

Faseroptische Lasersensoren

Von der Früherkennung von Vulkanaktivitäten
bis zur industriellen Prozeßkontrolle

Von Ulrike Willer und Wolfgang Schade

Vor wenigen Wochen erreichten uns wieder erschütternde Bilder von Vulkaneruptionen aus Kenia. Bedenkt man, daß allein in Mittel- und Süditalien einige Hundert geologisch aktive Regionen bekannt sind, so stellt die Erarbeitung neuer methodischer Ansätze zur Früherkennung von Vulkantätigkeiten und damit verbunden die Entwicklung geeigneter Warnsysteme eine interessante wissenschaftliche Herausforderung mit allgemeiner gesellschaftlicher Relevanz dar. Die hierbei zu lösenden Aufgaben sind derart komplex, daß die Schaffung neuer Lösungsansätze sicherlich nur durch eine effiziente interdisziplinäre Zusammenarbeit, beispielsweise zwischen geowissenschaftlich und physikalisch ausgerichteten Forscherteams, erfolgen kann.

Bereits vor einigen Jahren haben Untersuchungen einer Forschergruppe der Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe in Hannover (BGR) an dem aktiven Vulkan Galeras in Kolumbien Hinweise darauf ergeben, daß Korrelationen zwischen der Änderung von Gaszusammensetzungen in Vulkanfumarolen (Gasausscheidungen aus Erdspalten an Vulkanen) und seismischer Aktivität beobachtet werden können (Faber et al. 1998). Dieser Zusammenhang ist in **Bild 1** schematisch dargestellt. Allerdings war es bis heute nicht möglich, auf der Grundlage dieser Erkenntnisse ein geeignetes Sensorsystem zu entwickeln und so ein mögliches neues Frühwarnsystem zu etablieren. Das Hauptproblem lag in der meßtechnischen Erfassung von Gaskonzentrationen direkt in einer aktiven Fumarole über längere Zeiträume. Konventionell erfolgen die Messungen über

Gaschromatographie, d.h. Gas aus der Fumarole wird über ein Rohrsystem abgepumpt und in den Chromatographen zur spektroskopischen Analyse geleitet. Hierbei ergeben sich zwei generelle Probleme:

- 1) In der extrem korrosiven Umgebung einer Fumarole betragen die Standzeiten der Rohrleitungen und Pumpen nur wenige Stunden bis Tage und
- 2) die Analytik erfolgt in dem kalten Gas und nicht direkt unter den Bedingungen, wie sie in der Fumarole vorherrschen.

Dieses hat zur Folge, daß Änderungen der Gaszusammensetzung bei der Abkühlung nicht auszuschließen sind und das Analyseergebnis daher nicht notwendigerweise die Bedingungen in der Fumarole widerspiegelt.

Laseroptische Meßmethoden bieten hier vielfältige und neue Lösungsansätze. Diese Verfahren zeichnen sich dadurch aus, daß sie berührungslos über weite Meßstrecken anwendbar sind, hohe Genauigkeiten aufweisen und unter geeignet gewählten Bedingungen das Meßvolumen nicht beeinflussen. Aus diesen Gründen eignen sich Laserverfahren vorzüglich für online und in-situ Überwachungen über lange Zeiträume, die auch in einer rauen Umgebung wie die einer Vulkanfumarole durchgeführt werden können. In den vergangenen Jahren wurden hierzu von verschiedenen vorwiegend physikalisch orientierten Forschergruppen sowohl die LIDAR-Meßtechnik (Weibring et al. 1998, Oppenheimer et al. 1998) als auch die Diodenlaser Absorptionsspektroskopie (Gianfrani et al. 2000) eingesetzt. Das LIDAR-

