

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
02. Januar 2020 (02.01.2020)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2020/002299 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
G01N 21/17 (2006.01) *G01J 3/42* (2006.01)
G01N 21/63 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2019/066780

(22) Internationales Anmeldedatum:
25. Juni 2019 (25.06.2019)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2018 115 420.8
27. Juni 2018 (27.06.2018) DE

(71) Anmelder: **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG
E.V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 München (DE).

(72) Erfinder: **KÜHNEMANN, Frank**; Emma-Herwegh-Str.
22, 79114 Freiburg (DE). **KIESSSLING, Jens**; Schau-
inslandstraße 136b, 79100 Freiburg (DE). **LEIDINGER,
Markus**; Horbener Str. 34, 79100 Freiburg (DE). **WOLF,
Sebastian**; Seilerweg 63, 79108 Freiburg (DE). **TREND-
LE, Tobias**; Möselestraße 24, 79276 Reute (DE).

(74) Anwalt: **SIEBERT, Karsten** et al.; c/o WSL Patentanwälte
Partnerschaft mbB, Postfach 61 45, 65051 Wiesbaden (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR VERIFYING A SUBSTANCE

(54) Bezeichnung: VORRICHTUNG UND VERFAHREN ZUM NACHWEISEN EINES STOFFES

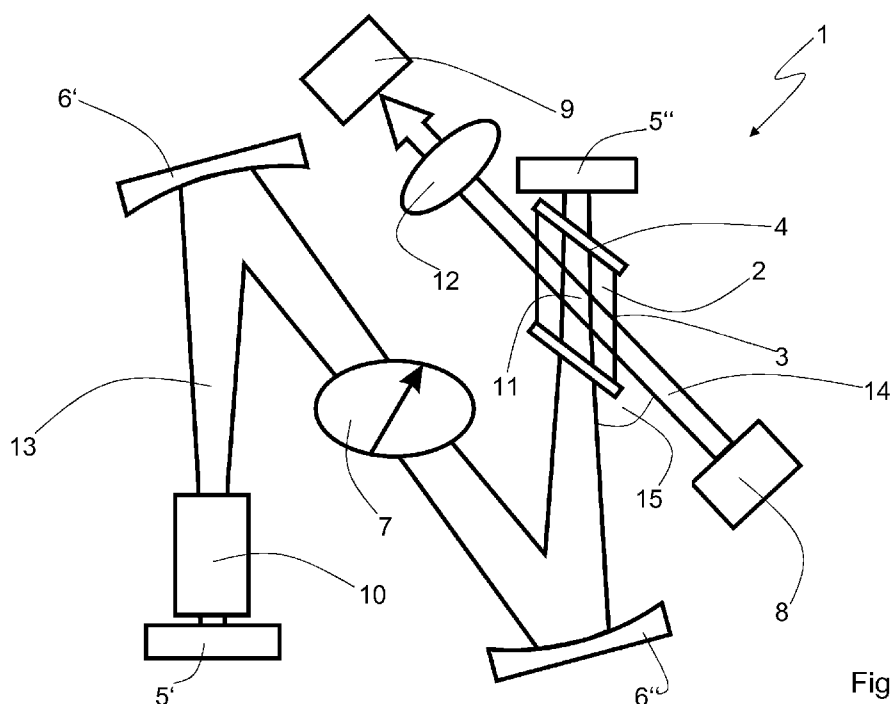


Fig. 1

(57) **Abstract:** The invention relates to a device for verifying a substance in a gas, comprising: a gas volume for the gas; a pump light source designed and arranged such that the pump light source generates electromagnetic pump radiation having a pump wavelength and the pump radiation is transmitted through the gas volume; an interrogating light source designed and arranged such that the interrogating light source generates electromagnetic interrogating radiation having an interrogating wavelength and the interrogating radiation is transmitted through the gas volume such that a beam path of the interrogating radiation intersects with a beam path of the pump radiation in the gas volume at at least one intersection point; and a detector for the interrogating radiation, wherein the detector is arranged such that an intensity of the interrogating radiation after transmission through the gas volume can be detected by means of the detector,



WO 2020/002299 A1



HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

wherein the interrogating wavelength is different from the pump wavelength, wherein the interrogating radiation within the gas volume has a cross-sectional area perpendicular to the direction of the interrogating radiation beam path, which cross-sectional area has at least one disturbed region in which the interrogating radiation and the pump radiation intersect, and at least one undisturbed region in which the interrogating radiation and the pump radiation do not intersect and therefore a first part of the interrogating radiation originating from the undisturbed region and a second part of the interrogating radiation originating from the disturbed region are brought into interference on the detector. According to the invention, the device also has a resonator resonant for the pump radiation, wherein the intersection point is arranged in the resonator.

(57) **Zusammenfassung:** Erfindungsgemäß wird vorgeschlagen eine Vorrichtung zum Nachweisen eines Stoffes in einem Gas auszugestalten mit einem Gasvolumen für das Gas, einer Pumplichtquelle, die derart eingerichtet und angeordnet ist, dass die Pumplichtquelle elektromagnetische Pumpstrahlung mit einer Pumpwellenlänge erzeugt und die Pumpstrahlung durch das Gasvolumen transmittiert wird, einer Abfragelichtquelle, die derart eingerichtet und angeordnet ist, dass die Abfragelichtquelle elektromagnetische Abfragestrahlung mit einer Abfragewellenlänge erzeugt und die Abfragestrahlung derart durch das Gasvolumen transmittiert wird, dass ein Strahlpfad der Abfragestrahlung einen Strahlpfad der Pumpstrahlung in dem Gasvolumen in mindestens einem Schnittpunkt schneidet, und einem Detektor für die Abfragestrahlung, wobei der Detektor derart angeordnet ist, dass mit dem Detektor eine Intensität der Abfragestrahlung nach der Transmission durch das Gasvolumen erfassbar ist, wobei die Abfragewellenlänge von der Pumpwellenlänge verschieden ist, wobei die Abfragestrahlung innerhalb des Gasvolumens eine zur Richtung des Strahlpfads der Abfragestrahlung senkrechte Querschnittsfläche aufweist, die mindestens einen gestörten Bereich aufweist, in dem sich die Abfragestrahlung und die Pumpstrahlung schneiden, und mindestens einen ungestörten Bereich aufweist, in dem sich die Abfragestrahlung und die Pumpstrahlung nicht schneiden, sodass ein erster, aus dem ungestörten Bereich stammender Teil der Abfragestrahlung und ein zweiter, aus dem gestörten Bereich stammender Teil der Abfragestrahlung auf dem Detektor zur Interferenz gebracht werden. Erfindungsgemäß weist die Vorrichtung weiterhin einen für die Pumpstrahlung resonanten Resonator auf, wobei der Schnittpunkt in dem Resonator angeordnet ist.

5

Vorrichtung und Verfahren zum Nachweisen eines Stoffes

10

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Vorrichtung sowie ein Verfahren zum Nachweisen eines Stoffes in einem Gas. Die Vorrichtung sowie das Verfahren können ferner auch zu Bestimmung einer Stoffkonzentration des Stoffes in dem Gas dienen. Die Vorrichtung wird im Folgenden auch als Sensor bezeichnet.

15

Für den Nachweis eines Stoffes müssen die dazu verwendeten Vorrichtungen und Verfahren eine hohe Sensitivität aufweisen. Insbesondere wenn es sich um sogenannte Spurengase handelt, die – bezogen auf das Gasvolumen – einen Volumenanteil im PPB bis PPT-Bereich (10^{-9} - 10^{-12}) besitzen, sind besonders sensitive Vorrichtungen und Verfahren zur Bestimmung der Stoffkonzentration dieser Spurengase notwendig.

20

Der Nachweis von Spurengasen und die Bestimmung der Stoffkonzentration von Spurengasen findet in vielen Bereichen Anwendung, beispielsweise in der Analytik, der Medizintechnik und auch bei dem Aufspüren von Leckagen und Kontaminationen, z. B. bei der Überwachung sensibler Gasleitungssysteme.

25

Aus dem Stand der Technik sind Sensoren bekannt, bei denen zum Nachweis eines Spurengases bzw. zur Bestimmung der Stoffkonzentration von Spurengasen sogenannte Langwegzellen zum Einsatz kommen. Dabei wird eine Laserstrahlung, deren Wellenlänge einer Absorptionswellenlänge des zu bestimmenden Spurengases entspricht, über eine möglichst lange Interaktionslänge einer als Langwegzelle bezeichneten Gaszelle durch ein Gasvolumen transmittiert, so dass auf Basis des durch die Absorption bedingten Intensitätsverlusts des Laserstrahls auf die Konzentration des Spurengases rückgeschlossen werden kann.

35

Alternativ können auch photothermische Verfahren wie beispielsweise die photothermische common-path Interferometrie (PCI) verwendet werden, um ein Spurengas nachzuweisen bzw. dessen Stoffkonzentration zu bestimmen.

