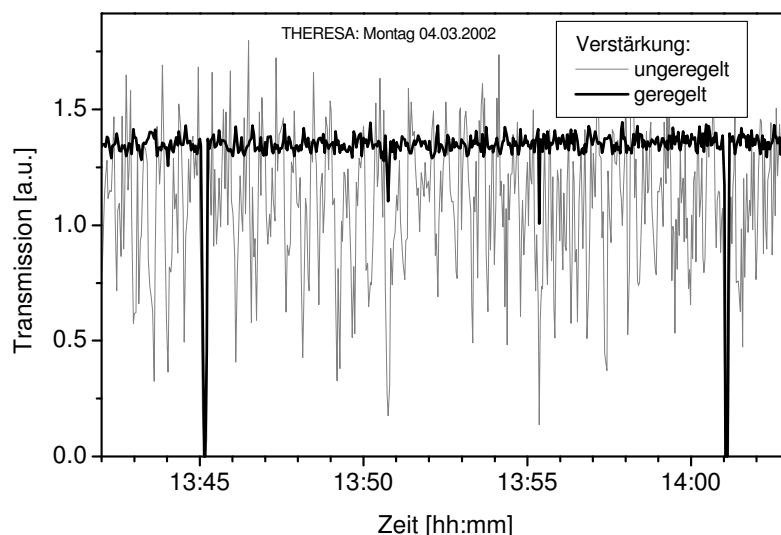


Abbildung 6.10: Ausgleich der Transmissionsvariationen durch die Verstärkungsregelung. Die starken Transmissionschwankung auf dem unregulierten Signal werden von der Verstärkungsregelung kompensiert, solange die Transmissionseinbußen nicht so groß werden, daß der Verstärkungsbereich nicht ausreicht.

<sup>2</sup>DSP steht für Digitaler Signal Prozessor. Ein solcher auf bestimmte Rechenoperationen optimierter Prozessor bildet das Kernstück der eingesetzten Elektronik.

regelung vor allem bei den instationären Verbrennungsprozessen in der Drehrohrfeuerung eine entscheidende Rolle zu. Das folgende Beispiel einer Transmissionsmessung an der Drehrohrfeuerung THERESA am Forschungszentrum Karlsruhe soll die Effektivität der automatischen Verstärkungsanpassung verdeutlichen.

Abbildung 6.10 zeigt den zeitlichen Verlauf der gemessenen Transmission durch das Drehrohr der THERESA. Bei dieser Messung wurden die Daten parallel ohne und mit geregelter Verstärkung digitalisiert. Während das unregelte Signal auch im dargestellten 2 Sekunden-Mittel noch Variationen der Transmission um einen Faktor 3 zeigt, ist die effektive Transmission nach Ausgleich durch die automatische Regelung praktisch konstant. Im dargestellten Zeitraum sind um 13.45 Uhr und um 14.01 Uhr zwei besondere Ereignisse zu erkennen. Trotz geregelter Verstärkung fällt auch im ausgeregelten Signal der scheinbare Transmissionsgrad kurzzeitig auf 0 ab. Hier wurde durch explosionsartiges Verbrennen von PE-Fläschchen mit 60 ml-Heizöl kurzzeitig lokal stark unterstöchiometrische Bedingungen erzeugt, die zu sehr starker Rußbildung und damit zu einem Einbruch der Transmission führten. Die Verstärkungsregelung versuchte dies durch Einstellen der Maximalverstärkung von +20 dB auszugleichen, die Transmission wurde bei diesen Bedingungen allerdings so gering, daß dennoch kein Lasersignal mehr detektiert werden konnte.

Ein Beispiel, welches die Effektivität der Verstärkungsanpassung beim In-situ-Gasnachweis demonstriert, ist in Abbildung 6.11 dargestellt. Die gezeigten Messungen der CO-Konzentration auf dem 2. Oberton, welche ebenfalls am Drehrohr der Müllverbrennungsanlage THERESA durchgeführt wurden, weisen im unregulierten Signal vermeintliche CO-Spitzen auf. Diese scheinbaren CO-Spitzen sind aber auf schlechte Transmissionsbedingungen zurückzuführen. Bei diesen Meßpunkten war die Auflösung der digitalisierten Detektorsignale durch die schlechte Ausnutzung der Analog-Digital-Wandler so gering, daß die Kurvenanpassung der Absorptionslinie fehlschlug und falsche Ergebnisse lieferte. Die mit der Verstärkungsregelung aufgezeichneten Daten hingegen weisen diese Fehlmessungen

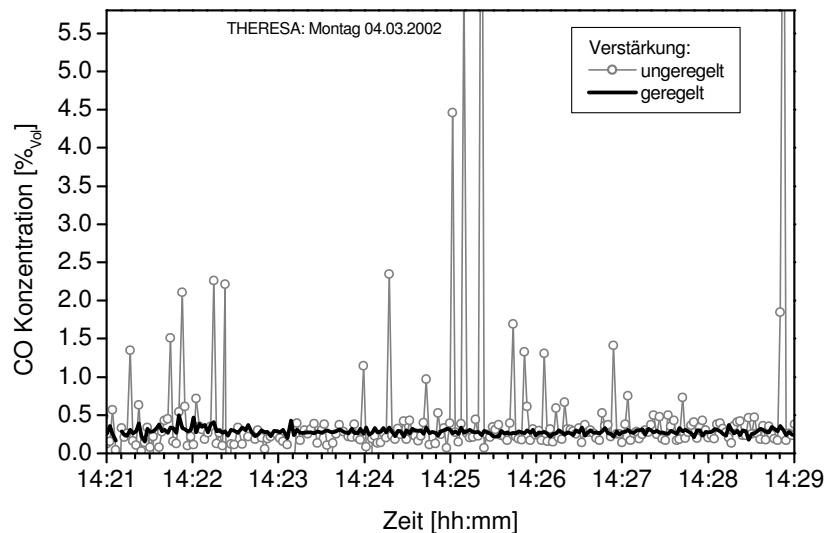


Abbildung 6.11: Auswirkungen der Verstärkungsregelung auf die Messung der CO-Konzentration. Bei den vermeintlichen CO-Spitzen auf dem unregulierten Signal handelt es sich um Fehlmessungen, die auf schlechte Transmissionsbedingungen zurückzuführen sind. Die Verstärkeranpassung kann diese ausregeln, wie der gezeigte Konzentrationsverlauf belegt.

sungen nicht mehr auf. Die vermeintlichen Variationen im CO-Verlauf sind sogar noch geringer, was ebenfalls auf die optimierte Aussteuerung der Analog-Digital-Wandler und die damit verbundene Steigerung der Detektionsempfindlichkeit zurückzuführen ist.

Eine besondere Bedeutung kommt der Verstärkungsregelung für den Einsatz eines Spektrometers bei instationären Verbrennungsprozessen wie beispielsweise der Drehrohrfeuerung zu. Bei diesem Verfahren wird der Brennstoff nicht kontinuierlich, sondern in Form von Gebinden zugegeben. Die Folge sind starke Einbrüche der Transmission, die vor allem auf Rußbildung zurückzuführen sind. Für diesen Einsatzzweck, bei dem eine hohe Verstärkung jedoch nur geringe Abschwächungen des Signals notwendig sind, wurde der Dynamikbereich der Verstärkungsregelung durch zusätzliche Verstärkungsstufen vor den spannungsgesteuerten Verstärkern so modifiziert, daß nur noch eine Abschwächung um 10 dB, dafür aber eine Verstärkung um 30 dB möglich ist. Unter der Annahme, daß eine Aussteuerung der AD-Wandler zu 10% gerade noch für eine Messung ausreicht, bedeutet dies, daß dank der automatisierten Verstärkeranpassung selbst bei Transmissionseinbrüchen um 4 Größenordnungen eine kontinuierliche Konzentrationsbestimmung möglich ist.

## 6.5 Fasergekoppeltes Spektrometer mit Zeitmultiplexing

Die in dieser Arbeit entwickelten Spektrometervarianten und die an großtechnischen Verbrennungsanlagen durchgeführten Untersuchungen zielen unter anderem auf ein dauerhaft im industriellen Umfeld einsetzbares Mehrspezies-In-situ-Spektrometer ab. Im Hinblick auf ein kommerzielles Diodenlaser-Spektrometer als Fernziel wurde ein neues Konzept erarbeitet, bei dem Forderungen wie leichte Justierbarkeit, Langzeitstabilität, kompakte Abmessungen und geringe Kosten im Vordergrund standen.

Der Ansatz beruht auf einem Technologietransfer aus der optischen Datenübertragung. Aufgrund der hohen erzielbaren Bandbreiten gewinnt die optische Übertragung digitaler Daten über Glasfasernetze zunehmend an Bedeutung. Daher stehen kommerziell fasergekoppelte Diodenlasermodule und faseroptische Bauteile, wie Koppler oder optische Multiplexer, auf technisch ausgereiftem Stand kostengünstig zur Verfügung. Im Rahmen dieser Arbeit wurde mit diesen für den digitalen Datentransfer konzipierten Komponenten eine faserbasierten Mehrspezies-In-situ-Spektrometers entwickelt.

Die Führung und Überlagerung der Laserstrahlen in optischen Fasern bringt für den Spektrometereinsatz in industrieller Umgebung entscheidende Vorteile mit sich:

- Die empfindlichen Diodenlaser können weit ab vom Meßort untergebracht werden und sind damit nicht mehr den rauen Bedingungen und hohen Temperaturen in unmittelbarer Brennraumnähe ausgesetzt. Die optische Übertragung zum Meßort ist unempfindlich gegenüber Störungen durch elektromagnetische Streueinstrahlung.
- Die Überlagerung mehrerer Laserstrahlen durch Faserkoppler oder wellenlängenabhängige Multiplexer (WDM) erzeugt einen echten „Multiwellenlängen-Strahl“ zur simultanen Konzentrationsmessung mehrerer Gase im gleichen Volumen. Eine Dejustage der Einzelstrahlen gegeneinander ist im Gegensatz zum Freistrahlaufbau unmöglich. Eine einzelne Glasfaser von den Lasern zum Meßort ist ausreichend.
- Ein fasergeführter Laser im sichtbaren Spektralbereich kann zur einfachen manuellen Justage durch den Brennraum dem Meßstrahl überlagert werden.

- Die Aufteilung des Meßstrahls auf mehrere Fasern ermöglicht die simultane Messung an verschiedenen Meßstellen mit nur einem Laser pro Spezies.
- Die Aufteilung auf mehrere Fasern macht weiterhin die Überwachung der Laserausgangsleistung, die Messung einer Referenz-Linie durch eine Gaszelle oder die kontinuierliche Wellenlängenkalkulation durch ein Etalon in geschützter Umgebung möglich.

Die optische Datenübertragungstechnologie konzentriert sich auf die Spektralbereiche um 1310 nm und 1550 nm<sup>3</sup>. Die verfügbaren faseroptischen Bauteile sind daher auf diese Spektralbereiche optimiert und für den Einsatz bei anderen Wellenlängen nur bedingt geeignet. Auch die Verfügbarkeit von Laserdiodenmodulen mit integrierter Faserankopplung ist bislang auf diese Spektralbereiche beschränkt. Aufgrund des zunehmenden Bedarfs an Übertragungskapazitäten in der Telekommunikationsbranche kann man aber eine Ausweitung der Spektralbereiche rechnen.

Zur Kombination oder Aufteilung mehrerer fasergeführter Strahlen dienen sogenannte Faserkoppler. Für eine ausführliche Beschreibung des Funktionsprinzips optischer Fasern und diverser Faserkopplertypen sei auf die Fachliteratur verwiesen (beispielsweise [Hec99]). In dieser Arbeit wurden sogenannte Schmelzkoppler eingesetzt, da diese nach [Ple98] weniger zur Entstehung von störenden Interferenzfringes neigen als die ebenfalls gebräuchlichen Schliffkoppler. Faserkoppler sind nicht in der Lage, zwei oder mehr Teilstrahlen verlustfrei in eine gemeinsame Faser zusammenzuführen. So gelangt beispielsweise durch einen sogenannten 50:50-Koppler von beiden Lasern auch nur die Hälfte der Leistung in jeweils eine der beiden Ausgangsfasern. Faserkoppler als bidirektionale Bauteile haben grundsätzlich genau so viele Ausgänge wie Eingänge. Bei den ebenfalls angebotenen „2 in 1“-Kopplern ist lediglich der zweite Ausgang nicht aus dem Gehäuse herausgeführt. Der zweite Ausgang kann aber sinnvoll zur gleichzeitigen Messung in einer Referenzgaszelle, zur Bestimmung der Laserausgangsleistung, oder zur Messung entlang eines weiteren Meßpfads genutzt werden.

Die nahezu verlustfreie Kombination zweier fasergeführter Strahlen in eine Faser gelingt mit sogenannten WDMs (Wavelength Division Multiplexer). Die beiden Eingänge eines WDMs sind wellenlängenabhängig und werden zur Überlagerung von Lasern im Bereich um 1310 nm und 1625 nm beziehungsweise 1310 nm und 1550 nm angeboten. Die „Wellenlängenfenster“ betragen je nach Fabrikat bis zu  $\pm 25$  nm. Beim Betrieb in umgekehrter Richtung fungieren WDMs als wellenlängenabhängige Strahlteiler.

Die naheliegende Überlegung, in einer Spektrometeranwendung den Laserstrahl nach Durchqueren der In-situ-Meßstrecke wieder in eine Glasfaser einzukoppeln, um auch die Separation in die einzelnen Wellenlängenkanäle und die Detektion in geschützter Umgebung entfernt vom Brennkessel durchführen zu können, scheitert an der brechungs- und streuungsbedingten Strahlablenkung auf der In-situ-Meßstrecke. Die Ablenkung macht es unmöglich, den Strahl auf den Kern-Durchmesser einer Singlemode-Glasfaser von etwa  $5 \mu\text{m}$  zu fokussieren, was für eine effiziente Fasereinkopplung erforderlich wäre.

Die Verwendung von dichroitischen Strahlteilern zur Separation der Wellenlängenkanäle in einer Freistrahlanordnung direkt am Kessel macht die Detektionseinheit jedoch wieder empfindlich gegenüber Dejustage. Hinzu kommt, daß die Separation sehr ähnlicher Wellenlängen mit dichroitischen Strahlteilern nur schlecht gelingt. Auch dafür konnte, wie im folgenden beschrieben wird, eine Lösung gefunden werden, die weiterhin im Hinblick auf eine kommerzielle Anwendung durch den geringeren Bedarf an optischen und elektronischen Komponenten eine Kosteneinsparung ermöglicht.

<sup>3</sup>In diesen Spektralbereichen weisen Glasfasern die geringste Dispersion beziehungsweise Absorption auf.

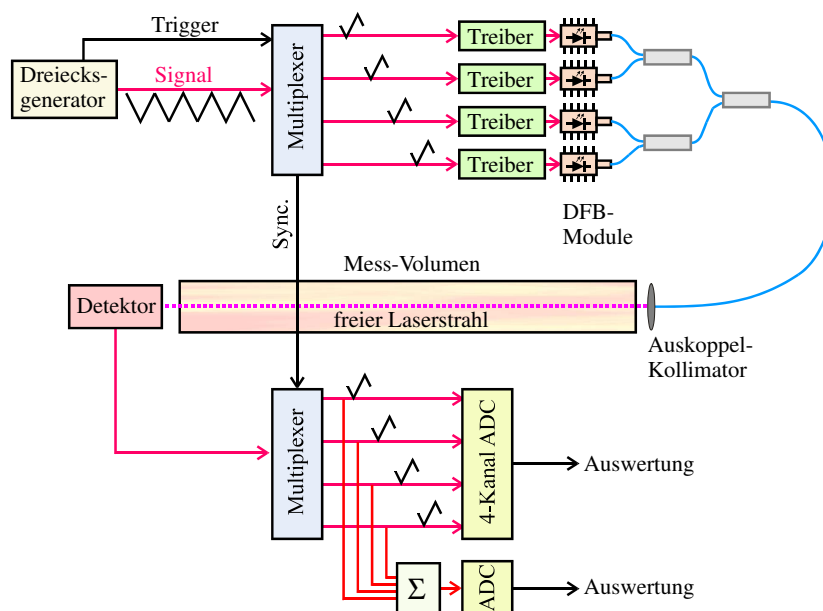


Abbildung 6.12: Schematische Darstellung des Zeitmultiplexings im faserbasierten Mehrspezies-Spektrometer. Die Multiplexerelektronik steuert bis zu 4 Laserdioden an. Deren Strahlen werden über Faserkoppler oder WDMs in einer Faser vereint und können nach Durchlaufen der Meßstrecke mit einem einzelnen Detektor nachgewiesen werden. Eine zweite synchronisierte Multiplexerelektronik trennt die einzelnen Kanäle auf, um die Verstärkung auf die Ausgangsleistung des jeweiligen Lasers anpassen zu können.

Sowohl die in dieser Arbeit aufgebauten Freistrahl-Spektrometervarianten, als auch die simultane Messung mehrerer Spezies, über die in anderen Veröffentlichungen ([Ebe00a][Fer00][Ebe96][Web01][Web00]) berichtet wurde, beruhen auf der Kanalüberlagerung durch Wellenlängenmultiplexing. Dabei wurden die zum Nachweis der verschiedenen Spezies verwendeten Laser zu einem Strahlenbündel überlagert und dieses nach Durchlaufen der Meßstrecke hinsichtlich der Wellenlängenanteile wieder aufgetrennt, um die Teilstrahlen separat zu detektieren. Das Zeitmultiplexing läßt sich nun mit dem Prinzip der seriellen Datenübertragung vergleichen, bei der die einzelnen Kanäle nicht gleichzeitig, sondern nacheinander übertragen werden. Diese Form der Kanalüberlagerung bezeichnet man als Zeitmultiplexing. Dazu wurden die Diodenlaser so angesteuert, daß jeweils nur ein Laser seinen Abstimmzyklus durchläuft, während die anderen unterhalb des Schwellstroms betrieben werden. Nachdem also der Abstimmzyklus des ersten Laser abgeschlossen ist, durchläuft der zweite seinen Abstimmzyklus, dann der dritte und so weiter.

Bei diesem Verfahren reicht ein einzelner Photodetektor aus, sofern dessen spektraler Empfindlichkeitsbereich die verwendeten Wellenlängen überdeckt. Folglich wird dann auch nur ein Stromverstärker und zur Digitalisierung nur ein 1-Kanal-AD-Wandler benötigt. Da die Dauer eines Einzelabtastzyklus im Millisekundenbereich liegt und die Signale auf die erforderlichen Antwortzeiten in der Größenordnung Sekunden phasenstarr aufgemittelt werden, stellt auch die Mehrspezies-Messung mit Zeitmultiplexing eine quasisimultane Messung dar.

Abbildung 6.12 zeigt schematisch die Anordnung des fasergestützten Diodenlaser-Spektrometers mit Zeitmultiplexing. Zur Ansteuerung der Laserdioden wurde eine Analogelektronik entwickelt, die aus einem Dreieckssignal die Modulationsfunktionen zur Ansteuerung von maximal vier Laserdioden generiert. Damit reicht ein Signalgenerator zur Modulation aller Laser aus. Die Elektronik basiert auf einem Vierfach-Schalter-IC, dem elektronischen Pendant von vier Relais, der von einem Zählerbaustein angesprochen wird und das dreiecksförmige Eingangssignal der Reihe nach auf die vier Ausgänge schaltet. Der Zählerbaustein wird über eine einstellbare Verzögerung vom Signalgenerator getriggert. Jeder Ausgangskanal verfügt über einen regelbaren Verstärker, um die Modulationsamplitude auf die jeweilige Laserdiode anpassen zu können. Die entwickelte Elektronik verfügt weiterhin über einen Demultiplexer, so daß die vier Kanäle wahlweise über einen AD-Konverter oder über vier separate Signalwege weiterverarbeitet werden können. Die zweite Variante ist besonders dann von Vorteil, wenn Laserdioden mit sehr unterschiedlicher Ausgangsleistung eingesetzt werden, da dann die einzelnen Kanäle zur optimalen Aussteuerung der Analog-Digital-Wandler unterschiedlich verstärkt werden können.

Der Aufbau eines faserbasierten Mehrspezies-Spektrometers mit Zeitmultiplexing und dessen Einsatz an der Drehrohrfeuerungsanlage THERESA am Forschungszentrum Karlsruhe wird im nächsten Kapitel beschrieben.



## Kapitel 7

# Industrie-Einsatz der In-situ-Spektrometer

### 7.1 CO-Detektion auf dem 2. Oberton ( $3\nu$ -Band)

Zur In-situ-Absorptionsspektroskopie mit NIR-Diodenlasern können sowohl die Übergänge des 1. als auch des 2. Oberton der CO-Streckschwingung ausgenutzt werden. Das 2. Obertonband ( $3\nu$ -Band) im Bereich zwischen 1550 nm und 1600 nm bietet sich für die In-situ-CO-Detektion an, da in diesem Spektralbereich technisch ausgereifte, leistungsstarke Diodenlaser aus der Kommunikationstechnik kommerziell verfügbar sind. Aufgrund der vergleichsweise schwachen Absorption eignet sich der 2. Oberton vor allem zur Messung in Prozessen mit relativ hohem CO-Gehalt und an Anlagen, die die Realisierung langer Absorptionsstrecken ermöglichen.

Wenngleich es bereits zahlreiche Veröffentlichungen über Messungen von CO im  $3\nu$ -Band mit Diodenlasern gibt, die als Ziel die In-situ-Detektion in großtechnischen Verbrennungsprozessen angeben, so sind doch fast alle dieser Publikationen weit entfernt von einer industrietauglichen Anwendung. Die veröffentlichten Arbeiten beschränken sich teils auf Messungen unter Laborbedingungen in Absorptionzellen [Gab97][Mih97], teils auf Untersuchungen an kleinen Laborbrennern, deren Betriebszustände und -parameter sich genau kontrollieren lassen [Nik02][Ups99]. Die bislang einzige In-situ-Messung von CO im Brennraum einer technischen Müllverbrennungsanlage mit vergleichsweise geringen Störungen durch Transmissionsverluste und Strahlungsemission wurde in [Mut99] über eine 2,5 m-Meßstrecke realisiert.

#### 7.1.1 Simultane Messung von CO auf dem 2. Oberton, H<sub>2</sub>O und der Temperatur im Braunkohlekraftwerk

Im Hinblick auf eine Schadstoffreduktion und eine Verlängerung der Wartungsintervalle beziehungsweise der Standzeit ist eine In-situ-Messung des CO-Gehalts aber gerade für Großkraftwerke von Interesse. Dies gilt aufgrund der Korrosions- und Verschlackungsproblematik insbesondere für Kohlekraftwerke. Bei vielen bestehenden Kohlekraftwerken wird die Lebensdauer des Kessels durch Korrosion der Kesselwände limitiert, welche in engem Zusammenhang mit hohen CO-Konzentrationen in Wandnähe steht [Stu92]. Reduzierende Bedingungen bedingen weiterhin eine Verringerung der

Schlackeviskosität [Spl00], so daß sich eine Schlackeschicht auf den Kesselwänden und den Wärmetauschern bildet. Die zunehmende Verschlackung kann so weit gehen, daß die Anlage schließlich zum Entfernen der Schlacke abgeschaltet werden muß, was mit Kosten in Millionenhöhe verbunden ist.

Die spektroskopische In-situ-Messung der CO-Konzentration stellt gerade in Kohlekraftwerken im Hinblick auf die extremen Transmissions- und Emissionsbedingungen, die hohen Temperaturen und die harschen Umgebungsbedingungen höchste Anforderungen an das Spektrometer. Zentimeterdicke Kohlestaubschichten, Lärm, und Lufttemperaturen bis über 65°C führen zu Bedingungen, die eine Arbeitsweise wie im Labor unmöglich machen. Dennoch gelang im Rahmen dieser Arbeit die simultane In-situ-Detektion von CO und H<sub>2</sub>O, sowie die spektroskopische Temperaturbestimmung im Brennraum eines 600 MW<sub>th</sub>-Braunkohlekraftwerks [Tei02a][Tei03]. Durch die gleichzeitige Bestimmung des H<sub>2</sub>O-Gehalts konnte gezeigt werden, daß die CO-Messung auf der Linie R 24 im 3- $\mu$ -Band trotz des unter In-situ-Bedingungen starken H<sub>2</sub>O-Absorptionshintergrunds (vergleiche Abbildung 4.11) mit dem eingesetzten Meß- und Auswertungsverfahren ohne signifikante Querempfindlichkeit möglich war.

Das Braunkohlekraftwerk Niederaussem ist mit einer thermischen Gesamtleistung von fast 3,7 GW das größte deutsche Kohlekraftwerk. Die beiden zur Zeit der Meßkampagne stärksten Kessel<sup>1</sup> mit einer thermischen Leistung von je 600 MW haben einen quadratischen Querschnitt von 20 m Kantenlänge und eine Höhe von über 100 m. An einem der beiden Kessel wurden auf einer Höhe von 65 m im Bereich der sogenannten Ausbrandzone wenige Meter unterhalb der ersten Wärmetauscher ([Spl00]) zwei Mannluken mit wassergekühlten Flanschen versehen, über die das Sender- und das Empfängerteil des Spektrometers direkt an den Kessel montiert werden konnten. Abbildung 7.1 stellt schematisch die Anbringung von Sender und Empfänger und die Anordnung der optischen Komponenten dar. Da die Transmissions-Eigenschaften des Brennraums zunächst völlig unbekannt waren, wurde zur Verringerung der Transmissionsverluste statt der 20 m-Meßstrecke über den vollen Kesselquerschnitt zunächst eine diagonale Meßstrecke von 13 m Länge realisiert. In einer späteren Meßkampagne konnte das Spektrometer auch erfolgreich zur Messung über den vollen Kesselquerschnitt eingesetzt werden.

**Aufbau des Spektrometers:** Zur CO-Detektion auf der Linie R 24 wurde ein fasergekoppeltes DFB-Lasermodul mit integriertem Peltierelement bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1559,6$  nm eingesetzt. Die simultane H<sub>2</sub>O-Messung und die spektroskopische Temperaturbestimmung gelang mit einem FP-Laser bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 813$  nm. Durch einen unbeschichteten, gekeilten Strahlteiler wurde aus dem 1560 nm-Strahl ein Teilstrahl ausgekoppelt, um mit einer CO-Referenzzelle die Linie R 24 zu identifizieren und die Wellenlängenstabilität des Lasers zu überwachen. Zur Verdoppelung des Absorptionssignals wurde der Referenzstrahl zweifach durch die 30 cm lange, mit reinem CO gefüllte Zelle geführt. Die beiden Meßstrahlen wurden mit einem Spiegel eng benachbart parallel ausgerichtet. Dieses Strahlenbündel wurde mit Hilfe des automatischen Justagesystems (siehe Kapitel 6.3) in den Brennraum umgelenkt und automatisch auf die über 13 m entfernte Detektionsanordnung ausgerichtet. Aufgrund des langen Meßpfades, des geringen Transmissionsgrads und der starken thermischen Strahlungsemission mußte die automatische Justage mit hoher Ortsauflösung und langer Integrationszeit durchgeführt werden, was zu einer Justagezeit in der Größenordnung einer halben Stunde führte<sup>2</sup>.

<sup>1</sup>Inzwischen ist ein neuer Block mit  $P_{th} = 965$  MW in Betrieb. Dieser ist der zur Zeit leistungsstärkste Braunkohlekessel der Welt.

<sup>2</sup>Bei einem früheren Spektrometer-Einsatz in einem Kohlekraftwerk [Fer00] beanspruchte die manuelle Justage mehr als einen Tag.

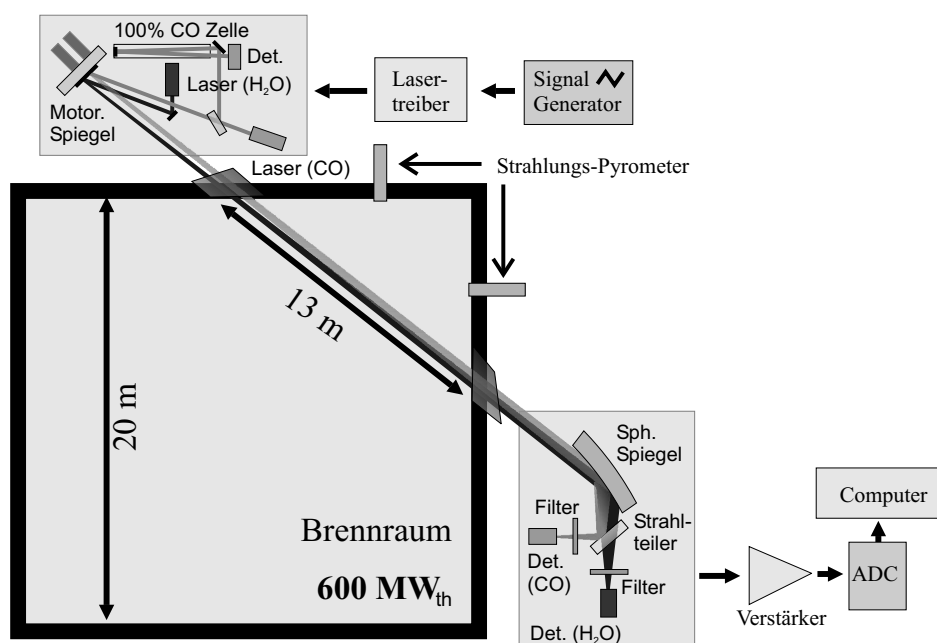


Abbildung 7.1: Aufbau des Spektrometers zur simultanen CO-, H<sub>2</sub>O- und Temperaturmessung im Braunkohlekraftwerk Niederaussem.