Verfahren ermöglicht eine orts aufgelöste Messung von Teilchendichten über lange Distanzen und wird vorwiegend zur Diagnostik der Gasemission über Vulkankratern eingesetzt. Die Diodenlaser Absorptionsspektroskopie dagegen erfordert eine Meßstrecke, die möglichst nicht durch Lichtstreuungseffekte beeinflusst wird und die optisch dünn sein sollte. Daher wird in diesen Experimenten das zu untersuchende Gas aus der Fumarole durch eine Gaszelle (typischerweise werden dabei sog. Multipath-Zellen eingesetzt) gepumpt, in der dann der Laserspektroskopische Nachweis einzelner Gas-komponenten erfolgt. Wie bereits oben erläutert, ist auch hier eine Messung von Teilchenkonzentrationen direkt im Gasstrom der Fumarole nicht möglich und die oben diskutierten Probleme bei der Interpretation der Meßergebnisse treten auf.

Im Gegensatz zu diesen Experimenten wurde in unserer Arbeitsgruppe ein faseroptischer Lasersensor entwickelt, der auf der Evaneszenzfeld-Laserspektroskopie mit Lichtleitern beruht und der in ersten Feldmessungen am Vulkan Solfatara in Pozzuoli bei Neapel zur selektiven Detektion von H_2S , CO_2 und H_2O direkt in dem Gasstrom einer Fumarole eingesetzt wurde (Willer et al. 2001, 2002). In **Bild 2** ist die nähere Umgebung einer Fumarole des Solfatara gezeigt, an der die Messungen durchgeführt wurden. Die Funktionsweise des Lasersensors und erste Meßergebnisse von den Feldmessungen werden im folgenden näher beschrieben und diskutiert.

Die Evaneszenzfeld-Laserspektroskopie

Die hochauflösende Laser-Absorptionsspektroskopie im nahen und mittleren Infrarotbereich eignet sich sehr gut zur Analytik komplexer Gasgemische. Ein Nachteil dieser Methode liegt allerdings darin, daß

- 1) eine Messung nur in optisch dünnen Medien bzw. solchen mit vernachlässigbarer Streuung möglich ist und
- 2) ein direkter optischer Zugang zum Meßvolumen vorhanden sein muß.

Diese Voraussetzungen sind in Vulkanfumarolen und bei vielen technisch interessanten Meßanwendungen nur bedingt erfüllt. Eine interessante

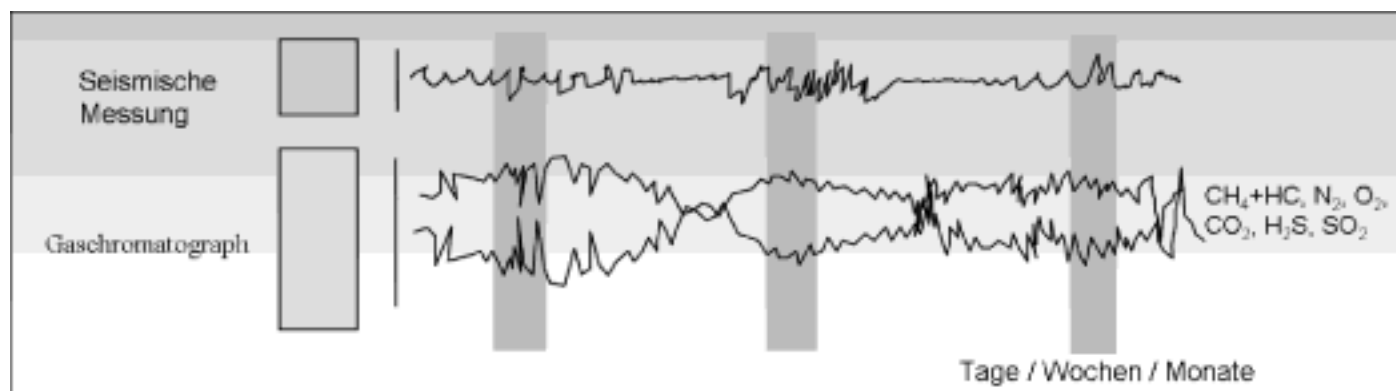


Bild 1: Schematische Darstellung möglicher Korrelationen zwischen Gaskonzentrationen in einer Vulkanfumarole und seismischer Aktivität



