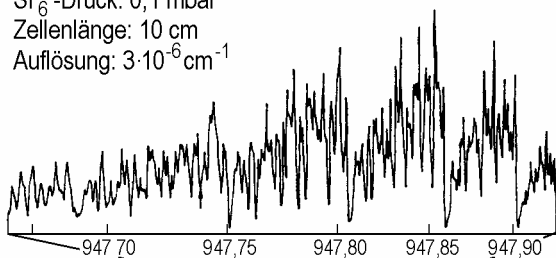


Vergleich zwischen Absorptionsspektrometrie mit
 a) konventionellem Kontinuumsstrahler und
 b) monochromatischem durchstimbarem Laser

- Wegen der geringen Linienbreite des Lasers ist die spektrale Auflösung meist nur durch die Doppler-Verbreiterung bestimmt.
- $\bar{\epsilon}_m$ ist wesentlich höher als bei der konventionellen Anordnung. Dadurch ist die Empfindlichkeit bis zu einem Faktor 100 höher.
- Wegen des Gaußschen Strahlprofils kann eine Vielfachreflexionszelle verwendet werden.
- Wegen der hohen Leistungsdichte des Lasers wird ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis erreicht.
- Das lange Fabry-Perot-Etalon (Länge d) setzt Frequenzmarken im Abstand $\Delta\nu = c/2d$.

Nachweis mit Diodenlaser

SF₆-Druck: 0,1 mbar
 Zellenlänge: 10 cm
 Auflösung: $3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$



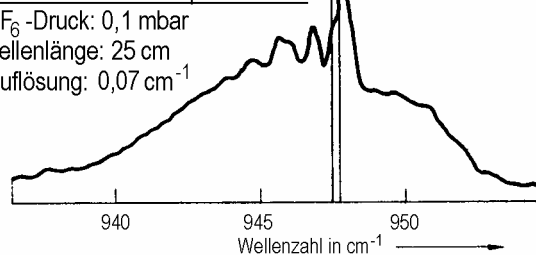
b)

IR-Spektrum der Bande ν_3 des Moleküls SF₆, aufgenommen

a) mit einem FTIR-Spektrometer
 (Auflösung $0,07 \text{ cm}^{-1}$)

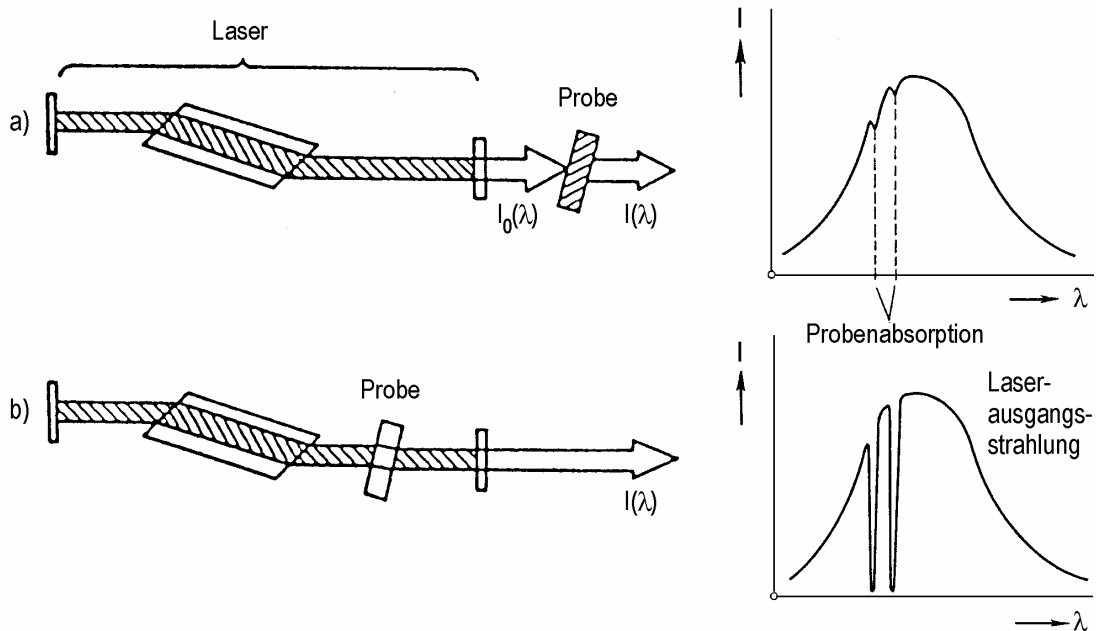
Nachweis mit FTIR-Spektrometer

SF₆-Druck: 0,1 mbar
 Zellenlänge: 25 cm
 Auflösung: $0,07 \text{ cm}^{-1}$



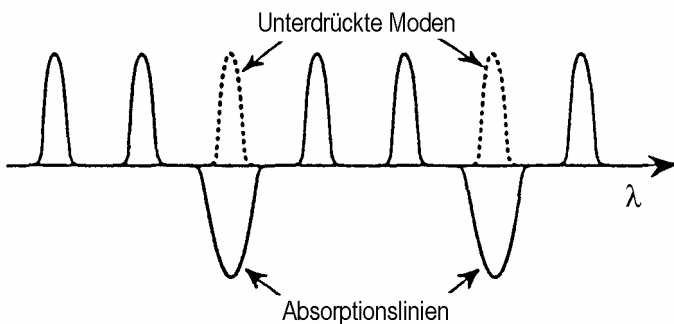
a)

b) mit einem Halbleiterlaser
 (Ausschnitt aus dem Spektrum)

