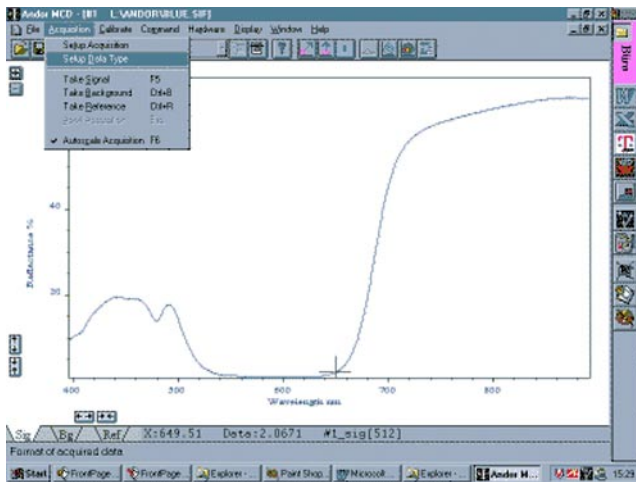


Absorptionsspektroskopie mit CCD-Detektoren

Die Absorptionsspektroskopie ist eines der gängigsten Verfahren in der Spektroskopie. Trotzdem gibt es keine idealen Messsysteme für diese Aufgabe. Absorptionsmessungen lassen sich grob unterscheiden in Messungen hoher und niedriger Absorptionen.

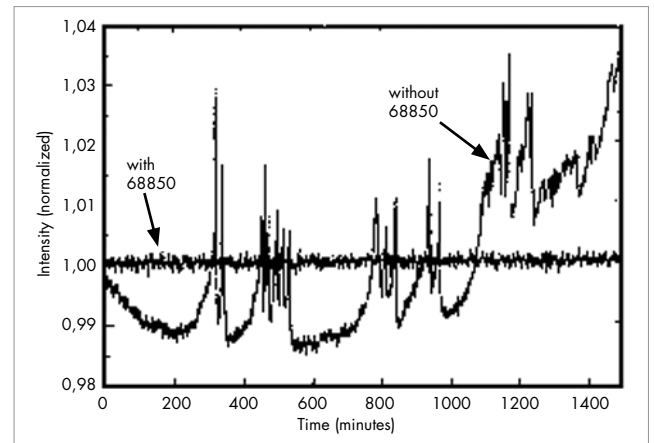
Absorbiert eine Probe sehr viel Strahlung, muss der Detektor sehr empfindlich sein, da nur wenig Strahlung zur Verfügung steht. Die Anforderungen an das Messsystem sind in diesem Fall eindeutig, entweder benötigen Sie hier ein scannendes System bestehend aus Monochromator und Photomultiplier oder ein Vielkanaldetektionssystem mit einem CCD-Detektor. Der Detektor soll hochempfindlich sein, um auch noch sehr schwache Signale detektieren zu können.



Ein Messsystem für kleine Absorptionen aufzubauen, ist wesentlich schwieriger. Das Messproblem besteht hier darin, eine kleine Veränderung auf einem großen Untergrund zu detektieren. Oftmals wird hier irrtümlicherweise ein großer Dynamikbereich gefordert. Wir werden sehen, dass nicht der Dynamikbereich, sondern die Statistik bzw. das erzielbare Signal/Rausch-Verhältnis (S/N) das Ergebnis der Messung bestimmt.

Dazu nehmen wir ein Experiment an, in dem eine Absorptionsänderung von 1% mit einer absoluten Genauigkeit von $\pm 0,1\%$ bestimmt werden soll. Das entspricht einer Änderung von 1:1.000.

Um zu sehen, was eine Änderung von 1:1.000 bedeutet, müssen wir die Statistik bei dem Nachweis von Signalen betrachten. In jedem spektroskopischen



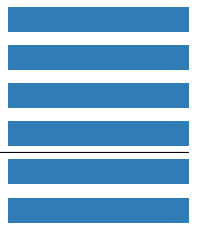
Experiment müssen im wesentlichen drei Rauschquellen berücksichtigt werden:

- Ausleserauschen
- Dunkelrauschen
- Signalrauschen

Im Bereich hoher Signalintensitäten, wie es bei kleinen Absorptionen typisch ist, wird das Gesamtrauschen vorwiegend vom Signalrauschen bestimmt, das Auslese- und Dunkelrauschen kann vernachlässigt werden. Das Signalrauschen ist gleich der Quadratwurzel des Signals in Photoelektronen. Das heißt für die geforderte Genauigkeit von 1:1.000 benötigt man $1.000^2 = 1.000.000$ Elektronen. Der Dynamikbereich, definiert als das Verhältnis des maximalen Signals zur Nachweisgrenze, in diesem Fall das Signalrauschen, beträgt lediglich $1.000.000/1.000 = 1.000$, entsprechend 10 Bit.

Wie sieht das jetzt in der Praxis aus? Beschränken wir die Diskussion auf den Einsatz von Vielkanaldetektoren, kann man zwei unterschiedliche Detektoren einsetzen, ein Photodiodenarray oder einen CCD-Detektor. Ein typischer CCD-Detektor weist eine Pixelkapazität von ca. 1.000.000 Elektronen auf. Das Signalrauschen beträgt danach 1.000 und das maximale S/N ist daher 1.000. D.h. unter optimalen Voraussetzungen könnten Sie mit einem CCD die geforderte Genauigkeit erreichen.