Bild 2: Bild der Fumarole am Vulkan Solfatara (Italien), bei der die Feldmessungen mit dem Evaneszenzfeld-Lasersensor durchgeführt wurden

Alternative bietet hier die Evaneszenzfeld-Laserspektroskopie, bei der spektral schmalbandiges und kontinuierlich durchstimmbares Laserlicht in eine optische Faser eingekoppelt wird. Die Faser dient dabei der Lichtübertragung und fungiert gleichzeitig als aktiver Sensor (Bunimovich et al. 1993, Dunkers et al. 1998).

Die Evaneszenzfeld-Laserspektroskopie nutzt die Totalreflexion an der Grenzfläche zweier Medien mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 aus. Auch bei 100% Reflexion an dieser Grenze erfolgt ein gewisses "Tunneln" des elektrischen Feldes in das zweite Medium. Dieser Anteil des Feldes wird als "evaneszentes Feld" bezeichnet. Im Gegensatz zu dem propagierenden Feld erfolgt dieses "Tunneln" jedoch ohne Energieübertragung, solange in dem zweiten Medium keine Absorption stattfindet. Unter Annahme einer Absorption werden zwei Verlustprozesse beobachtet: In der Nähe der Absorptions-Resonanz liegt (1) eine Änderung des Brechungsindex und (2) eine Änderung des Absorptionskoeffizienten vor. Damit verbunden resultiert im Fall der Resonanz der Laserwellenlänge mit einem Molekülübergang eine Änderung der durch die Faser übertragenen Lichtintensität. In **Bild 3** ist dieses Prinzip schematisch für eine optische Faser, die nur aus einem Faserkern besteht, gezeigt.

Ein Laserstrahl wird in die Faser eingekoppelt und durch ein Medium, welches die nachzuweisenden Moleküle enthält, geführt. Am Ende der Faser befindet sich ein Detektor. Ist der Brechungsindex (n_1) des Faserkernmaterials größer

als der des umgebenden Mediums (n_2) so erfolgt die Wellenleitung infolge der Totalreflexion. Diese Situation ändert sich, sobald die Laserwellenlänge über eine Molekülresonanz abgestimmt wird. Die Wellenlängenabhängigkeit von Dispersion und Absorption führt dann zu einem frequenzabhängigen Intensitätsverlust der geführten Laserintensität, die am Faserende mit dem Detektor gemessen wird. Ähnlich wie bei der Absorptionsspektroskopie können aus den gemessenen Intensitätsprofilen Teilchenkonzentrationen einzelner Spezies bestimmt werden.

Die Empfindlichkeit eines solchen Sensors lässt sich optimieren, indem die Wechselwirkung von in der Faser geführten Lichtmoden mit dem umgebenden Medium maximiert wird. Dieses erfolgt durch möglichst lange Faserlängen z und geringe Faserkernradien r im aktiven Sensorbereich. Weiter ist zu beachten, daß die Lichtübertragung in der Faser möglichst nur auf radiale Randmoden beschränkt ist, da in der Fasermitte geführte Moden praktisch keinen Beitrag für das Evaneszenzfeld leisten. Aus diesen Gründen erfolgt die Einkopplung des Laserlichtes in die Faser typischerweise unter einem Winkel von $\Theta = 20^\circ$. Die am Detektor gemessene

spektrale Intensitätsverteilung wird durch folgende Gleichung beschrieben (Harrik 1967):

$$P(\lambda) = \int I(I_0, \Theta, \lambda) (R(n_1, n_2, \Theta, \sigma, N))^m 2\pi \sin\Theta d\Theta$$

Dabei ist $I(I_0, \Theta, \lambda)$ die unter dem Winkel Θ eingekoppelte Laserintensität der Wellenlänge λ , σ der Absorptionsquerschnitt für den betrachteten Molekülübergang, N die Teilchendichte der nachzuweisenden Molekülsorte und R der Reflexionskoeffizient. Die Anzahl der Totalreflexionen wird berechnet mit $m = (z/r) \tan\Theta$.