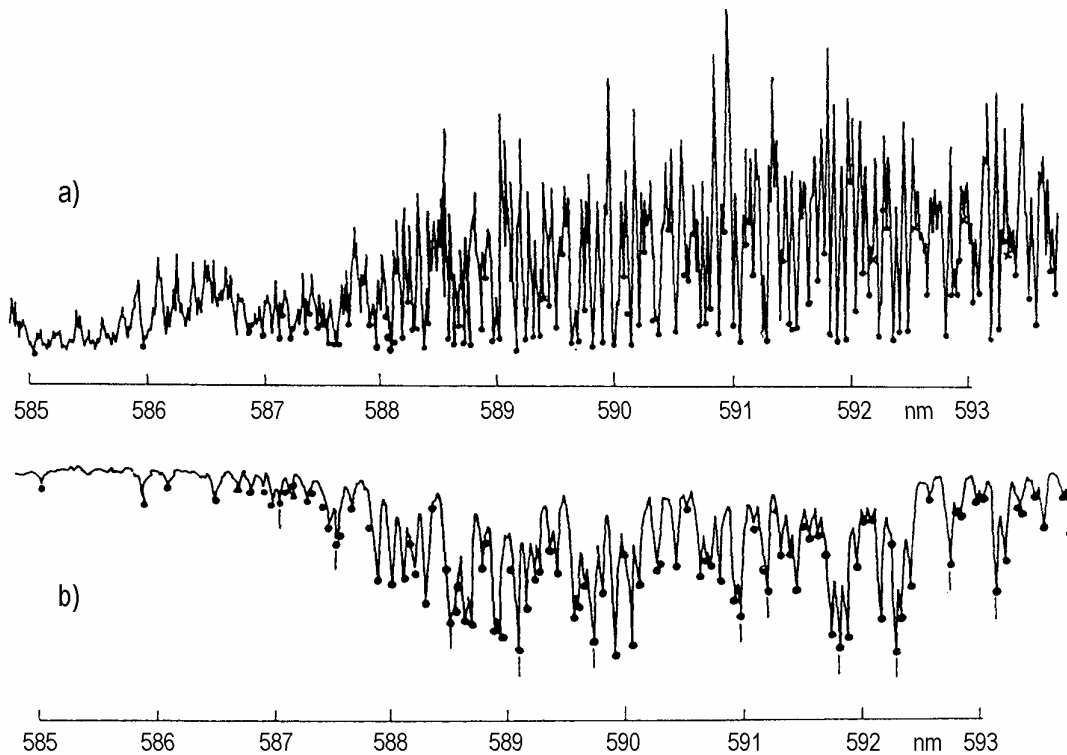


Messung einer schwachen Absorption mit einem Vielmodenlaser

a) Küvette außerhalb des Resonators; b) Küvette innerhalb des Resonators („Intracavity“)



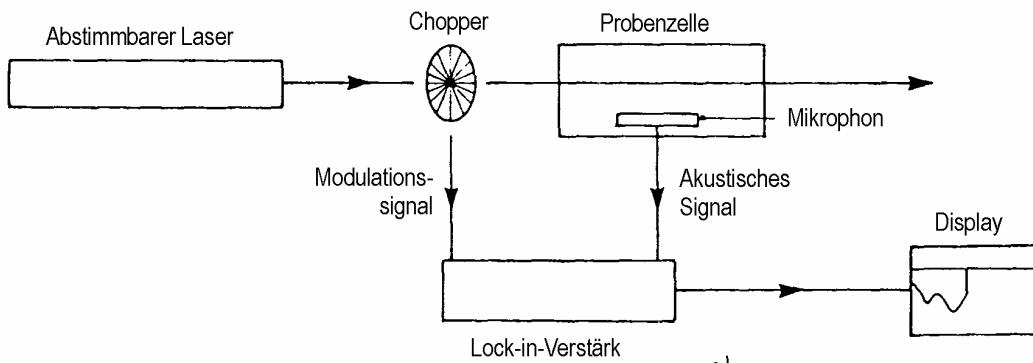
Zum Prinzip von
„Intracavity“-
Absorptionsmessungen



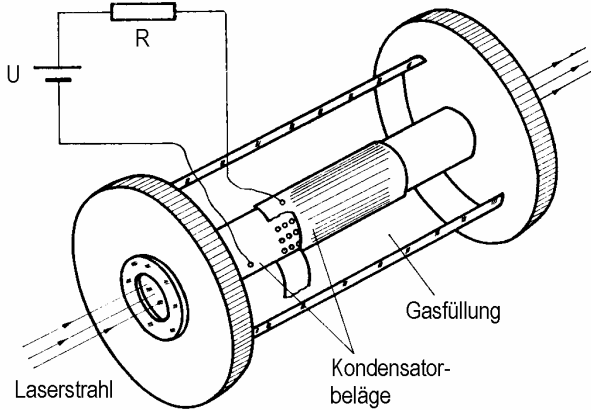
Spektrum von sehr schwachen Absorptionslinien der Luft im Bereich von 580 bis 620 nm, aufgenommen

a) mit der Methode der „Intracavity“-Absorption

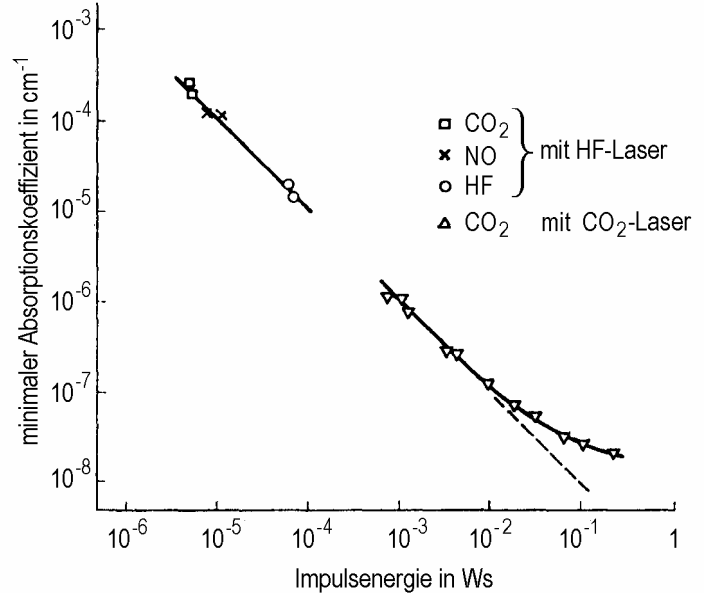
b) durch Transmissionsmessung in der Atmosphäre über eine Messstrecke von 16 km.



