

Freiburg, den 23. Oktober 2017

GDCH-PAT: Preis für beste Dissertation 2017**Kandidat:** Johannes Paul Waclawek**Thema:** Development of Mid-Infrared Laser Based Photoacoustic and Photothermal Trace Gas Sensors**Universität:** Technische Universität Wien, Institut für Chemische Technologien und Analytik**Zusammenfassung:**

Laserspektroskopische Messverfahren werden zunehmend in der Prozessanalytik eingesetzt. Einsatzgebiete sind die schnelle online und inline Messung von Gaskomponenten im Prozess und in der Sicherheitstechnik. Mit Laserspektroskopie ist eine kontinuierliche Bestimmung von Gaskonzentrationen bis in Spurenbereich bei minimalen Querempfindlichkeiten ohne aufwändige Probenahme möglich. Durch den Einsatz von Quantenkaskadenlasern (QCL), die im mittleren infraroten Spektralbereich (MIR) emittieren, können im Vergleich zur bekannten NIR-Technik mehr Gaskomponenten mit erheblich reduzierter Nachweisgrenzen bestimmt werden.

Eine besonders attraktives Messverfahren ist dabei die photoakustische Spektroskopie (PAS): Dabei wird eine schmalbandige Absorption der Laserstrahlung durch das Messgas über dessen Erwärmung und die damit verbundene Erzeugung einer Schallwelle nachgewiesen. Mit der sogenannten quarzverstärkten photoakustischen Spektroskopie (QUEPAS) wird dazu eine Quarzstimmgabel, wie sie in jeder Quarzuhr zu finden ist, als kostengünstiger Detektor verwendet. Obwohl diese Technik seit 15 Jahren bekannt ist und damit im Labor beeindruckend niedrige Nachweisgrenzen für viele Gase demonstriert wurden, wurde QUEPAS bislang kaum in industriellen Prozessen eingesetzt.

Herr Waclawek hat im Rahmen seiner Dissertation ein kompaktes QUEPAS System für den industriellen Einsatz entwickelt. Zunächst wurde ein Labor-Aufbau zur Bestimmung von SO_2 bei $1380,93 \text{ cm}^{-1}$ erstellt und im Labor charakterisiert. An trockenem SO_2 in N_2 konnte eine Nachweisgrenze (1σ) von 102 ppbv bei einer Messdauer von 1 s erreicht werden.



Freiburg, den 23. Oktober 2017

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde ein kompaktes Messsystem mit Abmessungen von $48 \times 33 \times 23 \text{ cm}^3$ für den Nachweis von CS_2 bei $2178,69 \text{ cm}^{-1}$ realisiert. Damit konnte eine Nachweisgrenze (1σ) von 28 ppbv CS_2 bei 1 s Messzeit im Labor erreicht werden. Das System wurde für einige Tage an einer industriellen Prozessanlage zur Herstellung von Viskosefasern bei der Lenzing AG in einer zentralen Analysestation installiert. Dazu wurde aus der Messgasleitung ein geringer Anteil für das QUEPAS-System kontinuierlich abgezweigt. Routinemäßig wurde CS_2 bei der Lenzing AG parallel mit einem unspezifischen Photoionisationsdetektor gemessen. Die Messung über einen Zeitraum von 2 Tagen zeigte gute Übereinstimmung beider Verfahren. Das QUEPAS System besitzt im Vergleich mit der Photoionisation eine höhere Zeitauflösung und keine Querempfindlichkeit zu H_2S .