40

Im Zuge der voranschreitenden Digitalisierung und der damit verbundenen Miniaturisierung von Sensoren besteht ein hoher Bedarf an miniaturisierbaren Sensoren zum Nachweis von Spurengasen bzw. zur Bestimmung der Stoffkonzentration von Spurengasen. Mit miniaturisierten Sensoren

könnten beispielsweise komplexe und sensible Gasleitungssysteme umfassender überwacht werden, da sich miniaturisierte Sensoren in vielen Bereichen solcher Systeme installieren lassen. Allerdings ist mit keinem der aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren bzw. mit keiner der aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen eine Miniaturisierung auf sinnvolle Weise möglich.

Das Prinzip von Sensoren mit Langwegzellen, bei denen der durch die Absorption durch Spurengase bedingte Intensitätsverlust einer Laserstrahlung gemessen wird, besteht gerade darin, dass für eine messbare Absorption extrem lange Interaktionslängen benötigt werden, so dass die minimal möglichen Abmessungen solcher Sensoren im Bereich von 10 cm^3 liegen. Wünschenswert wären deutlich kleinere Abmessungen.

Bei den photothermischen Verfahren ist eine Miniaturisierung der verwendeten Sensoren bisher nicht möglich, da für diese Verfahren sehr leistungsstarke Laserquellen benötigt werden. Die Abmessungen leistungsstarker Laserquellen sind wiederum deutlich größer als die gewünschte maximale Abmessung. Zudem sind leistungsstarke Laserquellen sehr teuer.

Es ist daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, eine hochsensitive, d.h. nachweisempfindliche, miniaturisierbare und gleichzeitig kostengünstige Vorrichtung bzw. ein hochsensitives, kostengünstiges und eine Miniaturisierung einer verwendeten Vorrichtung erlaubendes Verfahren zum Nachweisen eines Stoffes in einem Gas bzw. Bestimmen einer Stoffkonzentration eines Stoffes in einem Gas bereitzustellen, die bzw. das die genannten Probleme löst oder zumindest verringert.

Zumindest eine dieser Aufgaben wird durch eine Vorrichtung gemäß Anspruch 1 sowie durch ein Verfahren gemäß Anspruch 12 gelöst.

Bei der erfindungsgemäßen Vorrichtung handelt es sich um eine Vorrichtung zum Nachweisen eines Stoffes in einem Gas mit einem Gasvolumen für das Gas, einer Pumplichtquelle, die derart eingerichtet und angeordnet ist, dass die Pumplichtquelle elektromagnetische Pumpstrahlung mit einer Pumpwellenlänge erzeugt und die Pumpstrahlung durch das Gasvolumen transmittiert wird, einer Abfragelichtquelle, die derart eingerichtet und angeordnet ist, dass die Abfragelichtquelle elektromagnetische Abfragestrahlung mit einer Abfragewellenlänge erzeugt und die Abfragestrahlung derart durch das Gasvolumen transmittiert wird, dass ein Strahlpfad der Abfragestrahlung einen Strahlpfad der Pumpstrahlung in dem Gasvolumen in mindestens einem Schnittpunkt schneidet, und einem Detektor für die Abfragestrahlung, wobei der Detektor derart angeordnet ist, dass mit dem Detektor eine Intensität der Abfragestrahlung nach der Transmission durch das Gasvolumen erfassbar ist, wobei die Abfragewellenlänge von der Pumpwellenlänge verschieden ist, wobei

die Abfragestrahlung innerhalb des Gasvolumens eine zur Richtung des Strahlpfads der Abfragestrahlung senkrechte Querschnittsfläche aufweist, die mindestens einen gestörten Bereich aufweist, in dem sich die Abfragestrahlung und die Pumpstrahlung schneiden, und mindestens einen ungestörten Bereich aufweist, in dem sich die Abfragestrahlung und die Pumpstrahlung nicht schneiden, sodass ein erster, aus dem ungestörten Bereich stammender Teil der Abfragestrahlung und ein zweiter, aus dem gestörten Bereich stammender Teil der Abfragestrahlung auf dem Detektor zur Interferenz gebracht werden. Erfindungsgemäß weist die Vorrichtung weiterhin einen für die Pumpstrahlung resonanten Resonator auf, wobei der Schnittpunkt in dem Resonator angeordnet ist.

Punkte, die in dem gestörten Bereich enthalten sind, sind Schnittpunkte.

Unter einem Gas ist im Sinne der vorliegenden Erfindung insbesondere auch ein Gasgemisch zu verstehen, das sich aus unterschiedlichen Stoffen zusammensetzt. Unter einem Gasvolumen ist das Volumen zu verstehen, das von einem Gas bzw. Gasgemisch eingenommen wird.

Unter einem Detektor ist im Sinne der vorliegenden Erfindung ein Detektor zum Erfassen einer Intensität einer elektromagnetischen Strahlung zu verstehen. Zum Beispiel Photodioden oder CCD-Kameras können als Detektoren verwendet werden.

Aus Gründen der Anschaulichkeit wird in der folgenden Beschreibung der Begriff Spurengas äquivalent zu dem Begriff Stoff verwendet. Die erfindungsgemäße Vorrichtung ist allerdings nicht auf den Nachweis von Spurengasen bzw. die Bestimmung der Stoffkonzentration von Spurengasen beschränkt, sondern umfasst den Nachweis jedweden Stoffes bzw. die Bestimmung der Stoffkonzentration jedweden Stoffes, der in einem Gas vorkommen kann.

Durch die erfindungsgemäße Anordnung des Gasvolumens in einem für die Pumpstrahlung resonanten Resonator wird die Leistung der Pumplichtquelle effizienter genutzt als bei den aus dem Stand der Technik bekannten Vorrichtungen. Dadurch kann beispielsweise ein Laser mit einer geringen oder einer durchschnittlichen Ausgangsleistung als Pumplichtquelle verwendet werden. Solche Laser haben deutlich kleinere räumliche Abmessungen als die im Stand der Technik sonst für diese Zwecke verwendeten leistungsstarken Laser. Somit kann eine Miniaturisierung des Spurengassensors bei gleichbleibender Sensitivität des Sensors verwirklicht werden.

Laser mit geringer oder mittlerer Leistung sind zudem auch kostengünstig verfügbar. Durch die erfindungsgemäße, überraschenderweise besonders einfache Lösung können Spurengassensoren mit Abmessungen $< 1 \text{ cm}^3$ gefertigt werden, die dennoch eine derartig hohe Sensitivität aufweisen, so dass auch Stoffe mit einem relativen Volumenanteil von 10^{-12} erfassbar sind.

Darüber hinaus ist der Detektor unabhängig von der Pumpstrahlung. Durch alleinige Variation der Pumpstrahlung können daher unterschiedliche Wellenlängen und folglich unterschiedliche Stoffe erfasst bzw. deren Stoffkonzentrationen bestimmt werden.

5

Die erfindungsgemäßen Vorrichtung kann auch als photothermisches Common-path-Interferometer bezeichnet werden, bei dem das Gasvolumen erfindungsgemäß innerhalb eines für die Pumpstrahlung resonanten Resonators angeordnet ist.

- 10 Bei einem photothermischen Common-path-Interferometer wird das betreffende Gasvolumen mit der Pumpstrahlung bestrahlt, deren Wellenlänge einer Absorptionswellenlänge des zu bestimmenden Spurengases entspricht. Entweder kollinear oder unter einem definierten Winkel zur Pump-
15 laserstrahlung wird dann die Abfragestrahlung durch das zu messende Gasvolumen transmittiert, so dass sich die Pumpstrahlung und die Abfragestrahlung innerhalb des Gasvolumens schneiden, d.h. überlappen.

- Unter einer Absorptionswellenlänge eines Gases ist jede Wellenlänge zu verstehen, bei welcher der Absorptionswirkungsquerschnitt des Gases ein lokales Maximum aufweist. Unter einer Absorptionswellenlänge sind darüber hinaus auch die Wellenlängen zu verstehen, bei denen der Absorptionswirkungsquerschnitt in der näheren spektralen Umgebung eines lokalen Maximums im Vergleich zum Grundniveau des Absorptionswirkungsquerschnitts erhöht ist. Mit anderen Worten,
20 auch Wellenlängen, deren spektrale Lage mit der Flanke eines Peaks des Absorptionswirkungsquerschnitts korrespondieren, stellen zusätzlich zu den Wellenlängen, deren spektrale Lage mit einem lokalen Maximum – der Spitze des Peaks – des Absorptionswirkungsquerschnitts korrespondiert, Absorptionswellenlängen im Sinne der vorliegenden Erfindung dar.