Wegen des noch deutlich höheren Zeitaufwands wäre eine manuelle Justage mit Kamera und Konverterkarten bei den in der Umgebung des Spektrometers vorherrschenden Temperaturen (65°C) sehr schwierig gewesen.

Schnelle zeitlichen Variationen von Beugung und Streuung führen zu einer variablen Ablenkung beziehungsweise Aufweitung des Laserstrahlenbündels beim Durchqueren der Kessels. Deshalb wurde hinter dem Auskoppelfenster ein sphärischer 3''-Spiegel (25 cm Brennweite) angebracht, um das Laserlicht auf die beiden Photodetektoren (InGaAs,  $\varnothing = 3$  mm für CO, peltiergekühlt; Si,  $\varnothing = 5$  mm für H<sub>2</sub>O) zu fokussieren. Zur Separation der beiden Wellenlängen wurde das Strahlenbündel durch einen dichroitischen Strahlteiler in Teilstrahlen zerlegt und auf die beiden separaten Detektoren abgebildet. Zur Minimierung des Strahlungsemissionsanteils und zur Vermeidung von Übersprechen zwischen den beiden Kanälen wurden die Detektoren mit schmalbandigen optischen Bandpassfiltern (FWHM  $\approx 10$  nm) versehen.

Nach Verstärkung der Detektorsignale (Femto DLPCA 200) wurden diese mit einer 12 bit-AD-Wandlerkarte (National Instruments 6110E) mit einer Abtastrate von 5 Msample/s digitalisiert und die 200 fach gemittelten Abtastzyklen im PC auf Festplatte gespeichert, um für eine spätere Datenauswertung zur Verfügung zu stehen. Bei einer Modulationsfrequenz von 5 kHz und 200 facher Mittelung lag die Antwortzeit bei etwa 3 s, im Mittel konnte also nur einer von 75 Abtastzyklen erfaßt werden. Diese Limitation ist auf die Datenerfassung mit der AD-Wandlerkarte in einem Windows-PC-System zurückzuführen<sup>3</sup>.

<sup>3</sup>Eine Echtzeit-Mittelung, bei der alle Abtastzyklen erfaßt werden können, wurde mit der am Physikalisch-Chemischen Institut entwickelten, DSP-basierten Spektrometerelektronik realisiert, welche aber zum Zeitpunkt dieser Messungen noch

Bei den Messungen im Braunkohlekraftwerk galt es vor allem, die mit dem Diodenlaserspektrometer ermittelten In-situ-CO-Konzentrationen mit Anlagenparametern und -daten vergleichen zu können. Das Prozeßdatenerfassungssystem des Kraftwerks stellte die Daten in 30 s-Intervallen beziehungsweise 30 Minuten-Mittelwerten zur Verfügung, weshalb die abgespeicherten Rohdaten zur Datenauswertung vor der Kurvenanpassung 10 fach, also ebenfalls auf  $\sim 30$  s, gemittelt wurden. Das gleitende Mittel (60 Punkte) der ermittelten Konzentrationen erlaubt den Vergleich mit den halbstündig verfügbaren Prozeßdaten.

**Transmissions- und Emissionsbedingungen:** Die spektroskopische In-situ-Gasanalyse im Braunkohlekraftwerk wurde aufgrund der hohen Partikelbeladung und der hohen Temperaturen ( $\sim 1450$  K) erschwert durch:

- Geringe mittlere Transmissionsgrade um 0,1 %.
- Starke Schwankungen des Transmissionsgrades im Millisekundenbereich um mehr als eine Größenordnung.
- Hohe Strahlungsemission. Trotz optischer Filterung (Bandpass, FWHM $\approx 10$  nm) lag die mittlere detektierte Strahlungsleistung über  $10 \mu\text{W}$ .

Bereits im Kapitel 4.1.1 wurde die hohe Dynamik des Transmissionsverhaltens im Braunkohlekraftwerk anhand der Häufigkeitsverteilung der Transmissionsgrade analysiert, weshalb an dieser Stelle nur auf dieses Kapitel verwiesen werden soll. Aber nicht nur auf der Millisekunden-Zeitskala der einzelnen Abtastzyklen, sondern auch in den 30 s-Mittelwerten spiegelt sich die Stärke und Dynamik der Transmissions- und Emissionsbedingungen wider. Abbildung 7.2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Transmission (linke Achse) über einen Zeitraum von 9 Stunden. Die Bestimmung der Transmissionsgrade erfolgte aus den Lasersignalen selbst, wie in Kapitel 4.2 beschrieben wurde. Im dargestellten Zeitraum variiert der Transmissionsgrad zwischen  $2,5 \cdot 10^{-3}$  und  $5 \cdot 10^{-4}$ . Bei anderen Betriebszuständen der Anlage wurden dauerhaft noch schlechtere Transmissionsverhältnisse vorgefunden. Im Mittel erreichte also nur etwa 0,1% der eingestrahlenen Laserleistung, also wenige  $\mu\text{W}$ , die Detektoren.

Dem gegenüber steht der aufgrund der starken Partikelbeladung hohe Anteil an Strahlungsemission. Zur Verdeutlichung dient ebenfalls Abbildung 7.2, in der das Verhältnis von detektierter Hintergrundstrahlung zu transmittierter Laserleistung aufgetragen ist (rechte Achse). Trotz der optischen Filterung mit einem Bandpassfilter von nur 10 nm Breite liegt der Emissionsanteil mitunter bis zu einer Größenordnung über der transmittierten Laserleistung. Aufgrund des in dieser Arbeit verwendeten Meß- und Auswertungsverfahrens (Kapitel 4) führen die extremen Transmissions- und Emissionsbedingungen nur zu einer Verschlechterung des Signal-zu-Rauschverhältnisses, nicht aber zu einer systematischen Verfälschung der ermittelten Gaskonzentrationen.

**Ergebnisse der simultanen Messung von CO, H<sub>2</sub>O und der Temperatur:** Typische In-situ-Absorptionsprofile der Messung im Braunkohlekraftwerk sind in Abbildung 7.3 dargestellt. Beide Spektren wurden vom Emissionsanteil befreit und auf die transmittierte Laserleistung normiert. Der linke Graph zeigt die CO-Linie R 24 bei einer Konzentration von  $\sim 1,2\%$  Vol. Neben den breitbandigen

---

nicht eingesetzt werden konnte. Statistisch verteilte Störeinflüsse würden damit bei gleicher Antwortzeit um fast eine Größenordnung reduziert werden.

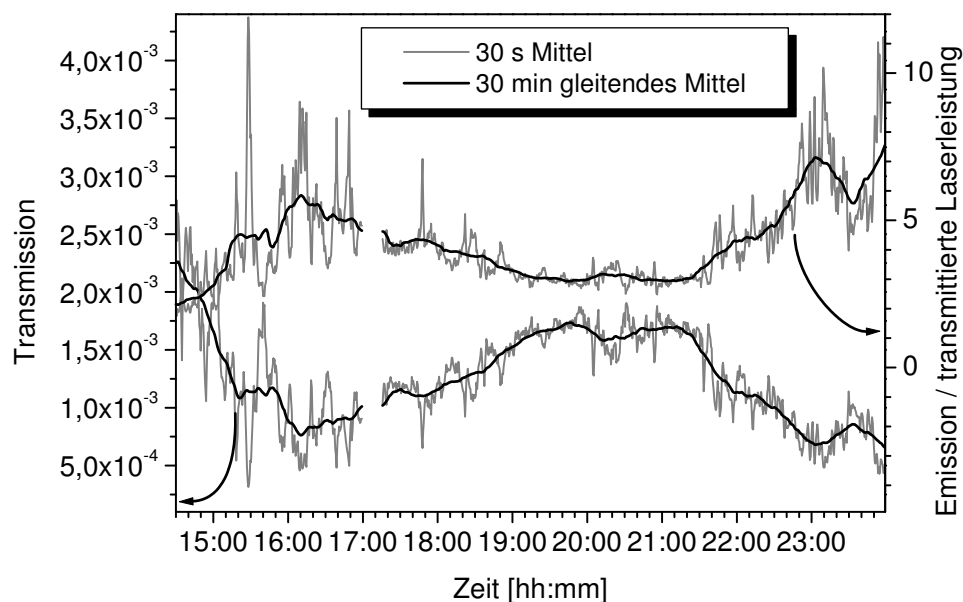


Abbildung 7.2: Zeitlicher Verlauf der breitbandigen Transmission des Brennraums (linke Achse, untere Kurve) und dem Verhältnis von Strahlungsemission zu detektierter Laserleistung nach optischer Filterung (rechte Achse, obere Kurve). Dargestellt sind jeweils 30 s-Mittelwerte und die 30 Minuten gleitende Mittelung.

Transmissionsverlusten führen hier die Flanken der benachbarten H<sub>2</sub>O-Linien zu einer Deformation der Basislinie. Der Test verschiedener Modelle zur Kurvenanpassung aber zeigte, daß bereits ein Polynom dritten Grades zur Approximation der Basislinie ausreicht, wenn die ebenfalls in Abbildung 7.3 zu erkennende H<sub>2</sub>O-Linie mit angepaßt wird.

Die Anpassung der Absorptionsprofile erfolgte durch Voigtfunktionen, deren Doppleranteile aus der aktuellen In-situ-Temperatur, der Molekülmasse und den lokalen Abstimmraten an den Linienpositionen berechnet wurden. Gibt man den Lorentzanteil (Druckverbreiterung) in der Kurvenanpassung frei, so führt dies im Fall der CO-Linie R 24 aufgrund der starken Verkrümmung der Basislinie und der vergleichsweise schwachen Absorption zu einer großen Unsicherheit bei der Linienflächenbestimmung. Deshalb wurde die Lorentzbreite zunächst frei gegeben, der Mittelwert über mehrere Stunden gebildet und dann, unter der Annahme, daß sich die Lorentzbreite durch Änderungen in der Gaszusammensetzung nicht signifikant ändert, die Linienprofile mit der gemittelten Lorentzbreite angepaßt. Dieses Vorgehen kann auch für eine Echtzeit-CO-Messung angewendet werden, wenn sich die Linienverbreiterung nicht zu schnell ändert. Dazu erfolgt die Kurvenanpassung je einmal mit freigegebener und einmal mit fester Lorentzbreite, wobei die feste Lorentzbreite aus dem Mittelwert der freigegebenen Breiten der vorhergehenden Abtastzyklen ermittelt wird.

Aus dem Residuum des gemessenen Absorptionsprofils und der Kurvenanpassung wurde die minimal nachweisbare Absorption und daraus die CO-Nachweisempfindlichkeit abgeleitet. Für die CO-Detektion ergibt sich die doppelte Standardabweichung des Residuums zu  $3,8 \cdot 10^{-4}$ , woraus sich bei der In-situ-Temperatur von  $\sim 1450$  K eine Nachweisempfindlichkeit von  $400 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$  CO bei einer Mittelung von 2000 Einzelzyklen und einer Absorptionslänge von 13 m ableiten läßt.

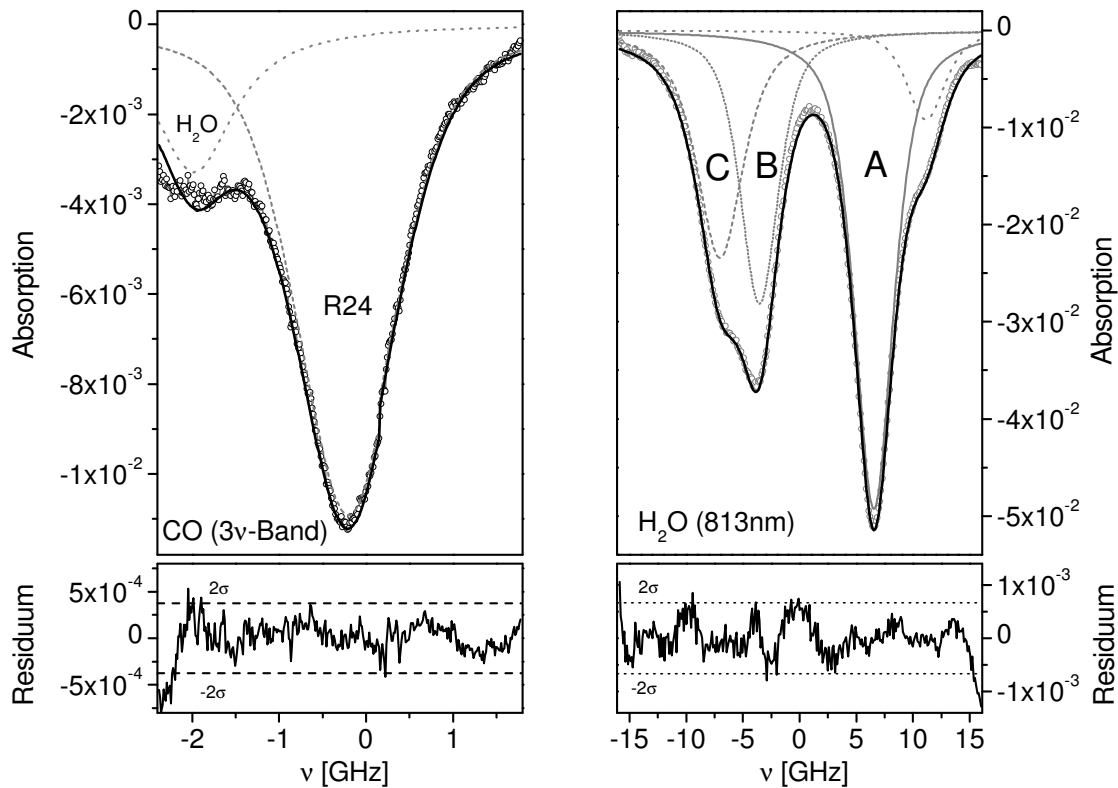


Abbildung 7.3: Typische In-situ-Absorptionsprofile (30-Sekunden-Mittel) aus dem Braunkohlekraftwerk der CO-Linie R 24 bei  $\lambda = 1559,6$  nm (links) und der drei  $\text{H}_2\text{O}$ -Linien bei  $\lambda = 813$  nm (rechts), die auch zur Temperaturbestimmung benutzt wurden. Die Spektren sind bereits transmissions- und emissionskorrigiert und auf die Laserausgangsleistung normiert. Aus den zur Konzentrationsbestimmung angepaßten Voigtfunktionen und den Residuen läßt sich eine minimale nachweisbare Änderung der optischen Dichte von  $3,8 \cdot 10^{-4}$  bei CO, beziehungsweise  $6,4 \cdot 10^{-4}$  bei  $\text{H}_2\text{O}$  (jeweils  $2\sigma$ ) ableiten.

Im rechten Teil der Abbildung 7.3 ist das emissionsbefreite und transmissionskorrigierte Absorptionsspektrum von  $\text{H}_2\text{O}$  dargestellt, welches bei  $\lambda = 813$  nm mit einem FP-Laser gemessen wurde. Zur Bestimmung der In-situ- $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentrationen wurde die mit A bezeichnete Linie ( $13\ 0\ 13 \leftarrow 14\ 0\ 14$ ,  $2\ 1\ 1 \leftarrow 0\ 0\ 0$ ) herangezogen, da die Kurvenanpassung bei der Einzellinie präziser als bei der Doppellinie B ( $6\ 2\ 5 \leftarrow 6\ 3\ 4$ ,  $1\ 1\ 2 \leftarrow 0\ 0\ 0$ ) und C ( $7\ 3\ 5 \leftarrow 6\ 3\ 4$ ,  $2\ 1\ 1 \leftarrow 0\ 0\ 0$ ) gelingt. Weiterhin kann bei dieser Linie aufgrund des Temperaturverhaltens ihrer Linienstärke eine Korrektur des Absorptionsbeitrags des  $\text{H}_2\text{O}$ -Anteils außerhalb des Brennraums vernachlässigt werden und die systematische Unsicherheit durch die relativ unbekanntenen Bedingungen in den Zugangsrohren bleibt gering. Aus der Anpassung von 4 Voigtfunktionen, deren Dopplerbreiten wieder wie oben berechnet wurden, ergibt sich ein Residuum mit einer doppelten Standardabweichung von  $6,6 \cdot 10^{-4}$ . Dies entspricht bei der vorherrschenden Temperatur ( $\sim 1450$  K) einer Nachweisempfindlichkeit von  $0,1\%_{\text{vol}} \text{H}_2\text{O}$ .

**Temperaturbestimmung:** Bereits in früheren Arbeiten [Fit97][Ebe00a][Pit00b] wurde das Linienflächenverhältnis  $A/(B+C)$  der drei  $\text{H}_2\text{O}$ -Linien A, B und C zur spektroskopischen Temperaturbestimmung benutzt. Dort wurde bereits gezeigt, daß die Linienparameter der Linien B und C in der

HITRAN'96/HITEMP-Datenbank offenbar nicht korrekt sind. Mit den HITRAN-Daten lieferte die spektroskopische Temperaturbestimmung mit steigender Temperatur zunehmend falsche Ergebnisse. Deshalb wurden in [Fit97] Kalibrationsmessungen mit einer H<sub>2</sub>O-Zelle in einem Ofen durchgeführt. Damit konnte die Temperaturbestimmung über die drei Linien an Thermoelementmessungen bis etwa  $T = 1000\text{ °C}$  kalibriert werden.

Im Braunkohlekraftwerk Niederaussem bot sich nun erstmals die Gelegenheit, die Extrapolation dieser Kalibrationskurve auf höhere Temperaturen mit In-situ-Temperatur-Messungen durch Strahlungs-pyrometer zu testen. Auf der gleichen Ebene, auf der das Diodenlaserspektrometer installiert wurde, sind insgesamt 7 Pyrometer angebracht, die eine tomografische Messung der Temperaturverteilung über den Kesselquerschnitt ermöglichen. Da die Temperaturvariation über den Kesselquerschnitt nur in der Größenordnung von 10 K lag, wurde der Vergleich mit der spektroskopischen Temperaturmessung nur mit einem Pyrometer durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß bei den vorherrschenden hohen Temperaturen um  $T = 1450\text{ K}$  offensichtlich das Linienflächen-Verhältnis  $A/(B+C)$  keinen guten Temperaturindikator mehr darstellt. Hingegen weist das Verhältnis der Linien  $A/C$  eine gute Korrelation mit den Pyrometerdaten auf, wie die beiden Temperaturverläufe in Abbildung 7.4 belegen. Da aus den Linienflächen mit den fehlerhaften HITRAN-Daten nur eine relative Temperaturbestimmung möglich war, wurden zur Auswertung der CO- und H<sub>2</sub>O-Konzentrationen die pyrometrisch gemessenen Temperaturdaten herangezogen.

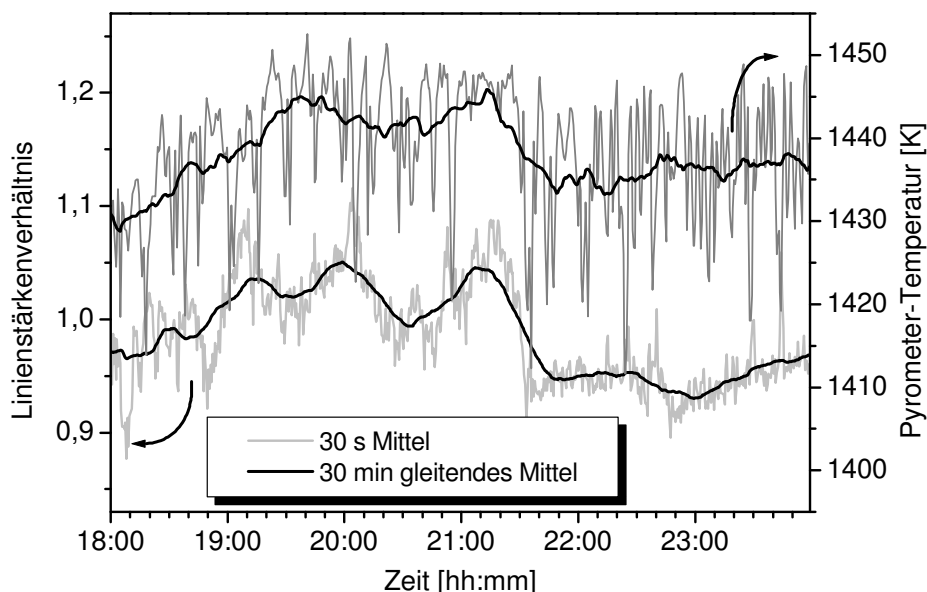


Abbildung 7.4: Zeitlicher Verlauf des Linienflächenverhältnisses der beiden H<sub>2</sub>O-Linien A und C aus Abbildung 7.3 (linke Achse, untere Kurve). Der Vergleich des mit einem Strahlungs-pyrometer gemessenen Temperaturverlaufs (rechte Achse, obere Kurve) zeigt eine gute Korrelation. Die absolute spektroskopische Temperaturbestimmung ist basierend auf HITRAN'96/HITEMP-Daten nicht möglich, da die Linienparameter (Ausgangsenergieniveau) der Linie C nicht korrekt sind.

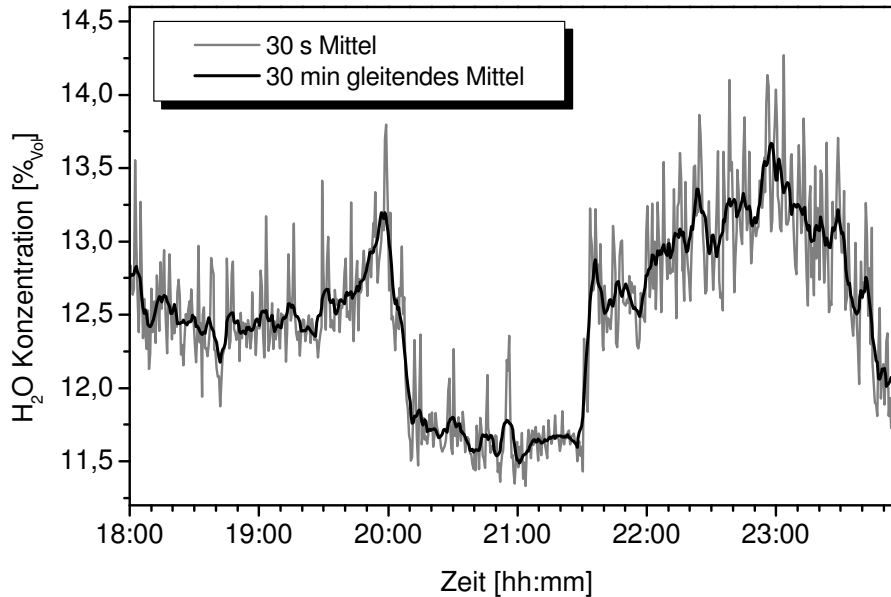


Abbildung 7.5: Zeitlicher Änderung der In-situ-H<sub>2</sub>O-Konzentration. Dargestellt sind wieder 30 Sekunden-Mittelwerte und ein gleitendes Mittel über 30 Minuten. Die beiden Stufen im H<sub>2</sub>O-Verlauf sind im CO-Konzentrationsverlauf nicht zu erkennen, eine Querempfindlichkeit kann also ausgeschlossen werden.

**Zeitliche Variationen der H<sub>2</sub>O- und CO-Konzentrationen:** Der zeitliche Verlauf der H<sub>2</sub>O-Konzentration im Kessel sowohl als 30 s-Mittelwerte, als auch nach gleitender Mittelung (60 Punkte) ist in Abbildung 7.5 dargestellt. Außer zur Temperaturmessung war die H<sub>2</sub>O-Detektion wichtig, um einen eventuellen Einfluß der H<sub>2</sub>O-Absorption auf die CO-Bestimmung zu untersuchen. Es konnte jedoch keine signifikante Korrelation zwischen dem zeitlichen Verlauf der H<sub>2</sub>O- und der CO-Konzentration festgestellt werden. Dies wird deutlich an den Sprüngen im H<sub>2</sub>O-Gehalt gegen 20.00 Uhr und 21.30 Uhr, die im CO-Konzentrationsverlauf (Abbildung 7.6) nicht zu erkennen sind. Der Einfluß der Flanken der benachbarten H<sub>2</sub>O-Linien auf das CO-Absorptionsprofil konnte bei der Datenauswertung also effektiv eliminiert werden.

Nach der HITEMP-Vorhersage befindet sich eine schwache H<sub>2</sub>O-Linie genau an der gleichen spektralen Position wie der CO-Übergang R 24. Bei einer Temperatur von  $T = 1450$  K und einer Absorptionslänge von 13 m verfälscht diese Linie die CO-Konzentrationsbestimmung um  $70 \text{ ppm}_{\text{Vol}}/\%_{\text{H}_2\text{O}}$ . Dies bedeutet aber in Bezug auf die erreichte CO-Nachweisempfindlichkeit von  $400 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$ , daß eine Kenntnis des H<sub>2</sub>O-Gehalts zur Korrektur der CO-Werte mit einer Genauigkeit von einigen Volumenprozent durchaus ausreichend ist. Die Anforderung an die H<sub>2</sub>O-Messung ist diesbezüglich also entsprechend gering.

Der zeitliche Verlauf der In-situ-CO-Konzentration ist in Abbildung 7.6 dargestellt. Die Abbildung zeigt einen 9 stündigen Ausschnitt der In-situ-Meßergebnisse des Diodenlaserspektrometers (linke Achse) im Vergleich mit einer herkömmlichen extraktiven CO-Messung (rechte Achse). Die Entnahmestelle zur Extraktivmessung befand sich im Rauchgasweg etwa 100 m hinter dem Brennraum. Dort findet man, wie erwartet, eine wesentlich niedrigere CO-Konzentration als in der Ausbrandzone, wo die Verbrennung des Restkoks, also der nichtflüchtigen Kohlebestandteile, über CO als Zwischenpro-



dukt stattfindet [Spl00]. Dennoch zeigt sich zwischen beiden Messungen eine exzellente Korrelation. Im dargestellten 9 Stunden-Zeitraum beträgt die relative Korrelation der beiden Messungen (30 s-Mittel) über 96%. Die aus der Kreuzkorrelation bestimmte zeitliche Verschiebung der beiden Verläufe steht im Einklang mit der Rauchgasgeschwindigkeit und dem Abstand der beiden Meßstellen.

Zum Test des Spektrometers wurde um 15.30 Uhr und kurz vor 17.00 Uhr die Luftzufuhr über eine der Ausbrandluftklappen kurzzeitig reduziert. Erwartungsgemäß wirkt sich die geringfügige Verringerung im Sauerstoffangebot unmittelbar auf die CO-Bildung aus, wie die beiden Maxima im CO-Konzentrationsverlauf (30 s-Mittel) zu den entsprechenden Zeitpunkten belegen.

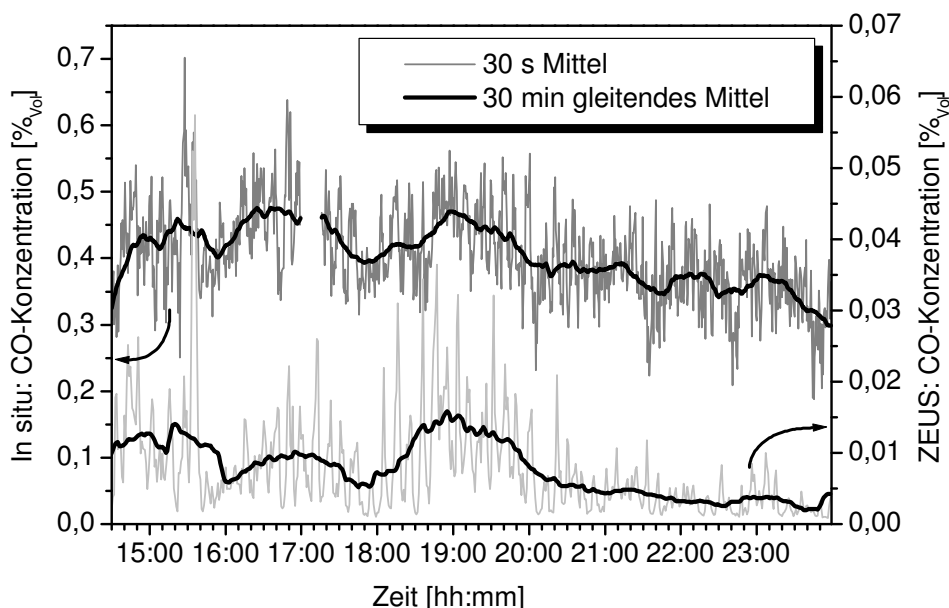


Abbildung 7.6: Zeitliche Variationen der in situ CO-Konzentration gemessen mit dem Diodenlaser-Spektrometer bei 1559,6 nm (Linie R 24) (linke Achse, obere Kurve) und einer extraktiven CO-Messung (rechte Achse, untere Kurve). Die Absaugestelle des extraktiven Meßgeräts befindet sich im Rauchgasweg etwa 100 m hinter dem Brennraum.