Schema eines photoakustischen Spektrometers für Gase



a)

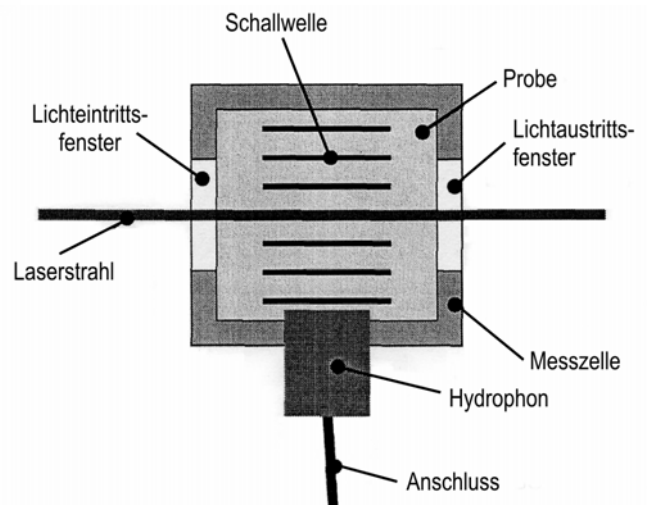
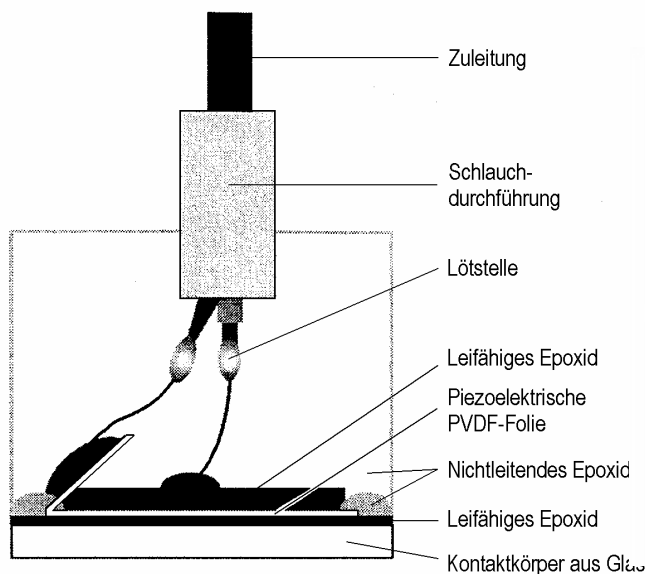


b)

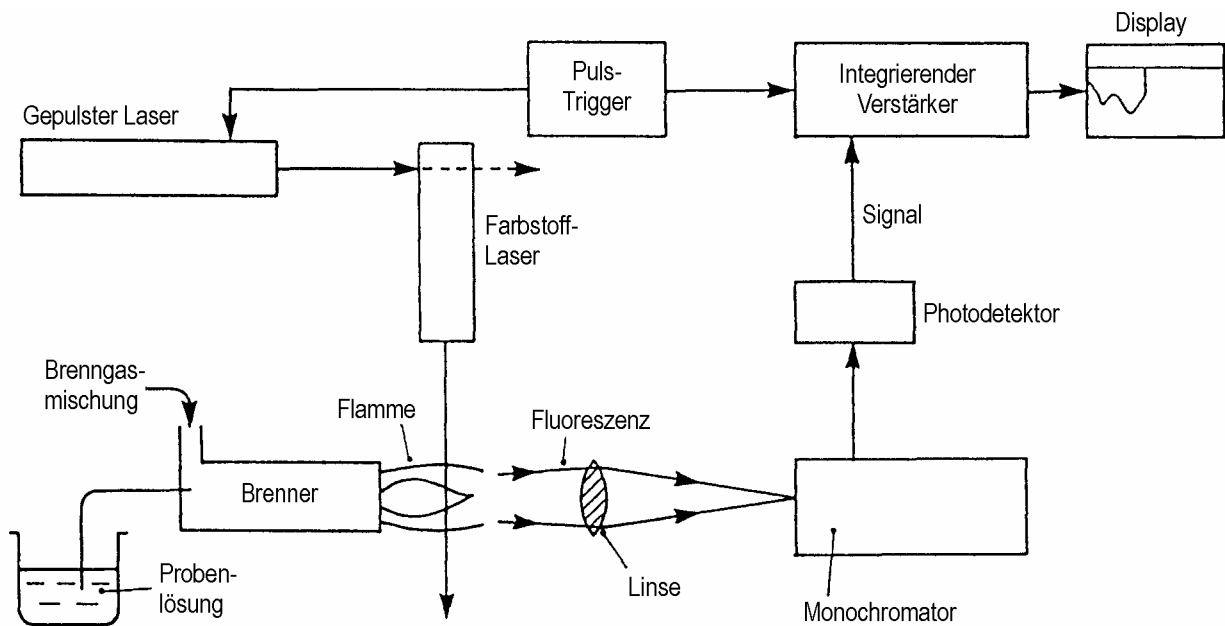
a) Aufbau eines Kondensatormikrophons für die photoakustische Spektrometrie (PAS)

b) Nachweisgrenze der PAS als Funktion der Impulsenergie des anregenden Lasers.

Für niedrige Konzentrationen gilt: $\Delta Q_{\text{abs}} \sim \Delta I \approx I_0 \cdot \alpha \cdot d$ mit $\alpha = \epsilon_m \cdot c \cdot \ln 10$. Für isochore Zustandsänderung im idealen Gas ist $\Delta Q_{\text{abs}} \sim \Delta T \sim \Delta p \sim \sqrt{S}$, mit S als Schallintensität. Da die minimal messbare Schallintensität geräteabhängig konstant ist, gilt: $I_0 \cdot \alpha_{\text{min}} = \text{const.}$ Bei sehr hoher Intensität tritt Sättigung ein, da dann alle vorhandenen Chromophore absorbieren. Ein Absorptionskoeffizient von 10^{-8} cm^{-1} entspricht etwa 0,01 ppb_m CO₂ in Luft bei 1 bar, gemessen mit dem CO₂-Laser.