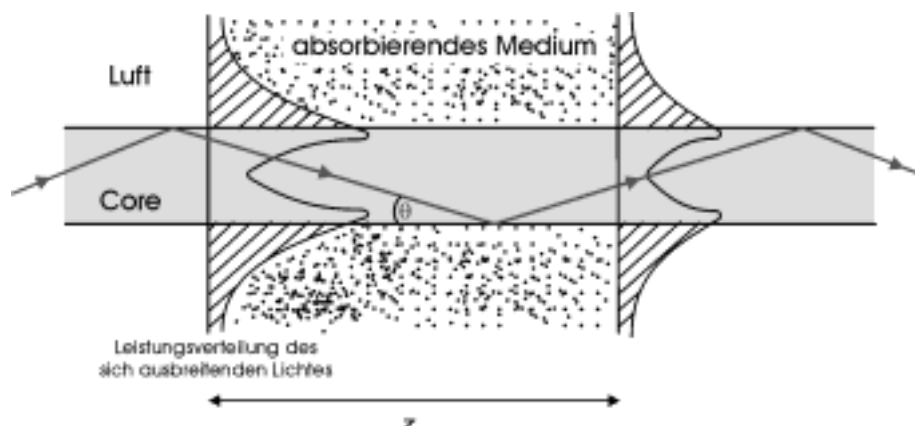


Bild 3: Evaneszenzfeld-Laserspektroskopie mit Lichtleitern

Der faseroptische Evaneszenzfeld-Lasersensor

In **Bild 4** ist der experimentelle Aufbau, wie er bei den Feldmessungen am Solfatara eingesetzt wurde, dargestellt. Als Laserlichtquelle wurde eine spektral schmalbandige DFB-Laserdiode mit einer Emissionswellenlänge um $1,5705 \mu\text{m}$ eingesetzt. Die Wellenlänge der Laserdiode wird kontinuierlich durchgestimmt, indem der Injektionsstrom über eine Rampe gleichmäßig verändert wird. Die Signaldetektion erfolgt über eine Infrarot Photodiode. Zur Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses wird für die Datenaufnahme die Lock-In Technik eingesetzt. Der Laser und die Steuerungs- und Auswerteelektronik befinden sich in einer luftdicht abgeschlossenen Aluminiumbox. Die Ankopplung der optischen Faser an den Laser erfolgt über einen Faserkoppler, und für die Steuerung des gesamten Meßsystems wird ein Notebook Computer verwendet (**Bild 4a**). In Voruntersuchungen im Labor wurde die Wellenlänge der DFB Laserdiode mit einem "wavemeter" kalibriert, so daß für vorgegebene Temperaturen und Injektionsströme die Laserwellenlänge mit einer absoluten Genauigkeit von $0,001 \text{ nm}$ bekannt ist. Nach dieser Kalibrierung wurden in einer mit H_2S gefüllten Zelle Absorptionsspektren aufgenommen, die später als Referenzmessungen für die Auswertung der in den Feldexperimenten gewonnenen Daten verwendet wurden.