In der folgenden Tabelle sind wichtige Daten und die Ergebnisse des Spektrometereinsatzes im Braunkohlekraftwerk zur simultanen Messung von CO- und H<sub>2</sub>O-Konzentrationen, sowie der Temperatur, zusammengestellt:

Spezies	Übergang	$\lambda_{\text{vac}}$ [nm]	Absorptions- länge [m]	Antwort- zeit [s]	kleinste detekt. OD	Nachweis- grenze
CO	R 24 (3 $\nu$ )	1559,56	13	30	$3,8 \cdot 10^{-4}$	400 ppm <sub>Vol</sub>
H <sub>2</sub> O	13013 ← 14014 211 ← 000	813,29			$6,4 \cdot 10^{-4}$	0,1 % <sub>Vol</sub>
H <sub>2</sub> O	625 ← 634 112 ← 000	813,27			$6,4 \cdot 10^{-4}$	0,2 % <sub>Vol</sub>
H <sub>2</sub> O	735 ← 634 211 ← 000	813,27			$6,4 \cdot 10^{-4}$	0,2 % <sub>Vol</sub>
Meßort: 600 MW <sub>th</sub> -Braunkohlekraftwerk, Ausbrandzone Datenaufnahme: PC, 12 bit, 5 Msample/s						

### 7.1.2 Simultane Detektion von CO auf dem 2. Oberton und O<sub>2</sub>

Auch in der Müllverbrennung findet die schnelle In-situ-Gas-Detektion, insbesondere von CO, ein Anwendungsfeld. Dies gilt vor allem für Drehrohranlagen, die in erster Linie zur Verbrennung von Sonderabfällen eingesetzt werden. Die Drehrohrfeuerung ermöglicht die Verbrennung von Abfällen mit stark unterschiedlicher Konsistenz, beispielsweise fester, pastöser oder flüssiger Stoffe. Die Brennstoffaufgabe erfolgt in Form von Gebinden, die hinsichtlich ihrer Größe und vor allem ihrer Zusammensetzung und damit ihres Heizwerts stark variieren können. Das Spektrum erstreckt sich von hochkalorigen Stoffen wie Heizöl bis zu Stoffen mit negativem Heizwert wie zum Beispiel verunreinigte Abwässer. Die diskontinuierliche Brennstoffaufgabe<sup>4</sup> führt zu instationären Prozeßbedingungen, das heißt, die Stöchiometrie der Verbrennung ist ständigen Änderungen unterworfen. Um unterstöchiometrische Bedingungen und damit starke CO-Bildung zu vermeiden, werden diese Anlagen mit hohem Luftüberschuß betrieben, was aber wiederum hohe Gasvolumenströme verursacht und den Anlagenwirkungsgrad vermindert.

Nur eine schnelle In-situ-Detektion von CO, insbesondere in Verbindung mit einer simultanen O<sub>2</sub>-Messung, kann die erforderlichen Meßgrößen liefern, um über eine Regelung der Luft- oder Brennstoffzufuhr die gesetzlich vorgeschriebenen Grenzwerte einzuhalten und dennoch den Luftvolumenstrom zu reduzieren und den Brennstoffdurchsatz und damit die Gesamteffizienz maximieren zu können. Eine solche Regelung scheiterte bislang an den hohen Antwortzeiten herkömmlicher Meßverfahren. Weiterhin führt die lokale CO-Bildung in Regionen mit O<sub>2</sub>-Mangel zu sogenannten CO-Strähnen, die mit einer punktuellen Absaugemessung oft nicht erfaßt werden können und der integralen Messung mit einem In-situ-Spektrometer viel besser zugänglich werden.

**Die Drehrohrfeuerung THERESA:** Im Rahmen dieser Arbeit wurden diverse In-situ-CO-Spektrometer entwickelt, die an der Drehrohr-Müllverbrennungsanlage THERESA (Halbtechnische Versuchsanlage zur thermischen Entsorgung spezieller Abfälle) am Forschungszentrum Karlsruhe erprobt und erfolgreich eingesetzt werden konnten. Die Messung im Brennraum einer Drehrohrfeuerung stellt

<sup>4</sup>Aus dem Englischen wird dieser Betriebsmodus als „Batch-Betrieb“ bezeichnet.

aufgrund der starken Änderungen von Transmissions- und Emissionsbedingungen bei der diskontinuierlichen Brennstoffaufgabe besondere Anforderungen an das Spektrometer. Die Entwicklung einer sehr schnellen Verstärkungsanpassung (Kapitel 6.4) war deshalb eine essentielle Voraussetzung zur Bewältigung der gegebenen Anforderungen.

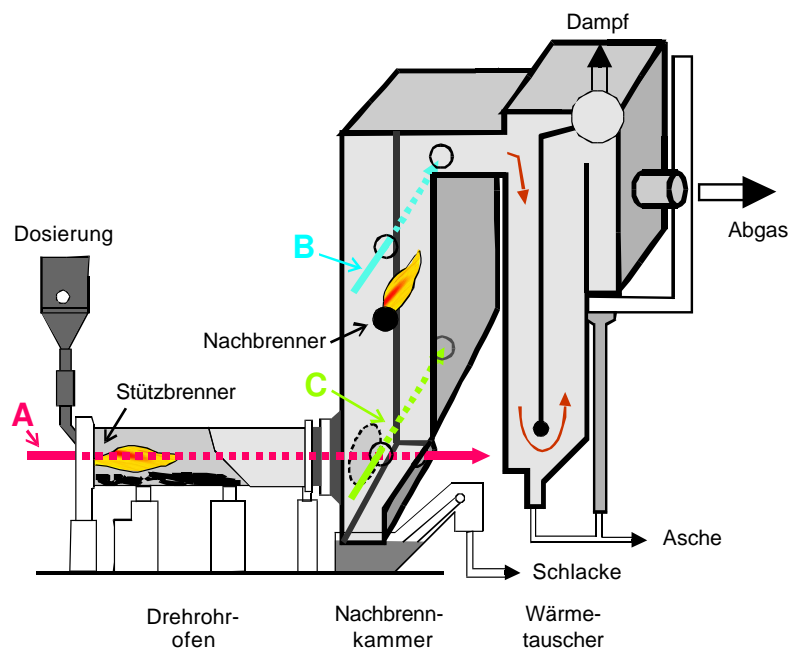


Abbildung 7.7: Schematische Darstellung der Drehrohrfeuerungsanlage mit Nachbrennkammer THERESA am Forschungszentrum Karlsruhe. Insgesamt wurden drei Meßpfade charakterisiert und für den In-situ-CO-Nachweis benutzt: „A“: Längs des Drehrohrs durch die Flammenzone des Stützbrenners (1,5 MW<sub>th</sub>), „B“: In der Nachbrennkammer oberhalb der beiden Nachbrenner (1,5 MW<sub>th</sub>) und „C“: in der Nachbrennkammer unmittelbar hinter dem Drehrohraustritt.

Die halbtechnische Drehrohranlage mit Nachbrennkammer THERESA am Forschungszentrum Karlsruhe entspricht im Wesentlichen einer industriellen Drehrohranlage, allerdings ist sie von ihrer Dimensionierung nur etwa halb so groß. Das 8,4 m lange Drehrohr ( $\varnothing = 2$  m) wird von einem 1,5 MW<sub>th</sub>-Stützbrenner befeuert, der an der Stirnseite des Rohrs neben der Schüttgutaufgabe angebracht ist. Am Drehrohraustritt schließt sich die 15 m hohe Nachbrennkammer ( $\varnothing = 2,55$  m) mit zwei Brennern mit einer Gesamtleistung von 0,5 bis 1,5 MW<sub>th</sub> an.

Abbildung 7.7 zeigt schematisch den Aufbau der THERESA. An dieser Anlage wurden drei Meßpfade hinsichtlich ihrer Emissions- und Transmissionseigenschaften charakterisiert. Die drei Meßpfade, die in Abbildung 7.7 durch Pfeile mit den Buchstaben „A“, „B“ und „C“ gekennzeichnet sind, bringen verschiedene Vor- und Nachteile mit sich:

**Meßstrecke „A“:** Die Messung längs durch das Drehrohr liefert die Gaskonzentrationen in der eigentlichen Verbrennungszone und stellt damit die repräsentativste und verzögerungsfreiste Messung dar. Mit einer Länge von 9,55 m hat dieser Meßpfad die längste mögliche Absorptionsstrecke in dieser Anlage. Von Nachteil sind die vergleichsweise starken Störungen durch die turbulenten Bedingungen im Bereich des Stützbrenners und die großen Temperaturgradienten

entlang des Drehrohrs.

An der Meßstelle „A“ gelang die simultane Detektion von CO im  $3\nu$ -Band und von O<sub>2</sub>.

**Meßstrecke „B“:** Der obere Teil der Nachbrennkammer weist die geringsten Störungen auf der In-situ-Meßstrecke auf. Dem entgegen steht aber die kurze Absorptionsstrecke von nur 2,55 m. Die große Entfernung vom Drehrohr führt durch die begrenzte Rauchgasgeschwindigkeit zur Verzögerung der Signalantwort von mehreren Sekunden. Interessant ist diese Meßstelle bei einer simultanen Messung in Drehrohrnähe. Mit einer solchen Anordnung kann die Wirkung des Nachbrenners überwacht und dieser eventuell geregelt werden. Der Nachbrenner dient zur vollständigen Oxidation von CO und von Kohlenwasserstoffen, die bei unterstöchiometrischen Verhältnissen im Drehrohr gebildet werden.

Eine solche Simultan-Messung an zwei Orten mit nur einem Laser pro Spezies konnte hier erstmals mit einer faserbasierten Spektrometervariante zur CO- und H<sub>2</sub>O-Messung realisiert werden.

**Meßstrecke „C“:** Die Meßstrecke „C“ durch die Nachbrennkammer quer hinter dem Drehrohraustritt stellt einen Kompromiß dar. Die Meßstelle befindet sich in Prozeßnähe, dennoch sind die In-situ-Störungen viel geringer als im Drehrohr. Zur Charakterisierung des Meßpfades wurde hier zuerst ein Spektrometers zur simultanen O<sub>2</sub>-, H<sub>2</sub>O- und Temperaturmessung realisiert. Später wurde an dieser Meßstelle das faserbasierte Spektrometer zum simultanen CO- ( $3\nu$ -Band) und H<sub>2</sub>O-Nachweis eingesetzt und durch Freistrahüberlagerung zur gleichzeitigen O<sub>2</sub>-Detektion erweitert. Weiterhin konnte hier auch erstmalig eine In-situ-CO-Detektion auf dem 1. Oberton bei  $\lambda = 2,3 \mu\text{m}$  demonstriert werden.

**Aufbau des Spektrometers zur CO- und O<sub>2</sub>-Messung:** Mit der im Folgenden vorgestellten Spektrometervariante konnte erfolgreich die simultane In-situ-Detektion von CO auf dem 2. Oberton und von O<sub>2</sub> (A-Band) im Drehrohr der THERESA entlang des Meßpfads „A“ realisiert werden. Der Aufbau dieses Spektrometers, den Abbildung 7.8 veranschaulicht, entsprach im wesentlichen der Anordnung, die auch schon im Braunkohlekraftwerk eingesetzt wurde. Allerdings wurde der FP-Laser

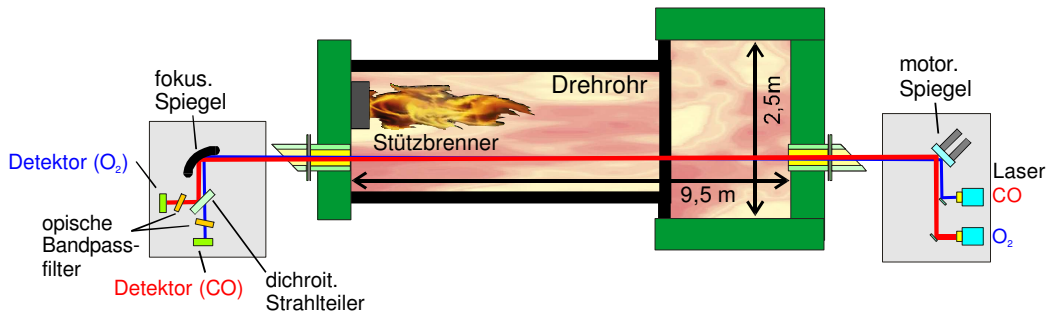


Abbildung 7.8: Die schematische Darstellung veranschaulicht den Aufbau und die Anbringung des Spektrometers zur simultanen CO- ( $3\nu$ -Band) und O<sub>2</sub>-Detektion an der Drehrohrfeuerungs THERESA. Die Spektrometerteile wurden über Flansche direkt an den Brennraum montiert. Der Sender wurde bewußt am Drehrohrende angebracht, um die Strahlablenkung durch Brechungsindexvariationen, die im Bereich der Stützbrennerflamme am stärksten sind, gering zu halten.

zur H<sub>2</sub>O-Messung durch einen 760 nm-DFB-Laser zur O<sub>2</sub>-Detektion ausgetauscht und entsprechend auf der Detektionsseite der dichroitische Strahlteiler und der optische Bandpassfilter auf die andere Wellenlänge angepaßt. Auf eine fest ins Spektrometer integrierte CO-Referenzzelle konnte verzichtet werden, da sich die Emissionswellenlänge des 1559,6 nm-DFB-Lasermoduls selbst bei deutlichen Änderungen der Umgebungsbedingungen bereits im Braunkohlekraftwerk als ausreichend stabil erwies. Lediglich vor Beginn der In-situ-Messungen wurde die CO-Linie R 24 in einem separaten Aufbau mit einer 100%-CO-Zelle identifiziert. Eine schematische Darstellung des Spektrometeraufbaus zeigt Abbildung 7.8. Die Sender- und die Empfangseinheit wurden auch hier direkt an der Anlage befestigt, wobei auf eine Kühlung der Flansche verzichtet werden konnte. Zunächst wurde das Spektrometer nur zur CO-Detektion eingesetzt. Die Vorort-Justage durch den Brennraum gelang diesmal mit Hilfe des automatischen Justagesystems (Kapitel 6.3) in wenigen Minuten. Der Laser zur O<sub>2</sub>-Detektion wurde dann nachträglich hinzugefügt und manuell mit CCD-Kamera und Konverterkarte justiert.

Bei diesem Spektrometer-Einsatz konnte zum Ausgleich der mit der Brennstoffschüttung einhergehenden Transmissionsvariationen erstmals die mikroprozessorgesteuerte, automatische Verstärkungsanpassung (Kapitel 6.4) erfolgreich eingesetzt werden. Da die Mittelung der Rohsignale mit der DSP-Spektrometerelektronik und die Datenübertragung zum PC zum Zeitpunkt der Meßkampagne noch nicht implementiert war, wurden die Signale nach den geregelten Verstärkern abgegriffen und im PC mit einer AD-Wandlerkarte (12 bit, 5 Msample/s, National Instruments 6110E) weiterverarbeitet.

**Ergebnisse der simultanen Messung von CO und O<sub>2</sub>:** Typische In-situ-Absorptionsprofile der CO-Linie R 24 (links) und der beiden O<sub>2</sub>-Linien R 23 R 23 und R 33 R 3 (rechts) bei der simultanen Messung längs durch das Drehrohr der THERESA zeigt Abbildung 7.9. Die beiden Spektren sind vom Emissionsanteil befreit und hinsichtlich der Transmissionseinbußen korrigiert worden. Die Anpassung der Linienprofile erfolgte wieder durch Voigtfunktionen, wobei die Dopplerbreiten aus den Moleküldaten, der Temperatur und den lokalen Abstimmraten an den Linienpositionen berechnet wurden. Die schwache H<sub>2</sub>O-Linie, die bei den Messungen im Braunkohlekraftwerk neben der CO-Linie R 24 beobachtet wurde, war aufgrund der 200 K - 300 K niedrigeren Temperaturen im Drehrohr der THERESA nicht mehr auf dem CO-Signal zu erkennen und wurde deshalb in der Kurvenanpassung nicht berücksichtigt.

In Abbildung 7.9 sind weiterhin die Residuen dargestellt, aus denen die Nachweisempfindlichkeiten bestimmt wurden. Da sich auf dem CO-Signal ein relativ hoher Anteil hochfrequenten Rauschens zeigte, wurde das Absorptionssignal noch durch Bildung eines gleitenden Mittels (5 Meßpunkte) geglättet. Diese Glättung wirkt sich nicht auf die Anpassung der Linienfläche und damit auf die Konzentrationsbestimmung aus, da die Modellanpassung der Absorptionslinie (FWHM $\approx$ Meßpunkte) die hochfrequenten Signalanteile ohnehin nicht beschreiben kann, folglich davon unbeeinflusst bleibt. Das Residuum des geglätteten Absorptionsprofils gibt somit einen repräsentativeren Wert für die erreichte Nachweisempfindlichkeit. Trotz des geringen, jedoch stark variierenden Transmissionsgrades ( $5 \cdot 10^{-4}$  bis  $1 \cdot 10^{-2}$ ) konnte dank der automatischen Verstärkungsanpassung (Kapitel 6.4) bei einer Mittelungszeit von  $\sim 1,9$  s (100 fach gemittelt) eine Schwankungsbreite auf dem Residuum des CO-Signals von nur  $3,5 \cdot 10^{-4}$  ( $2\sigma$ ) erzielt werden. Dies entspricht bei der Absorptionslänge von 9,55 m einer Nachweisgrenze von 450 ppm<sub>Vol</sub> CO. Aus dem Residuum des O<sub>2</sub>-Profils ergibt sich eine minimale nachweisbare Absorption von  $7 \cdot 10^{-4}$ . Daraus resultiert eine O<sub>2</sub>-Nachweisgrenze von 0,2%<sub>Vol</sub> bei der Auswertung der Linie R 23 R 23, beziehungsweise 0,7%<sub>Vol</sub> bei der Linie R 33 R 33. Trotz der geringeren Nachweisempfindlichkeit wurde die Linie R 33 R 33 zur Bestimmung der O<sub>2</sub>-Konzentrationen

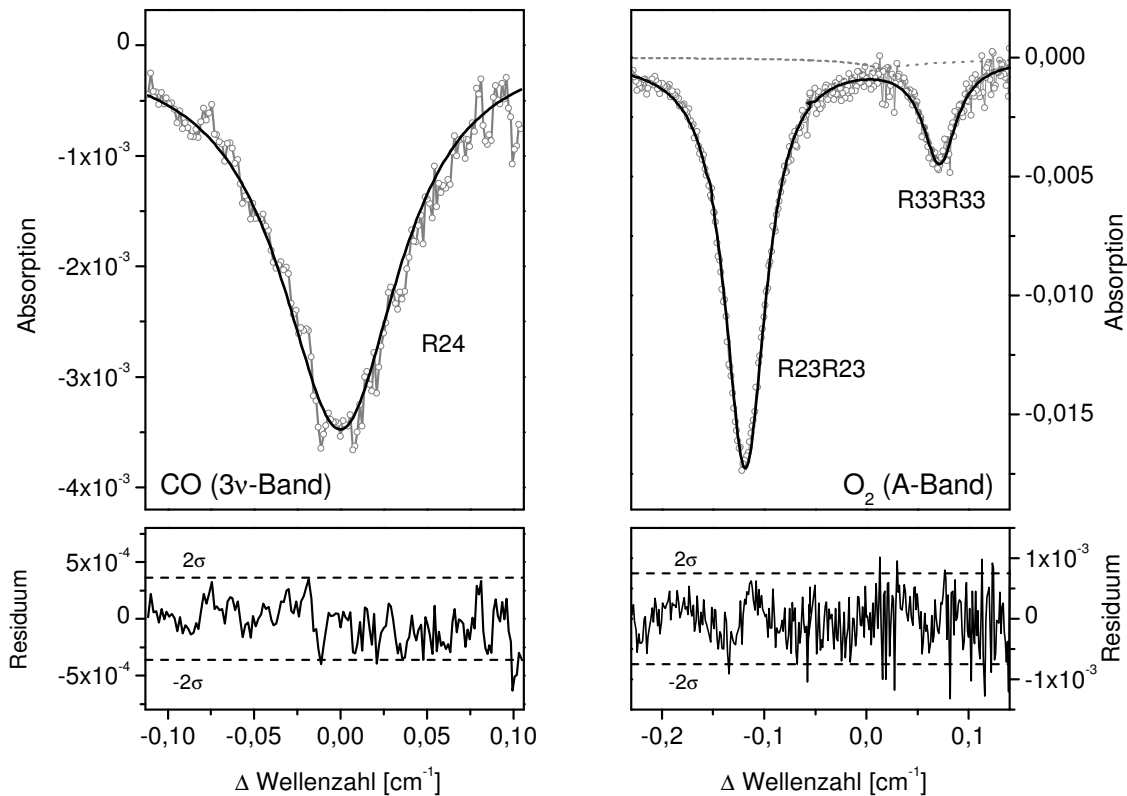


Abbildung 7.9: Typische transmissions- und emissionskorrigierte In-situ-Absorptionsprofile der CO-Linie R 24 (rechts) und der beiden O<sub>2</sub>-Linien R 23 R 23 und R 33 R 33 (links) bei der Messung längs durch das Drehrohr der THERESA. Bei einer Mittelungszeit von 1,9 Sekunden ergibt sich aus dem Residuum der angepassten Voigtprofile die minimale nachweisbare Absorption zu  $3,5 \cdot 10^{-4}$  für CO, beziehungsweise  $7 \cdot 10^{-4}$  für O<sub>2</sub> (jeweils  $2\sigma$ ). Das CO-Signal wurde zusätzlich über einen Tiefpass gefiltert. Dies wirkt sich nicht auf die Kurvenanpassung aus, ergibt aber einen repräsentativeren Wert für die tatsächlich erreichte Nachweisgrenze.

benutzt, da die Temperaturabhängigkeit ihrer Linienstärke eine viel geringere systematische Unsicherheit durch die schlecht bekannten Bedingungen in den Zugangsrohren zur Folge hat.

Drei Beispiele sollen die Leistungsfähigkeit des Spektrometers mit automatisierter Verstärkungsanpassung demonstrieren. Zunächst wurde das Spektrometer lediglich zur CO-Detektion eingesetzt und erst später zur simultanen O<sub>2</sub>-Messung erweitert. Abbildung 7.10 zeigt zwei Ausschnitte aus dem zeitlichen Verlauf der mit dem Diodenlaser-Spektrometer bestimmten In-situ-CO-Konzentration, während die Anlage ausschließlich mit dem Stützbrenner befeuert wurde. Zum Vergleich ist weiterhin der O<sub>2</sub>-Konzentrationsverlauf dargestellt, der mit einem extraktiven paramagnetischen Sensor im Bereich der Nachbrennkammer gemessen wurde. In beiden Signalen spiegelt sich deutlich das Umschalten des Stützbrenners von Öl- auf Gasbetrieb um 15.44 Uhr wider. Wie zu erwarten bedingt das erhöhte O<sub>2</sub>-Angebot einen Rückgang des CO-Gehalts von etwa 0,4%<sub>Vol</sub> auf 0,1%<sub>Vol</sub>.

Um 16.28 Uhr führte ein plötzliches Abfallen der O<sub>2</sub>-Konzentration zu einer automatischen Abschaltung des Stützbrenners. Die mit den unterstöchiometrischen Bedingungen einhergehende Rußbildung führte zu einem so starken Transmissionseinbruch, so daß trotz des Dynamikbereichs der automa-

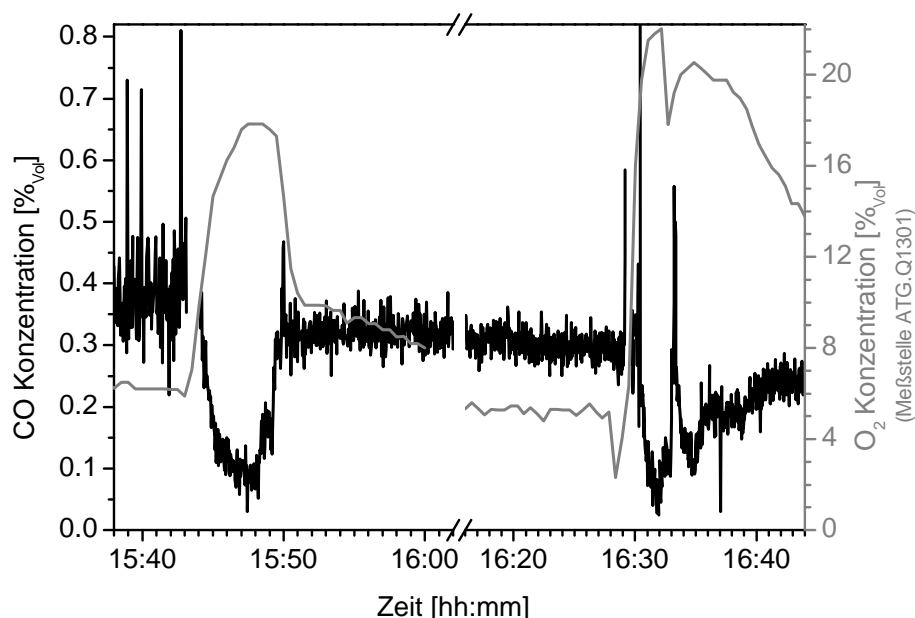


Abbildung 7.10: Zeitlicher Verlauf der In-situ-CO-Konzentration im Drehrohr der THERESA (linke Achse). Die dargestellten O<sub>2</sub>-Daten (rechte Achse) stammen von einem extraktiven paramagnetischen Sensor im Bereich der Nachbrennkammer. Die Konzentrationsänderungen sind auf ein Umschalten des Stützbrenners von Öl- auf Gasbetrieb um 15.44 Uhr und eine Abschaltung und anschließende Wiederinbetriebnahme des Brenners um 16.28 Uhr zurückzuführen.

tischen Verstärkeranpassung von  $\pm 20$  dB die CO-Messung kurzzeitig unterbrochen war. Selbst bei maximaler Verstärkung war die Dreiecksmodulation des Lasers nicht mehr zu erkennen, der Transmissionsgrad muß hier also mindestens um 4 Größenordnungen eingebrochen sein. Erwartungsgemäß läßt sich ein stetiger Rückgang der CO-Konzentration im Drehrohr nach Abschalten des Brenners verzeichnen. Die erneute Zündung des Stützbrenners äußerte sich in einer scharfen Spitze im CO-Konzentrationsverlauf, danach nimmt der CO-Gehalt bis zur Einstellung eines stationären Betriebszustands wieder kontinuierlich zu.

Die volle Leistungsfähigkeit des Spektrometers zeigt sich aber erst bei der simultanen Detektion von CO und O<sub>2</sub>. Die hohe Zeitauflösung eröffnet den Zugang zur Erfassung schneller Konzentrationsänderungen, eine essentielle Voraussetzung für die angestrebte Regelung zur Effizienzsteigerung und Schadstoffvermeidung. Zur Illustration dienen die Abbildungen 7.11 und 7.12. Im dargestellten Zeitraum wurden an der Forschungsanlage Untersuchungen mit einem Gemisch aus Holz und PVC-Granulat als gut charakterisierter Festbrennstoff durchgeführt.

Die diskontinuierliche Brennstoffzufuhr macht sich als starke Einbrüche im Transmissionsgrad bemerkbar, wie Abbildung 7.11 zeigt. Aber auch im CO- und O<sub>2</sub>-Verlauf, die in Abbildung 7.12 dargestellt sind, spiegelt sich die Periodizität des 30 s-Schüttungstakts der Anlage wider. Bei jedem Schüttungszyklus wird durch das erhöhte Brennstoffangebot vermehrt O<sub>2</sub> verbraucht, sodaß durch die unterstöchiometrischen Bedingungen in erhöhtem Maße CO entsteht. Diese gegenläufige Korrelation des CO- und O<sub>2</sub>-Konzentrationsverlaufs beweist, daß es sich hier um tatsächliche Konzentrationsänderungen und nicht um eine unzulängliche Korrektur der mit der Brennstoffschüttung einhergehenden

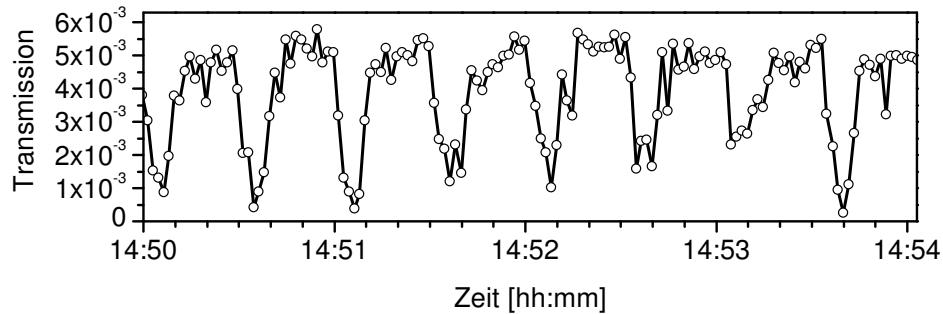


Abbildung 7.11: Verlauf der Transmission im Drehrohr der THERESA bei der Fest-Brennstoff-Schüttung (Holz mit PVC-Granulat). Die diskontinuierliche Brennstoffzufuhr führt zu Einbrüchen im Transmissionsgrad von mehr als einer Größenordnung.

Transmissionsschwankungen handelt. Würde die Transmissionskorrektur nicht funktionieren, so hätte dies ein proportionales und kein gegenläufiges Verhalten der beiden Konzentrationsverläufe zur Folge. Das gleitende Mittel (17 Meßpunkte) über den CO-Konzentrationsverlauf entspricht dem Verlauf, welchen eine herkömmliche CO-Messung aufgrund der hohen Antwortzeit von typisch 30 Sekunden liefern könnte. Die CO-Spitzen lassen sich damit nicht auflösen, die angestrebte Regelung ist also nur basierend auf der schnellen Messung mit dem Diodenlaser-Spektrometer möglich.