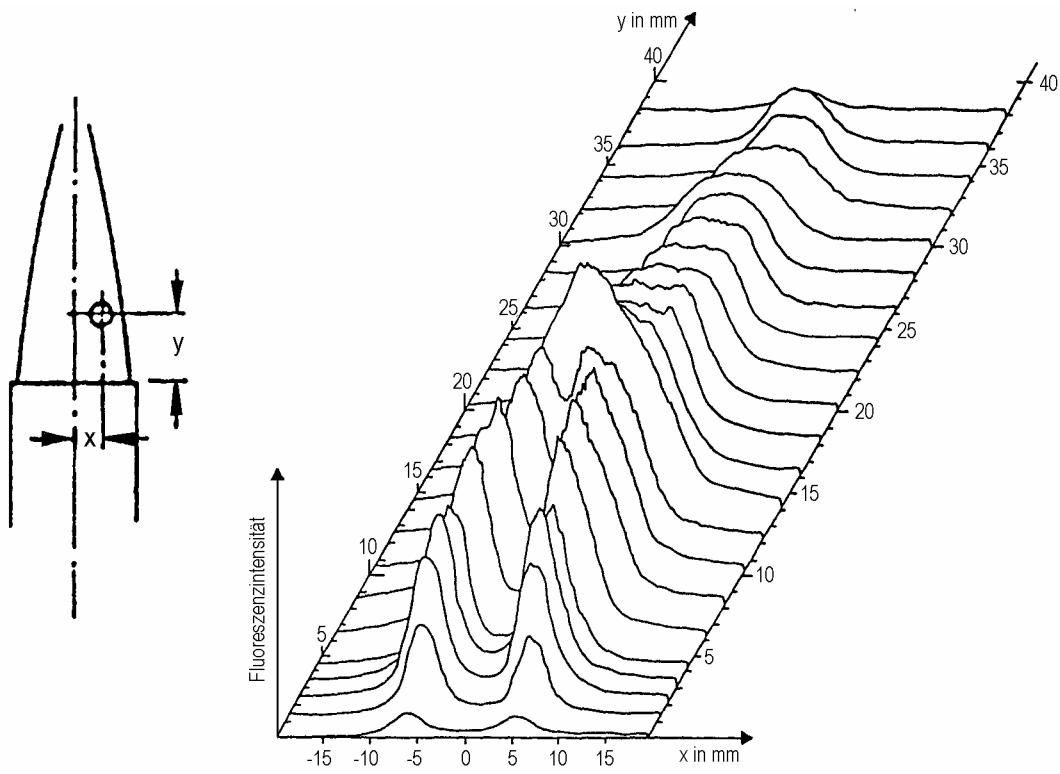
Aufbau eines „Hydrophons“ zur Anwendung der PAS in Flüssigkeiten (PVDF = Polyvinylidenflourid) und Anordnung eines PA-Spektrometers für Flüssigkeiten.



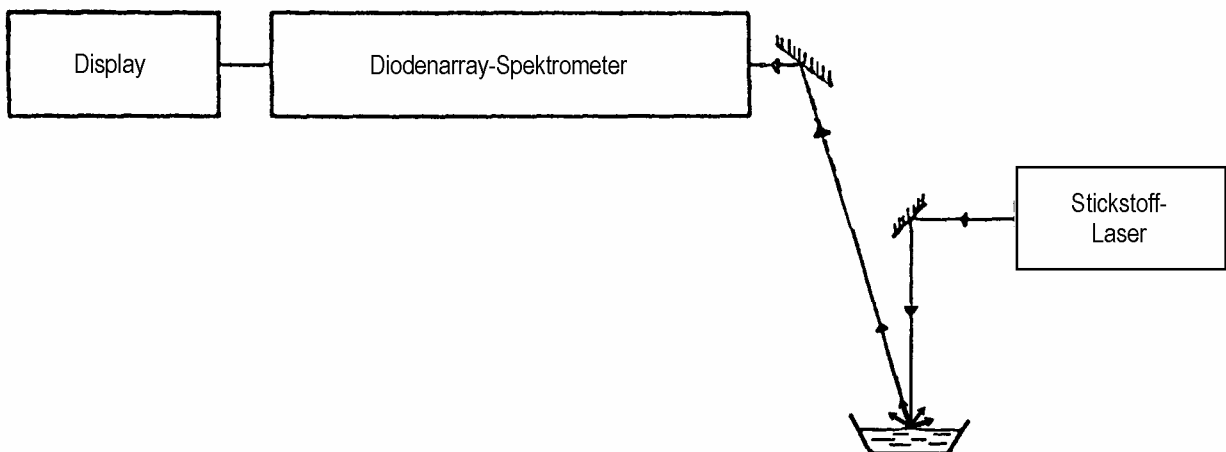
Schema einer Anordnung zur Messung der laser-induzierten Atomfluoreszenz. Die Fluoreszenz-anregung erfolgt mit einem Farbstoff-Laser, der durch einen gepulsten Laser gepumpt wird.

Vergleich der Nachweisgrenzen für Na für verschiedene element-analytische Methoden

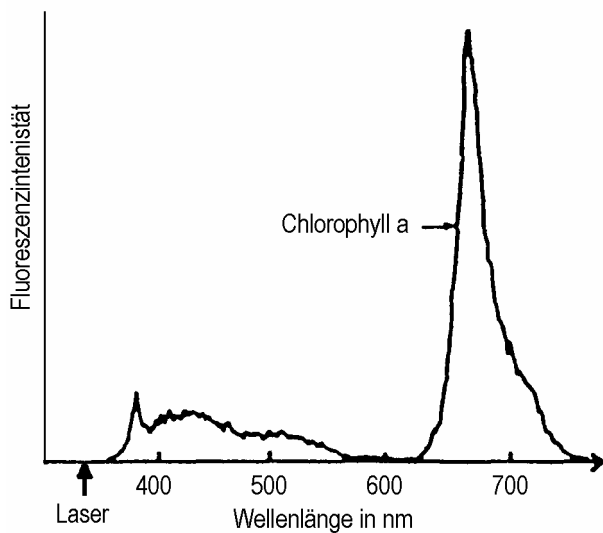
Methode	Nachweisgrenze in Atome/cm ³
Atomabsorption:	
Hohlkathodenlampe	$3,2 \cdot 10^{14}$
Gepulster Farbstoff-Laser (intracavity)	$5,4 \cdot 10^{10}$
Atomfluoreszenz:	
Hohlkathodenlampe	$9,0 \cdot 10^{14}$
Natriumdampflampe	$1,4 \cdot 10^{13}$
Gepulster Farbstoff-Laser	$8,2 \cdot 10^{10}$
CW-Farbstoff-Laser	$2,7 \cdot 10^6$



Messung der räumlichen Verteilung der OH^\bullet -Radikale in einer CH_4/O_2 -Flamme durch laser-induzierte Fluoreszenz. Anregungswellenlänge ist 281 nm, die Emissionswellenlänge 308 nm.



für LiF-Messungen an flüssigen oder festen Proben



Anwendung in der Fernanalytik:

