

Ein Vergleich zwischen photoakustischer und Cavity-Ring-Down Spektroskopie am Beispiel des Spurennachweises von Ammoniak

Andrea Pogány*, Nils Lüttschwager*, Anne Rausch*, Olav Werhahn*, Volker Ebert**

* Physikalisch-Technische Bundesanstalt, Bundesallee 100, 38116 Braunschweig

** Center of Smart Interfaces, Technische Universität Darmstadt, Petersenstr. 32, 64287 Darmstadt
mailto:volker.ebert@ptb.de

Photoakustische Spektroskopie und Cavity-Ring-Down Spektroskopie ermöglichen den selektiven Nachweis von Spurengasen im niedrigen nmol/mol (ppb) Bereich. Wir untersuchen die Anwendbarkeit dieser Techniken für den quantitativen Nachweis von Ammoniak im Spurengasbereich anhand zweier kommerzieller Geräte.

1 Einführung

Ammoniak (NH_3) ist ein Spurengas das z.B. durch Pflanzen in die Erdatmosphäre gelangt und auch vom Menschen abgegeben wird. Typische Konzentrationen von NH_3 in der Umgebungsluft liegen bei einigen ppb. Industrielle Prozesse auf kleinen Größenskalen, insbesondere in der Halbleiter-Industrie, können von NH_3 bereits bei geringen Konzentrationen gestört werden, was eine Überwachung mit hoher Nachweisempfindlichkeit und kurzer Ansprechzeit erforderlich macht [1]. Eine besondere Schwierigkeit, neben einer angestrebten Nachweisgrenze von 1 ppb in 5 min, stellt dabei die ausgeprägte Adsorption von NH_3 an Oberflächen dar, die das Ansprechverhalten von Messgeräten verzögert und mitunter auch verfälscht.

Photoakustische Spektroskopie (PAS) und Cavity-Ring-Down Spektroskopie (CRDS) bieten gegenüber direkter Absorptionsspektroskopie (TDLAS) eine wesentlich bessere Empfindlichkeit und eignen sich besonders für den Nachweis von Spurengasen. Bei PAS werden durch Absorption von moduliertem Laserlicht Schallwellen in der zu untersuchenden Gasprobe erzeugt, die sich mit Mikrofonen nachweisen lassen. Bei CRDS wird die Abklingzeit von Laserlicht innerhalb eines optischen Resonators gemessen, die aufgrund von Absorption durch das zu untersuchende Gas abnimmt. Die effektive Absorptionslänge, die das Licht im Resonator durchläuft, liegt bei Resonatoren hoher Finesse im Bereich mehrerer Kilometer. Wir haben zwei kommerzielle Geräte untersucht: eine photoakustische Messzelle mit einem hochempfindlichen optisch-interferometrischen μ -Cantilever-Mikrofon (Gasera PA201, [3]) und ein kommerzielles CRD-Spektrometer speziell zum Nachweis von NH_3 (Picarro G2103 Ammonia Analyzer [3]).

2 Ammoniak-Spektroskopie

Um Ammoniak selektiv und störungsfrei mittels hochaufgelöster Spektroskopie quantifizieren zu können, müssen Absorptionslinien gefunden wer-

den, die nicht oder nur wenig mit Absorptionslinien anderer typischer Luftbestandteile wie etwa Wasser oder Kohlenstoffdioxid überlappen. Wir haben geeignete Linien im Bereich um $1.527 \mu\text{m}$ (6549 cm^{-1}) identifiziert. Abbildung 1 zeigt eine Simulation der ausgewählten Linien bei typischen Messbedingungen des CRD-Spektrometers.

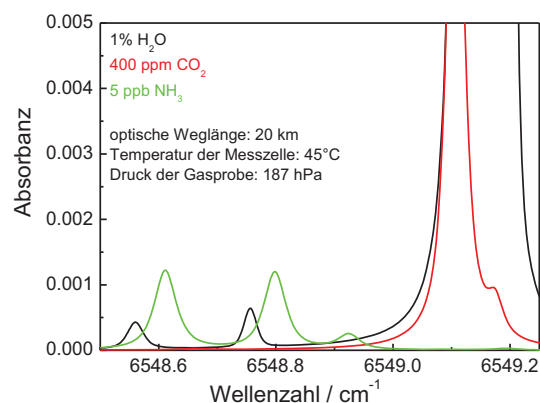


Abb. 1 Spektren-Simulation basierend auf der HITRAN 2012 Datenbank [2]

3 Probenpräparation

Die Erstellung von Gasproben im nmol/mol Bereich erfolgt durch Verdünnung von $(9.8 \pm 0.5) \mu\text{mol/mol}$ NH_3 in Stickstoff mit synthetischer Luft über zwei Massenflussregler. Über Polyethylene-Schläuche wird ein Teil der kontinuierlich strömenden Mischung entweder dem PA-Spektrometer, oder dem CRD-Spektrometer zugeführt.

