

Einfluss der Reihenfolge von Mittelung und FFT auf spektroskopische FTIR Messungen

Anne Rausch*, Olav Werhahn*, Anton Serdyukov*, Viktor Werwein*, Jens Brunzendorf*, Volker Ebert*

*Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig

<mailto:anne.rausch@ptb.de>

Im Rahmen der Entwicklung einer Mess- und Auswerteprozedur für rückgeführte Messungen mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer wurde der Einfluss der Reihenfolge von Mittelung und Fouriertransformation auf die berechneten Transmissionsspektren untersucht und drei unterschiedliche Auswertereihenfolgen verglichen.

1 Einführung

Spektroskopische Messtechniken werden vielfach genutzt, um Messungen der Gaszusammensetzung der Atmosphäre bzw. von Zustandsgrößen durchzuführen. Die Verfügbarkeit von zuverlässigen Spektralliniendaten mit möglichst hoher Genauigkeit ist eine wesentliche Voraussetzung für diese spektroskopischen Messungen. Im November 2011 startete die "European Association of National Metrology Institutes" (EURAMET) ein Projekt mit dem Ziel, verteilt über verschiedene europäische Metrologieinstitute eine messtechnische Infrastruktur aufzubauen, die in der Lage ist, Spektralliniendaten mit möglichst hoher Genauigkeit und Zuverlässigkeit zu liefern. Im Rahmen dieses Projektes wird an der PTB ein Versuchsstand basierend auf Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) aufgebaut. Eine der Fragen, die bezüglich der Datenauswertung des FTIR-Spektrometers auftraten ist: An welcher Stelle der Auswerteprozedur sollte gemittelt werden?

2 Grundlagen

Die Auswerteprozedur der Messungen ermittelt die Transmission in Abhängigkeit von der Wellenzahl. Dazu wird die Länge eines Interferometerarms durchgestimmt und ein Interferogramm (IFG) aufgezeichnet. Aus dem IFG wird mittels Fast-Fourier-Transformation (FFT) ein Spektrum berechnet. Aus dem Verhältnis von Probenspektrum und Hintergrundspektrum ergibt sich das Transmissionsspektrum. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis kann durch Mittelung verbessert werden. Dabei bieten sich verschiedene Prozeduren bei der Reihenfolge der Mittelung an:

1. Mittelung der IFG → FFT des gemittelten IFG → Berechnung des Transmissionsspektrums
2. FFT der einzelnen IFG → Mittelung der Spektren → Berechnung des Transmissionsspektrums

3. FFT der einzelnen IFG → Berechnung der Transmission aus einzelnen Spektren → Mittelung einzelner Transmissionsspektren

Dabei gilt für die Rechenzeit R und den Speicherplatzbedarf S :

$$R_1 < R_2 < R_3$$

$$S_1 < S_2 < S_3$$

aber für die Signalstärke m und die Standardabweichung σ gilt laut [1]:

$$m_1 < m_2 < m_3$$

$$\sigma_1 > \sigma_2 > \sigma_3.$$

3 Aufbau

Ein FTIR-Spektrometer basiert auf dem Prinzip des Michelson-Interferometers. Für die Messungen wurde ein Bruker IFS125HR genutzt. Dieses besitzt eine Auflösung von 0.002 cm^{-1} in einem Spektralbereich von $600\text{-}14000 \text{ cm}^{-1}$. Der Restgasdruck im Spektrometer betrug etwa $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Die Gaszelle ist ca. 20 cm lang, mit Saphirfenstern bestückt und wurde bei einer Temperatur von $22,6 \text{ }^\circ\text{C}$ stabilisiert. Für die Messungen wurde $10,01 \text{ mmol/mol}$ Methan in synthetischer Luft bei $825,6 \text{ mbar}$ verwendet.

Die Dauer einer Einzelmessung betrug ca. 4 Minuten. Die Gesamtdauer einer Messung betrug im hier gezeigten Fall ca. 3,5 Stunden, wobei Messungen bis ca. 8 Stunden üblich sind. Daraus ergeben sich hohe Anforderungen an die Stabilität des Aufbaus und der Versuchsbedingungen.

Die Messung werden u.a. durch folgende Störfaktoren beeinflusst [2]:

- Vibrationen der Pumpen
- Temperaturschwankungen der Detektoren (stickstoffgekühlt)
- Temperaturverteilung im Labor (ca. $\pm 1\text{K}$)
- Frequenzinstabilität des He-Ne-Lasers
- Intensitätsschwankungen der Quellen
- Veränderung des Drucks im Spektrometer und in den Gaszellen

4 Ergebnisse

Es wurden 50 Interferogramme mit Methan in der Gaszelle (Probenmessung) und 50 Interferogramme bei leerer Gaszelle (Hintergrundmessung) aufgezeichnet. Um festzustellen ob während der Messzeit systematische Änderungen auftraten, die vor einer Mittelung ggf. korrigiert werden müssten, wurde aus jedem Interferogramm ein Einzelspektrum berechnet. Der zeitliche Verlauf eines Punktes in diesem Spektrum ist in Abb. 1 dargestellt.