Im zweiten Teil der Dissertation wird eine neuartige Messmethode vorgestellt: die photothermische Interferometrie mit einem Fabry-Perot Resonator (PTI-FP). Das Verfahren beruht darauf, dass eine lokale Erwärmung des Messgases durch die Absorption der IR-Laserstrahlung über die Änderung des Brechungsindex nachgewiesen wird. Die Brechzahländerung wird im NIR- oder Vis-Spektralbereich interferometerisch - in der vorliegenden Dissertation mit einem kompakten Fabry-Perot (FP) -Resonator senkrecht zum QCL-Anregungslaser - nachgewiesen. Gemessen wird mit einem durchstimmbaren NIR-Laser die Verschiebung des FP-Interferenzmusters. Dazu wird das bei der direkten Laserspektroskopie und bei QEPAS etablierte 2f-Modulationsverfahren eingesetzt. Zunächst werden in der Dissertation die theoretischen Grundlagen der neuen Technik dargestellt. Dann werden ein Laboraufbau erstellt und Messungen mit SO_2 in N_2 durchgeführt. Mit einer Anregung bei $1379,78 \text{ cm}^{-1}$ und dem Nachweis mit einer fasergekoppelten Laserdiode bei 1600 nm konnte eine Nachweisgrenze (1σ) von 1,1 ppmv bei 1 s Messzeit erreicht werden.

Trotz der höheren Nachweisgrenze im Vergleich zu QUEPAS bietet das neue PTI-FP- Verfahren erhebliche Vorteile: beispielsweise ist keine akustische Resonanz erforderlich, ein Betrieb in bei variablen Gasflüssen und Temperaturen ist realisierbar und das Zellenvolumen kann deutlich kleiner als 1 ml ausgelegt werden. Durch eine Reihe von technischen Verbesserungen kann die Nachweisgrenze weiter reduziert werden.

Durch die Verwendung einer differentiellen oder balancierten Detektion ist eine zusätzliche Rausch- und Driftreduktion möglich. Eine erste Umsetzung dieses Konzeptes wird zum Abschluss in der Dissertation präsentiert.

Begründung:

Die Laserspektroskopie wird sich zunehmend in der Prozessanalytik zur online und inline Messung von Gaskonzentrationen etablieren. Der ungebremsste Fortschritt bei der Bauelemententwicklung liefert dazu immer leistungsfähigere und miniaturisierten Laserquellen. F&E-Bedarf besteht aber für robuste und kosteneffiziente Systemlösungen. Laserbasierte photoakustische Messgeräte werden bereits in der Prozessanalytik verwendet. Gegenüber der klassischen Absorptionsspektroskopie ist vor allem der lineare Zusammenhang zwischen Messsignal und Analytkonzentration vorteilhaft. QEPAS ist dabei eine besonders empfindliche Methode.

Herr Waclawek hat zunächst mit einem kompakten QEPAS-Messsystem für CS_2 erfolgreich die Eignung und Vorteile dieser Technik für einen industriellen Prozess gezeigt. Die Grundlagen dieses Detektionsverfahrens und der Stand der Technik werden in der Arbeit sehr gut dargestellt.

Anschließend betritt Herr Waclawek mit dem neuartigen PTI-FP-Verfahren wissenschaftliches Neuland. Die Grundlagen und Komponenten der neuen Technik werden von Herrn Waclawek umfassend und klar dargestellt. Mit der differentiellen Anordnung wird außerdem eine neue und für die Prozessanalytik vielversprechende Weiterentwicklung der PTI-FP-Methode vorgestellt.

Freiburg, den 23. Oktober 2017

PTI-FP besitzt wie PAS den Vorteil der Signallinearität. Sie ist gegenüber PAS jedoch prinzipiell robuster, da die Empfindlichkeit akustisch resonanter Messzellen vermieden wird. Gegenüber optischen Resonatoren für die Anregungsstrahlung wie bei CRDS oder CEAS funktioniert die Methode auch bei geringer Güte und erscheint dadurch wesentlich toleranter gegenüber Verschmutzung oder Justageabweichungen. Es ist daher zu erwarten, dass die von Herrn Waclawek vorgestellte Methode rasch Anwendungen in der Prozessanalytik finden wird.

Die Jury sieht daher die eingereichte Arbeit als bedeutenden Fortschritt auf dem Weg zu neuen prozessanalytischen Messsystemen und schlägt Herrn Waclawek für den diesjährigen Preis für die beste Dissertationsarbeit im Bereich PAT vor.

Dr. Armin Lambrecht