- Durch die von den Spurengasen verursachte Absorption der Pumpstrahlung wird das Gas erwärmt. Die Stärke der Erwärmung kann anhand der Intensität der durch das Gasvolumen transmittierten und hinter dem Ort der Erwärmung erfassten Abfragestrahlung bestimmt werden. Kommt es in
30 Folge von Absorption zu einer thermischen Erwärmung innerhalb des Gases in dem Bereich der Pumpstrahlung und somit zu einer Brechungsindexänderung im Bereich der Pumpstrahlung, so wird eine thermische Linse ausgebildet. Die Abfragestrahlung wird in dem Bereich, in dem sich Abfragestrahlung und Pumpstrahlung überlappen, gestört. Für die photothermische Common-path-Interferometrie muss die Abfragestrahlung derart ausgebildet sein, dass die Abfragestrahlung
35 in einer zur Richtung des Strahlpfads der Abfragestrahlung senkrechten Querschnittsfläche sowohl einen gestörten als auch einen ungestörten Bereich aufweist. Dadurch entstehen in einer Querschnittsfläche ein gestörter und ein ungestörter Abfragestrahl, wobei der gestörte Strahlungsteil einen anderen Brechungsindex erfährt als der ungestörte Strahlungsanteil.

Der gestörte Strahlungsteil der Abfragestrahlung besitzt im Vergleich zum ungestörten Strahlungsteil, der sich aus dem Teil der Abfragestrahlung ergibt, der innerhalb der Querschnittsfläche nicht mit der Pumpstrahlung überlappt, eine Phasenverschiebung. Da allerdings sowohl die ungestörte als auch die gestörte Abfragestrahlung aus derselben Lichtquelle bzw. demselben ursprünglichen Lichtbündel entstammen, sind die beiden Strahlungen kohärent zueinander. Somit kommt es durch die Phasenverschiebung zur Interferenzbildung. Daraus resultierende Interferenzmuster können in einem gewissen Abstand zum Gasvolumen von einem Intensitätsdetektor bestimmt werden. Aus den Interferenzstrukturen, aber auch bereits aus der Intensität eines Helligkeitsmaximums der Interferenzstruktur kann wiederum auf die Temperaturerhöhung bzw. die Absorption innerhalb des Gasvolumens geschlossen werden, woraus wiederum das Vorhandensein bzw. die Stoffkonzentration des Spurengases bestimmt werden kann.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist die Abfragelichtquelle ein Laser und die Abfragestrahlung wird mit einem fokussierenden Element derart auf den Detektor fokussiert, dass der mindestens eine Schnittpunkt auf den Detektor abgebildet wird. Dadurch wird der Schnittbereich von Abfragestrahlung und Pumpstrahlung scharf auf den Detektor abgebildet. Ohne eine solche Fokussierung kann die Interferenz im Fernfeld verschmieren, was eine Detektion erschwert. Unter einem fokussierenden Element ist beispielweise eine Linse oder ein Objektiv zu verstehen.

In einer weiteren Ausführungsform ist ein Gasbehälter für das Gas vorgesehen, wobei der Gasbehälter das Gasvolumen begrenzt. Ein solcher Gasbehälter ermöglicht ist, bestimmte Gas-Proben bei im Wesentlichen gleichbleibenden Rand- und Umgebungsbedingungen (Flussgeschwindigkeit, Dichte, etc.) zu untersuchen.

Unter einem Gasbehälter ist im Sinne der vorliegenden Erfindung jede ein Gasvolumen eingrenzende Einrichtung zu verstehen. Die vorliegende Erfindung umfasst daher sowohl Ausführungsformen mit Gasbehälter als auch Ausführungsformen ohne Gasbehälter. Bei Spurengassensoren, die Spurengase in der Erdatmosphäre detektieren sollen, handelt es sich oft um Ausführungsformen ohne gesonderten Gasbehälter. Das Atmosphäregas – die Luft – durchströmt dabei jeden über eine offene Verbindung mit der Umgebung verbundenen freien Raum des Sensors. Das Gasvolumen wird daher dabei nicht von einer gesonderten Einrichtung begrenzt.

Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform begrenzt der Gasbehälter ein Gasvolumen, das kleiner als 10 cm^3 , bevorzugt kleiner als 1 cm^3 und besonders bevorzugt kleiner als $0,1\text{ cm}^3$ ist. Eine dementsprechend miniaturisierte Vorrichtung kann auf vorteilhafte Weise zur Bestimmung von Stoffkonzentrationen eines Spurengases an vielen Orten und insbesondere an besonders unzugänglichen Orten verwendet werden.

Bei Ausführungsformen ohne Gasbehälter nimmt die gesamte Vorrichtung vorzugsweise ein Volumen von weniger als 10 cm^3 , besonders bevorzugt weniger als 1 cm^3 und am besten weniger als $0,1\text{ cm}^3$ ein.

5

In einer weiteren Ausführungsform ist ein aktives Verstärkermedium in dem Resonator für die Pumpstrahlung angeordnet, so dass die Pumpstrahlung verstärkt wird. Dadurch wird auf vorteilhafte Weise die Effizienz der Vorrichtung erhöht, da die Pumpstrahlung nicht nur resonant überhöht wird, sondern auch aktiv innerhalb des Resonators verstärkt wird. Als aktives Verstärkungsmedium kommt beispielsweise eine Halbleiterdiode, ein Quantenkaskadenlaser oder ein Interbandkaskadenlaser in Frage. Bei dieser Ausführungsform bildet die Kombination aus aktivem Verstärkermedium und Resonator die Pumplichtquelle. Durch die resonante Überhöhung innerhalb des Resonators entsteht dabei eine Laserstrahlung als Pumpstrahlung.

10

Alternativ kann allerdings auch eine von dem Resonator unabhängige und beabstandete Pumplichtquelle vorgesehen sein. Beispielsweise kann die Vorrichtung einen Laser aufweisen, der eine Pumpstrahlung erzeugt, die dann in den – von dem Laser prinzipiell unabhängigen – Resonator eingekoppelt wird. Die Pumplichtquelle ist in diesem Fall eine externe Pumplichtquelle.

15

Ein Vorteil der Miniaturisierung besteht prinzipiell darin, dass eine Vielzahl von Sensoren an vielen unterschiedlichen Orten/Positionen verwendet und dadurch ein umfassenderes Bild des Ist-Zustands eines Systems abgebildet werden kann, so dass möglichst schnell und effizient auf Änderungen des Systems – z.B. einen ungewünschten Austritt eines Gases – reagiert werden kann, um die Sicherheit und Wirtschaftlichkeit von Prozessen und Vorrichtungen zu erhöhen. Ein weiterer Vorteil der Miniaturisierung besteht darin, dass eine Vorrichtung sehr einfach mobil eingesetzt werden kann.

20

25

In einer Ausführungsform ist die Pumplichtquelle ein Dauerstrichlaser. Dauerstrichlaser sind besonders preiswert kommerziell erhältlich. Durch die erfindungsgemäße Vorrichtung mit dem Resonator wird der Einsatz eines preiswerten Dauerstrichlasers bei einem photothermischen Detektionsverfahren aber erst ermöglicht, da aufgrund des Resonators nicht zwingend Laser mit hoher Ausgangsleistung verwendet werden müssen, um die notwendige Sensitivität des Sensors zu bewirken.

30

Alternativ können als Pumplichtquelle aber auch schnell gepulste quasi-cw Laser oder langsam gepulste, auf die direkte Modulation des von dem Detektor empfangenen Signals gerichtete Laser zum Einsatz kommen.

35

In einer weiteren Ausführungsform ist die Pumplichtquelle derart ausgebildet, dass die Pumpwellenlänge einstellbar ist. Dies ist vorteilhaft, da durch die Einstellbarkeit eine Vorrichtung zum Nachweis unterschiedlicher Spurengase bzw. zur Bestimmung der Stoffkonzentration unterschiedlicher Spurengase verwendet werden kann. Zu diesem Zweck muss nur eine jeweilige Absorptionswellenlänge des Spurengases eingestellt werden, für das der Nachweis erbracht bzw. die Stoffkonzentration bestimmt werden soll. Eine solche Absorptionswellenlänge ist eine Wellenlänge, die einem Peak, d.h. einem lokalen Maximum oder einer Peak-Flanke, des Absorptionswirkungsquerschnitts des Stoffes, zugeordnet ist.

In einer Ausführungsform weist die Pumplichtquelle eine Modulationseinrichtung auf, die so ausgestaltet und angeordnet ist, dass mit der Modulationseinrichtung zumindest ein Parameter der Pumpstrahlung, insbesondere die Intensität oder die Wellenlänge der Pumpstrahlung, mit einer Referenzfrequenz modulierbar ist, so dass die Erfassung der Abfragestrahlung beispielsweise mit einem auf die Referenzfrequenz gelockten Lock-in-Verstärker erfolgen kann.