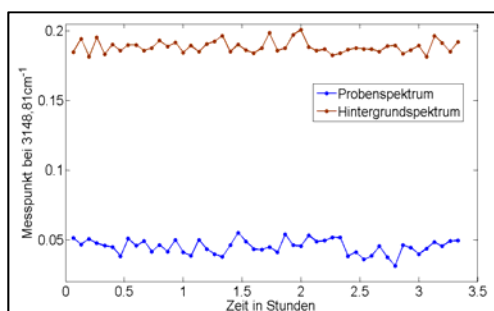


Abb. 1 Zeitlicher Verlauf des Wertes eines einzelnen Punktes im Spektrum.

Es ist keine systematische Änderung des Messwertes zu erkennen.

Die aufgezeichneten Interferogramme wurden nun gemäß den drei beschriebenen Prozeduren in Transmissionsspektren umgewandelt. In dem Bereich B ($3168,23 \text{ cm}^{-1}$ bis $3172,94 \text{ cm}^{-1}$), der keine Spektrallinie enthält, wurden jeweils Mittelwert und Standardabweichung berechnet. Diese sind in Abb. 2 und Abb. 3 in Abhängigkeit von der Anzahl der zur Berechnung verwendeten Interferogramme dargestellt.

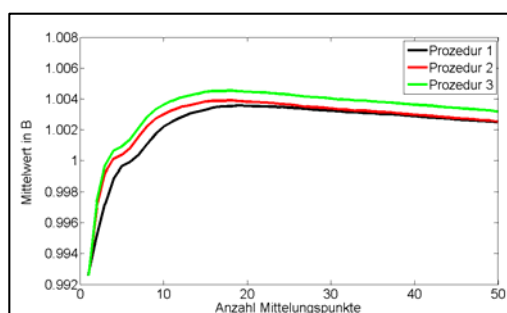


Abb. 2 Mittelwert der Transmission im Bereich B für die drei Mittelungsprozeduren in Abhängigkeit von der Anzahl der zur Berechnung genutzten Interferogramme

Der Mittelwert, der sich bei Prozedur 3 ergibt, ist etwas höher als die Mittelwerte, die sich bei Prozedur 1 und 2 ergeben. Jedoch ist dieser Unterschied sehr gering. Die Kurven für die Standardabweichungen unterscheiden sich weder in ihrem Verlauf noch in dem für 50 Mittelungspunkte erhaltenen Wert. In Abb. 4 sind für einen Ausschnitt der drei Transmissionsspektren, welcher eine Spektrallinie enthält, die Differenzen zwischen den Transmissionsspektren dargestellt. Es ist eine

systematische Abweichung zwischen den Transmissionsspektren sichtbar, jedoch ist diese geringer als die Standardabweichung, die bei 50 Mittelungen erreicht wird.

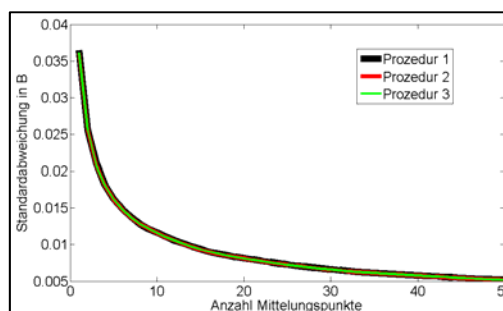


Abb. 3 Standardabweichung der Transmission im Bereich B für die drei Mittelungsprozeduren in Abhängigkeit von der Anzahl der zur Berechnung genutzten Interferogramme

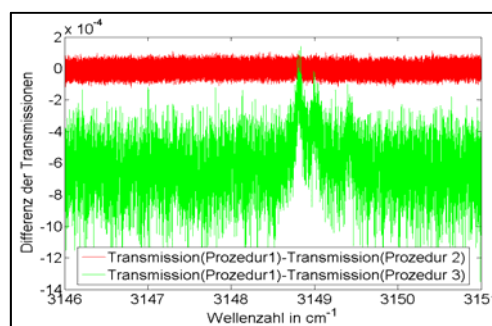


Abb. 4 Differenzen der Transmissionsspektren im Bereich einer Spektrallinie.

5 Zusammenfassung

Der Unterschied zwischen den Standardabweichungen ist vernachlässigbar gering. Da Prozedur 1 die geringste Rechenzeit und den geringsten Speicherplatzbedarf erfordert, ist sie am besten geeignet.

6 Support

Diese Arbeiten entstanden im Rahmen des EMRP Projektes EUMETRISPEC. („The EMRP is jointly funded by die EMRP participating countries within EURAMET and the European Union.“)

Literatur

- [1] R. Gajic, M.J. Merkle „Signal Avaraging in Fourier-Transform Spectroscopy“, Infrared Phys., vol.28, no.5, pp.333-335, 1988
- [2] E. Theocharous, O.J. Theocharous, „Practical limit of the accuracy of radiometric measurements using HgCdTe detectors“, Appl. Opt., vol.45, no.30, pp.7753-7759, 2006