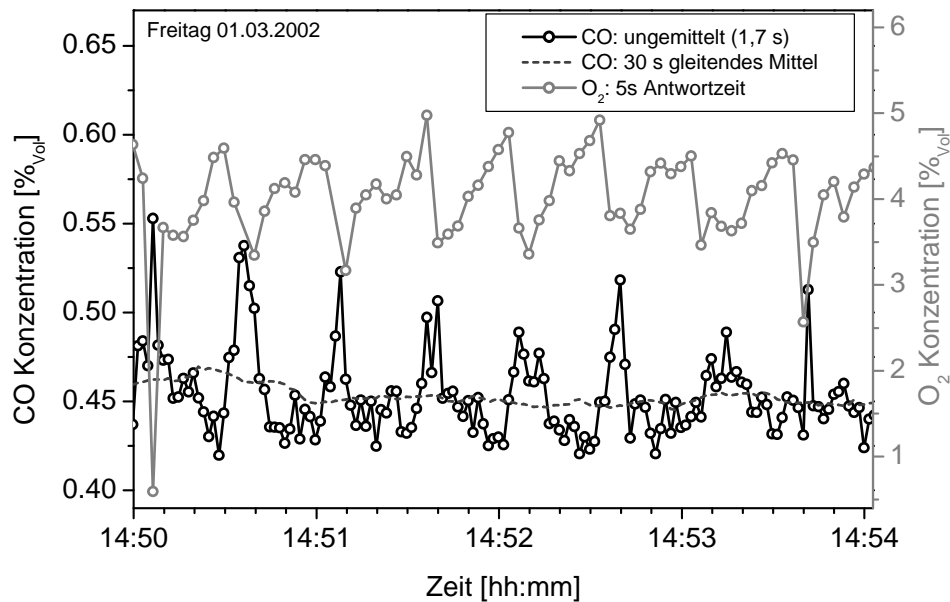


Abbildung 7.12: Die zeitlichen Variationen der CO- und O<sub>2</sub>-Konzentrationen im Drehrohr der THERESA korrelieren sehr gut mit dem 30 s-Takt der Fest-Brennstoff-Schüttung (Holz mit PVC-Granulat). Das gleitende Mittel über 30 s der CO-Konzentration entspricht dem Signal, das herkömmliche Verfahren aufgrund ihrer hohen Antwortzeit liefern könnten.



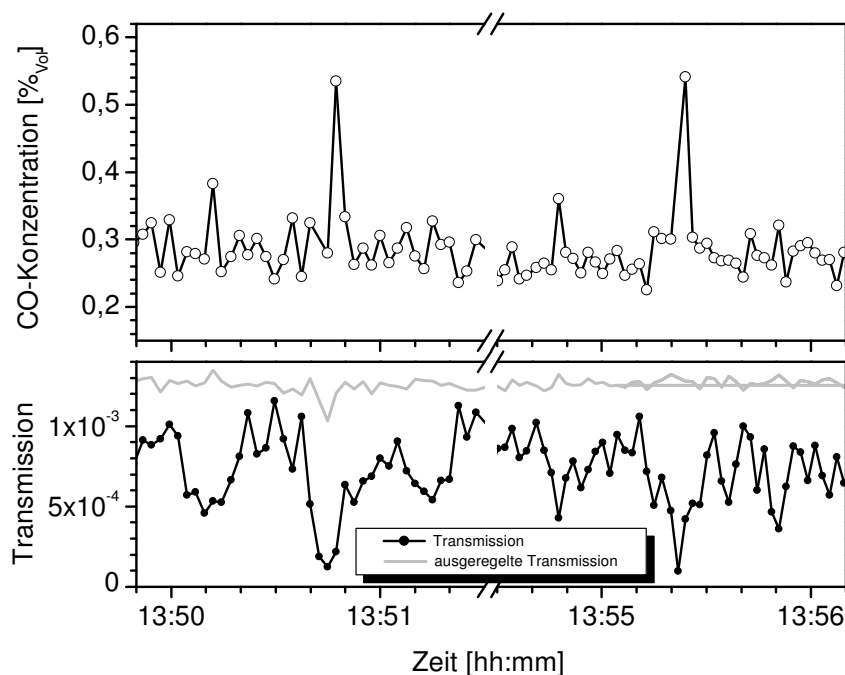


Abbildung 7.13: Zeitlicher Verlauf der CO- und Konzentration im Drehrohr der THERESA. Die Holz-PVC-Schüttung ist deutlich zu erkennen. Durch manuelle Zugabe von PE-Granulat wurde der Heizwert in einige Schüttungen erhöht, was sich als Spitzen im CO-Gehalt bemerkbar macht. Diese zeigen sich auch im Transmissionssignal (unten), die automatische Verstärkungsregelung konnte die Transmissionsschwankungen aber vollständig kompensieren.

Zum Test der Leistungsfähigkeit des Spektrometers, insbesondere der automatischen Verstärkungsanpassung, wurde der Heizwert des Holz-PVC-Schüttguts durch manuelle Zugabe von PE-Granulat (in 500 ml PE-Flaschen) in einzelnen Schüttungszyklen stark erhöht, ohne die Luftzufuhr anzugleichen. Dabei führte die erhöhte Rußbildung infolge unterstöchiometrischer Bedingungen zu einer starken Reduktion des Transmissionsgrades. Um die Wirksamkeit der automatischen Verstärkungsanpassung zu untersuchen, wurden die Rohdaten parallel ohne und mit Regelung digitalisiert. Die Ergebnisse dieser Experimente sind in Abbildung 7.13 dargestellt. Sowohl im CO-Konzentrationsverlauf, als auch im tatsächlichen, also im unregelmäßigen Transmissionsverlauf, zeigt sich wieder der 30 s-Takt der Feststoffschüttung. Wie der ebenfalls eingezeichnete scheinbare Transmissionsverlauf der ausgeregelten Signale belegt, können die extremen Transmissionschwankungen durch die schnelle Verstärkungsanpassung hervorragend kompensiert werden.

Das erhöhte Brennstoffangebot durch Zugabe des PE-Granulats zeichnet sich deutlich als zwei scharfe CO-Spitzen im Konzentrationsverlauf in Abbildung 7.13 ab. Die Heizwertvariation bewirkte nahezu eine Verdoppelung des CO-Gehalts im Drehrohr. Aber auch im Transmissionsverlauf sind deutliche stärkere Einbrüche als bei den reinen Holz-PVC-Schüttungen zu verzeichnen, welche jedoch ebenfalls durch die automatische Verstärkungsanpassung ausgeglichen werden konnten.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß dieses im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte In-situ-CO-Spektrometer in der Lage ist, die Regelsignale zu liefern, die erforderlich sind, um über eine Regelung der Luftzufuhr die CO-Bildung zu vermeiden und dennoch den Gasvolumenstrom zu

reduzieren und damit die Effizienz der Feuerungsanlagen zu steigern.

Die Tabelle faßt die wichtigsten Daten und Ergebnisse der simultanen CO- und O<sub>2</sub>-Messung längs des Drehrohrs der THERESA zusammen:

Spezies	Übergang	$\lambda_{\text{vac}}$ [nm]	Absorptions- länge [m]	Antwort- zeit [s]	kleinste detekt. OD	Nachweis- grenze
CO	R 24 ( $3\nu$ )	1559,56	9,55	1,9	$3,5 \cdot 10^{-4}$	450 ppm <sub>Vol</sub>
O <sub>2</sub>	R 23 R 23	759,79			$7 \cdot 10^{-4}$	0,2 % <sub>Vol</sub>
O <sub>2</sub>	R 33 R 33	759,77			$7 \cdot 10^{-4}$	0,7 % <sub>Vol</sub>
Meßort: Drehrohrfeuerung THERESA (FZK), Drehrohr längs Datenaufnahme: PC, 12 bit, 5 Msample/s, Verstärkungsgeregelt						

### 7.1.3 Simultane Messung von CO auf dem 2. Oberton, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und der Temperatur

Im bisherigen Verlauf dieses Kapitels wurden zwei Spektrometervarianten vorgestellt, mit denen die simultane Messung von CO, H<sub>2</sub>O und der Temperatur im Braunkohlekraftwerk und die simultane CO- und O<sub>2</sub>-Detektion an der Drehrohrfeuerung THERESA erfolgreich realisiert werden konnte. Im Hinblick auf ein zukünftiges kommerzielles Spektrometer zum Dauereinsatz in industrieller Umgebung wurde eine weitere Spektrometervariante entwickelt, bei der folgende Forderungen im Mittelpunkt standen:

- Unterbringung der empfindlichen Laserdioden in geschützter Umgebung.
- Modularer Aufbau zur einfachen Erweiterung auf anderer Spezies.
- Hohe Justagestabilität durch Reduktion optischer Module.
- Kostenreduktion durch Einsparung optischer und elektronischer Komponenten.
- Verwendung von Standardkomponenten aus der optischen Telekommunikations-Industrie.
- Gleichzeitige Messung an mehreren Meßstellen mit einem Spektrometer.

Diese Forderungen konnten durch ein faserbasiertes Spektrometer erfüllt werden, bei dem die Überlagerung mehrerer Wellenlängenkanäle zur Mehrspeziesmessung nicht wie bislang durch Wellenlängenmultiplexing, sondern durch Zeitmultiplexing realisiert wurde (Kapitel 7.15).

**Aufbau des faserbasierten Spektrometers:** Ein faserbasierte Mehrspezies-In-situ-Spektrometer zur simultanen Detektion von CO ( $3\nu$ -Band) und H<sub>2</sub>O, sowie zur Temperaturmessung konnte ebenfalls an der Drehrohrfeuerung THERESA am Forschungszentrum Karlsruhe erstmals erfolgreich eingesetzt werden. Die Verwendung optischer Fasern und faseroptischer Koppler ermöglichte die simultane Messung am Drehrohraustritt und in der Nachbrennkammer mit nur einem Laser pro Spezies. Am Drehrohraustritt wurde das Spektrometer durch einen zusätzlichen Laser ohne Faserkopplung zur gleichzeitigen O<sub>2</sub>-Detektion erweitert, wobei die Strahlen wie herkömmlich durch einen Spiegel parallel ausgerichtet wurden. In dieser Spektrometervariante wurden drei fasergekoppelte DFB-Laserdiodenmodule mit integriertem optischem Isolator und Temperaturstabilisierung eingesetzt. Ein

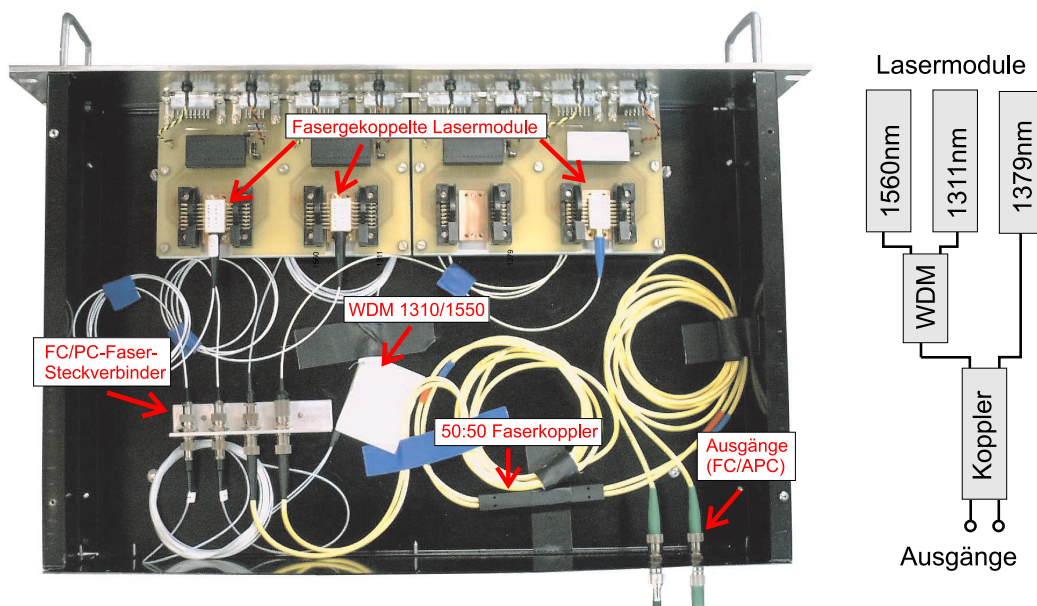


Abbildung 7.14: Mehrfach Laserquelle des faserbasierten Spektrometers: Die drei fasergekoppelten DFB-Lasermodule wurden gemeinsam mit den Kopplern in einem 19''-Gehäuse untergebracht. Die Verbindung zu Faserkoppler und WDM erfolgte über FC-PC-Steckverbindungen. Die Skizze rechts veranschaulicht die Verschaltung der faseroptischen Bauteile.

Laser diente zur CO-Detektion auf der Linie R 24 im 3 $\nu$ -Band bei  $\lambda = 1559,55$  nm, die beiden anderen beiden Laser mit Emissionswellenlängen von  $\lambda = 1310,26$  nm und  $\lambda = 1368,8$  nm zur H<sub>2</sub>O-Detektion beziehungsweise zur spektroskopischen Temperaturbestimmung (siehe Kapitel 4.3). Durch den Einsatz von zwei Lasern zur 2-Linien-Thermometrie entfällt die Einschränkung, daß beide Linien im Abtastbereich einer einzelnen Laserdiode liegen müssen. Dadurch läßt sich ein optimales Linienpaar auswählen, was eine genauere Temperaturbestimmung ermöglicht. Die drei Lasermodule, sowie ein 1310/1550-WDM<sup>5</sup> und ein 50:50-Faserkoppler wurden in einem 19''-Gehäuse untergebracht, welches in Abbildung 7.14 gezeigt ist. Die Verbindung der Glasfaserenden der einzelnen Komponenten erfolgte durch sogenannte FC-PC-Steckverbindungen<sup>6</sup>. Dies stellt zwar keine optimale Lösung hinsichtlich der Vermeidung von Leistungsverlusten und Etalonneffekten (Interferenzfringes) dar, bietet aber die Möglichkeit, jederzeit Komponenten auszutauschen oder einzufügen<sup>7</sup>. An der Frontplatte (oben) befinden sich Sub-D-Buchsen, über die die Lasertreiber und Temperaturregler angeschlossen werden. Zwischen Anschlußbuchsen und Lasermodulen erkennt man die gesockelten Codierbrücken, durch die einfach zwischen den beiden gebräuchlichen Pin-Belegungen der Butterfly-Laserdiodenmodule gewechselt werden kann. Rechts unten sieht man die beiden Faserausgänge mit FC-APC-Buchsen, an die die zum Brennraum führenden Glasfasern angesteckt werden. Der rechte Teil der Abbildung verdeutlicht schematisch die Verschaltung der faseroptischen Elemente.

<sup>5</sup>WDM ist die Abkürzung von wavelength division multiplexer; 1310/1550 bedeutet, daß Wellenlängen um  $\lambda = 1310$  nm und  $\lambda = 1550$  nm praktisch verlustfrei zusammengemischt werden können.

<sup>6</sup>FC-PC steht für fiber connecter - physical contact

<sup>7</sup>Dauerhaft Faserverbindungen werden durch sogenanntes „spleißen“ hergestellt. Dabei werden die blanken Faserenden im Lichtbogen miteinander verschmolzen.

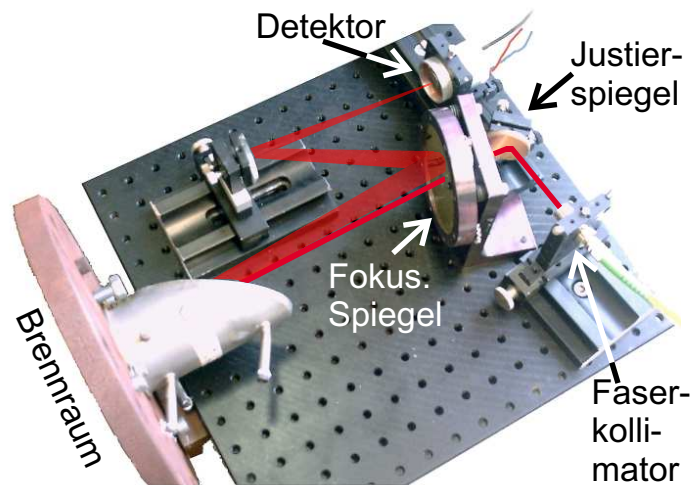


Abbildung 7.15: Die Fotografie zeigt die kompakte Anordnung der Komponenten im Freistrahlteil beim Einsatz des faserbasierten Spektrometers an der Nachbrennkammer der THERESA (Meßpfad „B“ in Abbildung 7.7). Zur Veranschaulichung ist der Strahlengang eingezeichnet.

Durch den Einsatz von optischen Fasern und faseroptischen Kopplern wurde es möglich, gleichzeitig an zwei unterschiedlichen Meßstellen mit nur einer Laserquelle zu messen. Die eine Messung wurde in der Nachbrennkammer quer hinter dem Drehrohraustritt (Meßpfad „C“ in Abbildung 7.7), die andere ebenfalls in der Nachbrennkammer, etwa 6,7 m höher, oberhalb der beiden Nachbrenner durchgeführt (Meßpfad „B“ in Abbildung 7.7, Seite 93). Mit einem Durchmesser von 2,55 m ermöglicht die Nachbrennkammer nur vergleichsweise kurze Absorptionslängen. Durch den kompakten Aufbau des Spektrometers, den die Verwendung von Glasfasern in Kombination mit einem Zeitmultiplexing (vergleiche Kapitel 7.15) ermöglicht, konnte die Absorptionslänge jedoch durch eine Anordnung, bei der der Laserstrahl den Absorptionspfad zweifach durchläuft, verdoppelt werden. Laserquelle und Detektionsanordnung befanden sich auf der gleichen Seite, während auf der Gegenseite der Strahl durch einen Spiegel in den Brennraum zurückreflektiert wurde. Abbildung 7.15 zeigt eine Fotografie des Freistrahlteils des Spektrometers, welches über einen Flansch direkt an der Nachbrennkammer oberhalb der Nachbrenner angebracht wurde. Zur Veranschaulichung ist zusätzlich der Strahlverlauf eingezeichnet.

Nach Verlassen der Faser wurde der Laserstrahl mit einer Linse kollimiert und über einen manuell kippbaren Spiegel durch eine Bohrung im sphärischen 3"-Auskoppelspiegel durch die Nachbrennkammer auf den gegenüberliegenden Umlenkspiegel ausgerichtet. Von dort wurde der Strahl wieder zurück auf den Auskoppelspiegel justiert und von diesem über einen Umlenkspiegel auf den Detektor (InGaAs,  $\varnothing = 3$  mm) fokussiert.

Der Aufbau des Freistrahlteils zur Messung quer hinter dem Drehrohraustritt (Meßpfad „C“ in Abbildung 7.7, Seite 93) erfolgte analog, jedoch wurde hier über einen Umlenkspiegel noch ein zusätzlicher Laserstrahl zur simultanen O<sub>2</sub>-Messung bei  $\lambda = 760$  nm (A-Band) hinzugefügt. Die Einkopplung der beiden parallelen Strahlen wie oben hätte einer zu große Bohrung im Auskoppelspiegel bedurft. Um dennoch durch einen zweifachen Durchgang die Absorptionsstrecke verdoppeln zu können, wurde der

kippbare Umlenkspiegel zur Einkopplung unmittelbar neben dem sphärischen 3''-Auskoppelspiegel angebracht. Der Laser zur O<sub>2</sub>-Messung wurde mit dem vierten, noch unbenutzten Kanal der Multiplexerelektronik (Kapitel 7.15) angesteuert, so daß alle vier Laser mit nur einem Detektor (Ge,  $\varnothing = 5$  mm) detektiert werden konnten. Die Digitalisierung der Rohdaten erfolgte mit einer Abtastrate von 5 Msample/s und einer Auflösung von 12 bit mit dem PC-System (National Instruments 6110E).

Die Justage durch den Brennraum gestaltete sich durch die Faserkopplung besonders einfach. Dazu wurde ein 690 nm-Laserstrahl in eine Faser eingekoppelt und über eine Faserstecker-Verbindung mit der zum Kessel führenden Faser verbunden. Der gut sichtbare Strahl ließ sich mithilfe einer CCD-Kamera einfach manuell durch den Brennraum justieren. Nach der Justage an beiden Meßstellen wurde die Steckerverbindung wieder getrennt und statt dessen mit den Meßlasern verbunden.

Die Kanalüberlagerung durch Zeitmultiplexing verschafft große Vorteile hinsichtlich Justagestabilität, Kompaktheit und Kosteneinsparung, bringt aber den Nachteil mit sich, daß die optischen Bandpassfilter nicht mehr wie in den anderen in dieser Arbeit entwickelten Spektrometern zur Unterdrückung der Strahlungsemission eingesetzt werden können<sup>8</sup>. Hierzu müßte ein Mehrfach-Bandpass durch mehrere hintereinander angeordnete Bandpassfilter realisiert werden. Da dafür keine geeigneten Filter zur Verfügung standen, wurde zunächst gänzlich auf eine Bandpassfilterung verzichtet und wenigstens der Gleichanteil der Strahlungsemission durch AC-Kopplung<sup>9</sup> zwischen Detektor und Verstärker unterdrückt. Dabei wird auch der Gleichanteil des Laserlichts eliminiert, was aber keine Einschränkung für die Bestimmung der Gaskonzentrationen darstellt, da bei dem eingesetzten Meß- beziehungsweise Auswertungsverfahren (Kapitel 4.2) der Gleichanteil aus dem Lasersignal selbst rekonstruiert und entsprechend berücksichtigt werden kann.

**Ergebnisse:** Abbildung 7.16 zeigt das detektierte Rohsignal am Drehrohraustritt der THERESA nach 200 facher phasenstarrer Mittelung. Die gestrichelten Linien auf den abfallenden Flanken der dreiecksförmigen Amplitudenmodulation markieren die Zeitpunkte, zu denen zwischen den einzelnen Lasern umgeschaltet wird. Zur Datenauswertung wurden die Rohsignale in vier Einzeldatensätze entsprechend der Abtastzyklen der vier Laser zerlegt und separat der Gleichanteil im Signal rekonstruiert. Das weitere Vorgehen bei der Datenauswertung erfolgte dann wie auch bei den anderen Spektrometer-Einsätzen.

Die Unterdrückung der Strahlungsemission über AC-Kopplung stellte keine optimale Lösung dar, da die zeitlich variablen Emissionsanteile weiterhin im Signal auftreten. Das wirkt sich zwar nicht auf die Absolutgenauigkeit der Konzentrationsbestimmung aus, jedoch kann aufgrund des hohen Emissionsanteils der Aussteuerungsbereich der AD-Wandler zur Digitalisierung der Lasersignale nur schlecht ausgenutzt werden, wodurch die Auflösung der Absorptionssignale entsprechend geringer wird. Ein Lösungsansatz, der bislang aber noch nicht umgesetzt werden konnte, beruht auf dem DSP-System. Ähnlich wie bei der automatischen Verstärkungsanpassung (Kapitel 6.4) könnte durch eine Regelschleife über einen Digital-Analog-Konverter und einen Summationsverstärker der Emissionsanteil vor der Digitalisierung aktiv kompensiert werden.

Die beim ersten In-situ-Einsatz des faserbasierten Spektrometers mit Zeitmultiplexing erzielte Nachweisempfindlichkeit von 3000 ppm<sub>Vol</sub> CO war deutlich geringer als bei der Messung längs des Drehrohrs (450 ppm<sub>Vol</sub>) mit dem gleichen Laser. Dies ist auf folgende Gründe zurückzuführen:

<sup>8</sup>Ein Übersprechen zwischen den Wellenlängenkanälen ist beim Zeit-Multiplexen natürlich nicht zu befürchten, diesbezüglich kann also auf die optischen Bandpassfilter verzichtet werden.

<sup>9</sup>AC-Kopplung steht für Wechselstrom-Kopplung, das heißt, der Gleichanteil (DC) wird nicht übertragen.

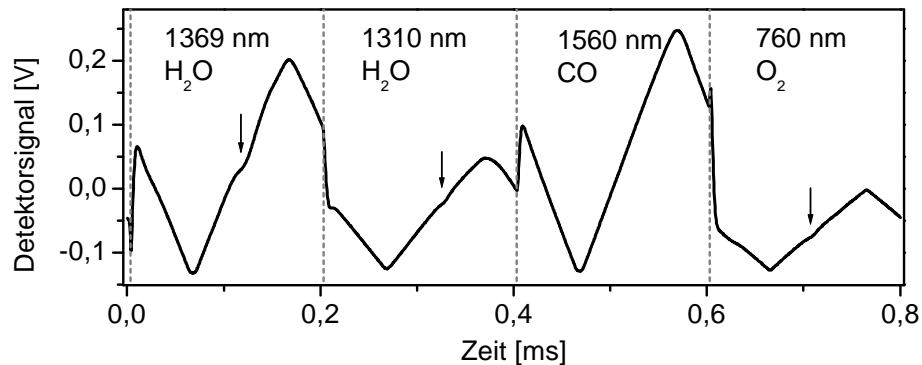


Abbildung 7.16: Das Detektorsignal beim Zeitmultiplexing setzt sich zusammen aus den vier Abtastzyklen der einzelnen Diodenlaser. Die fallende Flanke der Dreiecksmodulation wird zum Umschalten zwischen den Lasern genutzt (gestrichelte Linien), die steigende zur Absorptionsmessung. Die Pfeile markieren Absorptionslinien, die im Rohsignal (200 fach gemittelt) nur schwer, beziehungsweise gar nicht bei CO, zu erkennen sind.

- Unzulänglichen Unterdrückung der thermischen Strahlungsemission.
- Aufteilung der Laserleistung zur Messung an zwei Meßstellen.
- Kürzere Absorptionsstrecke (5,1 m statt 9,55 m).
- Geringere Mittelungszahl bei gleicher Mittelungszeit aufgrund des Zeitmultiplexings.

Bezieht man die Nachweisempfindlichkeit des faserbasierten Spektrometers auf die gleiche Absorptionslänge (Faktor 1,9), auf die gleiche Mittelungszahl (Faktor 2,2) und auf die gleiche Laserleistung (Faktor  $\sqrt{2}$ ), so ergibt sich durch die unzulängliche Unterdrückung der Strahlungsemission nur ein Verringerung der Nachweisempfindlichkeit um etwa 15 % (520 ppm<sub>Vol</sub>).

Aufgrund der vergleichsweise geringen Detektionsempfindlichkeit konnten bei der simultanen Messung von CO und O<sub>2</sub> keine neuen Erkenntnisse gegenüber den vorherigen Messungen bezüglich der Beeinflussung des O<sub>2</sub>/CO-Gleichgewichts bei der Brennstoffschüttung gewonnen werden. Deshalb wird hier auf eine Darstellung der Ergebnisse verzichtet.

Die spektroskopische Temperaturbestimmung bedarf noch einer Kalibrationsmessung, da offensichtlich die temperaturabhängige Linienstärke der H<sub>2</sub>O-Linie bei  $\lambda = 1368,78$  nm (14 4 10 ← 14 4 11, 1 0 1 ← 1 0 0) in der HITEMP-Datenbank nicht korrekt angegeben ist, wie ein Vergleich mit den Thermolement-Messungen, die auch zur Auswertung der Absolutkonzentrationen benutzt wurden, zeigte.