Durch die Modulationseinrichtung wird die durch das Spurengas absorbierte Leistung periodisch mit der Referenzfrequenz moduliert. Entsprechend weist die von dem Detektor erfasste Intensität der Abfragestrahlung ebenfalls eine Modulation mit der Referenzfrequenz auf. Dies ist vorteilhaft, da damit eine Separation des zu bestimmenden Intensitätssignals von ebenfalls vorhandenen Störsignalen ermöglicht wird. Folglich verbessert sich durch die Modulationseinrichtung die Sensitivität der Vorrichtung. Zur Separation kann beispielsweise ein mit dem Detektor verbundenes Bandpassfilter mit einer schmalen Bandbreite, dessen Zentralfrequenz der Referenzfrequenz entspricht, oder ein auf die Referenzfrequenz gelockter Lock-in-Verstärker verwendet werden. Alternativ kann eine dementsprechende Filterung auch im Zuge einer digitalen Signalverarbeitung des Intensitätssignals erfolgen.

Die Modulationseinrichtung ist in einer Ausführungsform ein mechanischer Chopper oder ein Treiber für den Strom der Laserdiode. Eine Modulationseinrichtung kann aber auch in einer Einrichtung zur Einstellung der Länge des Resonators bestehen. Es kann sich bei der Modulationseinrichtung auch um einen MEMS-Spiegel, einen EOM (Elektro-optischer Modulator) oder AOM (Akusto-optischer Modulator) handeln. Ferner kann eine Modulation auch durch einen als Pumplichtquelle ausgebildeten gepulsten Laser bewirkt werden, sodass in diesem Fall die Pumplichtquelle selber die Modulationseinrichtung darstellt.

In einer weiteren Ausführungsform weist die Pumplichtquelle eine Modulationseinrichtung auf, welche in dem Resonator angeordnet ist und welche die Pumpstrahlung derart moduliert, dass die Pumpwellenlänge mit einer Referenzfrequenz zwischen einer minimalen und einer maximalen Pumpwellenlänge variiert. Dabei ist vorzugsweise die Absorptionsfrequenz des zu erfassenden

Stoffes größer oder gleich der minimale Pumpwellenlänge und kleiner oder gleich der maximalen Pumpwellenlänge. Die Modulation der Pumpwellenlänge ist besonders vorteilhaft in einer Ausführungsform, in welcher der Gasbehälter in dem Laserresonator des die Pumplichtquelle bildenden Lasers angeordnet ist, da eine Intensitätsmodulation die Stabilität des Lasers deutlich stärker beeinflusst als die Wellenlängenmodulation.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist eine mit dem Detektor über eine zur Datenübertragung geeigneten Verbindung verbundene Rechneinheit vorgesehen, die derart ausgebildet ist, dass sie aus der von dem Detektor erfassten Intensität der Abfragestrahlung den Nachweis des Stoffes bzw. die Stoffkonzentration des Stoffes bestimmt. Die Rechneinheit ist bevorzugt zusammen mit den anderen Bestandteilen der Vorrichtung ausgebildet, so dass die Vorrichtung inklusive Rechneinheit einen räumlich abgeschlossenen Sensor bildet, der die Stoffkonzentration des Stoffes als digitales Signal ausgibt bzw. auf einer digitalen oder analogen Anzeigeeinrichtung anzeigt oder auf sonstige Weise kundtut, z.B. als Datenpaket an einen Server sendet. Die Rechneinheit kann aber auch von den restlichen Elementen der Vorrichtung beabstandet angeordnet sein und über ein Datenkabel oder eine kabellose Datenverbindung mit dem Detektor verbunden sein.

Beansprucht wird auch eine Verwendung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Messung von Spurengasen mit einer maximalen Messungenauigkeit bei einer Messung des Volumenanteil von 10^{-9} oder weniger. Die maximale Messungenauigkeit entspricht dabei dem minimal detektierbaren Volumenanteil. Beispielsweise finden bei einem Volumenanteil eines Spurengases von 10^{-9} oder weniger bisher nur Vorrichtungen Anwendung, die nicht in dem Maße miniaturisierbar sind wie die vorliegende erfindungsgemäße Vorrichtung. Somit findet die erfindungsgemäße Vorrichtung insbesondere in Bereichen mit einer hohen Anforderung an die Sensitivität Anwendung.

Unter einer hohen Sensitivität eines Sensors ist im Sinne der vorliegenden Erfindung die Eigenschaft eines Sensors zu verstehen, wonach Stoffe mit einem Volumenanteil von 10^{-9} oder weniger von dem Sensor erkannt werden können.

Darüber hinaus findet die erfindungsgemäße Vorrichtung auch Verwendung zum Aufspüren von Leckagen und Kontaminationen. Insbesondere bei komplexen Gasleitungssystemen kann mit miniaturisierten Sensoren, die beispielsweise jeweils nur ein Volumen von $< 1 \text{ cm}^3$ einnehmen, ein umfassendes und vollständiges Abbild des Ist-Zustands der Spurengasverteilung im Bereich um die Gasleitungen erstellt werden. Dies wird erst durch die Miniaturisierbarkeit des erfindungsgemäßen Sensors ermöglicht.

Zudem umfasst die vorliegende Erfindung ein Verfahren zum Nachweisen eines Stoffes in einem Gas mit folgenden Schritten:

- a) Erzeugen einer elektromagnetischen Pumpstrahlung mit einer Pumpwellenlänge,
- b) Erzeugen einer elektromagnetischen Abfragestrahlung mit einer Abfragewellenlänge, die von der Pumpwellenlänge verschieden ist,
- 5 c) Bestrahlen des Gases mit der Pumpstrahlung und der Abfragestrahlung, so dass ein Strahlpfad der Abfragestrahlung einen Strahlpfad der Pumpstrahlung in dem Gas in mindestens einem Schnittpunkt derart schneidet, dass die Abfragestrahlung innerhalb des Gasbehälters eine zur Richtung des Strahlpfads der Abfragestrahlung senkrechte Querschnittsfläche aufweist, die mindestens einen gestörten Bereich aufweist, in dem sich die Abfragestrahlung und die Pumpstrahlung schneiden, und mindestens einen ungestörten Bereich aufweist, in dem sich die Abfragestrahlung und die Pumpstrahlung nicht schneiden, sodass ein erster, aus dem ungestörten Bereich stammender Teil der Abfragestrahlung und ein zweiter, aus dem gestörten Bereich stammender Teil der Abfragestrahlung miteinander interferieren,
- 10 d) Erfassen einer Intensität der Abfragestrahlung, nachdem die Abfragestrahlung mit dem Gas wechselgewirkt hat,
- e) Nachweisen des Stoffes aus der in Schritt d) erfassten Intensität der Abfragestrahlung, wobei das Verfahren erfindungsgemäß weiterhin den Schritt aufweist:
- f) Resonantes Überhöhen der Pumpstrahlung mit einem Resonator, wobei der Schnittpunkt in dem Resonator angeordnet ist.
- 20

Bevorzugt werden die Verfahrensschritte a) bis e) in einer zeitlichen Reihenfolge durchgeführt, die der Reihenfolge der Auflistung a) bis e) entspricht.

- 25 In einer Ausführungsform weist das Verfahren zusätzlich einen Schritt g) auf, der nach Schritt d) erfolgt:
 - g) Bestimmen der Stoffkonzentration des Stoffes aus der in Schritt d) erfassten Intensität der Abfragestrahlung,
- 30 In einer Ausführungsform des Verfahrens weist der Stoff einen für die Absorption von elektromagnetischer Strahlung wellenlängenabhängigen Absorptionswirkungsquerschnitt und eine Absorptionswellenlänge auf, wobei der Absorptionswirkungsquerschnitt als Funktion der Wellenlänge bei der Absorptionswellenlänge ein Maximum aufweist, wobei die Pumpwellenlänge gleich der Absorptionswellenlänge ist. Die Wellenlänge des Pumpasers soll folglich bei dieser Ausführungsform gerade so gewählt werden, dass sie einer Wellenlänge entspricht, bei der ein lokales Maximum des Absorptionswirkungsquerschnitts des Stoffes besteht. Bevorzugt wird allerdings die Absorptionswellenlänge eines Stoffes gewählt, für die der Wirkungsquerschnitt maximal ist, d. h. ein globales Maximum aufweist.
- 35

In einer Ausführungsform weist das Verfahren zusätzlich oder alternativ zu Schritt g) die Schritte auf:

- h) Variieren der Pumpwellenlänge mit einer Referenzfrequenz in einem Bereich von einer minimalen bis zu einer maximalen Pumpwellenlänge, wobei eine Absorptionswellenlänge des Gases größer oder gleich der minimalen und kleiner oder gleich der maximalen Pumpwellenlänge ist,
- i) Bestimmen eines die Referenzfrequenz aufweisenden Teilsignals aus der in Schritt d) erfassten Intensität.