CCD-Detektoren sind zweidimensionale Detektoren. Der ANDOR CCD-Detektor DU420 beispielsweise verwendet einen Chip mit 1024 x 256 Pixeln. Die 1024 Pixel sind entlang der horizontalen, also der Wellenlängenachse angeordnet, die 256 Pixel liegen vertikal. Die Pixel einer Spalte werden normalerweise gebinnt,



d.h. zusammengefasst. Das maximal erzielbare S/N wird dann von der Kapazität des Shiftregisters (Auslesespeicher) bestimmt, das bei typisch 1.200.000 Elektronen liegt, was einem maximalen S/N von ca. 1.100 entspricht.

Es ist denkbar, jedes Pixel in einer Spalte einzeln auszulesen und das Binning statt bereits auf dem Chip erst im Rechner durchzuführen. Dieser Vorgang verlangsamt die Signalerfassung drastisch, es können nur noch wenige Spektren pro Sekunde aufgezeichnet werden. Die Anforderungen an den Rechner steigen ebenfalls, da anstelle eines Spektrums jetzt 256 verarbeitet werden müssen. Wenn alle Pixel gesättigt sind, ist das Signal demnach $256 \times 1.000.000$ und das beste S/N = 16.000! Es ist jedoch sehr schwierig, 256 Pixel in einer Spalte (was immerhin einer Höhe von 7 mm entspricht) gleichmäßig auszuleuchten, so dass das maximale S/N in der Praxis nicht erreicht wird.

In vielen spektroskopischen Verfahren ist der CCD aufgrund seines niedrigen Ausleserausches einem Photodiodenarray überlegen. Wie wir jedoch bereits gesehen haben, ist für die Messung kleiner Absorptionsänderungen nicht die absolute Nachweisgrenze, sondern das maximal erzielbare S/N entscheidend. Das Sättigungssignal eines InstaSpec II Photodiodenarrays liegt erst bei 125.000.000 Elektronen. Das Signalausches für dieses Signal beträgt somit 11.180 Elektronen. Das Signal/Rausch-Verhältnis liegt hier bei ca. 10.000:1. Das ist verglichen mit einem CCD-Detektor eine Steigerung um eine Größenordnung! Ein Photodiodenarray kann bis zu 1.000 Spektren pro Sekunde aufnehmen und ist daher für die Messung kleiner Signaländerungen auf einem großen Untergrund einem CCD-Detektor vorzuziehen.

Der Detektor macht nur einen Teil des experimentellen Aufbaus aus. Die anderen Komponenten müssen ebenfalls auf ihren Einsatzzweck optimiert werden und sollten nach Möglichkeit den Nachweis kleiner Signaländerungen nicht begrenzen. Zur Komplettierung der Messanordnung wird noch ein Spektrograph und eine Lichtquelle benötigt.

Als Spektrograph bietet sich vor allem der MultiSpec 257 von Oriel Instruments mit einer Streulichtunterdrückung von bis zu $1,5 \times 10^{-5}$ an. Hier ist jedoch zu beachten, dass zum einen spezialisierte Streulichtmessungen üblicherweise mit einem Ausgangsspalt und Photomultiplier anstelle eines Vielkanaldetektors

durchgeführt werden. Zum zweiten ist die Messung des Streulichtes aus dem Verhältnis des Signals bei 612,8 und 652,8 nm und der Intensität bei 632,8 nm bei Einstrahlung mit einem HeNe-Laser für ein Absorptionsexperiment wenig aussagekräftig.

Daher gibt Oriel Instruments zusätzlich zu der Streulichtmessung der Laserlinie noch einen Wert für das Streulicht einer Deuteriumlichtquelle bei 250 nm aus dem Verhältnis der direkten Einkopplung und der Einkopplung mit einer Glasplatte als UV-Filter an. Diese Messung ergibt einen Wert von 3×10^{-4} für den MS257-Monochromator. Aus diesem Unterschied sehen Sie schon, dass es schwierig ist, mit einem Einzelmonochromator ein Photodiodenarray-Detektor optimal zu nutzen. Zur Verbesserung des Streulichtverhaltens können Sie Monochromatoren mit längerer Brennweite einsetzen. Eine Verlängerung der Brennweite führt jedoch zu einem kleineren simultan erfassbaren Spektralbereich, so dass in der Praxis sehr viele Absorptionmessungen mit einer Brennweite um 0,25 m durchgeführt werden.

Schließlich müssen Sie noch die Spezifikation der Lichtquelle berücksichtigen. Im sichtbaren Bereich werden üblicherweise Halogenlichtquellen eingesetzt. Mit einem Konstantstrom-, oder -spannungsnetzteil wird eine Stabilität von ca. $\pm 1\%$ erreicht. Die Q-Housing Lichtquellen von Oriel Instruments werden konvektionsgekühlt und sind nach Erreichen des thermischen Gleichgewichts sehr stabil, da keine zusätzlichen beweglichen Teile wie Ventilatoren diese Stabilität beeinträchtigen. Durch den zusätzlichen Einsatz einer Photofeedbacksteuerung lässt sich damit eine Langzeitstabilität von ca. $\pm 0,1\%$ erreichen.

Die vorangegangenen Ausführungen zeigen, dass der Aufbau eines auf den ersten Blick einfachen Absorptionsexperimentes eine sorgfältige Auswahl der einzelnen Komponenten auf das Messproblem erfordert. Sie zeigen jedoch auch, dass es möglich ist, Absorptionmessungen unter günstigen Voraussetzungen mit einer absoluten Genauigkeit von $\pm 0,1\%$ durchzuführen.



Ihr Kontakt:
Olaf Koschützke
Tel.: +49 6151 - 88 06 43
Fax: +49 6151 - 88 06 89
E-mail: koschuetzke@lot-oriel.de