Die Leistungsfähigkeit des faserbasierten Spektrometers mit Zeitmultiplexing soll im Folgenden anhand der gleichzeitigen Messung der H<sub>2</sub>O-Konzentrationen quer hinter dem Drehrohraustritt und in der Nachbrennkammer der THERESA demonstriert werden. Abbildung 7.17 zeigt die Absorptionsprofile der beiden H<sub>2</sub>O-Linien, die zur simultanen Konzentrations- beziehungsweise Temperaturmessung hinter dem Drehrohraustritt (Meßpfad „C“ in Abbildung 7.7, Seite 93) und oberhalb der Nachbrenner der THERESA (Meßpfad „B“ in Abbildung 7.7) benutzt wurden. Im linken Graph ist das emissionsbefreite, transmissionskorrigierte Linienprofil der H<sub>2</sub>O-Linie 11 5 6 ← 10 3 7, 1 0 1 ← 1 0 0 bei  $\lambda = 1310,26$  nm beider Meßstellen dargestellt. Die rechte Abbildung zeigt analog dazu die Linie 14 4 10 ← 14 4 11, 1 0 1 ← 1 0 0 bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 1368,78$  nm. Die Basislinien wurden

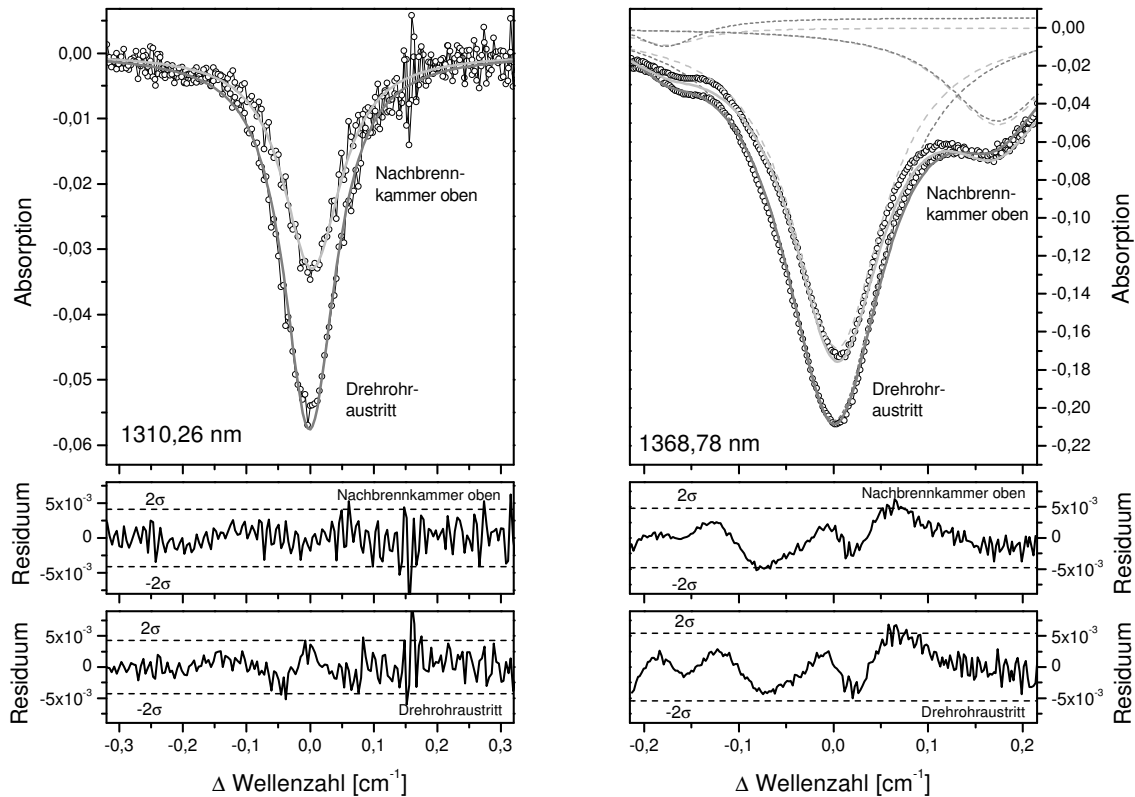


Abbildung 7.17: Typische In-situ-Absorptionsprofile und der beiden H<sub>2</sub>O-Linien bei  $\lambda = 1310,26$  nm ( $11\ 56 \leftarrow 10\ 37$ ,  $1\ 01 \leftarrow 1\ 00$ ) (links) und  $\lambda = 1368,78$  nm ( $14\ 410 \leftarrow 14\ 411$ ,  $1\ 01 \leftarrow 1\ 00$ ) (rechts). Die Spektren sind bereits transmissions- und emissionskorrigiert und auf die Laserausgangsleistung normiert. Aus den zur Konzentrationsbestimmung angepaßten Voigtfunktionen und den Residuen läßt sich eine minimale nachweisbare Absorption an beiden Meßorten von  $4,3 \cdot 10^{-3}$  bei der 1310,26 nm-Linie, beziehungsweise  $5 \cdot 10^{-3}$  bei der 1368,78 nm-Linie (jeweils  $2\sigma$ ) ableiten.

auch hier wieder durch Polynome dritten Grades approximiert, die Anpassung der Linienprofile erfolgte durch Voigtfunktionen, wobei die Dopplerbreite aus den Moleküldaten und der mit Thermoelementen gemessenen In-situ-Temperatur berechnet wurde. Aus den Residuen mit einer Mittelungszeit von 1,6 s ergibt sich für die 1310,16 nm-Linie bei einer minimal nachweisbaren Absorption von  $4,3 \cdot 10^{-3}$  die Nachweisgrenze zu 0,8% vol. Bei der 1368,78 nm-Linie mit einem Residuum von  $5 \cdot 10^{-3}$  liegt die Nachweisgrenze bei 0,2% vol.

Abbildung 7.18 zeigt den zeitlichen Verlauf der In-situ-H<sub>2</sub>O-Konzentration in der Nachbrennkammer am Drehrohraustritt und oberhalb der Nachbrenner (Meßpfad „C“ und „B“ in Abbildung 7.7, Seite 93). Deutlich erkennt man den 30 s-Takt der Brennstoffschüttung (Holz mit verschiedenen Kunststoffzusätzen), der sich als Spitzen im H<sub>2</sub>O-Konzentrationsverlauf bemerkbar macht. Am Drehrohraustritt zeigen sich durch die diskontinuierliche Brennstoffaufgabe Konzentrationsänderungen von 1-2% vol, während oberhalb der Nachbrenner nicht nur die Absolutkonzentration, sondern auch die Ausprägung der H<sub>2</sub>O-Spitzen deutlich geringer ist. Beides läßt sich als eine Art „Verdünnungseffekt“ durch den Nachbrenner deuten, wenn man davon ausgeht, daß die Feuchte des Festbrennstoff den Haupteintrag von H<sub>2</sub>O liefert. Die Verdünnung ist möglicherweise aber auch auf Fremdluftzufuhr über die Nach-

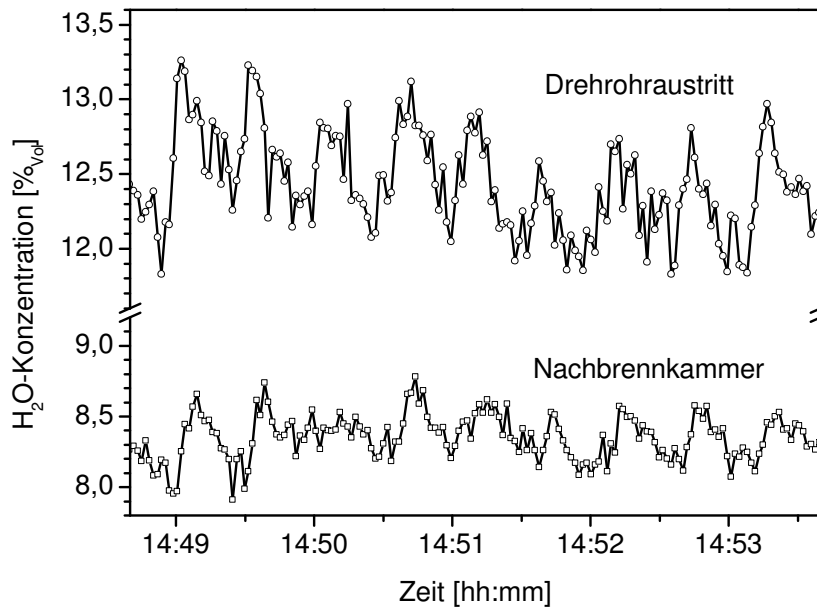


Abbildung 7.18: Verlauf der  $\text{H}_2\text{O}$ -Konzentration am Drehrohraustritt und in der Nachbrennkammer oberhalb der Nachbrenner. Die  $\text{H}_2\text{O}$ -Spitzen spiegeln den 30 s-Schüttungszyklus der Festbrennstoffaufgabe wider.

brenner zurückzuführen.

Aus der Kreuzkorrelation der beiden Konzentrationsverläufe ergibt sich eine zeitliche Verschiebung der charakteristischen Konzentrationsspitzen von  $\sim 4,3$  s. Daraus läßt sich bei einem Abstand der Meßstellen von 6,3 m die Strömungsgeschwindigkeit der Verbrennungsgase in der Nachbrennkammer zu 1,6 m/s bestimmen.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten spektroskopischen Daten und Ergebnisse der Messung mit dem fasergekoppelten Spektrometer mit Zeitmultiplexing dargestellt. Die Nachweisgrenzen beziehen sich auf die Messung am Drehrohraustritt der THERESA. Aufgrund der geringeren Störungen auf der In-situ-Meßstrecke sind die bei der Messung an der Nachbrennkammer erreichten Nachweisgrenzen noch etwas kleiner.

Spezies	Übergang	$\lambda_{\text{vac}}$ [nm]	Absorptions- länge [m]	Antwort- zeit [s]	kleinste detekt. OD	Nachweis- grenze
CO	R 24 ( $3\nu$ )	1559,56	5,1	1,6	$1,8 \cdot 10^{-3}$	0,3 % Vol
H <sub>2</sub> O	11 5 6 ← 10 3 7 1 0 1 ← 1 0 0	1310,26			$4,3 \cdot 10^{-3}$	0,8 % Vol
H <sub>2</sub> O	14 4 10 ← 14 4 11 1 0 1 ← 1 0 0	1368,78			$5 \cdot 10^{-3}$	0,2 % Vol
O <sub>2</sub>	R 23 R 23	759,79			$1,4 \cdot 10^{-3}$	0,8 % Vol
O <sub>2</sub>	R 33 R 33	759,77			$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,8 % Vol

Meßort: Drehrohrfeuerung THERESA (FZK), Quer zum Drehrohraustritt, 2 facher Durchgang  
Datenaufnahme: PC, 12 bit, 5 Msample/s, Verstärkungsgeregelt



## 7.2 CO-Detektion auf dem 1. Oberton ( $2\nu$ -Band)

Im bisherigen Verlauf dieses Kapitels konnte erfolgreich die In-situ-Messung von CO im  $3\nu$ -Band in Kombination mit den Majoritätsspezies  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{O}_2$  demonstriert werden. Aufgrund der vergleichsweise schwachen Absorption im  $3\nu$ -Band war die erreichbare Nachweisempfindlichkeit selbst bei langen Absorptionspfaden ( $\sim 10$  m) auf einige 100 ppm<sub>Vol</sub> limitiert. Um die Nachweisempfindlichkeit zu steigern, konnten die um nahezu zwei Größenordnungen stärkere Absorption des 1. Oberton ( $2\nu$ -Band) im Spektralbereich zwischen  $2,3 \mu\text{m}$  und  $2,4 \mu\text{m}$  (vergleiche Kapitel 4.4.1) ausgenutzt werden. Diodenlaser für diesen Spektralbereich sind nicht kommerziell verfügbar. Dennoch konnten im Rahmen dieser Arbeit Prototypen von FP-Lasern und ein nach neuartiger Verlustgittertechnologie gefertigter  $2,3 \mu\text{m}$ -DFB-Laser beschafft, charakterisiert (siehe Kapitel 5) und erfolgreich für In-situ-CO-Messungen im  $2\nu$ -Band eingesetzt werden.

### 7.2.1 CO- und $\text{H}_2\text{O}$ -Detektion mit einem $2,3 \mu\text{m}$ -FP Laser

Die ersten In-situ-CO-Messungen im  $2\nu$ -Band (1. Oberton) gelangen in dieser Arbeit mit einem  $2,3 \mu\text{m}$ -Laser vom Fabry-Perot-Typ an der Drehrohrfeuerung THERESA (Forschungszentrum Karlsruhe) [Tei02b]. Trotz des vergleichsweise schlecht reproduzierbaren Modenverhaltens dieses FP-Lasers (Abbildung 5.8, Seite 48), gelang es nach eingehender Charakterisierung der spektralen Eigenschaften der Laserdiode durch geschickte Wahl von Lasertemperatur und mittlerem Betriebsstrom ( $T_{\text{Laser}} = 32,63 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $I_{\text{Op}} = 120 \text{ mA}$ ), eine stabile Mode zu selektieren. Auf dieser konnte der Laser auch im In-situ-Einsatz fast über seinen gesamten Betriebsstrombereich modensprungfrei über eine geeignete CO-Linie abgestimmt werden. Die Messung auf der CO-Linie R 18 bei  $\lambda = 2315 \text{ nm}$  wird auch unter In-situ-Bedingungen kaum durch Absorptionslinien anderer Spezies beeinflusst. Lediglich eine einzelne, isolierte  $\text{H}_2\text{O}$ -Linie nennenswerter Stärke findet sich nach Angaben in der HITEMP-Datenbank in einem spektralen Abstand von  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  (vergleiche Abbildung 4.13, Seite 37), was durch die In-situ-Messung auch verifiziert werden konnte. Dieser Linienabstand ist geradezu ideal, da sich die beiden Linien in der Kurvenanpassung gut separieren lassen und dennoch gemeinsam im Strom-Abstimmintervall der Laserdiode zu liegen kommen. Dadurch eröffnet sich die Möglichkeit zur simultanen Detektion von CO und  $\text{H}_2\text{O}$  mit nur einem Laser.

Als Meßort in der THERESA wurde diesmal die Nachbrennkammer ausgewählt. Der Meßpfad direkt hinter dem Drehrohraustritt (in Abbildung 7.7, Seite 93 mit „C“ bezeichnet) ist noch in unmittelbarer Prozeßnähe, wurde aber gegenüber einer Messung längs des Drehrohrs vorgezogen. Die kürze Absorptionslänge und die geringere Strahlungsemission erleichterte die Justage des Lasers mit einer vergleichsweise geringen Ausgangsleistung von  $P_{\text{max}} < 1 \text{ mW}$ . Aufgrund der um ein bis zwei Größenordnungen höheren Linienstärken im  $2\nu$ -Band sind auch empfindliche CO-Messungen bei kürzeren Absorptionslängen (Drehrohraustritt:  $2,55 \text{ m}$ ) möglich.

**Aufbau des Spektrometers:** Der Verlauf des Meßpfads und die Anordnung der optischen Komponenten im Spektrometernaufbau sind in Abbildung 7.19 schematisch dargestellt. Zur Vermeidung von Rückreflektion in den  $2,3 \mu\text{m}$ -FP-Laser und einer damit einhergehenden Beeinflussung des Modenverhaltens wurde der Laserstrahl mit einem „Off-Axis“-Parabolspiegel ( $\varnothing = 1''$ ) fokussiert. Mit einem kleinen Spiegel wurde ein Teilstrahl abgetrennt und durch eine CO-Referenzzelle (100% CO,  $L = 5 \text{ cm}$ ) geführt, was außer der eindeutigen Identifikation der CO-Linie R 18 auch eine ständigen

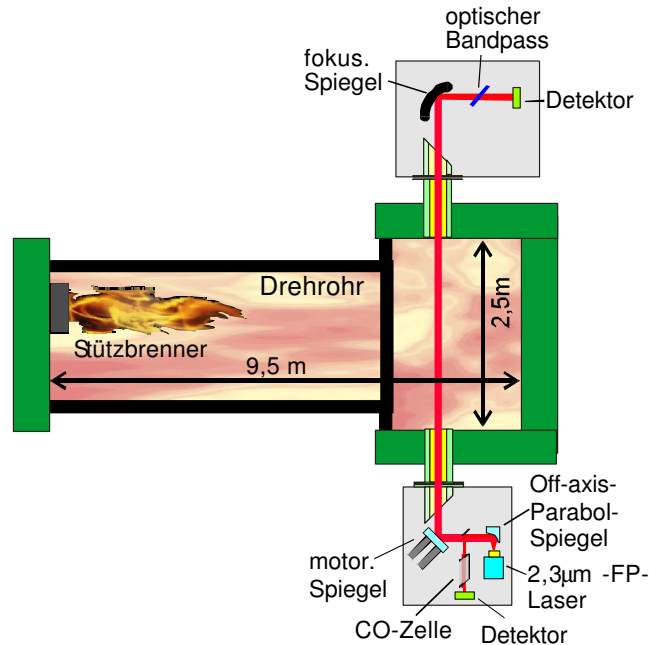


Abbildung 7.19: Anordnung der Spektrometerkomponenten zur In-situ-CO-Messung auf dem 1. Oberton mit dem  $2,3\ \mu\text{m}$ -FP-Laser. Die Messung erfolgte durch die Nachbrennkammer unmittelbar hinter dem Drehrohraustritt der THERESA an der Meßstelle „C“ in Abbildung 7.7.

Kontrolle der Emissionswellenlänge und des Abstimmungsverhaltens des FP-Laser ermöglichte. Der Hauptstrahl wurde nach Durchqueren der In-situ-Meßstrecke mit einem sphärischen  $3''$ -Spiegel auf den ungekühlten Detektor (Extended InGaAs,  $\varnothing = 1\ \text{mm}$ ) fokussiert, welcher mit einem schmalbandigen optischen Bandpassfilter ( $\text{FWHM} \approx 10\ \text{nm}$ ) vor der Strahlungsemission aus dem Brennraum geschützt wurde. Die Ausrichtung von Sender und Empfänger, die wieder direkt über Flansche an der Kesselwand montiert wurden, gelang dank des in Kapitel 6.3 beschriebenen automatischen Justagesystems mit geringem Aufwand innerhalb weniger Minuten, obwohl aufgrund der Wellenlänge von  $\lambda = 2,3\ \mu\text{m}$  keine der sonst gebräuchlichen Justagehilfen wie Kameras oder Konverterkarten eingesetzt werden konnten.

Die Datenaufnahme erfolgte auch hier mit dem PC-System (AD-Wandlerkarte: 12 bit, 5 Msample/s, National Instruments 6110E) und der automatischen Verstärkungsanpassung (vergleiche Kapitel 6.4). Die Mittelung der Rohdaten mit dem DSP-System und die anschließende Übertragung zum PC war zu dieser Zeit noch nicht zufriedenstellend gelöst, weshalb das Signal hinter dem geregelten Verstärker analog abgegriffen und mit der AD-Wandler-Karte im PC digitalisiert und als 200-fach gemitteltes Rohsignal auf Festplatte gespeichert wurde.

**Ergebnisse der CO-Messung mit dem  $2,3\ \mu\text{m}$ -FP-Laser:** Zur Auswertung wurden nach Emissions- und Transmissionskorrektur die beiden Absorptionslinien durch zwei Voigt-Profile und die Basislinie durch ein Polynom dritten Grades angepaßt. Der Doppler-Anteil in den Voigtprofilen wurde in der Anpassung nicht freigegeben, sondern wieder aus den Moleküldaten, der mittleren Gastemperatur und der lokalen Abstimmrate an der Linienmitte berechnet.

Zur kalibrationsfreien Auswertung ist die Kenntnis der Gastemperatur erforderlich. Diese wurde mit Thermoelementen in der Nachbrennkammer gemessen. Aufgrund der vorteilhaften Temperaturabhängigkeit der Linienstärke der CO-Linie R 18 wirkt sich eine Unsicherheit in der Temperaturmessung geringfügig auf die Absolutgenauigkeit der CO-Konzentrationsbestimmung aus. Bei den vorherrschenden Temperaturen von  $\sim 900^\circ\text{C}$  geht die Temperaturmessung mit einer relativen Unsicherheit von  $0,13\%/K$  in die CO-Konzentrationsbestimmung ein.

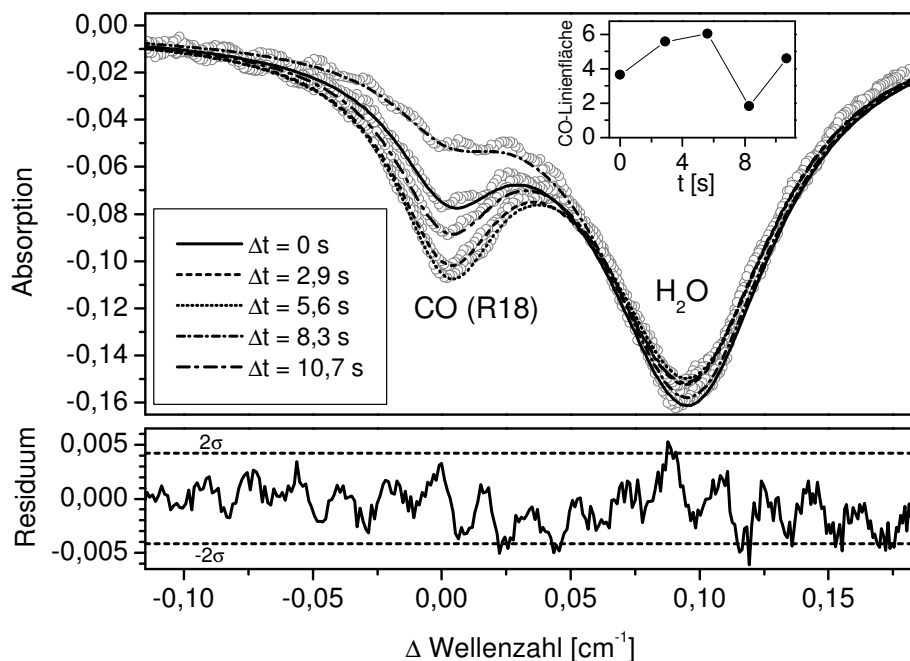


Abbildung 7.20: Aufeinanderfolgende ( $\Delta t \simeq 2,8\text{ s}$ ) aufgezeichnete in-situ-Absorptionsspektren der CO-Linie R 18 auf dem 1. Oberton sowie einer benachbarten  $\text{H}_2\text{O}$ -Linie. Die Spektren sind vom Emissionsanteil befreit, transmissionskorrigiert und auf die Laserausgangsleistung normiert. Die Messung mit dem  $2,3\ \mu\text{m}$ -FP-Laser wurde in der Nachbrennkammer hinter dem Drehrohraustritt der THERESA durchgeführt. Aus dem Residuum läßt sich eine CO-Nachweisgrenze ( $2\sigma$ ) von  $240\ \text{ppm}_{\text{Vol}}$  ableiten.

Abbildung 7.20 zeigt gemessene in-situ-Absorptionsspektren der CO-Linie R,18 (200-fach gemittelt) nach Korrektur der Emissions- und Transmissionseinflüsse und Normierung auf die Laserausgangsleistung sowie die angepassten Voigt-Profile. Dargestellt sind 5 Spektren, die in einem zeitlichen Abstand von ca.  $2,8\text{ s}$  aufgezeichnet wurden. Bereits hier zeigt sich eine starke Variation im CO-Signal, während die  $\text{H}_2\text{O}$ -Linie nahezu unverändert bleibt. Ebenfalls dargestellt ist das Residuum des ersten Profils, aus dessen Schwankungsbreite sich die kleinste auflösbare Absorption und damit die erzielte Nachweisempfindlichkeit ableiten läßt. Bei den vorherrschenden Bedingungen ( $T \approx 900^\circ\text{C}$ ) ergibt sich bei einer 200-fachen Mittelung der Abtastzyklen eine Nachweisgrenze von  $240\ \text{ppm}_{\text{Vol}}$  CO ( $2\sigma$ ). Wie die periodische Modulation des Residuums zeigt, ist die Empfindlichkeit durch Interferenzeffekte limitiert. Da die Periodizität der Modulation deutlich schmäler als die Absorptionsprofile ist, ist der Einfluß auf die Kurvenanpassung gering und die tatsächliche Nachweisgrenze etwa 2 bis 3 mal besser. Eine Vermeidung der Interferenzeffekte würde in jedem Fall zu einer Steigerung der Nachweisempfindlichkeit führen.

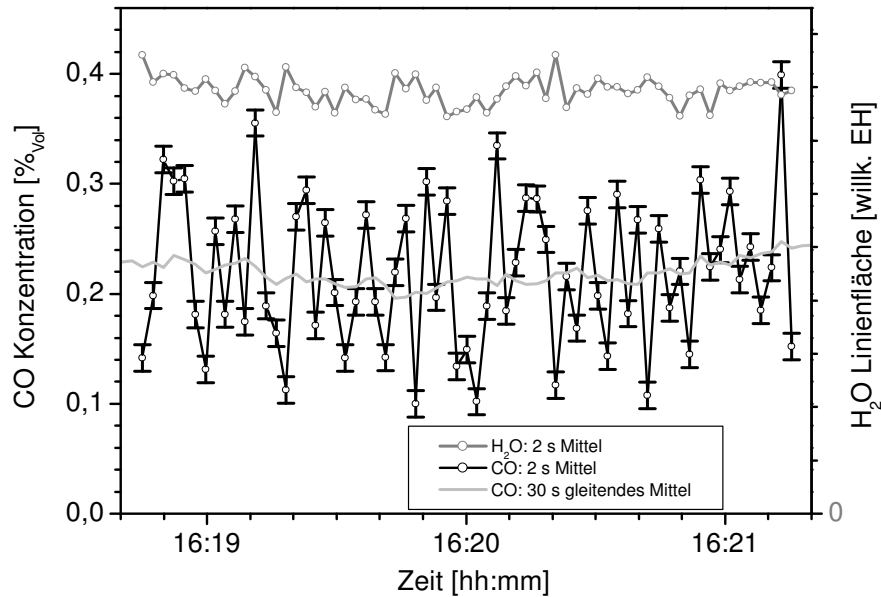


Abbildung 7.21: Zeitliche Variationen der CO- und H<sub>2</sub>O-Konzentration gemessen in der Nachbrennkammer hinter dem Drehrohraustritt der THERESA. Die Messung wurde mit dem 2,3  $\mu\text{m}$ -FP-Laser auf der Linie R 18 (2 $\nu$ -Band) durchgeführt. Die Fehlerbalken geben die aus dem Residuum der Kurvenanpassung abgeleitete Nachweisempfindlichkeit wieder ( $\sigma = 120 \text{ ppm}_{\text{vol}}$ ). Ebenfalls dargestellt ist ein gleitendes 30-s-Mittel der CO-Konzentration, um den Vorteil gegenüber der geringen Zeitauflösung herkömmlicher Verfahren zu demonstrieren.

Die starken Konzentrationsvariationen von CO gegenüber einem nahezu konstanten H<sub>2</sub>O-Gehalt, die sich bereits bei Betrachtung der aufeinanderfolgenden Spektren in Abbildung 7.20 erkennen ließen, werden in der zeitlichen Auftragung der Konzentrationen in Abbildung 7.21 besonders deutlich. Eine kalibrationsfreie Absolutbestimmung der H<sub>2</sub>O-Konzentrationen war mit HITEMP-Daten nicht möglich, diese führen zu unrealistischen Ergebnissen. Die Fehlerbalken im CO-Verlauf, welche die aus dem Residuum abgeleitete Detektionsempfindlichkeit wiedergeben, belegen, daß es sich bei diesen erstmals beobachteten CO-Fluktuationen tatsächlich um schnelle Variationen im CO-Gehalt handeln muß. Bei einer zeitlichen Auflösung von  $\sim 2 \text{ s}$  beobachtet man Konzentrationsfluktuationen mit einem relativen Schwankungsbereich  $(\text{CO}_{\text{max}} - \text{CO}_{\text{min}}) / \text{CO}_{\text{mittel}} \approx 130\%$ , die Extremwerte liegen bei  $0,1\%_{\text{vol}}$  beziehungsweise  $0,4\%_{\text{vol}}$ . Bei der Wasserkonzentration liegt der relative Schwankungsbereich hingegen nur bei etwa 15%. Eine Deutung dieser Beobachtung ergibt sich aus der empfindlichen Abhängigkeit der CO-Bildung von der Verbrennungsstöchiometrie. Zeitliche oder lokale Fluktuationen vom Brennwert-zu-O<sub>2</sub>-Verhältnis können somit die CO-Bildung stark beeinflussen, während die Entstehung von H<sub>2</sub>O im Gesamtvolumen davon weitgehend unberührt bleibt.

In der folgenden Tabelle sind die wichtigsten Daten und Ergebnisse der simultanen Messung von CO und H<sub>2</sub>O mit dem 2,3  $\mu\text{m}$ -FP-Laser zusammengestellt:

Spezies	Übergang	$\lambda_{\text{vac}}$ [nm]	Absorptions- länge [m]	Antwort- zeit [s]	kleinste detekt. OD	Nachweis- grenze
CO	R 18 (2 $\nu$ )	2316,6	2,55	2,8	$4,2 \cdot 10^{-3}$	240 ppm <sub>Vol</sub>
H <sub>2</sub> O		2316,7			$4,2 \cdot 10^{-3}$	keine Liniendaten
Meßort: Drehrohrfeuerug THERESA (FZK), Quer zum Drehrohraustritt Datenaufnahme: PC, 12 bit, 5 Msample/s, Verstärkungsgeregelt						

### 7.2.2 CO-Detektion mit einem 2,3 $\mu\text{m}$ -DFB Laser

Wenngleich auch durch den Einsatz des 2,3  $\mu\text{m}$ -FP-Laser der In-situ-Nachweis von CO im 2 $\nu$ -Band bereits erfolgreich demonstriert werden konnte, so stellt doch die Verwendung eines FP-Lasers für den Dauereinsatz in einem zukünftigen Meßgerät keine optimale Lösung dar. Das instabile Modenverhalten dieses Lasers erfordert eine ständige Überwachung der Rohsignale und der Laserausgangsleistung, da die Verschiebung eines Modensprungs in den Abstimmbereich unweigerlich zu Fehlern bei der CO-Konzentrationsbestimmung führen würde. In diesem Fall wäre dann eine erneute Charakterisierung des Modenverhaltens notwendig und, falls sich keine geeignete Mode mehr selektieren läßt, ein Austausch der Laserdiode erforderlich.

Aber bereits im experimentellen Einsatz bringt der FP-Laser Nachteile mit sich. Die Fokussierung kann wegen der Empfindlichkeit dieser Laserdiode gegenüber Rückstreuung ausschließlich mit Spiegeln erfolgen. Da die numerische Apertur von „Off-Axis“-Parabolspiegeln aber herstellungsbedingt recht klein ist ( $\leq 0,25$ ). Dadurch geht ein Teil der Laserleistung bei der Kollimation verloren. Weiterhin sind nur Strahldurchmesser von mindestens 1" möglich. Dies wiederum erfordert den Einsatz großer Strahlteiler, Fenster und Spiegel und erschwert die Überlagerung mit weiteren Laserstrahlen in einem Mehrspezies-Spektrometer.