Mit diesen Schritten wird der zu erfassenden Intensität die Referenzfrequenz aufgeprägt. Dadurch lässt sich die zu erfassende Intensität, welche das Nutzsignal darstellt, besonders einfach von in der Regel ebenfalls vorhandenen Störsignalen separieren. Somit wird die Sensitivität des Verfahrens weiter verbessert.

Zudem ist es vorteilhaft, wenn die Pumpstrahlung eine optische Leistung besitzt, die größer ist als eine optische Leistung der Abfragestrahlung, da die Pumpstrahlung deutlich mehr Leistung benötigt als die Abfragestrahlung, um die notwendige Absorption im Gas zu bewirken.

Darüber hinaus kann das Verfahren zusätzlich oder alternativ zu den Schritten h) und i) die folgenden weiteren Schritte umfassen:

- j) Vergleichen der in Schritt g) bestimmten Stoffkonzentration mit einem Grenzwert und
- k) Auslösen eines Warnsignals, falls das in Schritt h) durchgeführte Vergleichen zeigt, dass die Stoffkonzentration über dem Grenzwert liegt.

Diese Verfahrensschritte j) und k) sind bevorzugt als computerimplementiertes Verfahren ausgebildet. Dadurch kann ein automatisierter Prozess zur Überwachung von Grenzwerten verwirklicht werden.

Weitere Vorteile, Merkmale und Anwendungsmöglichkeiten der vorliegenden Erfindung werden deutlich anhand der folgenden Beschreibung bevorzugter Ausführungsformen und der zugehörigen Figuren. Es zeigt:

Figur 1 eine erste Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung mit Gasbehälter,

Figur 2 eine zweite Ausführungsform der erfindungsgemäßen Vorrichtung ohne Gasbehälter.

Figur 1 zeigt eine erfindungsgemäße Vorrichtung 1, bei der das Prinzip der photothermischen Common-path-Interferometrie verwendet wird. Zunächst wird dabei eine Pumpstrahlung 13 mittels eines Laser mit einem aktiven Verstärkungsmedium 10, hier einer Laserdiode, und einem aus den Spiegeln 5', 5'', 6' und 6'' bestehenden Resonator erzeugt. In der hier gezeigten Ausführungsform sind alle Resonatorspiegel 5', 5'', 6', 6'' hochreflektierend, so dass im Resonator die maximal mögliche Leistung zur Verfügung steht. Zwischen dem Spiegel 5' und dem Spiegel 5'' ist die Pumpstrahlung folglich „gefangen“.

Ein Gasbehälter 2 ist nun innerhalb des Resonators in der Nähe des zweiten Endspiegels 5'' angeordnet, so dass die im Resonator oszillierende Pumpstrahlung 13 durch den Gasbehälter 2 transmittiert wird. Zu diesem Zweck weist der Gasbehälter 2 an seinen beiden zur Pumpstrahlung 13 ausgerichteten Flanken für die Pumpstrahlung 13 transmittierende und unter dem Brewster-Winkel angeordnete Trennwände 4 auf.

Ist die Wellenlänge der Pumpstrahlung 13 nun derart gewählt, dass sie gleich einer Absorptionswellenlänge eines Stoffes, der Bestandteil des sich in dem Gasbehälter 2 befindlichen Gases ist, so absorbiert der Stoff im Gasbehälter 2 die Pumpstrahlung 13 im Bereich des Strahlpfades der Pumpstrahlung 13. Im Bereich des Strahlpfades der Pumpstrahlung 13 wird das Gas durch die Absorption erwärmt. Diese Temperaturerhöhung hängt dabei auf bekannte und bestimmbare Weise von der Absorptionsrate des absorbierenden Stoffes und somit von der Stoffkonzentration dieses Stoffes in dem Gasgemisch ab.

Der Vorteil dieser Anordnung liegt nun genau darin, dass der Gasbehälter 2 mit dem Gasgemisch innerhalb des Resonators 5', 5'', 6', 6'' angeordnet ist. Somit kann mit einem vergleichsweise geringen primären Energieaufwand eine hohe Leistung der Pumpstrahlung 13 in dem Gasbehälter erreicht werden, so dass bereits kleinste Mengen an Stoffen, d.h. kleine Stoffkonzentrationen innerhalb des Gases, ausreichen, damit es zu einer messbaren Absorption und Temperaturerhöhung kommt.

Die Absorption und Temperaturerhöhung wird – wie in Figur 1 – gezeigt mittels einer Abfragestrahlung (photothermisches Common-path-Interferometrie-Prinzip) erfasst.

Bei der in Figur 1 gezeigten Ausführungsform wird unter einem Winkel 15 zur Pumpstrahlung 13 eine Abfragestrahlung 14 durch den Gasbehälter 2 transmittiert. Der Gasbehälter 2 weist zu diesem Zweck für die Abfragestrahlung transmittierende und unter dem Brewster-Winkel für die Abfragewellenlänge angeordnete Trennwände 3 auf. Zudem ist die Abfragestrahlung 14 derart ausgebildet und ausgerichtet, dass im Schnittbereich 11 mit der Pumpstrahlung 13 und über die zur Strahlrichtung senkrechte Querschnittsfläche betrachtet die Pumpstrahlung 13 nur teilweise die

Querschnittsfläche der Abfragestrahlung 14 schneidet. In der dargestellten Ausführungsform ist die Querschnittsfläche der Pumpstrahlung 13 im Schnittbereich 11 von Pumpstrahlung 13 und Abfragestrahlung 14 in dem Gasbehälter kleiner als die Querschnittsfläche der Abfragestrahlung 14. Im Profilquerschnitt der Abfragestrahlung 14 senkrecht zur Strahlrichtung existiert somit ein Bereich, in dem die Abfragestrahlung 14 die Pumpstrahlung 13 schneidet (gestörter Bereich), und ein Bereich, in dem dies nicht der Fall ist (ungestörter Bereich). In dem Bereich, in dem die Abfragestrahlung 14 die Pumpstrahlung 13 schneidet, erfährt die Abfragestrahlung 14 durch die durch die Pumpstrahlung 13 verursachte Temperaturerhöhung des Gases einen anderen Brechungsindex als außerhalb dieses Bereichs. Die Abfragestrahlung 14 erfährt über den Strahlquerschnitt hinweg unterschiedliche Phasenverschiebungen, es kommt zur Ausbildung einer thermischen Linse. Daraus resultiert ein aus dem gestörten Bereich stammender gestörter Teil der Abfragestrahlung und aus dem ungestörten Bereich stammender ungestörter Teil der Abfragestrahlung.

Durch die Phasenverschiebung zwischen gestörtem und ungestörtem Strahlungsteil kommt es daher im weiteren Verlauf zu einer Interferenzbildung. Dies bedeutet, dass das Strahlungsprofil in einer Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Abfragestrahlung Helligkeitsmaxima und -minima aufweist. Die Intensität eines Helligkeitsmaximums oder die Intensitäten eines Teils der so entstehenden Interferenzstruktur werden mit einem Photodetektor 9 erfasst.

Aus der erfassten Intensität bzw. den erfassten Intensitäten kann nun der Effekt der thermischen Linse und damit die Temperaturerhöhung des Gases und die der Temperaturerhöhung zugrunde liegende Absorptionsrate innerhalb des Gases bestimmt werden. Aus der Absorptionsrate wird wiederum die Stoffkonzentration des Stoffes bestimmt, der für die Absorption der Pumpstrahlung 13 verantwortlich ist, d.h. der eine Absorptionswellenlänge besitzt, die der Wellenlänge der Pumpstrahlung 13 entspricht.

Der Pumplaser weist zusätzlich einen Wellenlängenmodulator 7 auf, mit dem die Wellenlänge der Pumpstrahlung 13 variiert und moduliert wird. Die Modulation der Pumpwellenlänge erfolgt mit einer Referenzfrequenz in einem Bereich von einer minimalen Wellenlänge bis zu einer maximalen Wellenlänge. Liegt nun eine Absorptionswellenlänge des zu erfassenden Stoffes in diesem Bereich, so weist auch die Intensität der von dem Detektor 9 erfassten Abfragestrahlung 14 eine Modulation mit der Referenzfrequenz auf. Das Signal des Detektors 9 wird mit Hilfe eines auf die Referenzfrequenz gelockten Lock-in-Verstärkers gefiltert. Somit lässt sich das gewünschte Nutzsignal, welches eine Modulation mit der Referenzfrequenz aufweist, besser von ggf. vorhandenen Störsignalen trennen.

Figur 2 zeigt eine Ausführungsform der vorliegenden Erfindung, bei der kein Gasbehälter vorliegt. Das Gasvolumen befindet sich hierbei zumindest in dem von dem Kreis K markierten Abschnitt.

Zudem besteht der Resonator (5', 5'') ausschließlich aus zwei gegenüberliegend angeordneten Spiegeln 5' und 5'' und ist demnach einfacherer ausgestaltet als bei der in Figur 1 gezeigten Ausführungsform. Darüber hinaus besitzen alle in Figur 2 gezeigten Elemente die gleichen Eigenschaften und Funktionen wie bei der in Figur 1 gezeigten Ausführungsform.