Der eigentliche faseroptische Sensor ist in **Bild 4b** gezeigt. Es wurde eine Multimode Faser mit einem Kerndurchmesser von $2r = 200 \mu\text{m}$ und einer Gesamtlänge von 10 m verwendet. Im aktiven Sensorbereich wird das "cladding" der Faser, also der Mantel, der normalerweise die Führung des Lichtes innerhalb der Faser sicherstellen soll, durch Behandlung in einem Plasmaofen vollständig entfernt, so daß auf einer Länge von $z = 2 \text{ m}$ nur das reine Kernmaterial zurückbleibt. Dieser Teil der Faser wird zu einer Spirale geformt und in einem Teflonhalter befestigt. Der Durchmesser ▶

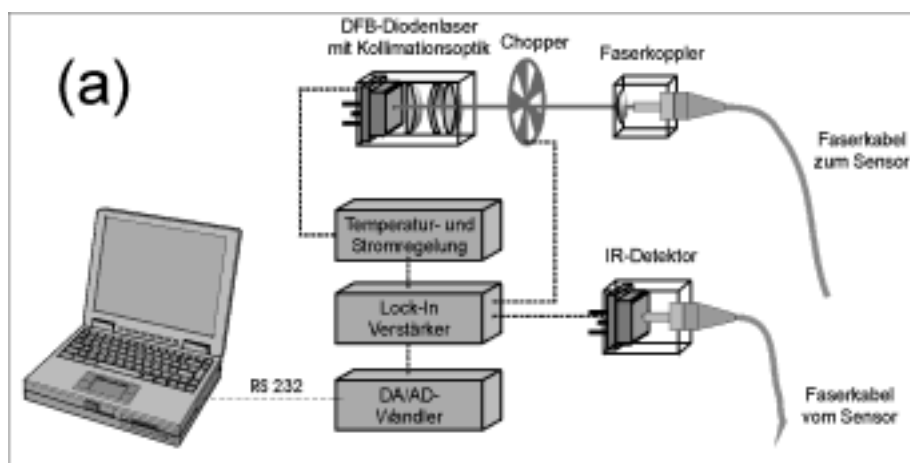


Bild 4a: Aufbau des Lasermeßsystems für die Feldmessungen

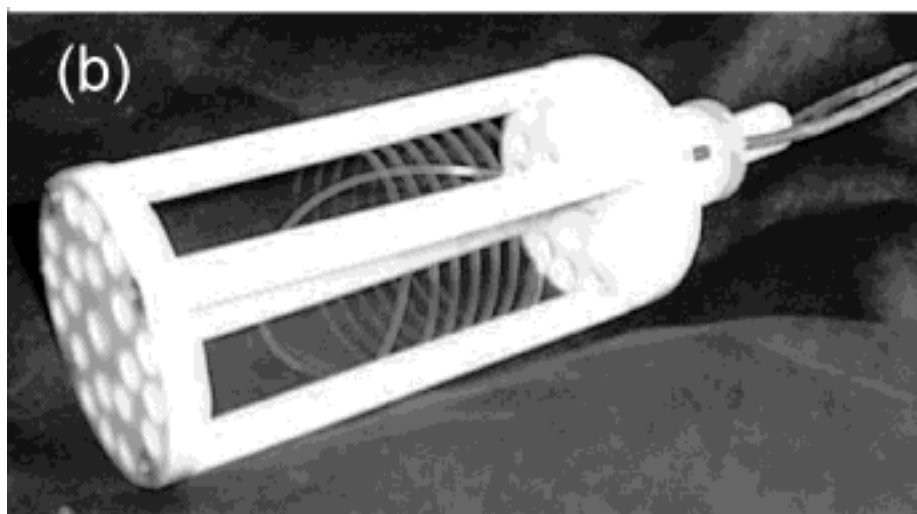


Bild 4b: Bild des aktiven Teils des faseroptischen Evaneszenzfeld-Sensors



Bild 4c: Einsatz des Sensors direkt im Gasstrom der Fumarole

des faseroptischen Evaneszenzfeld-Sensors beträgt 5 cm. In Bild 4c ist der Einsatz des Sensors direkt im Gasstrom der Fumarole am Solfatara gezeigt.