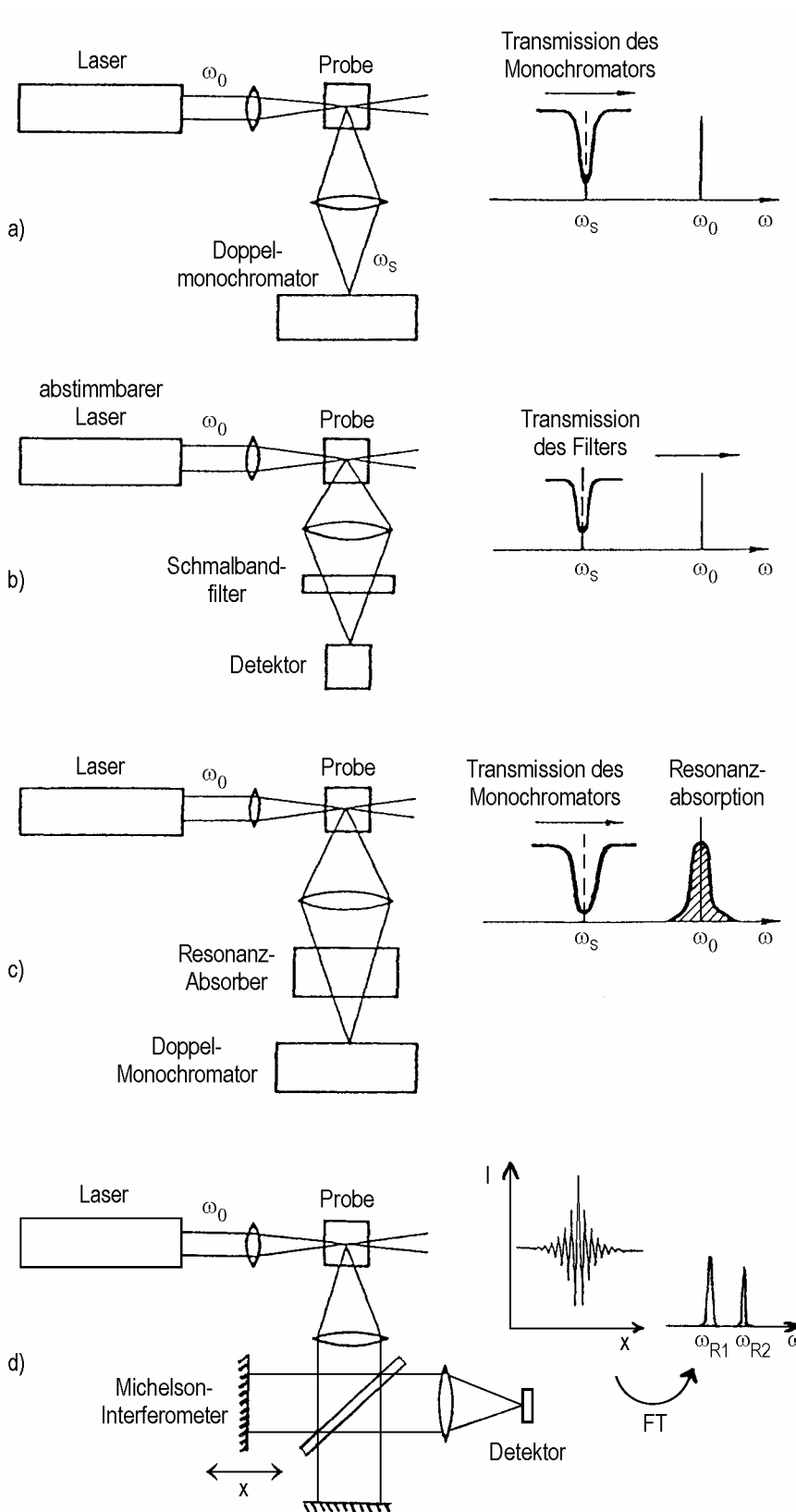
LiF-Spektrum von Grünalgen in Merwasser

Vergleich der Anwendungs- und Leistungsbereiche der Methoden der linearen Laserspektrometrie

Laser-Absorptionsspektrometrie, Intracavity-Absorptionsspektrometrie, Photoakustische Spektrometrie und Laser-Fluorimetrie sind die Methoden der „linearen“ Laserspektrometrie, da keine nichtlinearen Effekte benutzt werden.

Parameter	Absorptionsspektrometrie	Intracavity-Absorptionsspektrometrie	Photoakustische Spektrometrie	Laser-Fluorimetrie
Anwendungsgebiet	Absorptionslinien und -banden von Atomen und Molekülen im IR und UV/VIS	Absorptionslinien und -banden von Atomen und Molekülen im VIS und nahen UV	Rotations-Schwingungsbanden von Molekülen und Festkörpern im IR sowie Elektronenübergänge mit Schwingungsrelaxation im UV/VIS	Elektronenübergänge von Atomen und Molekülen im UV/VIS
Räumliche Auflösung	gering (Ausnahme Mikroanalyse)	gering	gering, jedoch Tiefenprofile im μm -Bereich	prinzipiell bis $10 \cdot \lambda^3$, praktisch bis 10^{-6} cm^3
Nachweisgrenze	$\geq 10^2$ Atome	$\geq 10^5$ Atome	$\geq 10^8$ Atome	prinzipiell bis herunter zu einem Atom oder Molekül im angeregten Zustand
Zeitliche Auflösung in der Nähe der Nachweisgrenze	1 s	10^{-6} s	10^{-3} s	10^{-4} s (prinzipiell bis herunter zu 10^{-8} s)

Prinzipien der Laser-Raman-Spektrometrie



a) Festwellenlängen-Laser und Aufnahme der Streustrahlung mit Doppel-Monochromator

Diese Methode ist ungeeignet, da selbst der beste Doppelmonochromator bei der relativen Intensität 10^{-8} der Raman-Linien verglichen mit der Rayleigh-Linie einen zu hohen Streuuntergrund aufweist.

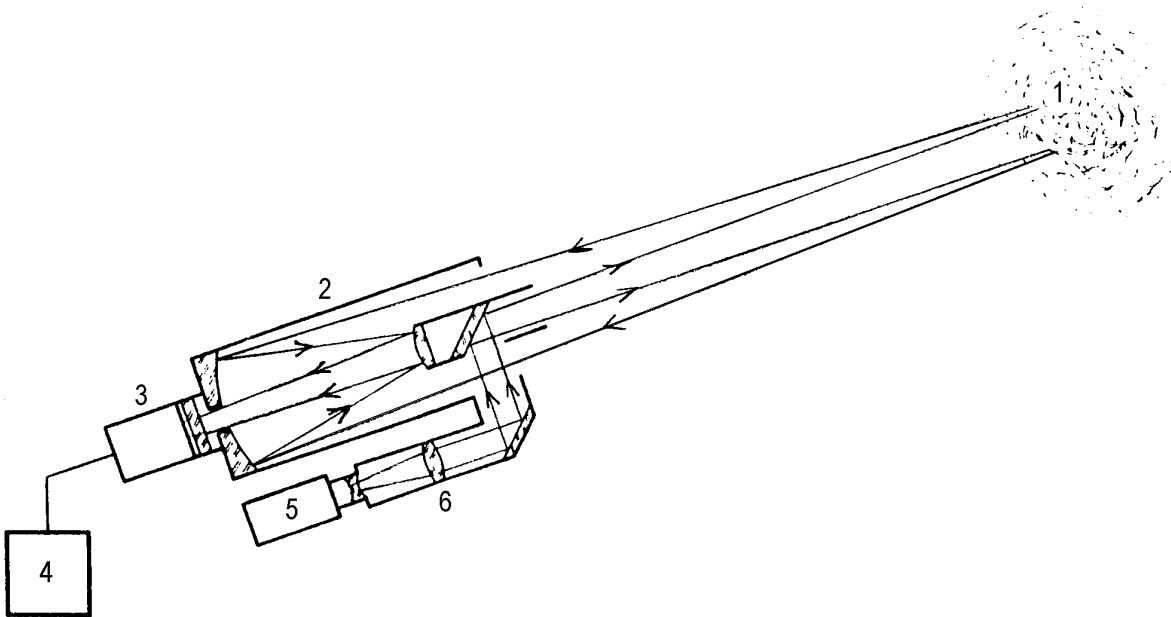
b) Durchstimmbarer Laser und Aufnahme der Streustrahlung nach einem Schmalband-Filter (z.B. Fabry-Perot)