Dank einer neuen Technologie gelingt es in jüngster Zeit, auch DFB-Laser mit Emissionswellenlängen im 2,3  $\mu\text{m}$ -Bereich zu realisieren (vergleiche Kapitel 2.5.2)[NG03]. Einer der ersten dieser neuartigen Verlustgitter-DFB-Laser konnte für diese Arbeit getestet und seine optischen und spektralen Eigenschaften eingehend charakterisiert werden (Kapitel 5). Mit diesem Laser gelang nicht nur die erste Labormessung von CO mit einem 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB Laser, vielmehr konnte auch erstmalig die In-situ-Messung von CO auf dem 1. Oberton in einer Müllverbrennungsanlage mit einem 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Laser realisiert werden.

Aufgrund der großen Linienstärken im 2 $\nu$ -Band und der vergleichsweise geringen Ausgangsleistung dieses Lasers ( $< 1$  mW) ist er vor allem für Einsatzzwecke prädestiniert, bei denen nur kurze In-situ-Meßpfade realisiert werden können.

**Aufbau des 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Laser-Spektrometers an der Rostfeuerug TAMARA:** Die ersten erfolgreichen In-situ-CO-Messungen mit dem 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB Laser wurden an der Müllverbrennungsanlage TAMARA<sup>10</sup> am Forschungszentrum Karlsruhe realisiert [Tei02b]. Die Rostfeuerungsanlage mit

<sup>10</sup>TAMARA steht für: Testanlage zur Müllverbrennung, Abgasreinigung, Rückstandsverwertung, Abwasserbehandlung.

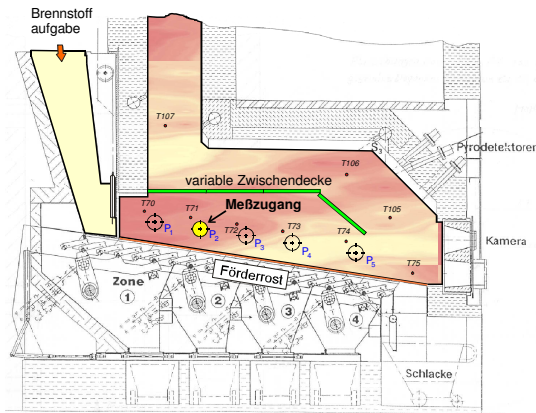


Abbildung 7.22: Schnitt durch die Rostfeuerung TAMARA am Forschungszentrum Karlsruhe. Das Spektrometer zur CO-Messung mit dem  $2,3 \mu\text{m}$ -DFB-Laser wurde am hell markierten Meßzugang P 2 angebracht.

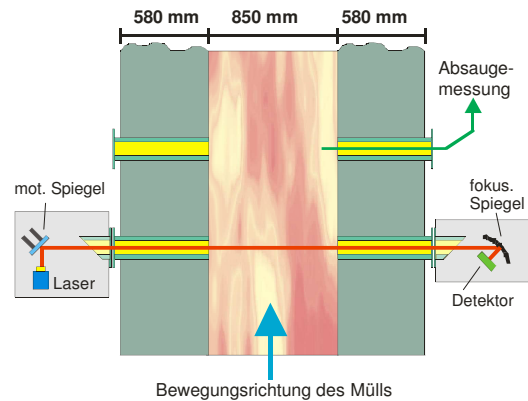


Abbildung 7.23: Aufsicht auf den Vorschubrost der TAMARA. Auch hier wurden die Spektrometererteile direkt über Flansche an die Kesselwand montiert, Die im Verhältnis zur Meßstrecke langen Zugangsrohre wurden mit Stickstoff gespült.

einer thermischen Leistung von  $P_{\text{th}} = 0,5 \text{ MW}$  besitzt einen  $3,2 \text{ m}$  langen und  $85 \text{ cm}$  breiten Vorschubrost, auf dem das Schüttgut durch den Brennraum befördert wird, während die Verbrennungsluft von unten zugeführt wird [Lei02].

Die beiden Spektrometererteile wurden auch hier über Flansche direkt an den seitlichen Kesselwänden angebracht, so daß eine Messung über die  $85 \text{ cm}$ -Strecke quer zur Bewegungsrichtung des Vorschubrosts ermöglicht wurde. Um eine Meßunsicherheit durch die unbekanntenen Bedingungen in den im Vergleich zur Meßstrecke sehr langen Zugangsrohren auszuschließen, wurden diese mit Stickstoff gespült.

Der Aufbau des Spektrometers glich im wesentlichen der oben beschriebenen Anordnung mit dem  $2,3 \mu\text{m}$ -FP-Laser. Die Kollimation erfolgte nun aber mit einer asphärischen Preßglaslinse. Da diese allerdings von ihrer Antireflex-Beschichtung und vom Material auf viel kürzere Wellenlängen ausgelegt war, führten starke Transmissionseinbußen dazu, daß nur eine mittlere Laserleistung von etwa  $0,3 \text{ mW}$  ausgenutzt werden konnte. Kollimationslinsen für den  $2,3 \mu\text{m}$ -Bereich werden mangels Nachfrage nicht kommerziell angeboten. Die CO-Referenzzelle zur Linienidentifikation wurde dieses Mal inklusive Detektor so montiert, daß sie bei Bedarf in den Meßstrahl geschoben werden konnte. Dadurch ist zwar keine gleichzeitige Referenzmessung möglich, der Verzicht auf einen zusätzlichen Strahlteiler vermeidet aber Interferenzstörungen und stellt die gesamte Laserleistung zur In-situ-Messung zur Verfügung. Die Vorort-Justage erfolgte trotz der kurzen Strecke wieder mit der automatischen Justagevorrichtung, wodurch die Ausrichtung des Laserstrahls auf den Detektor bequem in kürzester Zeit erreicht werden konnte.

Die Modulationsfrequenz des Lasers wurde gegenüber den früheren Messungen auf  $1 \text{ kHz}$  reduziert, um einer Bandbreitenlimitierung des Detektors und der Verstärker<sup>11</sup> und einer damit verbundenen Verfälschung der Konzentrationsmessung vorzubeugen. Weiterhin gewinnt man dadurch aufgrund

<sup>11</sup>Die Bandbreite eines Verstärkers hängt invers vom Verstärkungsfaktor ab. Bei der geringen detektierten Laserleistung waren vergleichsweise hohe Verstärkungen erforderlich.

der Frequenzabhängigkeit der Abstimmrate eine Verbreiterung des bei diesem Laser ohnehin sehr schmalen Abstimmintervalls.

**Ergebnisse der CO-Messung mit dem 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Laser:** Zum In-situ-CO-Nachweis mit dem 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Laser wurde die völlig isolierte Absorptionslinie R 30 selektiert. Die Modellanpassung einer isolierten Linie erfordert weniger freie Parameter, was sich in der Genauigkeit der CO-Bestimmung widerspiegelt. Die Linie R 30 weist zwar bei typischen Brennraum-Temperaturen nur eine halb so große Linienstärke wie die Linie R 18 (FP-Laser) auf, dafür gewinnt man den Vorteil einer etwa 5 mal geringeren Temperaturabhängigkeit bei der Bestimmung der CO-Konzentration aus dem Absorptionssignal. Im Bereich von 1000 °C führt die Ungenauigkeit in der Temperaturmessung zu einer relativen Verfälschung der Konzentrationsbestimmung von nur 0,028%/K. Ein Temperaturmeßfehler von 100 K würde die CO-Bestimmung also um nicht einmal 3% verfälschen.

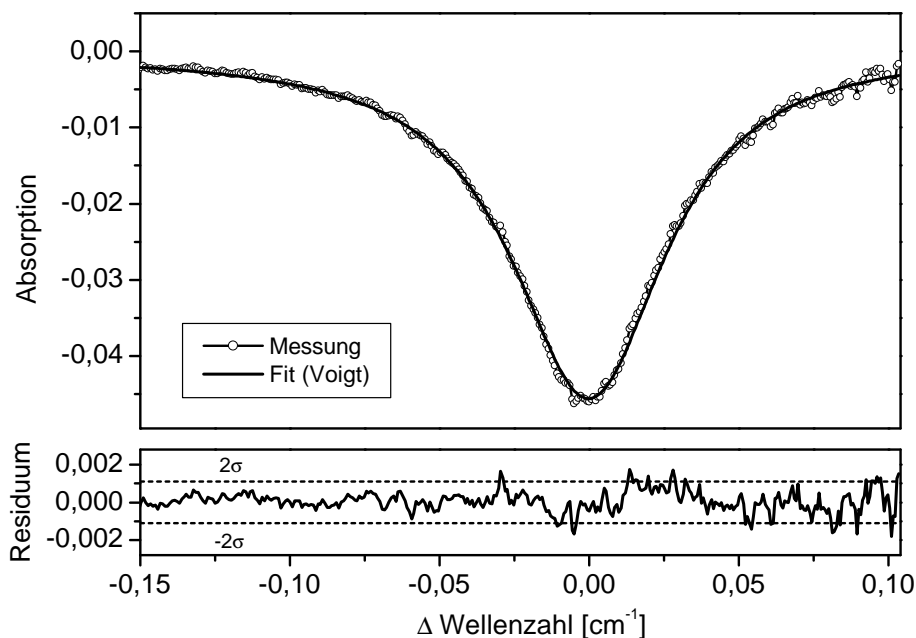


Abbildung 7.24: Transmissions- und emissionskorrigiertes In-situ-Absorptionsspektrum der CO-Linie R 30 im 2 $\nu$ -Band. Das 100-fach gemittelte Absorptionsprofil wurde mit dem 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Laser bei einer CO-Konzentration von 1,8%<sub>Vol</sub> aufgenommen. Aus dem Residuum von  $1.1 \cdot 10^{-3}$  ( $2\sigma$ ) läßt sich eine CO-Nachweisempfindlichkeit von 400 ppm<sub>Vol</sub> ableiten.

Ein In-situ-Absorptionsprofil der Linie R 30, welches bezüglich Strahlungsemission und Transmissionseinbußen korrigiert und auf die Laserausgangsintensität normiert wurde, zeigt Abbildung 7.24. Die Anpassung an die Linie erfolgte auch in diesem Fall durch eine Voigt-Funktion mit berechnetem Doppleranteil, die Basislinie wurde durch ein Polynom dritten Grades approximiert. Das Residuum zeigt, daß im Gegensatz zur Messung mit dem 2,3  $\mu\text{m}$ -FP-Laser, die Nachweisgrenze nicht durch Interferenzeffekte, sondern durch Rauscheinflüsse der In-situ-Meßstrecke, des Detektors und der Verstärker limitiert ist. Zieht man wieder die doppelte Standardabweichung heran, um aus dem Residuum die Detektionsempfindlichkeit abzuschätzen, so ergibt sich bei 100-facher Mittelung

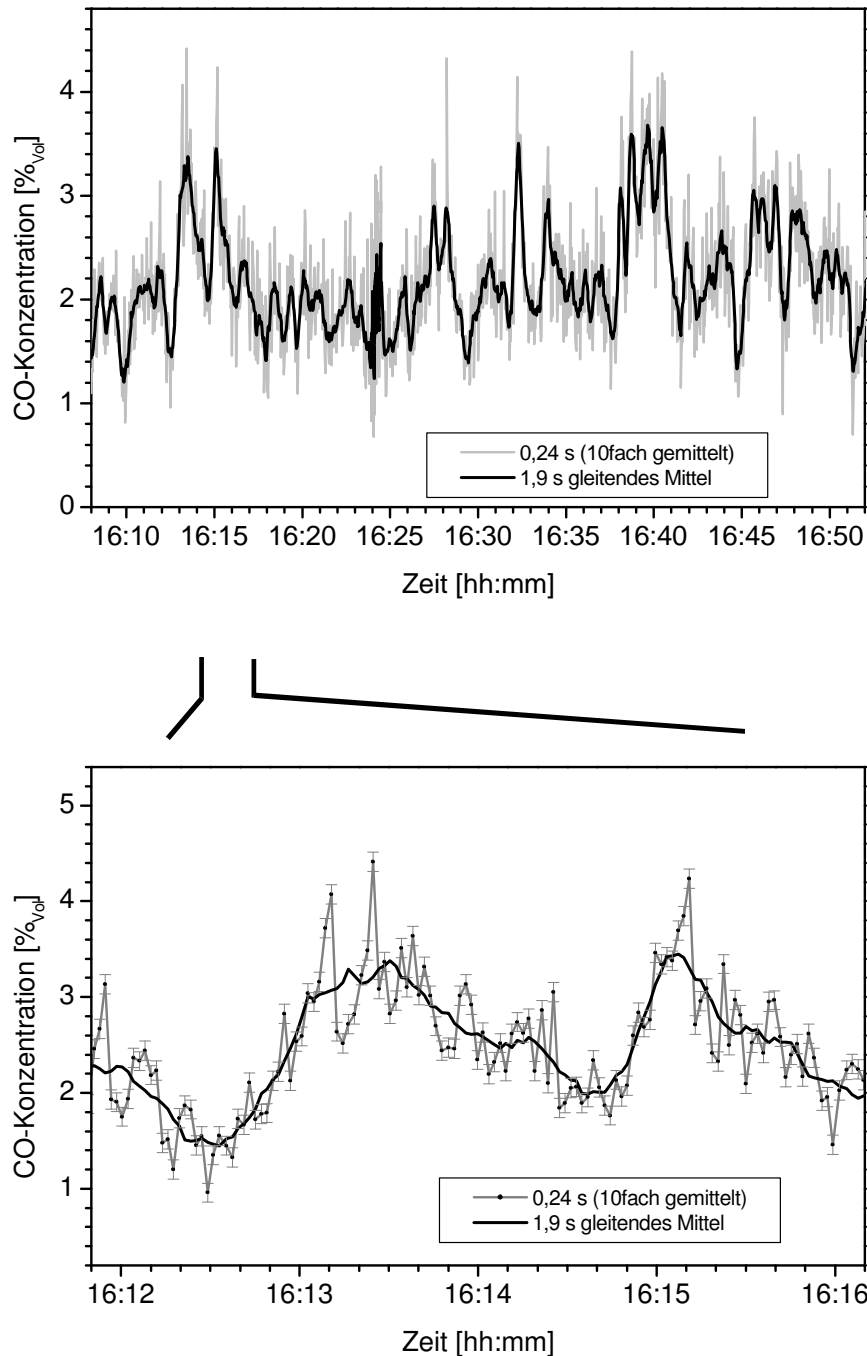


Abbildung 7.25: Zeitlicher Verlauf der In-situ-CO-Konzentration in der Rostfeuerung TAMARA. Die Messung auf der Linie R 30 im  $2\nu$ -Band erfolgte mit dem  $2,3\ \mu\text{m}$ -DFB-Laser mit 10facher Mittelung, was zu einer Antwortzeit von  $0,24\ \text{s}$  führte. Zum Vergleich mit anderen Messungen wurde ein gleitendes  $1,9\ \text{s}$ -Mittel über die Daten gelegt. Die untere Abbildung zeigt eine Ausschnittsvergrößerung, in der die aus dem Residuum abgeleitete Nachweisempfindlichkeit in Form von Fehlerbalken eingezeichnet ist. Hier wird deutlich, daß es sich um tatsächliche CO-Variationen und nicht um Rauschen handelt.



der Absorptionssignale die minimal nachweisbare CO-Konzentration zu etwa 400 ppm<sub>V<sub>01</sub></sub>. Ein Vergleich mit den Ergebnissen der Messung an THERESA mit dem 2,3  $\mu$ m-FP-Laser wird möglich, indem man die Nachweisempfindlichkeit auf eine Absorptionslänge von 1 m bezieht. Die Nachweisgrenze von 320 ppm<sub>V<sub>01</sub></sub>·m auf der Linie R 30 und 625 ppm<sub>V<sub>01</sub></sub>·m auf R 18 spiegelt erwartungsgemäß die doppelte Linienstärke im Verhältnis zum etwa 4 mal schlechteren Residuum der FP-Laser-Messung wider. Bei den CO-Messungen mit dem 2,3  $\mu$ m-DFB-Laser an TAMARA wurde die automatische Verstärkungsanpassung nicht eingesetzt.

Abbildung 7.25 zeigt den zeitlichen Verlauf der CO-Konzentration. Bereits die mittlere Konzentration von über 2%<sub>V<sub>01</sub></sub> ist im Vergleich zu den Messungen an THERESA (Abbildung 7.12 und 7.21) auffällig hoch. Diese hohen Werte, welche auch durch Absaugmessungen verifiziert werden konnten, sind auf den Betriebsmodus der Anlage zurückzuführen. Bei der sogenannten gestuften Verbrennung wird zur Verringerung der Stickoxidbildung zuerst unterstöchiometrisch verbrannt, woraufhin in einer zweiten Verbrennungsstufe durch Sekundärluftzufuhr die vollständige Oxidation erfolgt. Auch in diesem Prozeß fanden sich starke Fluktuationen im CO-Anteil auf unterschiedlichen Zeitskalen. Aufgrund der im Verhältnis zur Nachweisempfindlichkeit starken CO-Konzentrationsänderungen wurde die Mittelungszahl bei diesen Messungen auf eine Antwortzeit von nur 0,24 s (10 fach Mittel) reduziert. Zur besseren Vergleichbarkeit mit früheren Daten wurde anschließend ein gleitendes Mittel von 1,9 s über den Konzentrationsverlauf gelegt. Danach erkennt man die Schwankungen im CO-Gehalt auf der Minutenskala besonders deutlich, welche um mehr als 50% um den Mittelwert variieren. Diese Konzentrationsänderungen sind auf qualitative Änderungen im Brennstoff oder auf eine variable Durchströmung des Brennstoffs auf dem Vorschubrost mit Luft zurückzuführen. Wenngleich auch die Müllverbrennung in der Rostfeuerung viel homogener als in der Drehrohrverbrennung (Batch-Betrieb) abläuft, so zeigen die durchgeführten Messungen doch, daß ein schnelles In-situ-CO-Spektrometer auch hier einen wichtigen Beitrag zum besseren Verständnis und zur Optimierung dieser Anlagen liefern kann.

In der folgenden Tabelle sind die Ergebnisse der In-situ-CO-Messung mit dem 2,3  $\mu$ m-DFB-Laser über dem Vorschubrost an der Rostfeuerung TAMARA zusammengefaßt:

Spezies	Übergang	$\lambda_{vac}$ [nm]	Absorptions- länge [m]	Antwort- zeit [s]	kleinste detekt. OD	Nachweis- grenze
CO	R 30 (2 $\nu$ )	2302,13	0,85	1,9	$1,1 \cdot 10^{-3}$	400 ppm <sub>V<sub>01</sub></sub>
Meßort: Rostfeuerung TAMARA (FZK), über dem Vorschubrost						
Datenaufnahme: PC, 12 bit, 1 Msample/s						

### 7.2.3 Simultane Detektion von CO auf dem 1. Oberton und O<sub>2</sub>

Nachdem die erste In-situ-CO-Messung mit dem 2,3  $\mu$ m-DFB-Lasers erfolgreich an der Rostfeuerungsanlage TAMARA demonstriert werden konnte, gelang es im Rahmen dieser Arbeit weiterhin, dieses CO-Spektrometer zur simultanen O<sub>2</sub>-Detektion zu erweitern. Damit wurde erstmals ein DFB-Diodenlaserspektrometer zur gleichzeitigen Detektion von CO im 2 $\nu$ -Band und O<sub>2</sub> aufgebaut und erfolgreich für In-situ-Messungen an einer Müllverbrennungsanlage im technischen Maßstab eingesetzt.

**Aufbau des Spektrometers:** Diese Spektrometervariante wurde wieder an der Drehrohrfeuerung THERESA (Forschungszentrum Karlsruhe) zum Einsatz gebracht. Wie schon bei den Untersuchungen mit dem  $2,3\ \mu\text{m}$ -FP-Laser (vergleiche Kapitel 7.2.1) wurde aus oben genannten Gründen auch diesmal der Meßpfad durch die Nachbrennkammer auf Drehrohrhöhe ausgewählt (Meßstelle „C“ in Abbildung 7.7). Der Aufbau der Spektrometerkomponenten basierte im wesentlichen auf der Anordnung der im letzten Abschnitt beschriebenen Spektrometervariante. Der Strahl des  $760\ \text{nm}$ -DFB-Laser zur  $\text{O}_2$ -Detektion wurde wie bei allen Freistrahlanordnungen wieder durch einen Spiegel parallel zum Strahl des  $2,3\ \mu\text{m}$ -DFB-Lasers ausgerichtet. Die Justage durch den Brennraum wurde zuerst nur für den CO-Laser mit Hilfe des automatischen Justagesystems (Kapitel 6.3) durchgeführt. Die Überlagerung des  $760\ \text{nm}$ -Lasers erfolgt dann durch manuelle Justage mit der herkömmlichen Vorgehensweise mit Kamera und Konverterkarte. Auf der Detektionsseite wurde das Strahlenbündel wieder mittels eines sphärischen  $3''$ -Spiegels fokussiert. Ein dichroitischer Strahlteiler zur Aufspaltung der beiden Wellenlängen wäre nur als Spezialanfertigung mit entsprechendem Kosten- und Zeitaufwand verfügbar gewesen. Deshalb wurde der optische Bandpassfilter, der den Detektor zur CO-Messung (Extended InGaAs,  $\varnothing = 1\ \text{mm}$ , gekühlt) vor Strahlungsemission schützt und ein Übersprechen des  $760\ \text{nm}$ -Lasers verhindert, selbst als Strahlteiler ausgenutzt. Der Filter ist für den sichtbaren Wellenlängenbereich mit einer Halbleiterschicht versehen, was zu einer relativ guten Reflektion des  $760\ \text{nm}$ -Strahls führt. Der reflektierte Strahl wurde ebenfalls bandpassgefiltert und mit einem Si-Detektor ( $\varnothing = 3\ \text{mm}$ ) nachgewiesen.

Auch hier konnte die automatische Verstärkungsanpassung erfolgreich eingesetzt werden. Im Gegensatz zu den früheren CO-Messungen auf dem 2. Oberton konnten dank einer Verbesserung des Programmcodes nun aber die ausgeregelten Rohsignale auch mit dem DSP-System gemittelt und über die RS232-Schnittstelle zur Modellanpassung und Speicherung in einen PC übertragen werden. Die Antwortzeit war hier durch die Übertragungskapazität der Schnittstelle limitiert, die Verstärkeranpassung und Mittelung selbst erfolgte jedoch in Echtzeit. Das DSP-Programm wurde dahingehend optimiert, daß bei jedem Abtastzyklus die Aussteuerung der AD-Wandler kontrolliert wird, um einzelne übersteuerte Abtastzyklen bei der Mittelung auszuschließen. Dadurch wird es möglich, die analogseitige Verstärkung weiter zu erhöhen und damit die Bittiefe der AD-Wandler noch besser auszunutzen. Durch Echtzeitmittelung und optimale Ausnutzung der AD-Wandler konnte die Nachweisempfindlichkeit nochmals erheblich gesteigert werden.

**Ergebnisse der simultanen CO-O<sub>2</sub>-Messung:** Der linke Graph in Abbildung 7.26 zeigt analog zu Abbildung 7.24 ein emissions- und transmissionskorrigiertes In-situ-Absorptionsprofil der CO-Linie R 30 bei  $\lambda = 2301,5\ \text{nm}$ , gemessen hinter dem Drehrohraustritt der THERESA. Aufgrund besser Transmissionsbedingungen, vor allem aber durch den optimierten Einsatz des DSP-Systems, konnte die Nachweisempfindlichkeit auf  $13\ \text{ppm}_{\text{Vol}}\ \text{CO}$  ( $2\sigma$  des Residuums) bei einer effektiven Mittelungszeit von  $1\ \text{s}$  gesteigert werden<sup>12</sup>. Bezogen auf eine Absorptionslänge von einem Meter ergibt sich mit  $33\ \text{ppm}_{\text{Vol}}\cdot\text{m}$  trotz kürzerer Mittelungszeit eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit von nahezu einer Größenordnung gegenüber der Messungen an TAMARA, beziehungsweise der CO-Detektion mit dem  $2,3\ \mu\text{m}$ -FP-Laser am gleichen Meßort.

Die Bestimmung der Genauigkeit der  $\text{O}_2$ -Messung wird durch den hohen Außensauerstoffanteil und die schlecht bekannten Bedingungen in den Zugangsrohren erschwert. Das Verhältnis von In-situ-

<sup>12</sup>Durch die Übertragung über die RS232-Schnittstelle liegt die wirkliche erreichte Antwortzeit bei ca.  $3,4\ \text{s}$ , die viel schnellere Datenübertragung per CAN-Bus ist bislang softwareseitig noch nicht implementiert.

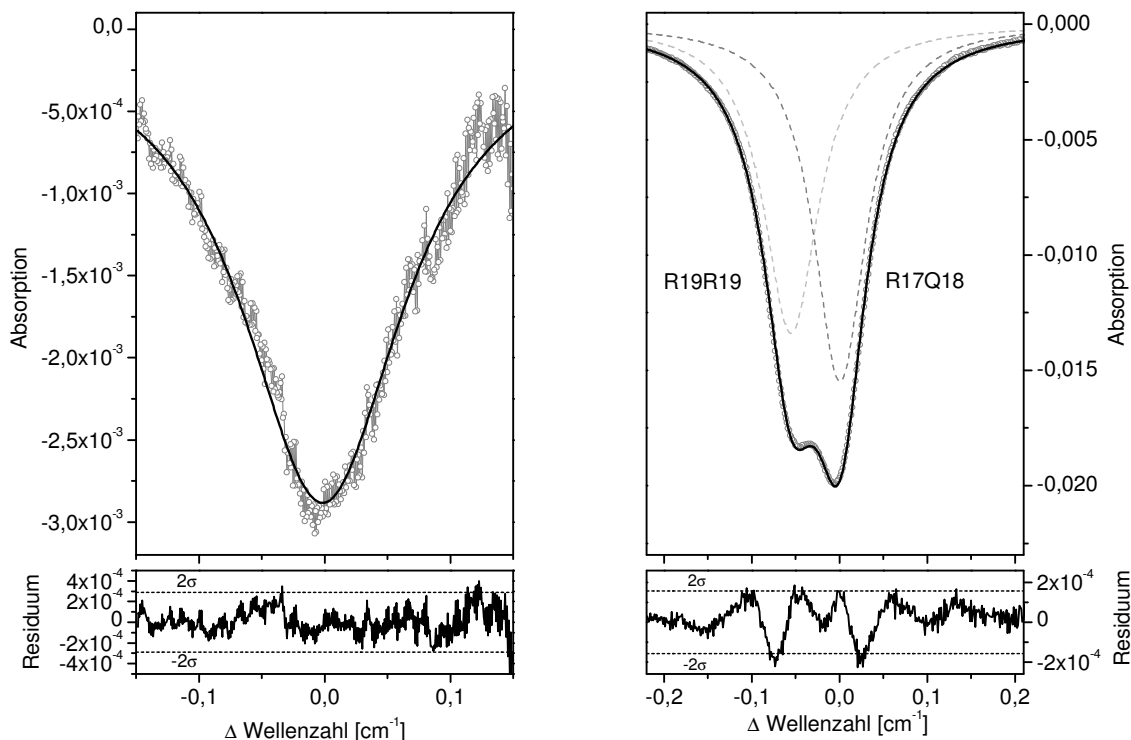


Abbildung 7.26: links: In-situ-Absorptionsprofil der CO-Linie R 30 gemessen mit dem 2,3  $\mu\text{m}$ -DFB-Laser quer hinter dem Drehrohraustritt der THERESA bei einer CO-Konzentration von  $\sim 160 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$ . Das mit dem DSP-System in Echtzeit 1000 fachgemittelte Absorptionsprofil wurde vom Emissionsanteil befreit und auf die transmittierte Laserleistung normiert. Aus dem Residuum ergibt sich eine minimal auflösbare Absorption von  $2,5 \cdot 10^{-4}$  ( $2\sigma$ ), das entspricht einer Nachweisempfindlichkeit von  $13 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$ . rechts: Simultan aufgezeichnetes  $\text{O}_2$ -Absorptionsspektrum der Linien R 19 R 19 und R 17 Q 18. Die kleinste detektierbare Absorptionsänderung läßt sich aus dem Residuum zu  $1,2 \cdot 10^{-4}$  ( $2\sigma$ ) bestimmen.

Meßstrecke (2,55 m) zu Zugangsrohrlänge (1,6 m) war an dieser Meßstelle sehr ungünstig, vor allem da keine Stickstoffspülung zur Verfügung stand. Die  $\text{O}_2$ -Linien R 19 R 19 und R 17 Q 18 haben beide ein niedriges Ausgangsenergieniveau, aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Linienstärke tragen also auch die  $\text{O}_2$ -Anteile in den kalten Regionen wesentlich zum Absorptionssignal bei. Die viel besser geeignete Linie R 33 R 33, die bei den anderen  $\text{O}_2$ -Messung benutzt wurde, konnte hier nicht herangezogen werden, da die Leistung der Peltierelemente nicht zur Stabilisierung der erforderlichen tiefen Lasertemperatur ausreichte. Berücksichtigt man, daß mehr als die Hälfte des Absorptionssignals von Bereichen außerhalb der In-situ-Meßstrecke stammt, so läßt sich aus der minimal detektierbaren Absorption von  $1,2 \cdot 10^{-4}$  die Genauigkeit der  $\text{O}_2$ -Messung zu  $0,05 \%_{\text{Vol}}$  abschätzen.