5

Für Zwecke der ursprünglichen Offenbarung wird darauf hingewiesen, dass sämtliche Merkmale, wie sie sich aus der vorliegenden Beschreibung, den Zeichnungen und den Ansprüchen für einen Fachmann erschließen, auch wenn sie konkret nur im Zusammenhang mit bestimmten weiteren Merkmalen beschrieben wurden, sowohl einzeln als auch in beliebigen Zusammenstellungen mit anderen der hier offenbarten Merkmale oder Merkmalsgruppen kombinierbar sind, soweit dies nicht ausdrücklich ausgeschlossen wurde oder technische Gegebenheiten derartige Kombinationen unmöglich oder sinnlos machen. Auf die umfassende, explizite Darstellung sämtlicher denkbaren Merkmalskombinationen wird hier nur der Kürze und der Lesbarkeit der Beschreibung wegen verzichtet.

10

15

Während die Erfindung im Detail in den Zeichnungen und der vorangehenden Beschreibung dargestellt und beschrieben wurde, erfolgt diese Darstellung und Beschreibung lediglich beispielhaft und ist nicht als Beschränkung des Schutzbereichs gedacht, so wie er durch die Ansprüche definiert wird. Die Erfindung ist nicht auf die offenbarten Ausführungsformen beschränkt.

20

Abwandlungen der offenbarten Ausführungsformen sind für den Fachmann aus den Zeichnungen, der Beschreibung und den beigefügten Ansprüchen offensichtlich. In den Ansprüchen schließt das Wort "aufweisen" nicht andere Elemente oder Schritte aus, und der bestimmte Artikel "eine" oder "ein" schließt eine Mehrzahl nicht aus. Die bloße Tatsache, dass bestimmte Merkmale in unterschiedlichen Ansprüchen beansprucht sind, schließt ihre Kombination nicht aus. Bezugszeichen in den Ansprüchen sind nicht als Beschränkung des Schutzbereichs gedacht.

25

Bezugszeichenliste

	1	Vorrichtung/Sensor
	2	Gasbehälter
5	3	Abfragestrahlung transmittierende Trennwand des Gasbehälters 2
	4	Pumpstrahlung transmittierende Trennwand des Gasbehälters 2
	5', 5"	flacher Endspiegel
	6', 6"	Hohlspiegel
	7	Wellenlängenmodulator
10	8	Abfragelichtquelle
	9	Detektor
	10	Aktives Verstärkermedium
	11	Schnittbereich
	12	Linse, fokussierendes Element
15	13	Pumpstrahlung
	14	Abfragestrahlung
	15	Winkel
	K	Kreis

Patentansprüche

1. Vorrichtung (1) zum Nachweisen eines Stoffes in einem Gas mit

einem Gasvolumen für das Gas,

einer Pumplichtquelle, die derart eingerichtet und angeordnet ist, dass die Pumplichtquelle elektromagnetische Pumpstrahlung (13) mit einer Pumpwellenlänge erzeugt und die Pumpstrahlung (13) durch das Gasvolumen transmittiert wird,

einer Abfragelichtquelle (8), die derart eingerichtet und angeordnet ist, dass die Abfragelichtquelle (8) elektromagnetische Abfragestrahlung (14) mit einer Abfragewellenlänge erzeugt und die Abfragestrahlung (14) derart durch das Gasvolumen transmittiert wird, dass ein Strahlpfad der Abfragestrahlung (14) einen Strahlpfad der Pumpstrahlung (13) in dem Gasvolumen in mindestens einem Schnittpunkt schneidet, und

einem Detektor (9) für die Abfragestrahlung (14), wobei der Detektor (9) derart angeordnet ist, dass mit dem Detektor (9) eine Intensität der Abfragestrahlung (14) nach der Transmission durch das Gasvolumen erfassbar ist,

wobei die Abfragewellenlänge von der Pumpwellenlänge verschieden ist,

wobei die Pumplichtquelle und die Abfragelichtquelle (8) derart eingerichtet und angeordnet sind, dass die Abfragestrahlung (14) innerhalb des Gasvolumens eine zur Richtung des Strahlpfads der Abfragestrahlung (14) senkrechte Querschnittsfläche aufweist, die mindestens einen gestörten Bereich aufweist, in dem sich die Abfragestrahlung (14) und die Pumpstrahlung (13) schneiden, und mindestens einen ungestörten Bereich aufweist, in dem sich die Abfragestrahlung (14) und die Pumpstrahlung (13) nicht schneiden, sodass ein erster, aus dem ungestörten Bereich stammender Teil der Abfragestrahlung (14) und ein zweiter, aus dem gestörten Bereich stammender Teil der Abfragestrahlung (14) auf dem Detektor zur Interferenz gebracht werden,

dadurch gekennzeichnet, dass

die Vorrichtung (1) weiterhin einen für die Pumpstrahlung (13) resonanten Resonator (5', 5'', 6', 6'') aufweist, wobei der Schnittpunkt in dem Resonator (5', 5'', 6', 6'') angeordnet ist.

2. Vorrichtung (1) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Abfragelichtquelle (8) ein Laser ist und die Abfragestrahlung (14) mit einem fokussierenden Element derart auf den Detektor fokussiert wird, dass der mindestens eine Schnittpunkt auf dem Detektor (9) abgebildet wird.

3. Vorrichtung (1) gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gasbehälter (2) für das Gas vorgesehen ist, wobei der Gasbehälter (2) das Gasvolumen begrenzt.
- 5 4. Vorrichtung (1) gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass von dem Gasbehälter begrenzte Gasvolumen nicht größer als 10 cm^3 , bevorzugt nicht größer als 1 cm^3 und besonders bevorzugt nicht größer als $0,1\text{ cm}^3$ ist.
- 10 5. Vorrichtung (1) gemäß einem der vorgehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein aktives Verstärkermedium (10) in dem Resonator (5', 5'', 6', 6'') angeordnet ist, so dass die Pumpstrahlung (13) verstärkt wird.
- 15 6. Vorrichtung (1) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Pumplichtquelle ein Dauerstrichlaser ist.
- 17 7. Vorrichtung (1) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Pumplichtquelle derart ausgebildet ist, dass die Pumpwellenlänge einstellbar ist.
- 20 8. Vorrichtung (1) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine Modulationseinrichtung vorgesehen ist, die in dem Resonator angeordnet ist und die derart die Pumpstrahlung moduliert, dass die Pumpwellenlänge mit einer Referenzfrequenz in einem Bereich von einer minimalen bis zu einer maximalen Pumpwellenlänge variiert.
- 25 9. Vorrichtung (1) gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass eine mit dem Detektor über eine zur Datenübertragung geeigneten Verbindung verbundene Rechneinheit vorgesehen ist, die derart ausgebildet ist, dass sie aus der von dem Detektor (9) erfassten Intensität der Abfragestrahlung (14) den Nachweis des Stoffes bzw. die Stoffkonzentration des Stoffes bestimmt.
- 30 10. Verwendung einer Vorrichtung (1) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zur Messung von Spurengasen mit einer maximalen Messungenauigkeit bei einer Messung eines Volumenanteils von 10^{-9} oder weniger, wobei die maximale Messungenauigkeit dem minimal detektierbaren Volumenanteil entspricht.
- 35 11. Verwendung einer Vorrichtung (1) gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 zum Aufspüren von Leckagen und Kontaminationen.
12. Verfahren zum Nachweisen eines Stoffes in einem Gas mit folgenden Schritten:

- a) Erzeugen einer elektromagnetischen Pumpstrahlung (13) mit einer Pumpwellenlänge,
- b) Erzeugen einer elektromagnetischen Abfragestrahlung (14) mit einer Abfragewellenlänge, die von der Pumpwellenlänge verschieden ist,
- 5 c) Bestrahlen des Gases mit der Pumpstrahlung (13) und der Abfragestrahlung (14), so dass ein Strahlpfad der Abfragestrahlung (14) einen Strahlpfad der Pumpstrahlung (13) in dem Gas derart in mindestens einem Schnittpunkt schneidet, dass die Abfragestrahlung (14) innerhalb des Gasvolumens eine zur Richtung des Strahlpfads der Abfragestrahlung (14) senkrechte Querschnittsfläche aufweist, die mindestens einen gestörten Bereich aufweist, in dem sich die Abfragestrahlung (14) und die Pumpstrahlung (13) schneiden, und mindestens einen ungestörten Bereich aufweist, in dem sich die Abfragestrahlung (14) und die Pumpstrahlung (13) nicht schneiden, sodass ein erster, aus dem ungestörten Bereich stammender Teil der Abfragestrahlung (14) und ein zweiter, aus dem gestörten Bereich stammender Teil der Abfragestrahlung (14) miteinander interferieren,
- 10 d) Erfassen einer Intensität der Abfragestrahlung (14), nachdem die Abfragestrahlung (14) mit dem Gas wechselgewirkt hat,
- 15 e) Nachweisen des Stoffes aus der in Schritt d) erfassten Intensität der Abfragestrahlung (14),
- 20

dadurch gekennzeichnet, dass

das Verfahren weiterhin den Schritt aufweist:

- f) Resonantes Überhöhen der Pumpstrahlung (13) mit einem Resonator (5', 5'', 6', 6''), wobei der Schnittpunkt in dem Resonator (5', 5'', 6', 6'') angeordnet ist.
- 25

13. Verfahren gemäß Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren weiterhin den Schritt aufweist

- g) Bestimmen der Stoffkonzentration des Stoffes aus der in Schritt d) erfassten Intensität der Abfragestrahlung (14).
- 30

14. Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Stoff einen für die Absorption von elektromagnetischer Strahlung wellenlängenabhängigen Absorptionswirkungsquerschnitt und eine Absorptionswellenlänge aufweist, wobei der Absorptionswirkungsquerschnitt als Funktion der Wellenlänge bei der Absorptionswellenlänge ein Maximum aufweist, wobei die Pumpwellenlänge gleich der Absorptionswellenlänge ist.