4 PA-Spektrometer

Für das PA-Spektrometer wurden verschiedene Modulationsmethoden und -frequenzen hinsichtlich der Nachweisempfindlichkeit untersucht. Als Lichtquelle dient ein DFB-Diodenlaser mit einer Leistung von 20 mW der über einen Wellenlängenbereich von $1525.5\text{--}1527.2 \text{ nm}$ durchstimmbare ist ($\partial\tilde{\nu}/\partial T = -0.39 \text{ cm}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $\partial\tilde{\nu}/\partial l = -0.018 \text{ cm}^{-1} \text{ mA}^{-1}$). Abbildung 2 zeigt PA-Spektren von 10 % CO_2 in synthetischer Luft bei verschiedenen Modu-

lationsfrequenzen (Amplitudenmodulation). Das höchste Signal-zu-Rausch Verhältnis wird bei 20–50 Hz erreicht. Für das Spektrum bei 20 Hz kann aus dem Signal-zu-Rausch Verhältnis (40) und Linienparametern aus der HITRAN Datenbank [4] ein NNEA (normalized noise-equivalent absorption coefficient) von $5.5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$ abgeschätzt werden, was einer Nachweisgrenze (3σ) von 36 nmol/mol (ppb) NH_3 bei einer Messdauer von 5 min entspricht.

Zur Verbesserung der Nachweisgrenze wird die Signalzeugung auf Grundlage von Wellenlängenmodulation untersucht, für die ein NNEA von $1.7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$ für ein vergleichbares Spektrometer dokumentiert wurde [3] (entsprechend 12 nmol/mol NH_3 in 5 min).

Bei Messungen mit NH_3 in der 10 cm langen, Goldbeschichteten PA-Zelle im Batch-Betrieb ist die ausgeprägte NH_3 -Adsorption problematisch. Daher wird geprüft, ob die Messzelle auf Durchflussbetrieb umgerüstet werden kann.

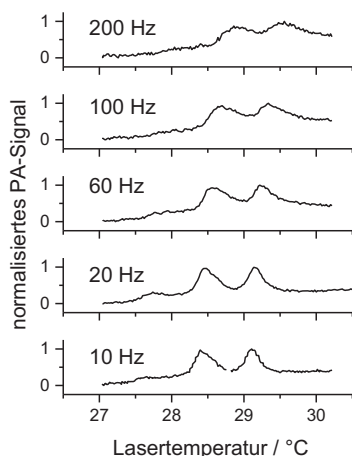


Abb. 2 Abhängigkeit des PA-Signals von der Modulationsfrequenz bei Amplitudenmodulation

5 CRD-Spektrometers

Der Hersteller des CRD-Spektrometers gibt als Nachweisgrenze $< 1 \text{ ppb NH}_3$ in 5 s an [3], was mit der von uns gemessenen Präzision des Gerätes im Einklang ist ($1\sigma = 0.12 \text{ ppb}$ bei 1 s Messdauer).

Messungen eines stufenweisen Konzentrationsanstiegs und -abfalls erlauben die Ansprechzeit des Systems bestehend aus Probenzufuhr und Spektrometer zu charakterisieren. Abbildung 3 zeigt die vorläufige Messung eines stufenweisen Konzentrationsanstiegs von 50 über 100 auf 200 nmol/mol (ppb) und eines analogen Konzentrationsabfalls. Anstiegs- und Abfallszeiten (90 %) liegen hier im Bereich mehrerer Minuten und sind damit deutlich langsamer als die Ansprechzeit des Spektrometers, die für Messungen größerer Konzentrations sprünge mit 15–17 s angegeben ist [3]. Zukünftige Arbeiten werden sich darauf konzentrieren, kürze-

re Ansprechzeiten für die NH_3 -Überwachung durch Optimierung der Probenzufuhr zu erzielen und die Kalibrierung des Spektrometers zu überprüfen.

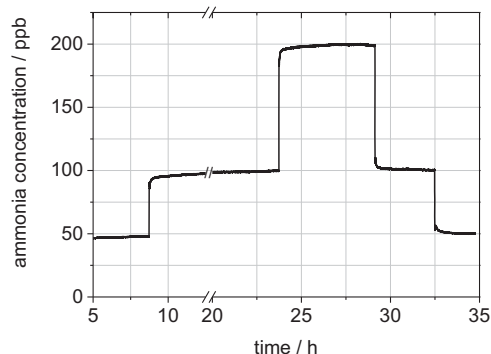


Abb. 3 Ansprechverhalten des CRD-Spektrometers

6 Zusammenfassung & Ausblick

Zwei kommerzielle Spektrometer basierend auf photoakustischer und Cavity-Ring-Down Spektroskopie wurden hinsichtlich ihrer Anwendbarkeit zur Konzentrationsüberwachung von NH_3 in Raumluft untersucht. Besondere Schwierigkeiten für die Echtzeitüberwachung stellen die angestrebte hohe Nachweisempfindlichkeit sowie die ausgeprägte Adsorption von NH_3 an Oberflächen dar. Für das PA-Spektrometer muss die Messprozedur weiter verbessert werden, um geringere Nachweisgrenzen zu erzielen. Das kommerzielle CRD-Spektrometer erreicht die angestrebte Nachweisgrenze und wird eingesetzt, um die Probenzufuhr und damit die Ansprechzeiten zu optimieren.

7 Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen des Forschungsprogramms EMRP durchgeführt. Das EMRP wird finanziert durch die teilnehmenden Staaten innerhalb EURAMET e.V. und der EU.



Literatur

- [1] The International Technology Roadmap for Semiconductors, 2011 Edition, <http://www.itrs.net/Links/2011ITRS/Home2011.htm>
- [2] V. Koskinen et al. „Cantilever-based photoacoustic detection of carbon dioxide using a tunable diode laser source“, Appl. Phys. B 86 (2007), 451–454.
- [3] Picarro G2103 Datenblatt, verfügbar unter: http://www.picarro.com/products_solutions/gas_analyzers/ammonia
- [4] L.S. Rothman et al., „The HITRAN2012 molecular spectroscopic database“, Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 130 (2013), 260–272.