Ergebnisse und Diskussion

Während der Messungen am Solfatara wurden die Temperatur in der Fumarole und der Gasstrom parallel zu den spektroskopischen Messungen erfaßt. Die Temperatur liegt bei durchschnittlich 150 °C und der Gasstrom beträgt 15 m/s. Für diese Bedingungen werden an dem Sensor keine Schwefel und sonstige Anlagerungen beobachtet, da der Sensor direkt in den heißen Gasstrom etwa 20 cm unter der Erdoberfläche positioniert wird. Anlagerungen treten erst außerhalb der Fumarole auf, nämlich dort, wo starke Temperaturgradienten vorherrschen und entsprechend Kondensation stattfindet (vgl. Bild 4c). Dort ist die Faser allerdings durch eine Ummantelung geschützt.

In Bild 5a ist ein Rohdatensatz, wie man ihn bei den Vulkanmessungen erhält, gezeigt. Der obere Verlauf zeigt die gemessene spektrale Intensitätsverteilung des Sensorsignals, wenn sich der faseroptische Sensor ca. 2 m neben der Fumarole befindet (Referenzmessung), die untere Meßkurve den Signalverlauf mit dem Sensor direkt im Gasstrom der Fumarole. Es wird eine deutliche Abschwächung der Intensität bei 1,5707 µm beobachtet, die durch Absorption von selektiv angeregten Spezies im Gasstrom hervorgerufen wird.

Die weitere quantitative Auswertung der in Bild 5a gezeigten Rohdaten erfolgt in den folgenden Schritten. Zunächst werden die im Gasstrom gemessenen Intensitätsverläufe mit Hilfe der Referenzmessungen vom Untergrund befreit. Im nächsten Schritt wird dieser Datensatz ausgewertet, indem Voigt-Profile an die gemessenen Intensitätsprofile angepaßt werden. Ein Vergleich mit Referenzspektren für den Spektralbereich 1,5701 bis 1,5708 µm, die beispielsweise in der HITRAN Datenbank verfügbar sind, zeigt, daß neben H₂S- auch noch CO₂- und H₂O-Absorptionen vorliegen. Da diese Spezies ebenfalls mit Konzentrationen im %-Bereich in Fumarolen vorliegen, müssen die entsprechenden Absorptionen bei der Datenauswertung berücksichtigt werden. Für CO₂ und H₂O werden die jeweiligen Linienpositionen der HITRAN-Datenbank entnommen, für H₂S werden eigene experimentelle Ergebnisse von H₂S-Absorptionsmessungen verwendet, da diese nicht in der HITRAN-Datenbank tabelliert sind. Für eine Temperatur T = 150 °C berechnet sich die Gauss-Verbreiterung der Linienprofile für H₂S, H₂O und CO₂ zu 0,0019 nm; 0,0027 nm und 0,0017 nm. Die HITRAN-Datenbank gibt Druckverbreiterungen für H₂O und CO₂ mit Luft und einen Druck p = 1 bar von 0,02 nm und 0,17 nm. Eigene Labormessungen für H₂S und Luft geben eine Druckverbreiterung mit Raumluft und p = 1 bar von 0,02 nm. Diese Daten werden als Startwerte für die ▶

Anpassung von Voigt-Profilen an die Meßwerte verwendet, wobei die Linienpositionen als feste Parameter eingegeben werden. Das Ergebnis einer derartigen Anpassung ist in **Bild 5b** gezeigt. Die Einhüllende sämtlicher individueller Voigt-Profile reproduziert die mit dem Evaneszenzfeld-Lasersensor gemessenen spektralen Intensitätsabhängigkeiten mit einer Abweichung von weniger als 8%. Diese ersten Ergebnisse zeigen, daß unter den Bedingungen, wie sie in einer Fumarole vorliegen, einzelne H_2S Linien spektral nicht vollständig aufgelöst werden können; allerdings ist dieses für CO_2 bei $1,5704 \mu\text{m}$ möglich. Auf der anderen Seite besteht aber mit dieser Meßmethode und der beschriebenen Datenauswertung die Möglichkeit, simultan Konzentrationen von H_2S , CO_2 und H_2O direkt in dem Gasstrom einer Fumarole zu messen, wenn die Laseranregung mit einer DFB Laserdiode bei $1,57 \mu\text{m}$ erfolgt.