35

15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren weiterhin die Schritte aufweist

5

- h) Variieren der Pumpwellenlänge mit einer Referenzfrequenz in einem Bereich von einer minimalen bis zu einer maximalen Pumpwellenlänge, wobei eine Absorptionswellenlänge des Gases größer oder gleich der minimalen und kleiner oder gleich der maximalen Pumpwellenlänge ist,
- i) Filtern eines mit der Referenzfrequenz modulierten Teilsignals aus der in Schritt d) erfassten Intensität.

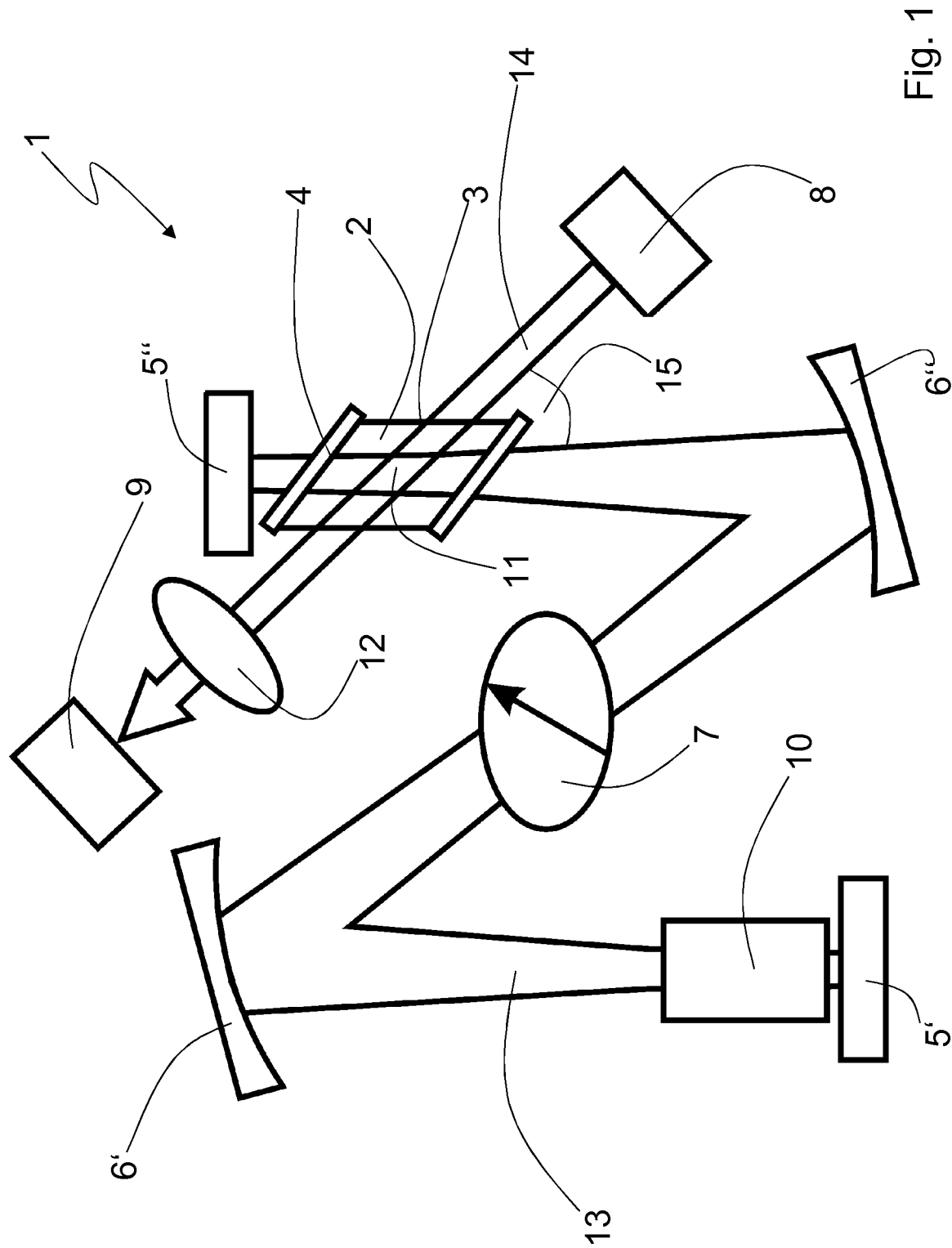


Fig. 1

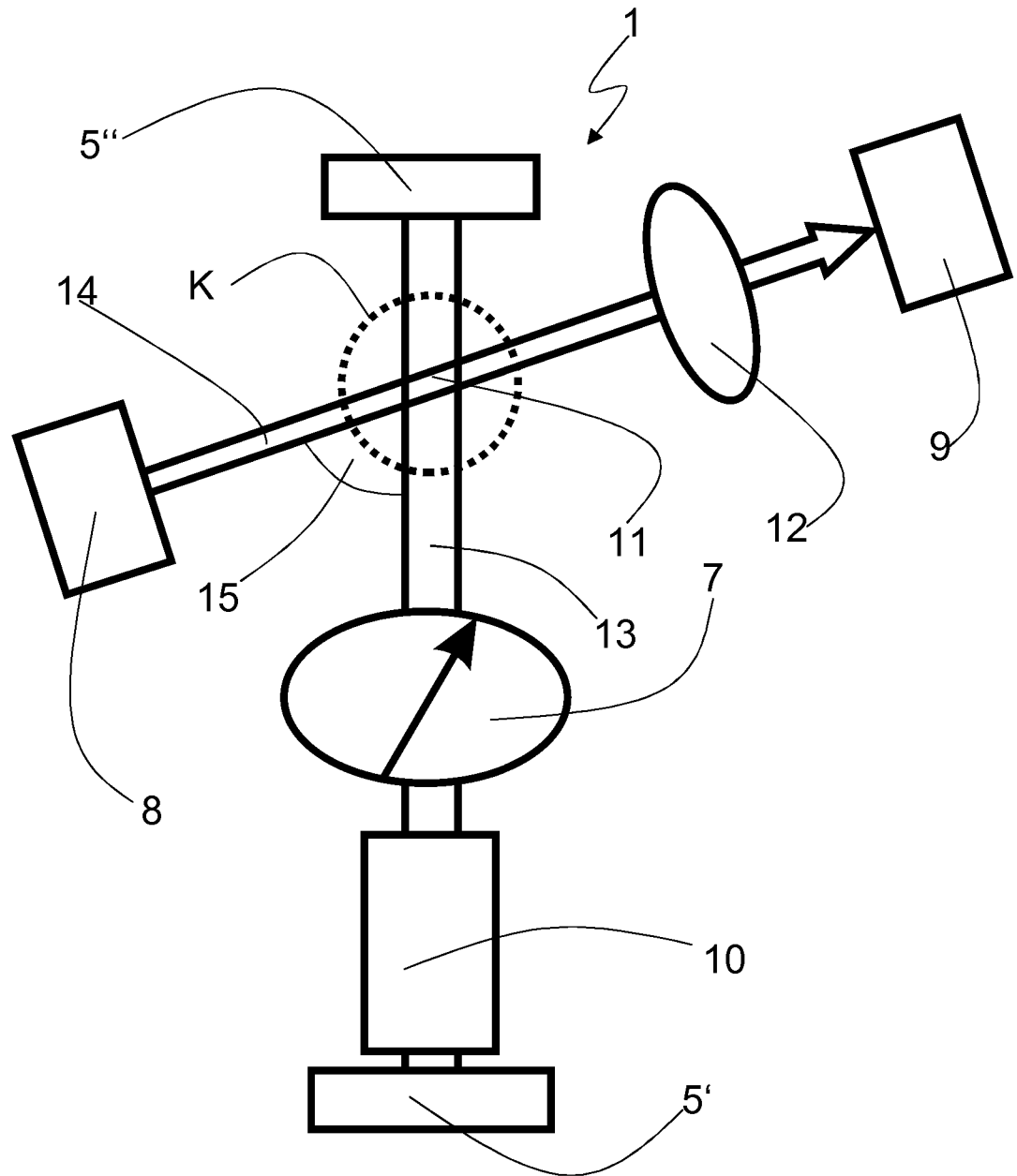


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2019/066780

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**G01N 21/17**(2006.01)i; **G01N 21/63**(2006.01)i; **G01J 3/42**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01J; G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	VRIES DE H S M ET AL. "A REAL-TIME, NONINTRUSIVE TRACE GAS DETECTOR BASED ON LASER PHOTOTHERMAL DEFLECTION" <i>REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS</i> , AIP, MELVILLE, NY, US, Vol. 66, No. 9, 01 September 1995 (1995-09-01), pages 4655-4664 DOI: 10.1063/1.1145303 ISSN: 0034-6748, XP000528733	1,3-15
A	abstract; figures 5,6 page 4658, right column, lines 16-18 page 4659, right column, lines 32-35	2
Y	BLANCHER H ET AL. "INTERFEROMETRIC METHOD FOR THE OBSERVATION IN REAL TIME OF SOME INFRARED PHOTOTHERMAL EFFECTS" <i>INTERNATIONAL JOURNAL OF INFRARED AND MILLIMETER WAVES</i> , SPRINGER, DORDRECHT, NL, Vol. 15, No. 3, 01 March 1994 (1994-03-01), pages 539-548 DOI: 10.1007/BF02096236 ISSN: 0195-9271, XP000439394	1,3-15
A	abstract; figure 1	2
A	WO 2018009953 A1 (TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN [AT]) 18 January 2018 (2018-01-18) abstract; figures 1,2	1-15

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 September 2019

Date of mailing of the international search report

20 September 2019

Name and mailing address of the ISA/EP

European Patent Office
p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk
Netherlands

Telephone No. (+31-70)340-2040

Facsimile No. (+31-70)340-3016

Authorized officer

Meacher, David

Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 102012024883 B3 (INST PHOTONISCHE TECHNOLOGIEN E V [DE]) 03 April 2014 (2014-04-03) abstract; figure 3	1-15
A	FUNG K H ET AL. "Non-destructive gas chromatographic detection using laser intracavity photothermal spectroscopy" <i>JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL</i> , Vol. 363, No. 2, 01 January 1986 (1986-01-01), pages 207-215, [retrieved on 1986-01-01] DOI: 10.1016/S0021-9673(01)83739-0 ISSN: 0021-9673, XP026479923 abstract; figure 1	1-15
A	A. ALEXANDROVSKI ET AL. "Photothermal common-path interferometry (PCI): new developments" <i>PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING SPIE - VERTICAL-CAVITY SURFACE-EMITTING LASERS XIII, SPIE OPTO: INTEGRATED OPTOELECTRONIC DEVICES</i> 24-29 January 2009 San Jose, California, United States, Vol. 7193, 12 February 2009 (2009-02-12), page 71930D DOI: 10.1117/12.814813 ISSN: 0277-786X, XP055619811 abstract; figure 1	1-15
A	YAN ZHAO ET AL. "All-fiber gas sensor with intracavity photothermal spectroscopy" <i>OPTICS LETTERS</i> , US, Vol. 43, No. 7, 29 March 2018 (2018-03-29), page 1566 DOI: 10.1364/OL.43.001566 ISSN: 0146-9592, XP055619979 abstract; figure 1	1-15
A	KAROL KRZEMPEK ET AL. "Multi-pass cell-assisted photoacoustic/photothermal spectroscopy of gases using quantum cascade laser excitation and heterodyne interferometric signal detection" <i>APPLIED PHYSICS B: LASERS AND OPTICS.</i> , DE, Vol. 124, No. 5, 06 April 2018 (2018-04-06), DOI: 10.1007/s00340-018-6941-x ISSN: 0946-2171, XP055619984 abstract; figures 1,3	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2019/066780