c) Anordnung wie unter a), jedoch Beseitigung der Rayleigh-Linie bei ω_0 durch einen Resonanz-Absorber

d) Festwellenlängen-Laser und Aufnahme der Streustrahlung mit Michelson-Interferometer.

Methode b) hat gegenüber a) den Vorteil, dass ein abstimmbarer Laser eine höhere Linienschärfe als ein Doppelmonochromator aufweist und dass ausserdem durch das Fabry-Perot-Filter die Strahlung in einem großen Winkelbereich aufgenommen werden kann. Dadurch ergibt sich ein Intensitätsvorteil.

Methode d) weist die Vorzüge der FTIR-Spektrometrie gegenüber der dispersiven IR-Spektrometrie auf: Schnelligkeit und hohes Auflösungsvermögen.



Schema eines LIDAR-Systems

1 Streuwolke, 2 Empfangsteleskop, 3 Detektor mit Filter, 4 elektronische Signalverarbeitung,
5 Laser, 6 Aufweitungsteleskop

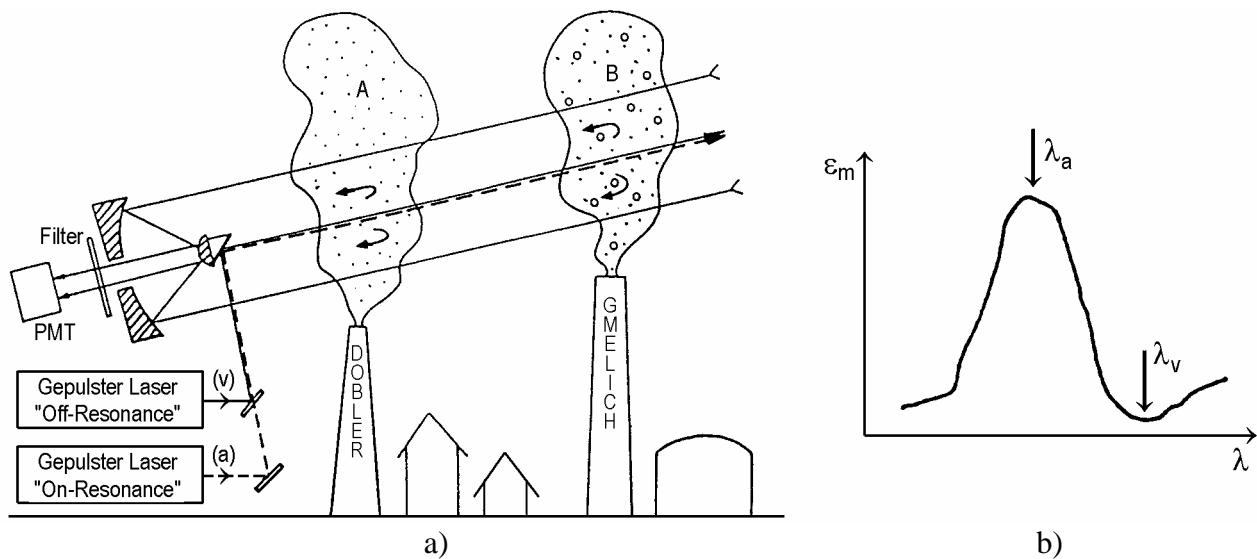
Das Empfangsteleskop besitzt eine "Cassegrain"-Optik". Die Laserstrahldivergenz liegt in der Größenordnung von 1 mrad. Um die damit mögliche Ortsauflösung zu erreichen, muss das Teleskop eine Brennweite von etwa 1 m bei einer Austrittsblende von 1 mm haben.

Unter der Annahme, dass jedes in das Teleskop gelangende Photon nur einmal in der Atmosphäre gestreut wird (d.h. Vernachlässigung der Mehrfachstreuung), lautet die LIDAR-Gleichung:

$$N(R, \lambda) = N_0(\lambda) \left(\frac{c\tau}{2} \right) \beta(R, \lambda) \frac{A_T}{R^2} \exp \left[-2 \int_0^R \alpha_A(\rho, \lambda) d\rho \right]$$

Darin bedeutet:

- R = Entfernung, aus der zurückgestreut wird
- λ = Wellenlänge
- $N(R, \lambda)$ = Anzahl der Photonen, die aus der Entfernung R bei der Wellenlänge λ empfangen werden
- $N_0(\lambda)$ = Anzahl der vom Laser emittierten Photonen
- τ = Pulsdauer
- $\beta(R, \lambda)$ = Volumenrückstreukoeffizient
- A_T = effektive Teleskopfläche
- $\alpha_A(R, \lambda)$ = Absorptionskoeffizient der Atmosphäre

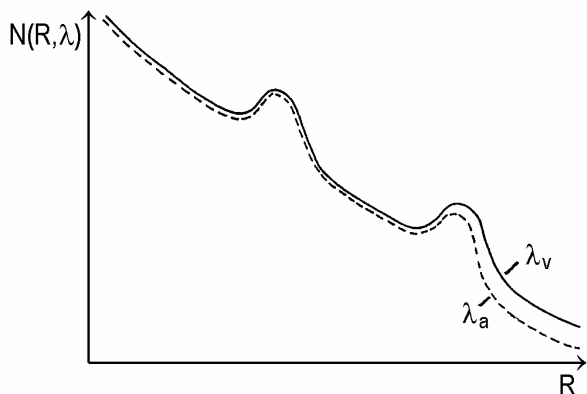


Prinzip des „Differentialen Absorptions- und Streuungs-LIDARS“ (DIAL- oder DAS-LIDAR):

a) Aufbau der Anordnung:

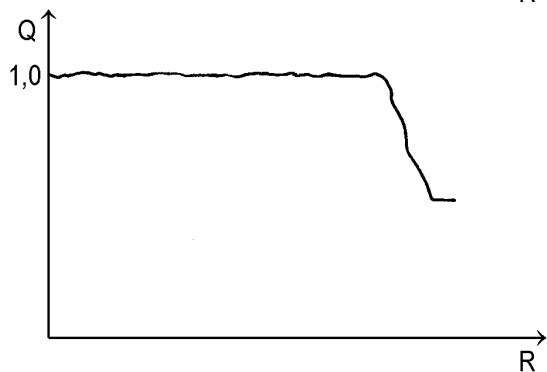
Der gesuchte Schadstoff, der bei der Wellenlänge λ_a absorbiert, ist nur in der Wolke B vorhanden. Zum Vergleich wird die Rückstreuung der „Off-Resonance“-Wellenlänge λ_v ($\lambda_a \approx \lambda_v$) gemessen (Zweiwellenlängen-Messung).

b) Wahl der Wellenlängen λ_a und λ_v anhand des Extinktionskoeffizienten $\epsilon_m(\lambda)$.

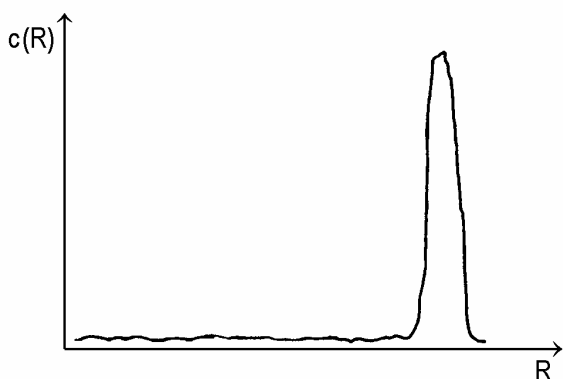


Empfangssignale $N(R, \lambda_a)$ und $N(R, \lambda_v)$ in Abhängigkeit vom Abstand R .

$R = c \cdot \Delta t / 2$, wobei Δt die Zeitdifferenz zwischen Aussendung und Empfang des Impulses ist.



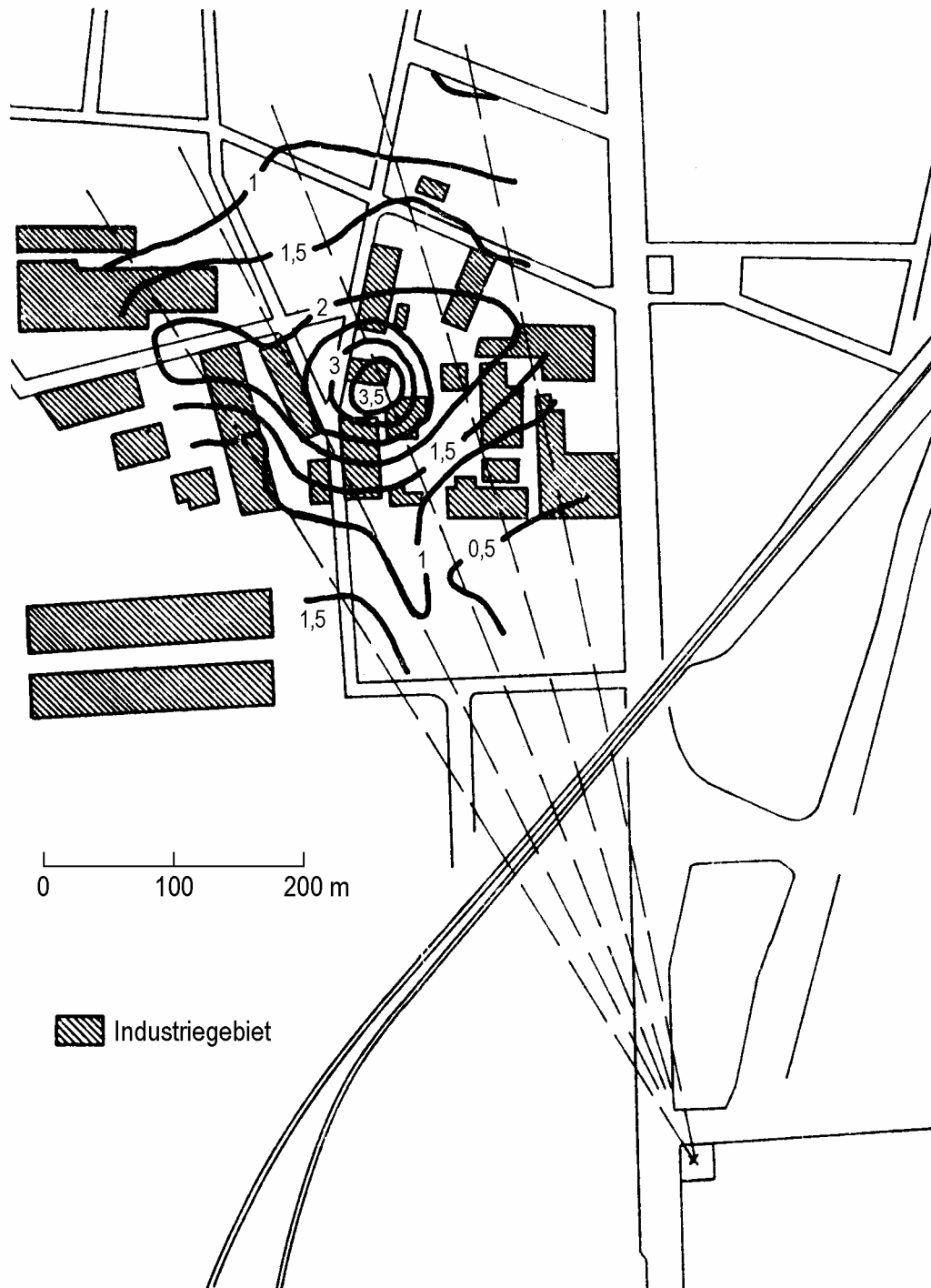
$Q(R) = N(R, \lambda_a) / N(R, \lambda_v)$ in Abhängigkeit vom Abstand R . Der Wert $Q(0)$ kann durch Anpassung der Intensitäten $N_0(\lambda_a)$ und $N_0(\lambda_v)$ auf 1 normiert werden.