Zusammenfassung und Ausblick

Unsere ersten Messungen am Vulkan Solfatara in Italien haben gezeigt, daß sich faseroptische Evaneszenzfeld-Lasersensoren, wie sie in unserer Arbeitsgruppe entwickelt wurden, prinzipiell sehr gut für Konzentrationsmessungen einzelner Moleküle direkt in dem Gasstrom einer Fumarole eignen. Die Meßmethode benötigt keine Probenaufbereitung, ist in-situ und online anwendbar und eignet sich damit hervorragend für Langzeitmessungen. Erfolgt die Laseranregung im Spektralbereich um $1,5705 \mu\text{m}$, so lassen sich aus einem Wellenlängenscan simultan die Konzentrationen von H_2S , H_2O und CO_2 bestimmen. Die Dauer für die Aufnahme eines Datensatzes beträgt typischerweise 45 Sekunden, so daß beispielsweise jede Minute ein Satz von Konzentrationen dieser Spezies für Dauerüberwachungen ermittelt werden kann. Damit wurden von unserer Arbeitsgruppe die physikalischen Grundlagen für eine neue Meßmethode erarbeitet und in ersten Feldexperimenten erfolgreich getestet. Das langfristige Ziel dieses Projektes ist die Entwicklung geeigneter Sensorsysteme zur Früherkennung von Vulkantätigkeiten. In diesem Jahr sind zunächst weitere Messungen am Solfatara geplant, die nach erfolgreichem Abschluß dann an dem aktiven Vulkan Galeras in Kolumbien fortgesetzt werden sollen. Dieses Projekt wird in enger Kooperation mit der BGR Hannover durchgeführt.

Eine weitere Anwendung finden diese faseroptischen Evaneszenzfeld-Lasersensoren in der industriellen thermischen Prozeßkontrolle. Seit Anfang 2002 wird im Rahmen eines BMBF-Verbundprojektes dieses Meßverfahren derart modifiziert und weiterentwickelt, daß beispielsweise O_2 oder CO in der Ofenatmosphäre einer Glasschmelzanlage in-situ und online nachgewiesen werden können, was eine aktive Prozeßkontrolle der Anlage ermöglicht und somit erhebliche wirtschaftliche Vorteile bzgl. Energieverbrauch und Glasqualität zur Folge hat. Diese Arbeiten werden in direkter Zusammenar-