Beim Vergleich des CO-Konzentrationsverlaufs, der in Abbildung 7.27 dargestellt ist, mit den CO-Konzentrationen, die am gleichen Meßort in einer früheren Kampagne mit dem 2,3  $\mu\text{m}$ -FP-Laser gemessen wurden (vergleiche Abbildung 7.21, Seite 110), fallen sofort die viel geringeren Absolutkonzentrationen auf. Lag die mittlere CO-Konzentration bei der früheren Messung im Mittel bei etwa  $2400 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$ , so fand sich bei dieser Messung nur ein CO-Gehalt um  $100 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$ . Diese Beobachtung ist darauf zurückzuführen, daß die Anlage während dieser Messung mit einem hohen Luftüberschuß

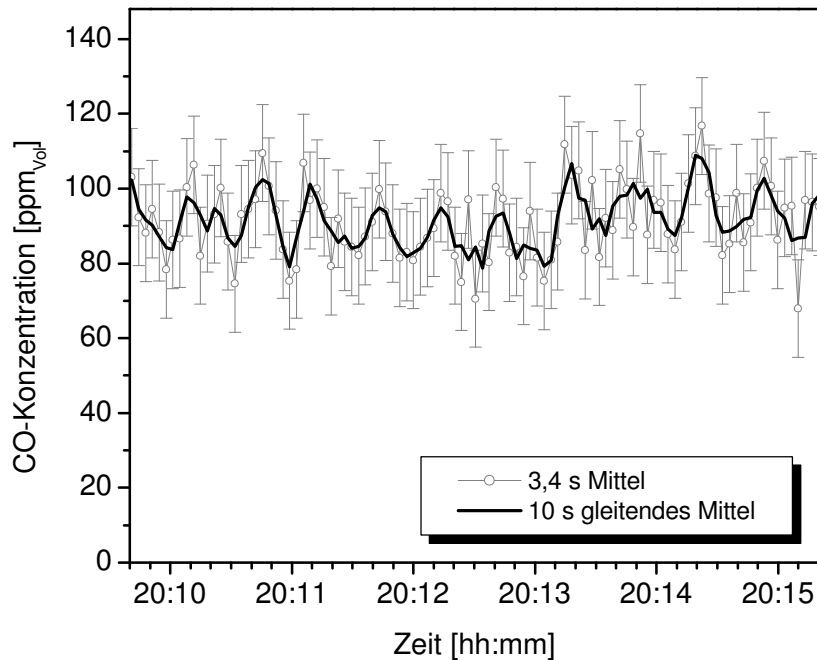


Abbildung 7.27: Zeitlicher Verlauf der In-situ-CO-Konzentration am Drehrohraustritt der THERESA (Meßpfad „C“ in Abbildung 7.7, Seite 93), gemessen auf der Linie R 30 ( $2\nu$ -Band) mit dem  $2,3\ \mu\text{m}$ -DFB-Laser. Die Fehlerbalken entsprechen der aus dem Residuum des Absorptionsprofils (Abbildung 7.26) abgeleitete Detektionsempfindlichkeit von  $13\ \text{ppm}_{\text{Vol}}$ .

( $\lambda_{\text{Brenner}} = 1,5$ ) betrieben wurde, während bei der früheren Messung mit dem  $2,3\ \mu\text{m}$ -FP-Laser der Stützbrenner im stöchiometrischen Luft/Brennstoff-Verhältnis ( $\lambda_{\text{Brenner}} = 1,0$ ) befeuert wurde. Die früher beobachteten starken Fluktuationen im CO-Gehalt traten bei dieser Messung nicht mehr auf. Es zeigte sich hier aber, wie schon bei der CO-Messung im  $3\nu$ -Band längs des Drehrohrs, eine periodische Modulation der CO-Konzentration, die auf die diskontinuierliche Brennstoffschüttung zurückzuführen ist. Die Modulation ist in Abbildung 7.27 besonders gut im gleitenden Mittel (3 Punkte) zu erkennen. Die durch die diskontinuierliche Brennstoffzufuhr bedingten Änderungen im  $\text{O}_2$ -Anteil hingegen waren trotz der erreichten Auflösung von ( $\sim 500\ \text{ppm}_{\text{Vol}}$ ) aufgrund des hohen Luftüberschusses viel zu gering, um sich als Spitzen im  $\text{O}_2$ -Verlauf abzuheben.

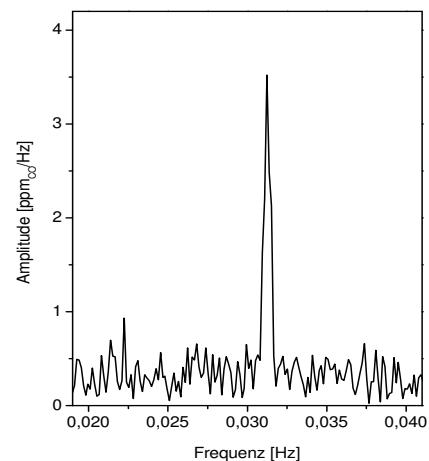


Abbildung 7.28: Fourierspektrum des CO-Konzentrationsverlaufs quer hinter dem Drehrohraustritt der THERESA. Die Frequenz von  $0,033\ \text{Hz}$  entspricht genau dem Schüttungstakt der Brennstoffzufuhr.

Das Fourierspektrum der CO-Konzentrationen in Abbildung 7.28, welches über die Dauer einer 2 stündigen Messung berechnet wurde, belegt eindeutig, daß die periodische Modulation durch die Brennstoffschüttung im 30 s-Takt verursacht wurde. Während jedoch bei der Messung längs des Drehrohrs CO-Variationen von etwa 1000 ppm<sub>Vol</sub> detektiert wurden, so lagen hier die CO-Variationen nur in der Größenordnung 20 ppm<sub>Vol</sub>. Diese CO-Messung demonstriert eindrucksvoll die hohe Meßgenauigkeit, die mit diesem Spektrometer bei einer In-situ-Messung in einer technischen Verbrennungsanlage erreicht werden konnte.

Die Tabelle faßt die Kenndaten und Ergebnisse der simultanen Messung von CO im 2ν-Band und von O<sub>2</sub> im A-Band mit DFB-Lasern quer zum Drehrohraustritt der THERESA zusammen:

Spezies	Übergang	$\lambda_{vac}$ [nm]	Absorptions- länge [m]	Antwort- zeit [s]	kleinste detekt. OD	Nachweis- grenze
CO	R 30 (2ν)	2302,13	2,55	3,4*	$1,1 \cdot 10^{-3}$	13 ppm <sub>Vol</sub>
O <sub>2</sub>	R 19 R 19	759,95			$2,5 \cdot 10^{-4}$	0,05 % <sub>Vol</sub>
O <sub>2</sub>	R 17 Q 18	759,95			$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,05 % <sub>Vol</sub>
Meßort: Drehrohrfeuerung THERESA (FZK), quer zum Drehrohraustritt Datenaufnahme: DSP-System, 12 bit, 1 Msample/s, Verstärkungsgeregelt *) Die Antwortzeit ist durch die RS232-Schnittstelle limitiert, die Mittelungszeit betrug 1 s						

### Zusammenfassung der In-situ-CO-Messungen

In dieser Arbeit konnten verschiedene Mehrspezies-Spektrometer zur In-situ-Detektion von CO simultan mit H<sub>2</sub>O und O<sub>2</sub>, sowie zur spektroskopischen Temperaturbestimmung, entwickelt und erfolgreich an technischen Feuerungsanlagen eingesetzt werden. Die In-situ-Messungen wurden durch die in den Anlagen vorgefundenen Bedingungen erschwert:

- Braunkohlekraftwerk: Aufgrund starker Partikelbeladung und hoher Temperaturen geringe Transmissionsgrade ( $\sim 0,1\%$ ) und starke thermische Strahlungsemission bis zu einer Größenordnung über der transmittierten Laserleistung.
- Drehrohrfeuerung: Starke und schnelle Variationen im Transmissionsgrad von mehr als einer Größenordnung infolge der diskontinuierlichen Brennstoffaufgabe.

Durch ein in dieser Arbeit entwickeltes automatisiertes Justagesystems konnte die Vorort-Justage auch bei geringen Transmissionsgraden ohne geeignete Kameras außerordentlich erleichtert werden. Trotz starker Transmissionschwankungen gelangen dank einer schnellen, mikroprozessor-gesteuerten Verstärkungsregelung empfindliche CO-Konzentrationsmessungen.

Die erzielten Nachweisempfindlichkeiten der CO-Spektrometer beim Einsatz in den unterschiedlichen Feuerungsanlagen sind in der folgenden Tabelle zusammengefaßt:

Anlage	Band	simul- tan	Absorptions- länge [m]	Antwort- zeit [s]	Nachweisgrenze	
					[ppm]	[ppm·m√Hz]
Braunkohlekraftwerk	3ν	H <sub>2</sub> O	13	30	400	28480
THERESA (im Drehrohr)	3ν	O <sub>2</sub>	9,55	1,9	450	5920
THERESA (Drehrohraustritt/ Nachbrennkammer)	3ν	H <sub>2</sub> O O <sub>2</sub>	5,1	1,6	3000	19350
THERESA (Drehrohraustritt)	2ν	H <sub>2</sub> O	2,55	2,8	240	1025
TAMARA (Vorschubrost)	2ν	-	0,85	1,9	400	470
THERESA (Drehrohraustritt)	2ν	O <sub>2</sub>	2,55	3,4	13	61

Großtechnische Kohlekraftwerke gehören aufgrund der hohen Partikelkonzentrationen zu den Anlagen mit den geringsten Transmissionsgraden und der stärksten Strahlungsemission. In Drehrohrfeuerungsanlagen führt die diskontinuierliche Brennstoffaufgabe zu besonders starken und schnellen Transmissionsvariationen. Die erfolgreichen simultanen In-situ-Messungen von CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und der Temperatur in diesen Feuerungsprozessen belegen, daß die in dieser Arbeit entwickelten In-situ-Spektrometer auch zum Einsatz in anderen technischen Feuerungsanlagen zur Prozeßregelung und damit zur Effizienzsteigerung einsetzbar sind.

# Kapitel 8

## Zusammenfassung

Der weltweit anwachsende Energiebedarf wird in den nächsten Jahrzehnten zu einer Zunahme der Verbrennung fossiler oder biogener Brennstoffe führen. Die damit unweigerlich verbundene Emission von  $\text{CO}_2$  trägt erheblich zu einer globalen Klimaveränderung bei. Deshalb ist es erklärtes Ziel vieler Industrienationen, den  $\text{CO}_2$ -Ausstoß zu senken. Zur Erreichung dieses Ziel und auch aus wirtschaftlichen Gründen ist es vor allem erforderlich, die Effizienz und Lebensdauer großtechnischer Verbrennungsanlagen zu steigern.

Eine Effizienzsteigerung läßt sich durch Optimierung der Verbrennungsprozesse erreichen. Dazu ist unter anderem eine Überwachung der Verbrennungsstöchiometrie und darauf basierend eine Regelung von Prozeßparametern wie beispielsweise der Luftzufuhr erforderlich. Deshalb werden Meßverfahren mit hoher Zeitaufösung zur simultanen Detektion von Majoritätsspezies ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ) und der Minoritätsspezies  $\text{CO}$  im Brennraum benötigt.  $\text{CO}$  stellt einen empfindlichen Indikator für unterstöchiometrische Bedingungen dar. Diese führen zu erhöhter Korrosion und damit zu einer Verringerung der Lebensdauer der Anlagen, sowie zu einer Zunahme der Verschlackung, was eine zeitweilige Abschaltung der Anlagen mit Kosten in Millionenhöhe zur Folge hat. Um diese reduzierenden Bedingungen zu vermeiden, müssen vor allem Anlagen mit diskontinuierlicher Brennstoffzufuhr mit einem permanent hohen Luftüberschuß betrieben werden, was zu hohen Gasvolumenströmen und damit zu einer Verringerung des Wirkungsgrades führt.

Da bislang verfügbare Sensoren zur Gasanalyse aufgrund der heißen, korrosiven Bedingungen im Brennraum nicht eingesetzt werden können, ist eine Probennahme erforderlich. Die abgesaugten Gasproben müssen gefiltert und gekühlt werden, bevor sie mit dem Sensor in Berührung kommen. Dies führt zu hohen Antwortzeiten und oft auch zu einer Verfälschung der Meßwerte. Diese Nachteile lassen sich durch berührungsfreie optische Meßmethoden, zum Beispiel die Absorptionsspektroskopie, umgehen. Aufgrund der geringen und schnell variierenden Transmissionsgrade, sowie starker thermischer Strahlungsemission können bislang verfügbare, optische Meßgeräte nicht zur In-situ-Gasanalyse im Brennraum eingesetzt werden.

Nahinfrarot (NIR)-Diodenlaser sind neuartige Lichtquellen, die aufgrund der schnellen Abstimmbarekeit ihrer Emissionswellenlänge eine absorptionsspektroskopische In-situ-Messung in technischen Verbrennungsanlagen erlauben. In vorangehenden Arbeiten am Physikalisch-Chemischen Institut wurde die Machbarkeit von In-situ-Messungen der Majoritätsspezies in Verbrennungsprozessen, insbesondere von  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$ , basierend auf der direkten Absorptionsspektroskopie mit NIR-Diodenlasern demonstriert. Ziel dieser Arbeit war es nun, erstmals Diodenlaser-Spektrometer zur

simultanen In-situ-Detektion einer Minoritätsspezies, nämlich CO, sowie von O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zu entwickeln und an verschiedenen großtechnischen Feuerungsanlagen zu erproben.

Dabei waren folgende Probleme zu lösen: Die hohen Partikelkonzentrationen im Brennraum führen zu einer Abschwächung der eingekoppelten Laserleistung von über 99%. Trotz dieses geringen Transmissionsgrades müssen für eine empfindliche Gasdetektion Änderungen in der optischen Dichte von  $10^{-3} - 10^{-4}$  aufgelöst werden können. Erschwerend kommen starke Variationen des geringen Transmissionsgrades mit Frequenzen bis in den Kilohertzbereich hinzu. Gleichzeitig führen die hohen Temperaturen im Brennraum zu einer Strahlungsemission der Partikel und Kesselwände, welche die transmittierte Laserleistung um Größenordnungen übersteigt. Thermische Ausdehnung infolge von Lastwechseln bedingt Deformationen der Brennkammer in der Größenordnung von Metern, was zu einer Dejustage der Meßstrecke führen kann. Eine weitere Herausforderung stellt eine querempfindlichkeitsfreie absorptionspektroskopische Gasdetektion, insbesondere von CO, dar, dessen Absorption mit den Absorptionsbändern anderer im Prozeß auftretender Spezies wie H<sub>2</sub>O oder CO<sub>2</sub> stark überlappen. Bei Mehrspeziesmessungen tritt weiterhin die Schwierigkeit auf, daß zusätzliche optische Elemente im Strahlengang zu störenden Interferenzeffekten führen und damit die Detektionsempfindlichkeiten verringern.

Zur Lösung dieser Probleme wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Reihe von neuen Methoden entwickelt. Zur Kompensation der starken Variationen des Transmissionsgrades wurde, basierend auf einer DSP-Elektronik, eine schnelle Verstärkungsregelung entwickelt. Damit gelang es, Änderungen des Transmissionsgrades um zwei Größenordnungen auf der Zeitskala von Millisekunden auszuregeln und so eine Limitierung der Nachweisgenauigkeit durch den begrenzten Dynamikbereich der Analog-Digital-Wandler zu umgehen. Eine erhebliche Unterdrückung des Strahlungsemissions-Anteils im detektierten Signal konnte durch eine optische Filterung mit schmalbandigen Bandpassfiltern erzielt werden. Die Deformationen der Brennkammern infolge thermischer Ausdehnung erfordern eine Strahlnachführung. Dazu wurde ein automatisches Justagesystem entwickelt, mit dem es möglich ist, während des Betriebs der Feuerungsanlagen die Laserstrahlen auf die nur wenige Millimeter großen Photodetektoren auf der gegenüberliegenden Kesselseite in Entfernungen von bis zu 20 m auszurichten. Besonders hilfreich ist dieses neue Justagesystem für die erste Justage nach Anbringung der Spektrometer am Kessel. Dank dieses System war die Vorortjustage auch von Laserstrahlen, die aufgrund ihrer Wellenlänge nicht mit Kameras oder Konverterkarten sichtbar gemacht werden konnten, in allen untersuchten Prozessen innerhalb weniger Minuten möglich. Eine querempfindlichkeitsfreie CO-Detektion wird durch Überlappung der Absorptionsbänder der Majoritätsspezies CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O erschwert. Deshalb wurden Datenbankrecherchen (HITRAN/HITEMP) durchgeführt und Absorptionsspektren berechnet, um geeignete CO-Linien zu selektieren. Im 3ν-Band ( $\lambda = 1,6\mu\text{m}$ ) erwies sich die Linie R 24 als am besten geeignet, im Bereich des 2ν-Bandes ( $\lambda = 2,3\mu\text{m}$ ) wurden die Linie R 18 und die völlig isolierte Linie R 30 ausgewählt. Zur Vermeidung von störenden Interferenzeffekten durch optische Komponenten im Strahlengang der In-situ-Spektrometer wurde ein neuartiges Verfahren entwickelt, welches durch eine orts- und wellenlängenaufgelöste Detektion interferenzbedingter Amplitudenmodulation die Erkennung der Störquellen und somit deren Beseitigung ermöglicht.

Für eine zukünftiges, dauerhaft im industriellen Umfeld einsetzbares Mehrspezies-Spektrometer muß ein sehr hohe Justagestabilität und eine Minimierung der Kosten angestrebt werden. Dazu ist es erforderlich, die empfindlichen Laserdioden in geschützter Umgebung unterzubringen, die Zahl der benötigten optischen und elektronischen Komponenten zu minimieren und gut verfügbare, kostengünstige Komponenten einzusetzen. Diese Anforderungen konnten durch ein im Rahmen dieser Arbeit



entwickeltes, glasfasergekoppeltes Spektrometerkonzept, das die spektralen Kanäle zu Mehrspezies-Messung erstmals mittels Zeitmultiplexing kombiniert, erfüllt werden. Beim Zeitmultiplexing entfällt die bislang erforderliche Separation in Teilstrahlen, so daß für alle Laser gemeinsam nur ein Detektor, ein Verstärker und ein 1-Kanal-Analog-Digital-Wandler benötigt wird. Dadurch läßt sich neben der geforderten Justagestabilität eine Kosteneinsparung erzielen. Dies gilt vor allem in Hinblick auf eine simultane Messung an mehreren Meßstellen, die durch die Führung des Laserlichts in optischen Fasern mit nur einer Laserquelle möglich wird.

Die Drehrohrfeuerung THERESA ( $3\text{ MW}_{\text{th}}$ ) am Forschungszentrum Karlsruhe ist eine der technischen Feuerungsanlagen, an der die entwickelten In-situ-Spektrometer erprobt werden konnten. Bei einer Messung im Drehrohr ( $L = 9,5\text{ m}$ ) konnte im Rahmen dieser Arbeit erstmals ein Diodenlaserspektrometer zur simultanen In-situ-Messung von CO ( $3\nu$ -Band, R 24) und O<sub>2</sub> (A-Band, 760 nm) in einer technischen Feuerungsanlage realisiert werden. Mit diesem Spektrometer wurde bei einer Mittelungszeit von 1,9 s eine Detektionsempfindlichkeit von 450 ppm<sub>Vol</sub> CO und 0,7%<sub>Vol</sub> O<sub>2</sub> erreicht. Bereits mit dieser Auflösung konnten deutliche CO-Spitzen bei der diskontinuierlichen Brennstoffzufuhr detektiert werden. Erwartungsgemäß zeigte sich ein gegenläufiges Verhalten des O<sub>2</sub>-Konzentrationsverlaufs. Die Empfindlichkeit der CO-Detektion konnte außerdem durch Ausnutzung der um nahezu zwei Größenordnungen stärkeren Linien des  $2\nu$ -Bands im Spektralbereich zwischen 2,3  $\mu\text{m}$  und 2,4  $\mu\text{m}$  erheblich gesteigert werden. Mit einem 2,3  $\mu\text{m}$ -FP-Laser gelang nach eingehender Charakterisierung seiner spektralen Eigenschaften erstmals die In-situ-CO-Detektion im  $2\nu$ -Band an der Drehrohrfeuerung THERESA (Drehrohraustritt,  $L = 2,5\text{ m}$ ). Dabei konnte die CO-Absorptionslinie R 18 in enger Nachbarschaft einer isolierten H<sub>2</sub>O-Linie benutzt werden, so daß eine simultane In-situ Messung der CO- und H<sub>2</sub>O-Konzentration mit einer einzelnen Laserdiode möglich wurde. Aufgrund der geringen Antwortzeit von 2,8 s und der hohen Detektionsempfindlichkeit von 240 ppm<sub>Vol</sub> konnten mit dieser Spektrometervariante erstmals schnelle und unerwartet starke Fluktuationen im CO-Gehalt beobachtet werden. Weitere CO-Messungen im  $2\nu$ -Band konnten mit dem Prototypen eines neuartigen Verlustgitter-DFB-Lasers realisiert werden. An der technischen Rostfeuerung TAMARA ( $0,5\text{ MW}_{\text{th}}$ ) am Forschungszentrum Karlsruhe wurde mit diesem DFB-Laser auf der isolierten CO-Linie R 30 trotz der kurzen Absorptionslänge von nur 85 cm erstmals eine empfindliche In-situ-CO-Messung mit einer Auflösung von 400 ppm<sub>Vol</sub> CO bei nur 1,9 s Mittelungszeit demonstriert. Mit einem Spektrometer zur simultanen CO- und O<sub>2</sub>-Detektion konnte mit diesem Laser durch optimierten Einsatz der Verstärkungsregelung die Nachweisempfindlichkeit nochmals erheblich gesteigert werden. An der Drehrohrfeuerung THERESA (Drehrohraustritt,  $L = 2,5\text{ m}$ ) wurde bei einer Mittelungszeit von nur 1 s eine Detektionsempfindlichkeit von 0,05%<sub>Vol</sub> O<sub>2</sub> und von 13 ppm<sub>Vol</sub> CO erzielt! Diese Nachweisempfindlichkeit ist um zwei bis drei Größenordnungen kleiner als die in Verbrennungsprozessen typischerweise vorgefundenen CO-Konzentrationen.

Eine der größten Herausforderungen an ein In-situ-Spektrometer stellen großtechnische Kohlekraftwerke, wie beispielsweise das Braunkohlekraftwerk Niederaussem, dar. In diesem konnte an einem 600 MW<sub>th</sub>-Kessel trotz starker Transmissionseinbußen von über 99,9 % und hoher Strahlungsemission, die trotz optischer Filterung bis zu einer Größenordnung über der detektierten Laserleistung lag, erstmals eine simultane In-situ-Messung der CO-Konzentration ( $3\nu$ -Band), der H<sub>2</sub>O-Konzentration, sowie der Gastemperatur realisiert werden. Die Temperaturmessung zeigte eine gute Korrelation mit den Meßdaten der vor Ort installierten Strahlungs-pyrometer. Beim Vergleich der In-situ-CO-Messung mit einer extraktiven Messung am Rauchgaskanal etwa 100 m hinter dem Brennraum ergab eine Korrelationsanalyse über einen Zeitraum von 9 Stunden einen Korrelationskoeffizienten von über 96%.

Jedoch lagen die absoluten CO-Konzentrationen im Brennraum, die mit dem in dieser Arbeit entwickelten Spektrometer erstmals mit einem optischen Verfahren gemessen werden konnten, mit Werten um  $0,4\%_{\text{Vol}}$  etwa zwei Größenordnungen höher als im Rauchgas. Die hervorragende Korrelation von über 96% und die hohe Nachweisempfindlichkeit von  $400 \text{ ppm}_{\text{Vol}}$  CO bei 30 s Mittelungszeit ( $0,1\%_{\text{Vol}}$   $\text{H}_2\text{O}$ ), die über die Dauer eines 4-tägigen Spektrometereinsatzes im Braunkohlekraftwerk stabil aufrechterhalten werden konnte, demonstriert die Leistungsfähigkeit dieses Spektrometers.

Im Rahmen dieser Arbeit konnten Mehrspezies-In-situ-Spektrometer entwickelt und erfolgreich in verschiedenen technischen Feuerungsanlagen eingesetzt werden. Damit stehen erstmalig berührungslos arbeitende Meßgeräte zur simultanen In-situ-Messung der Minoritätsspezies CO, sowie von  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und der Temperatur zur Verfügung, welche die für eine Prozeßregelung erforderlichen geringen Antwortzeiten aufweisen. Die durchgeführten Meßkampagnen beweisen, daß sich die entwickelten Spektrometer in einem breiten Anwendungsfeld, daß sich von kleineren Feuerungsanlagen (zum Beispiel Müllverbrennung: 0,5 MWth) bis zu großtechnischen Kraftwerken (Braunkohlekraftwerk: 600 MWth) erstreckt, einsetzen lassen.

# Anhang A

## Analogelektronische Schaltungen

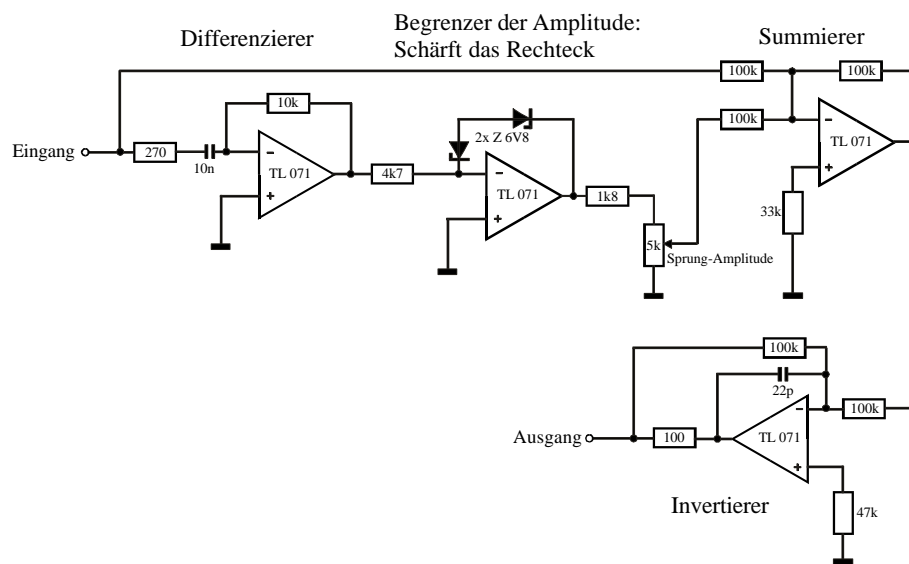


Abbildung A.1: Schaltplan: Die Elektronik dient zur Erzeugung einer Modulationsfunktion, die zu einer Dreiecksfunktion Sprünge in den Umkehrpunkten addiert, um das Abstimmverhalten von Laserdioden zu linearisieren (Kapitel 5.5.3, Seite 59).

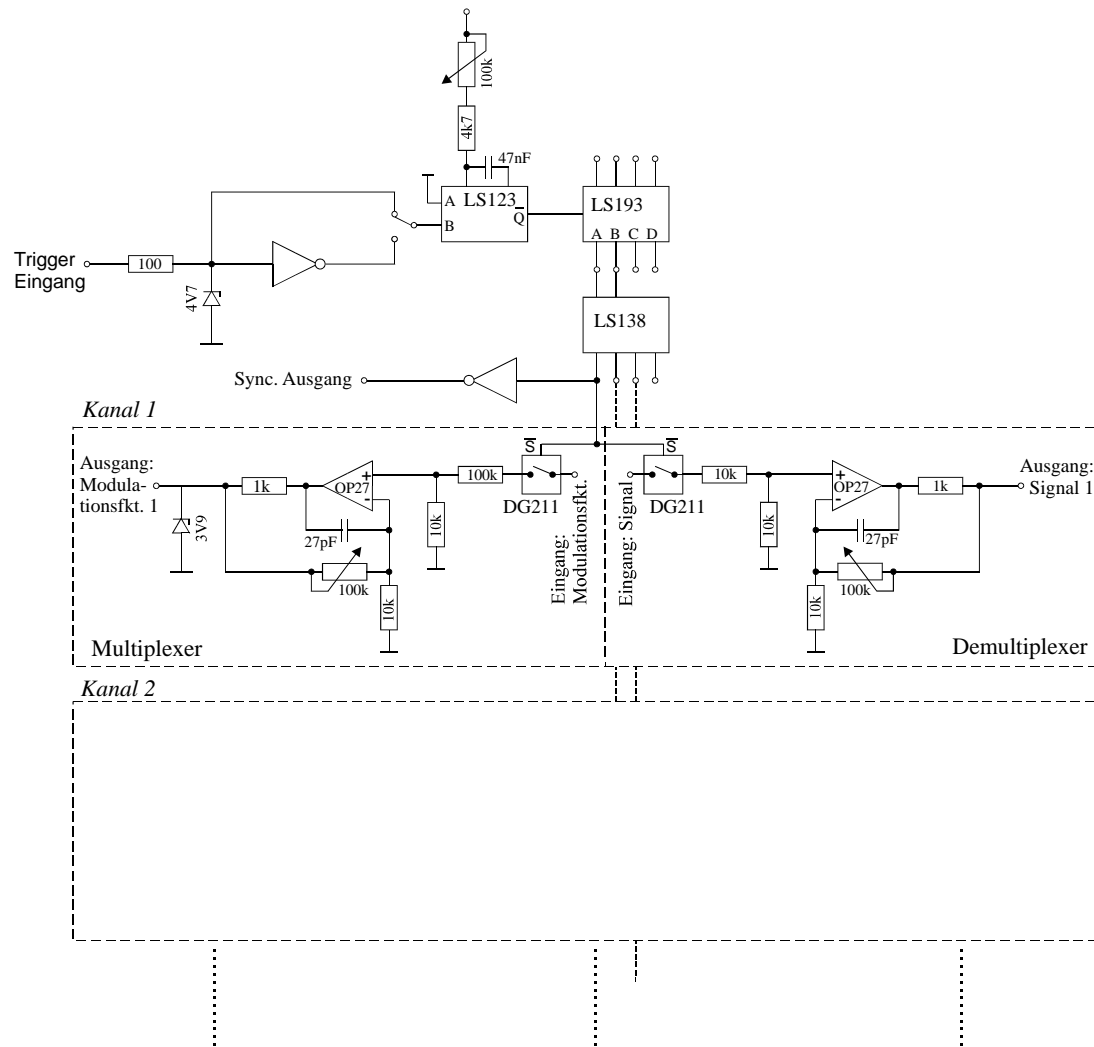


Abbildung A.2: Die Schaltung dient zur Ansteuerung von 4 Laserdioden zum Zeitmultiplexen. Dazu wird die Modulationsfunktion nacheinander auf vier Ausgangskanäle geschaltet (Multiplexer). Der Schaltzeitpunkt wird mit einstellbarer Verzögerung von außen getriggert. Das detektierte Signal wird synchron in die 4 Kanäle zerlegt (Demultiplexer), um getrennt weiterverarbeitet werden zu können (Kapitel 7.15, Seite 102).