Die Konzentration $c(R)$ ergibt sich dann aus der LIDAR-Gleichung und dem Lambert-Beerschen Gesetz als:

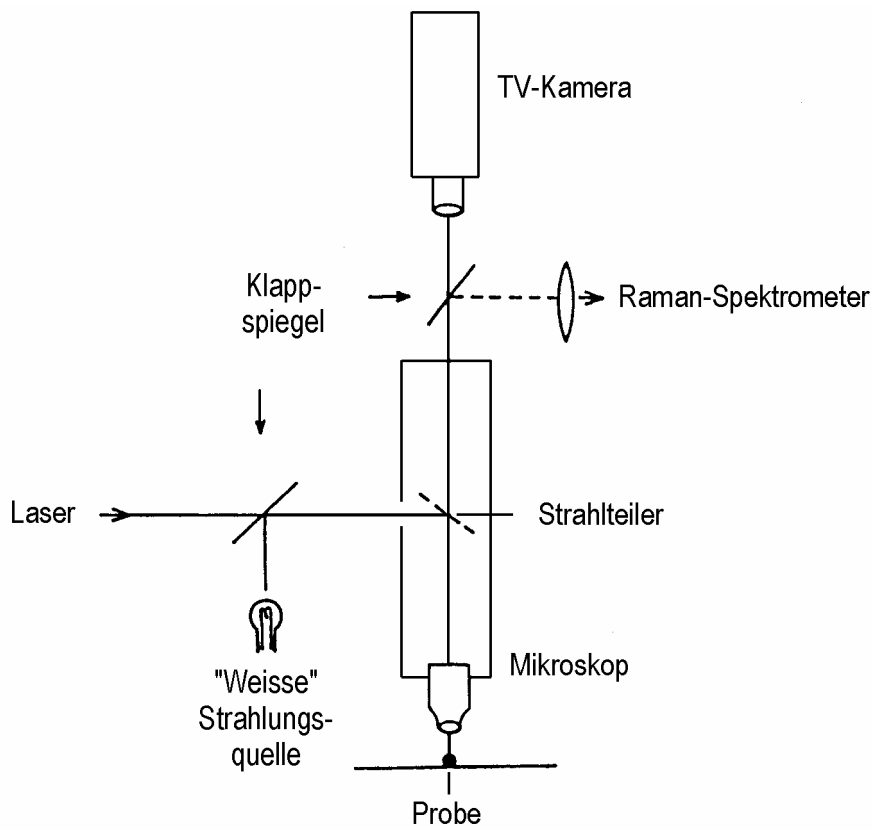
$$c(R) = \frac{1}{2 \Delta R [\epsilon_m(\lambda_a) - \epsilon_m(\lambda_v)]} \cdot \ln \frac{Q(R)}{Q(R + \Delta R)}$$

ΔR ist dabei durch das kleinste auflösbare Zeitintervall gegeben.



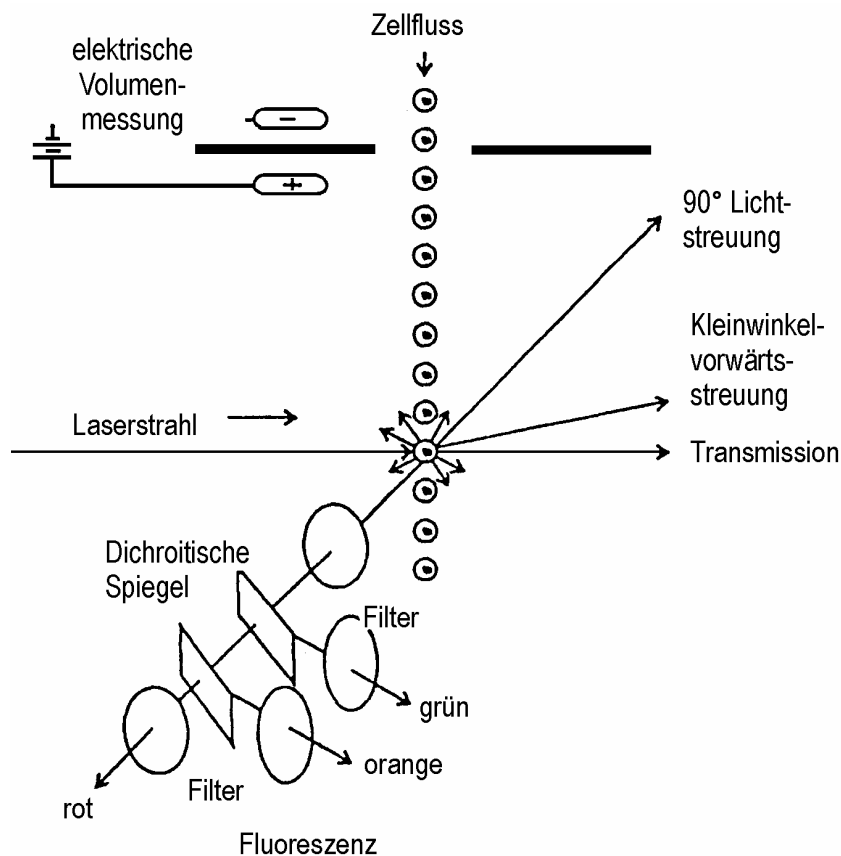
Beispiel einer DAS-LIDAR-Messung

Angegeben sind die „Isobaren“ (Linien konstanter Konzentration) von NO₂ in 45 m Höhe über einem chemischen Betrieb. Die Werte sind in ppm angegeben. Verwendet wurde ein Farbstoff-Laser im Bereich von 455 nm bis 470 nm. Auf eine Entfernung von 4 km wurde eine Nachweisgrenze von 0,2 ppm erreicht. Aus der LIDAR-Gleichung folgt, dass die Nachweisgrenze proportional zu R^2 ansteigt.



Schema einer Laser-Raman-Mikrosonde

Die „weisse“ Strahlungsquelle dient zur Festlegung des „Zielgebietes“ auf der Probenoberfläche.



Schema eines Durchflusszytometers

Nach der in der Zytometrie üblichen Volumenmessung beim Durchgang durch die Messöffnung können durch Laser-Bestrahlung verschiedene elektromagnetische Wechselwirkungen für Messungen an einzelnen Zellen ausgenutzt werden. Der Probenstrahl wird hydrodynamisch auf einen Durchmesser von 3 bis 6 μm fokussiert.