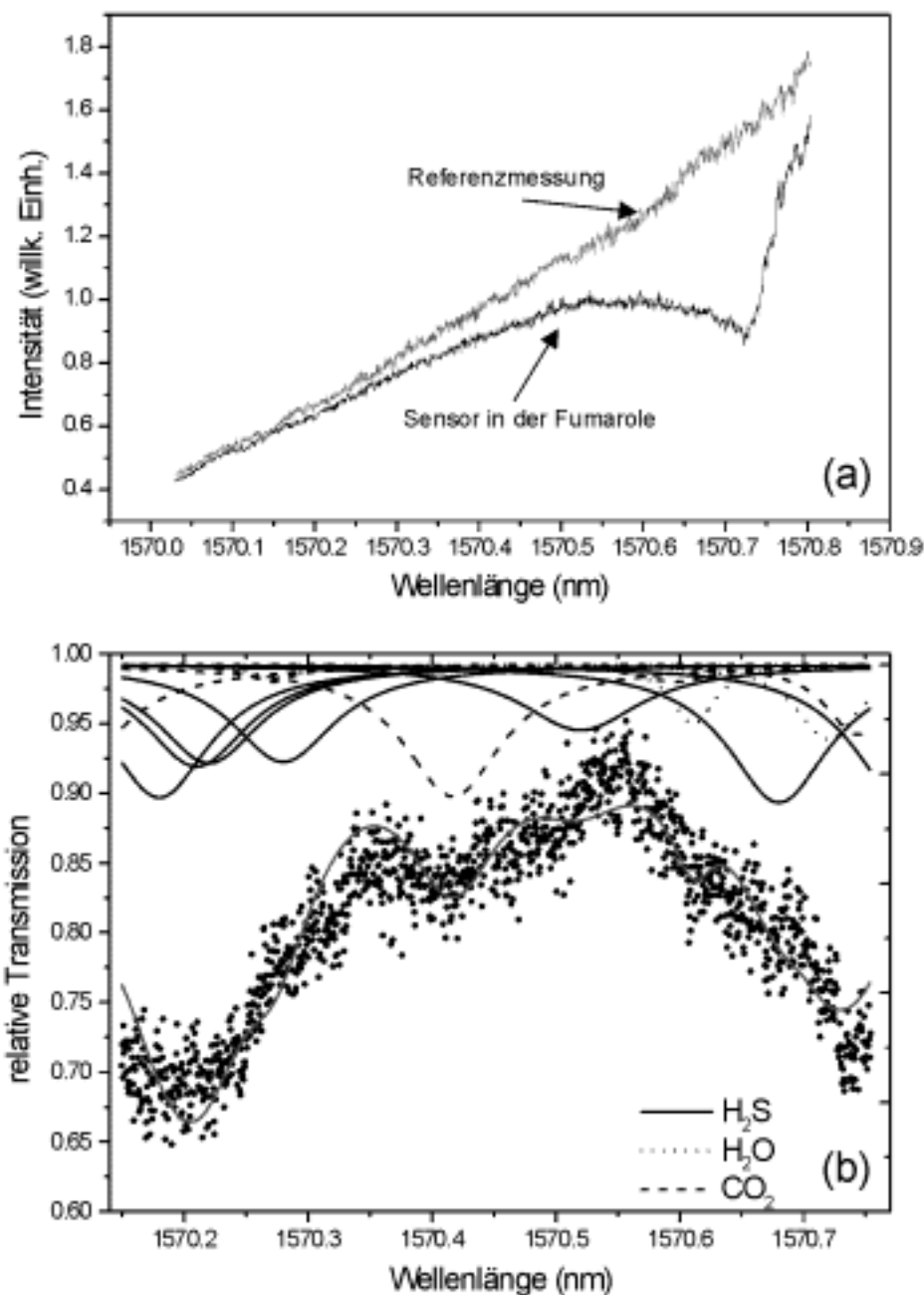


Bild 5a: Rohmeßdaten des Lasersensors, gemessen neben der Fumarole (obere Meßkurve) und direkt im Gasstrom der Fumarole (untere Meßkurve)

Bild 5b: Numerische Anpassung der untergrundkorrigierten Meßdaten durch Voigt-Profile zur simultanen Detektion von H_2S , H_2O und CO_2 (Punkte: Meßdaten; Linie durch die Meßpunkte: Einhüllende der angepaßten Voigt-Funktionen)

beit mit den Firmen Genthe Glas in Goslar und Systekum in Glücksburg durchgeführt.

Anm. d. Red.: Die diesem Aufsatz zugrundeliegenden Arbeiten werden vom BMBF unter den Kennzeichen 13N6883A und 13N8044 gefördert. Ausführliche Literaturangaben sind auf Wunsch bei den Verfassern erhältlich.

Dr. rer.nat. Ulrike Willer
Prof. Dr. rer.nat. Wolfgang Schade
Institut für Physik und Physikalische Technologien
Leibnizstraße 4
38678 Clausthal-Zellerfeld
Tel.: 05323/72-2280 (Willer)
05323/72-2061 (Schade)
Fax: 05323/72-3600