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2018009953	A1	18 January 2018	CA	3025935	A1	18 January 2018
				CN	109416318	A	01 March 2019
				EP	3485254	A1	22 May 2019
				JP	2019520570	A	18 July 2019
				US	2019195781	A1	27 June 2019
				WO	2018009953	A1	18 January 2018
DE	102012024883	B3	03 April 2014	NONE			

INV. G01N21/17 G01N21/63 G01J3/42
ADD.

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
G01J G01N

EPO-Internal, WPI Data, INSPEC

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	VRIES DE H S M ET AL: "A REAL-TIME, NONINTRUSIVE TRACE GAS DETECTOR BASED ON LASER PHOTOTHERMAL DEFLECTION", REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS, AIP, MELVILLE, NY, US, Bd. 66, Nr. 9, 1. September 1995 (1995-09-01), Seiten 4655-4664, XP000528733, ISSN: 0034-6748, DOI: 10.1063/1.1145303	1,3-15
A	Zusammenfassung; Abbildungen 5,6 Seite 4658, rechte Spalte, Zeilen 16-18 Seite 4659, rechte Spalte, Zeilen 32-35 ----- -/--	2

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :	
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist	"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)	"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht	"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist	

Meacher, David

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	BLANCHER H ET AL: "INTERFEROMETRIC METHOD FOR THE OBSERVATION IN REAL TIME OF SOME INFRARED PHOTOTHERMAL EFFECTS", INTERNATIONAL JOURNAL OF INFRARED AND MILLIMETER WAVES, SPRINGER, DORDRECHT, NL, Bd. 15, Nr. 3, 1. März 1994 (1994-03-01), Seiten 539-548, XP000439394, ISSN: 0195-9271, DOI: 10.1007/BF02096236	1,3-15
A	Zusammenfassung; Abbildung 1 -----	2
A	WO 2018/009953 A1 (TECHNISCHE UNIVERSITÄT WIEN [AT]) 18. Januar 2018 (2018-01-18) Zusammenfassung; Abbildungen 1,2 -----	1-15
A	DE 10 2012 024883 B3 (INST PHOTONISCHE TECHNOLOGIEN E V [DE]) 3. April 2014 (2014-04-03) Zusammenfassung; Abbildung 3 -----	1-15
A	FUNG K H ET AL: "Non-destructive gas chromatographic detection using laser intracavity photothermal spectroscopy", JOURNAL OF CHROMATOGRAPHY A, ELSEVIER, AMSTERDAM, NL, Bd. 363, Nr. 2, 1. Januar 1986 (1986-01-01), Seiten 207-215, XP026479923, ISSN: 0021-9673, DOI: 10.1016/S0021-9673(01)83739-0 [gefunden am 1986-01-01] Zusammenfassung; Abbildung 1 -----	1-15
A	A. ALEXANDROVSKI ET AL: "Photothermal common-path interferometry (PCI): new developments", PROCEEDINGS OF THE SPIE - THE INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICAL ENGINEERING SPIE - VERTICAL-CAVITY SURFACE-EMITTING LASERS XIII, Bd. 7193, 12. Februar 2009 (2009-02-12), Seite 71930D, XP055619811, SPIE OPTO: INTEGRATED OPTOELECTRONIC DEVICES24-29 January 2009San Jose, California, United States ISSN: 0277-786X, DOI: 10.1117/12.814813 Zusammenfassung; Abbildung 1 ----- -/--	1-15

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	YAN ZHAO ET AL: "All-fiber gas sensor with intracavity photothermal spectroscopy", OPTICS LETTERS, Bd. 43, Nr. 7, 29. März 2018 (2018-03-29), Seite 1566, XP055619979, US ISSN: 0146-9592, DOI: 10.1364/OL.43.001566 Zusammenfassung; Abbildung 1 -----	1-15
A	KAROL KRZEMPEK ET AL: "Multi-pass cell-assisted photoacoustic/photothermal spectroscopy of gases using quantum cascade laser excitation and heterodyne interferometric signal detection", APPLIED PHYSICS B: LASERS AND OPTICS., Bd. 124, Nr. 5, 6. April 2018 (2018-04-06), XP055619984, DE ISSN: 0946-2171, DOI: 10.1007/s00340-018-6941-x Zusammenfassung; Abbildungen 1,3 -----	1-15

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2019/066780

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2018009953 A1	18-01-2018	CA 3025935 A1	18-01-2018
		CN 109416318 A	01-03-2019
		EP 3485254 A1	22-05-2019
		JP 2019520570 A	18-07-2019
		US 2019195781 A1	27-06-2019
		WO 2018009953 A1	18-01-2018

DE 102012024883 B3	03-04-2014	KEINE	