# Abkürzungen

AD-Wandler = Analog-Digital-Wandler

FP-Laser = Laserdiode vom Fabry-Perot-Typ

DFB-Laser = Distributed-Feedback-Laser

VCSEL = Vertical Cavity Surface Emitting Laser

FSR = Free Spectral Range, Freier Spektralbereich.

FWHM = Full Width at Half Maximum. Volle Halbwertsbreite eines Absorptionsprofils.

HWHM = Half Width at Half Maximum. Halbe Halbwertsbreite eines Absorptionsprofils.

ppm<sub>Vol</sub> - Parts per million. Anteil bezogen auf das Volumen in Einheiten  $10^{-6}$ .

WDM = Wavelength Division Multiplexer: Wellenlängenselektiver Faserkoppler

DSP = Digitaler Signal-Prozessor: schneller, auf bestimmte Rechenoperationen optimierter Mikroprozessor.

FZK = Forschungszentrum Karlsruhe

THERESA = Halbtechnische Versuchsanlage zur thermischen Entsorgung spezieller Abfälle: Drehrohrfeuerungsanlage am FZK.

TAMARA = Testanlage zur Müllverbrennung, Abgasreinigung, Rückstandsverwertung, Abwasserbehandlung: Rostfeuerungsanlage am FZK.



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Energiebänder und des Fermi-niveaus eines p-n-Übergangs . . . . .	7
2.2	Indexgitter- und Verlustgitter-DFB-Laser. . . . .	10
3.1	Normalschwingungen der Moleküle CO und H <sub>2</sub> O. . . . .	14
3.2	Linienstärken-Spektrum von O <sub>2</sub> . . . . .	18
4.1	Transmissionsvariationen im Drehrohr der THERESA . . . . .	25
4.2	Detektiertes Rohsignal im Braunkohlekraftwerk über den 13 m Pfad . . . . .	26
4.3	Emissionsspektrum hinter dem Nachbrenner der THERESA . . . . .	26
4.4	Transmissionsspektren über diverse Meßpfade der THERESA . . . . .	26
4.5	Transmissionshistogramm (Braunkohlekraftwerk) . . . . .	28
4.6	Extinktionshistogramm (Braunkohlekraftwerk) . . . . .	28
4.7	Meßprinzip der In-situ-Absorptionsspektroskopie . . . . .	30
4.8	Temperaturbestimmung aus dem Linienstärkenverhältnis . . . . .	31
4.9	Linienstärkenspektrum von CO, CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O, T = 296 K . . . . .	34
4.10	Linienstärkenspektrum von CO, CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O, T = 1450 K . . . . .	34
4.11	Berechnetes Absorptionsspektrum von CO, CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O um 1560 nm . . . . .	36
4.12	Temperaturabhängigkeit von CO-R 24 und benachbarter H <sub>2</sub> O-Linien . . . . .	37
4.13	Berechnetes Absorptionsspektrum von CO, CO <sub>2</sub> und H <sub>2</sub> O um 2300 nm . . . . .	37
4.14	Tabelle: Benutzte Absorptionslinien . . . . .	39
5.1	Strahlprofil des 2,3 $\mu$ m-DFB-Lasers . . . . .	42
5.2	Emissionsspektrum des 2,3 $\mu$ m-DFB-Lasers . . . . .	43
5.3	Abstimmung über die Temperatur: FP-Laser . . . . .	45
5.4	Abstimmung über die Temperatur: DFB-Laser . . . . .	45
5.5	Labormessung des CO-Spektrum um $\lambda = 2,3 \mu\text{m}$ . . . . .	46
5.6	Bestimmung der Abstimmrate aus dem CO-Linienabstand . . . . .	47
5.7	Tabelle: Temperatur-Abstimmraten . . . . .	47
5.8	Reproduzierbarkeit der Modensprünge des 2,3 $\mu$ m-FP-Lasers . . . . .	48

5.9	Abstimmung über den Strom: DFB-Laser . . . . .	49
5.10	Tabelle: Statische Strom-Abstimmraten . . . . .	50
5.11	Intern gekoppeltes konfokales Etalon . . . . .	54
5.12	Modellanpassung an ein Etalon-Transmissionssignal . . . . .	56
5.13	Dynamisches Abstimmverhalten des 2,3 $\mu\text{m}$ -DFB-Lasers . . . . .	57
5.14	Vergleich: Dynamisches Abstimmraten des 2,3 $\mu\text{m}$ -DFB-Lasers auf beiden Flanken . . . . .	58
5.15	Analogschaltung zur Erzeugung der Sprungmodulationsfunktion . . . . .	60
5.16	Einfluß des dynamischen Abstimmverhaltens auf die Absolutauswertung . . . . .	61
6.1	Schema eines Freistrahlspektrometers . . . . .	65
6.2	Aufbau des Strahlanalysators . . . . .	66
6.3	Prinzip der Messung von $\lambda$ -x-Profilen . . . . .	67
6.4	Strahlprofil eines VCSELs in linearer Auftragung . . . . .	68
6.5	Strahlprofil eines VCSELs in logarithmischer Auftragung . . . . .	68
6.6	Anpassung von Interferenzfringes . . . . .	72
6.7	Signal-Driften mit und ohne Anpassung von Interferenzfringes . . . . .	73
6.8	Prinzip der automatischen Strahlausrichtung . . . . .	75
6.9	Prinzip der mikroprozessor-gesteuerten Verstärkungsregelung . . . . .	76
6.10	Ausgleich der Transmissionsvariationen durch die Verstärkungsregelung . . . . .	77
6.11	Wirkung der Verstärkungsregelung . . . . .	78
6.12	Prinzip des Zeitmultiplexings . . . . .	81
7.1	Spektrometer zur simultanen CO-, H <sub>2</sub> O- und Temperaturmessung . . . . .	85
7.2	Verlauf von Transmission und detektierter Emission/Laserleistung . . . . .	87
7.3	Absorptionsprofile CO (R 24, 3 $\nu$ ) und H <sub>2</sub> O (813 nm) (Braunkohlekraftwerk) . . . . .	88
7.4	Temperaturverlauf (Braunkohlekraftwerk) . . . . .	89
7.5	Verlauf der H <sub>2</sub> O-Konzentration (Braunkohlekraftwerk) . . . . .	90
7.6	Verlauf der CO-Konzentration (Braunkohlekraftwerk) . . . . .	91
7.7	Schematische Darstellung der Drehrohrfeuerung THERESA . . . . .	93
7.8	Spektrometeraufbau zur CO- und O <sub>2</sub> -Detektion (THERESA) . . . . .	94
7.9	Absorptionsprofile von CO (R 24, 3 $\nu$ ) und O <sub>2</sub> (760 nm) (THERESA) . . . . .	96
7.10	Verlauf der CO-Konzentration im Drehrohr der THERESA . . . . .	97
7.11	Verlauf der Transmission im Drehrohr der THERESA bei der Feststoffverbrennung . . . . .	98
7.12	Verlauf der CO- und O <sub>2</sub> -Konzentration im Drehrohr der THERESA . . . . .	98
7.13	Verlauf der CO-Konzentration im Drehrohr der THERESA Heizwertvariation . . . . .	99
7.14	Faserbasiertes Spektrometer mit 3 DFB-Lasermodulen. . . . .	101
7.15	Aufbau am Kessel des fasergestützten Spektrometes. . . . .	102



---

7.16	Detektiertes Rohsignal beim Zeitmultiplexing. . . . .	104
7.17	Absorptionsprofile H <sub>2</sub> O (THERESA); 1310 nm- und 1369 nm-DFB). . . . .	105
7.18	Verlauf der H <sub>2</sub> O-Konzentration (THERESA) . . . . .	106
7.19	Spektrometeraufbau: In-situ-CO-Messung mit 2,3 μm-FP-Laser . . . . .	108
7.20	Absorptionsprofil CO (THERESA), (R 18, 2ν) mit 2,3 μm-FP-Laser . . . . .	109
7.21	CO-Konzentrationsverlauf (THERESA), (R 18, 2ν) mit 2,3 μm-FP-Laser. . . . .	110
7.22	Schnitt: Rostfeuerung TAMARA . . . . .	112
7.23	Spektrometeraufbau an TAMARA . . . . .	112
7.24	Absorptionsprofil CO (TAMARA); (R 30, 2ν) mit 2,3 μm-DFB-Laser . . . . .	113
7.25	Verlauf der CO-Konzentration (TAMARA) mit 2,3 μm-DFB-Laser . . . . .	114
7.26	Absorptionsprofile CO und O <sub>2</sub> (THERESA); (R 30 2ν), 2,3 μm-DFB, 760 nm-DFB . . . . .	117
7.27	Verlauf der CO-Konzentration (THERESA) mit 2,3 μm-DFB-Laser . . . . .	118
7.28	Fourierspektrum des CO-Konzentrationsverlaufs. . . . .	118
A.1	Schaltplan: Erzeugung der Modulationsfunktion . . . . .	125
A.2	Schaltplan: Multiplexer . . . . .	126



# Literaturverzeichnis

- [Abd92] Abdelkader, H. I., H. H. Hausien und J. D. Martin: Temperature rise and thermal rise-time measurements of a semiconductor laser diode, *Rev. Sci. Instrum.* **63** (1992), 2004–2007.
- [Ber93] Bergmann und Schaefer: *Lehrbuch der Experimentalphysik - Optik*, de Gruyter Verlag, 1993.
- [Bra] Brassington, D. J.: *Spectroscopy in Environmental Science*, Wiley Verlag.
- [Bre01] Brenner, K., A. Czegledi, H. Teichert und V. Ebert: Empfindliche Bestimmung von Sauerstoff in reinem Fluor, *Labor-Praxis* (2001), 58–61.
- [Bre02a] Brenner, K., A. Czegledi, H. Teichert und V. Ebert: Empfindliche Bestimmung von Sauerstoff und anderer IR-aktiver Verunreinigungen in reinem Fluor, *Anwendungen und Trends in der optischen Analysetechnik, VDI-Berichte 1667*, VDI-Verlag, 2002.
- [Bre02b] Brenner, K., A. Czegledi, H. Teichert und V. Ebert: Empfindliche Bestimmung von Sauerstoff und anderer IR-aktiver Verunreinigungen in reinem Fluor, *Chemie Ingenieur Technik* **74** (2002), 1389–1398.
- [But64] Butler, J. F., A. R. Calawa, R. J. Phelan, T. C. Harman, A. J. Strauss und R. Rediker: *Appl. Phys. Lett.* **5** (1964).
- [Cla89] Clar, H.-J., R. Schieder, M. Reich und G. Winnewisser: High precision frequency calibration of tunable diode lasers stabilized on an internally coupled Fabry-Perot interferometer, *Applied Optics* **28** (1989), 1648.
- [Dem93] Demtröder, W.: *Laserspektroskopie*, Springer-Verlag, 1993.
- [Ebe96] Ebert, V., J. Fitzer, I. Gerstenberg, M. Jochem, J. Martin, K.-U. Pleban und J. Wolfrum: Fast In-situ-Monitoring of O<sub>2</sub> in a Full-scale Waste Incinerator with NIR-Diode-Lasers, *VDI-Berichte Nr. 1313, 18. Deutscher Flammentag - Verbrennung und Feuerungen*, S. 349–356, 1996.
- [Ebe97] Ebert, V.: *Entwicklung eines Diodenlaserspektrometers zum on-line Sauerstoffnachweis in der Prozeßgasanalyse*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 1997.
- [Ebe00a] Ebert, V., T. Fernholz, C. Giesemann, H. Pitz, H. Teichert, J. Wolfrum und H. Jaritz: Simultaneous diode-laser-based in-situ detection of multiple species and temperature in a gas-fired power-plant, *Proceedings of the Combustion Institute*, Bd. 28, S. 423–430, 2000.

- [Ebe00b] Ebert, V. und J. Wolfrum: *Optical Measurements - Techniques and Applications*, Kap. Absorption spectroscopy, Springer-Verlag, 2. Aufl., 2000.
- [Fer00] Fernholz, T., H. Pitz und V. Ebert: Test In-situ monitoring of water vapor and gas temperature in a coal fired power-plant using Near-infrared Diode Lasers, *Laser Applications to Chemical and Environmental Analysis*, OSA, 2000.
- [Fer01a] Fernholz, T.: *Entwicklung und Aufbau eines DSP-gestützten Diodenlaserspektrometers zum In-situ-Gasnachweis in industriellen Feuerungsanlagen*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2001.
- [Fer01b] Fernholz, T., H. Teichert, E. Schlosser und V. Ebert: Data-Aquisition and -Analysis for In-situ Absorption-Spectroscopy in Industrial Combustion Processes based on Diode Lasers, *Virtuelle Instrumente in der Praxis - Begleitband zum Kongress VIP2001*, Hüthig-Verlag, 2001.
- [Fer02] Fernholz, T., H. Teichert und E. V.: Digital, phase-sensitive detection for in situ diode-laser spectroscopy under rapidly changing transmission conditions, *Appl. Phys. B* **75** (2002), 229–236.
- [Fit97] Fitzer, J.: *In-situ-Nachweis von Wasser in der Gasphase mit NIR Diodenlasern*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 1997.
- [Gab97] Gabrysch, M., C. Corsi, F. S. Pavone und M. Inguscio: Simultaneous detection of CO and CO<sub>2</sub> using a semiconductor DFB laser at 1,578  $\mu\text{m}$ , *Appl. Phys. B* **65** (1997), 75–79.
- [Ger93] Gerthsen, C. und H. Vogel: *Physik*, Springer-Verlag, 17. Aufl., 1993.
- [Gie99] Giesemann, C.: *Entwicklung eines Strahlführungssystems für In-situ-Absorptionsmessungen in einem 1 GW<sub>th</sub> Gaskraftwerk*, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 1999.
- [Gie03] Giesemann, C.: *Entwicklung und Einsatz eines Diodenlaserspektrometers zum quantitativen In-situ-Nachweis von Methan und Wasser in der Stratosphäre*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2003.
- [Gül97] Güllük, T., H. E. Wagner und F. Slemr: A high-frequency modulated tunable diode laser absorption spectrometer for measurements of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O and CO in air samples of a few cm<sup>3</sup>, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997), 230–239.
- [Hak92] Haken, H. und H. Wolf: *Molekülphysik und Quantenchemie*, Springer-Verlag, 1992.
- [Hal62] Hall, R. N., G. E. Fenner, J. D. Kingsley, T. G. Soltys und R. O. Carlson: Coherent light emission from GaAs junctions, *Phys. Rev. Lett.* **9** (1962), 366.
- [Han80] Hanson, R. K.: Absorption Spectroscopy in Sooting Flames Using a Tunable Diode Laser, *Applied Optics* **19** (1980).
- [Hec99] Hecht, J.: *Understanding Fiber Optics*, Prentice Hall, 3. Aufl., 1999.

- [Hol62] Holonyak, N. j. und S. F. Bevacqua: Coherent (visible) light emission from Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) Junctions, *Appl. Phys. Lett.* **1** (1962), 82.
- [Hum81] Humlíček, J.: Optimized computation of the voigt and complex probability functions, *J. Quant. Radiat. Trans.* **11** (1981), 437–444.
- [Kam01] Kamp, M., J. Hofmann, F. Schäfer, M. Reinhard, M. Fischer, T. Bleuel, J. Reithmeier und A. Forchel: Lateral coupling - A material independent way to complex coupled DFB lasers, *Optical Materials* **17** (2001), 19–25.
- [Kas00] Kasper, K. J.: *Energie und Umwelt - wo liegen optimale Lösungen*, Kap. Energiebereitstellung und Umwelt, S. 59–70, Hrsg. Heidelberger Akademie der Wissenschaften: J. Wolfrum, S. Wittig; Springer-Verlag, 2000.
- [Kit83] Kittel, C.: *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenburg, München, 6. Aufl., 1983.
- [Kne99] Kneubühl, F. K. und M. W. Sigrist: *Laser*, B. G. Teubner-Verlag, 5. Aufl., 1999.
- [Kob82] Kobayashi, S., Y. Yamamoto, M. Ito und T. Kimura: Direct Frequency Modulation in AL-GaAs Semiconductor Lasers, *IEEE J. Quant. Electr.* **QE-184** (1982), 582–595.
- [Kos01] Kosterev, A. A., F. K. Tittel, R. Köhler, G. Gmachl, F. Capasso, L. D. Sivco, A. Y. Cho, S. Wehe und M. G. Allen: Thermoelectrically cooled quantum-cascade-laser-based sensor for the continuous monitoring of ambient atmospheric carbon monoxide, *Applied Optics* **41** (2001), 1169–1173.
- [Kru66] Krupenie, P. H.: The band spectrum of carbon monoxide, *Natl. Stand. Ref. Data Ser. NBS* **5** (1966), (U.S. Government Printing Office, Washington, D.C.).
- [Lei02] Leibold, H., F. U. Rückert, R. Walter, H. Seifert, U. Schnell und K. R. G. Hein: NO<sub>x</sub>-reduction by primary measures. Experience with the reconstructed combustion chamber of the TAMARA grate incineration plant, *Proc. of the 21st Annual Internat. Conf. on Incineration and Thermal Treatment Technologies (IT3)*, New Orleans, 2002.
- [Mih97] Mihalcea, R. M., D. S. Baer und R. K. Hanson: Diode laser sensor for measurements of CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in combustion flows, *Applied Optics* **36** (1997), 8745–8752.
- [Mut99] Muta, K., M. Tanoure und H. Honda: In-situ Measurement of CO by Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy in a Large Scale Waste Test Furnace, *Proceedings of International Laser Sensing Symposium*, Fukui, Japan, 1999.
- [Nat62] Nathan, M. I., W. P. Dumke, G. Burns, F. H. Hill jr. und G. Lasher: Stimulated emission of radiation from GaAs p-n junctions, *Appl. Phys. Lett.* **1** (1962), 62.
- [NG02] Nanoplus-GmbH: Informationsblatt, 2002.
- [NG03] Nanoplus-GmbH: Internet-Seite der Nanoplus-GmbH, <http://www.nanopus.com>, 2003.
- [Nic98] Nicolas, J.-C., A. N. Baranov, Y. Cuminal, Y. Rouillard und C. Alibert: Tunable diode laser absorption spectroscopy of carbon monoxide around 2,35 μm, *Applied Optics* **37** (1998), 7906–7911.

- [Nik02] Nikkari, J. J., J. M. Di Iorio und M. J. Thomson: In situ combustion measurements of CO, H<sub>2</sub>O and temperature with a 1,58- $\mu$ m diode laser and two-tone frequency modulation, *Applied Optics* **41** (2002), 446–452.
- [Pet91] Petermann, K.: Laser diode modulation and noise, *Kluwer Academic Publishers* (1991).
- [Pit00a] Pitz, H.: *Empfindlicher In-situ Nachweis von Methan in einem 1 GW<sub>th</sub> Gaskraftwerk mit Hilfe der NIR Diodenlaserspektroskopie*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 2000.
- [Pit00b] Pitz, H., T. Fernholz, C. Giesemann und V. Ebert: Diode-laser based in-situ CH<sub>4</sub>-detection for the surveillance of ignition processes in gas-fired power-plants, *Laser Applications to Chemical and Environmental Analysis*, OSA, 2000.
- [Ple98] Pleban, K.-U.: *Entwicklung glasfasergestützter NIR-Diodenlaserspektrometer mit schnellen Auswerteverfahren für die In-situ Gasanalytik in der Müllverbrennung*, Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 1998.
- [Pue81] Puerta, J. und P. Martin: Three and four generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape, *Applied Optics* **20** (1981), 3923–3928.
- [Rot92] Rothmann, L. S., R. R. Gamache, R. H. Tipping, C. Rinsland, M. A. H. Smith, D. C. Benner, V. Malathy-Dev, J.-M. Flaud, C. Camy-Perret, A. Perrin, A. Goldmann, S. T. Massie und L. Brown: The HITRAN Molecular Database. Edition of 1991 and 1992, *J. Quant. Radiat. Trans.* **48** (1992), 469–507.
- [Rot98] Rothmann, L. S., C. P. Rinsland, A. Goldmann, S. T. Massie, D. P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Perret, V. Dana, J.-Y. Mandin, A. Schroeder, A. McCann, R. R. Gamache, R. B. Wattson, K. W. Chance, K. V. Jucks, L. R. Brown, V. Nemtchinov und P. Varanasi: The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and Hawks (Hitran Atmospheric Workstation). 1996 Edition, *J. Quant. Radiat. Trans.* **60** (1998), 665–710.
- [Rot03] Rothmann, L. S., R. B. Wattson, R. R. Gamache, D. Goorvitch, H. R. L., C. Selby, C. Camy-Perret, J.-M. Flaud, A. Schroeder und A. McCann: HITEMP, the High-Temperature Molecular Spectroscopic Database, *J. Quant. Radiat. Trans.* (2003).
- [Sas90] Sasada, H. und K. Yamada: Calibration lines of HCN in the 1.5  $\mu$ m region, *Appl. Opt.* **29** (1990), 3535–3547.
- [Sch81] Schoenung, S. M. und R. K. Hanson: CO and Temperature Measurements in a Flat Flame by Laser Absorption Spectroscopy and Probe Techniques, *Combustion Science and Technology* **24** (1981), 227–237.
- [Spl00] Spliethoff, H.: *Verbrennung fester Brennstoffe zur Strom- und Wärmeerzeugung*, Nr. 443 in Fortschrittsberichte VDI, Reihe 66, VDI-Verlag, Düsseldorf, 2000.
- [Stu92] Stultz, S. C. und J. B. Kitto: *Steam: Its Generation and Use*, Barberton, Ohio, USA, 1992.

- [Tei02a] Teichert, H., T. Fernholz und V. Ebert: In situ Measurement of CO, H<sub>2</sub>O and Gas Temperature in a Lignite-Fired Power-Plant, *Laser Applications to Chemical and Environmental Analysis*, S. ThB3–1 – ThB3–3, OSA, Washington, D.C., 2002.
- [Tei02b] Teichert, H., T. Fernholz, J. Koeth, H. Seifert, J. Wolfrum und V. Ebert: Schneller optischer In-situ-Nachweis von CO in Modellfeuerungsanlagen des Forschungszentrum Karlsruhe, *Ergebnisse aus dem Verbundprojekt Combustion Control and Simulation*, Arbeitsgemeinschaft TECFLAM, 2002.
- [Tei03] Teichert, H., T. Fernholz und V. Ebert: Simultaneous in situ measurement of CO, H<sub>2</sub>O, and gas temperatures in a full-sized coal-fired power plant by near-infrared diode lasers, *Applied Optics* **42** (2003), 2043–2051.
- [Ups99] Upschulte, B. L., D. M. Sonnenfroh und M. G. Allen: Measurements of CO, CO<sub>2</sub>, OH and H<sub>2</sub>O in room-temperature and combustion gases by use of a broadly current-tuned multisection InGaAsP diode laser, *Applied Optics* **38** (1999), 1506–1512.
- [Vog99] Vogel, P.: *Aufbau und Test eines Sauerstoff-Spektrometers auf der Basis von Vertical Cavity Surface Emitting Lasern*, Diplomarbeit, Ruprecht-Karls-Universität, Heidelberg, 1999.
- [Wan00] Wang, J., M. Maiorov, D. S. Baer, D. Z. Garbuzov, J. C. Connolly und R. K. Hanson: In situ combustion measurements of CO with diode-laser absorption near 2,3  $\mu\text{m}$ , *Applied Optics* **39** (2000), 5579–5589.
- [Web00] Webber, M. E., J. Wang, S. T. Sanders, D. S. Baer und R. K. Hanson: In situ combustion measurements of CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and temperature using diode laser absorption sensors, *Proceedings of the Combustion Institute*, Bd. 28, S. 407–413, 2000.
- [Web01] Webber, M. E., K. Suhong, S. T. Sanders, D. S. Baer, R. K. Hanson und Y. Ikeda: In situ combustion measurements of CO<sub>2</sub> by use of a distributed-feedback diode-laser sensor near 2.0  $\mu\text{m}$ , *Applied Optics* **40** (2001), 821–828.
- [Whi68] Whiting, E. E.: An empirical approximation to the Voigt profile, *J. Quant. Spectrosc. Rad.* **8** (1968), 1379.
- [Xia89] Xiang, O. und P. L. Varghese: Reliable and efficient program for fitting Galatry and Voigt profiles to spectral data on multiple lines, *Applied Optics* **28** (1989), 1538–1544.





# Danksagung

An dieser Stelle sei allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, für die Zusammenarbeit und Unterstützung gedankt.

Zunächst möchte ich Herrn Prof. J. Wolfrum danken, der es mir ermöglicht hat, am Physikalisch-Chemischen Institut meine Doktorarbeit in einem spannenden, hochinteressanten Arbeitsgebiet durchzuführen. Herrn Prof. G. Wolf danke ich, daß er sich bereit erklärt hat, als Gutachter meiner Dissertation zur Verfügung zu stehen.

Dank gebührt auch Herrn Dr. V. Ebert, unserem „Scheffe“, der mir durch hilfreiche Ratschläge, neue Ideen und durch das „Ankurbeln“ von Projekten und Beziehungen auf meinem Weg durch diese Arbeit geholfen hat.

Zum Gelingen einer Doktorarbeit gehört ein angenehmes Arbeitsklima, welches ohne die richtigen Kollegen undenkbar wäre. Aber auch für ihre Unterstützung bei der Durchführung der Meßkampagnen möchte ich meinen Mitdoktoranden und Diplomanden, den Herren P. Vogel, Dr. H. Pitz, Dr. E. Schlosser, Dr. T. Fernholz, Dr. C. Giesemann und P. Strauch, herzlich danken.

Dank gilt auch den beiden Elektronikern Herrn U. Branczyk und Herrn G. Schodt, ohne dessen Hilfe die Entwicklung elektronischer Schaltungen wohl auf der Strecke geblieben wäre. Weiterhin sei Herrn H. Wolfbeisz und Herrn K. Ehrhardt aus der Glastechnischen Werkstatt gedankt. Der Feinmechanischen Werkstatt von Herrn W. Weis und seinem Team gebührt mein Dank für die Anfertigung aller möglichen und „unmöglichen“ Werkstücke, die meist „am besten schon gestern“ fertig werden mußten.

Was wäre das Physikalisch-Chemische Institut ohne Frau M. Lemcke und Frau S. Boganski! Auch ihnen sei an dieser Stelle mein herzlicher Dank ausgesprochen.

Für die kreative Zusammenarbeit danke ich vor allem Herrn Dr. M. Hauck von der Firma EU-Tech und Herrn Dr. H. Dittrich und Herrn B. Oser vom Forschungszentrum Karlsruhe. Aber auch den an dieser Stelle namentlich nicht genannten Mitarbeitern des Braunkohlekraftwerks Niederaussem und des FZK sei für ihre Unterstützung gedankt.

Nicht zu vergessen sind meine Freunde, die mir durch viele fachliche Diskussionen zu neuen Ideen verhelfen konnten und mir oft bei der Diskussion ungeklärter Fragen zur Seite standen. Insbesondere danke ich den Herren Dr. J. Uecker, Dr. B. Thimmel, Dr. F. Lang und Dr. U. von Pape.

Zu guter letzt möchte ich mich bei meiner Freundin Antje Walkenhorst herzlich bedanken. Ihre seelische Unterstützung hat einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet. Schließlich gilt mein Dank auch meinen Eltern, die mir mein Studium und damit die Promotion überhaupt erst ermöglicht haben.