

## 1.4 Signal und Rauschen\*

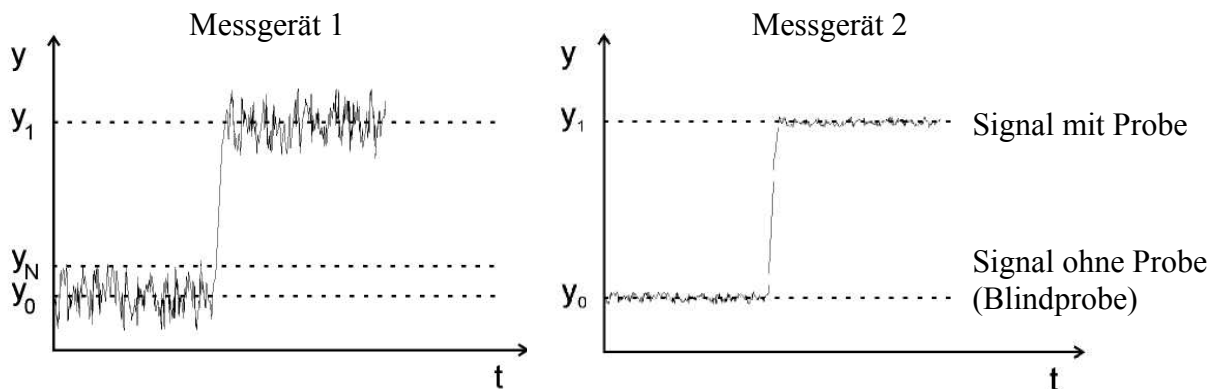
Empfindlichkeit und Nachweisgrenze werden durch das Rauschen des Messsystems begrenzt. Unter Rauschen versteht man alle unerwünschten, statistisch schwankenden Signale, die sich dem Messsignal überlagern.

Beispiel: Extinktionsmessung  $A$

$y(t)$ : Messsignal als Funktion der Zeit

$y_0$ : Messung der Blindprobe (Konzentration in der Blindprobe  $x_0 = 0$  ;  $\rightarrow$  z. B. dest.  $H_2O$ )

$y_1$ : Messung der Probe (Konzentration/Gehalt des Analyten in der Probe  $x_1$ )



**Empfindlichkeit:**  $E = \frac{y_1 - y_0}{x_1 - x_0} = \frac{\Delta A}{\Delta x}$  (Einheit z.B.:  $[E] = \frac{mV}{mg/l}$  ;  $[E] = \frac{\mu A}{\mu g/m^3}$ )

Beide Messgeräte haben die gleiche Empfindlichkeit, Messgerät 2 hat jedoch ein wesentlich höheres Signal-Rausch-Verhältnis und damit sicher eine geringere Nachweisgrenze.

Definition: **Signal-Rausch-Verhältnis** (Signal to Noise Ratio)

$$SNR = \frac{\text{Signalleistung}}{\text{Rauschleistung}} = \frac{U_{eff,S}^2}{U_{eff,R}^2} = \frac{I_{eff,S}^2}{I_{eff,R}^2} \quad (\text{exakte Definition, Messsignal: Strom oder Spannung})$$

$$SNR = \frac{\text{Mittelwert bzw. Effektivwert}}{\text{Standardabweichung}} \quad (\text{vereinfachte Definition})$$

Häufig wird das Signal-Rausch-Verhältnis noch einfacher definiert als

$$SNR = \frac{\text{Signalamplitude}}{\text{Rauschamplitude}} = \frac{y_1 - y_0}{y_N - y_0}$$

**Merke:** Ein sicherer visueller Nachweis ist unmöglich, wenn das SNR kleiner als 2-3 ist

**Nachweisgrenze** (vereinfachte Methode)

Nimmt man die Rauschamplitude grob vereinfachend als Standardabweichung, kann man für das Unsicherheitsintervall  $\Delta y$  schreiben  $\Delta y = 3(y_N - y_0)$ .

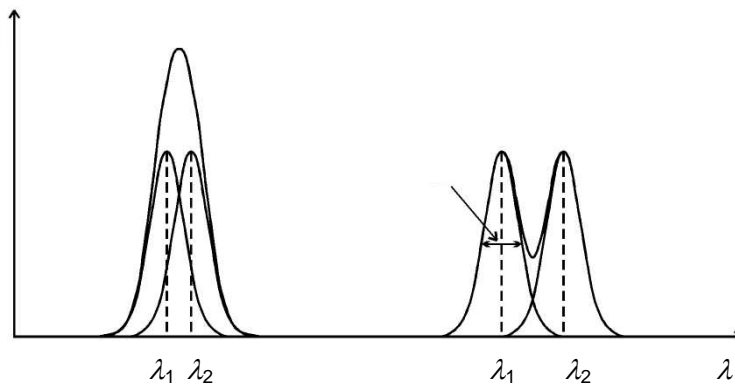
Mit der Empfindlichkeit  $E$  bzw.  $b$  ergibt sich dann für die Nachweisgrenze  $x_{NG}$ .

$$x_{NG} = 3 \frac{y_N - y_0}{b}$$

Nachweisgrenze (Amerikanische Methode)

**Auflösungsvermögen in der Spektrometrie**

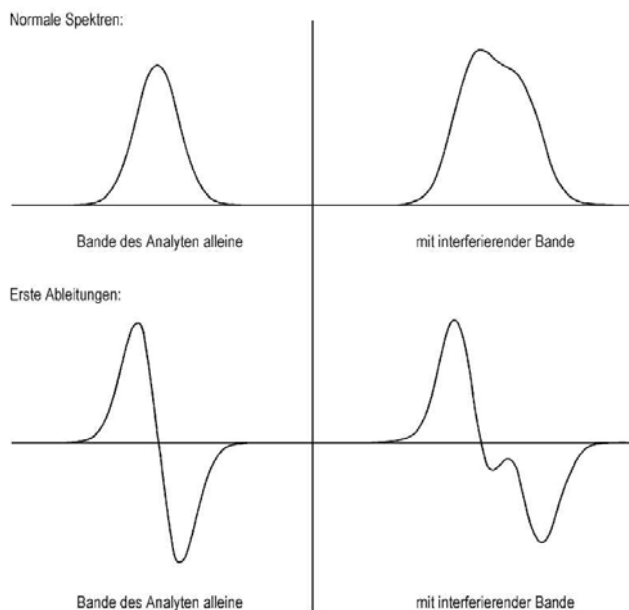
Definition des Auflösungsvermögens  $R$



z. B. Absorption bei  $\lambda_1 = 405$  nm und  $\lambda_2 = 415$  nm beim Nitratnachweis in Wasser:  
Zugabe von Ammoniak ...  
→ Komplexbildung mit Va  
→ Absorption bei 405 nm (Nitrat) und 415 nm (Phosphat).

Zwei verschiedene Absorptionsbande können dann aufgelöst werden, wenn die beiden Signalmaxima mindestens so weit voneinander entfernt sind, dass das Minimum des Gesamtsignals zwischen  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$  höchstens auf halber Signalthöhe liegt. Häufig wird als Verschärfung verlangt, dass das Minimum höchstens bei 10 % der Signalthöhe liegen darf.

$$R = \frac{\lambda}{\Delta\lambda} \quad \text{wobei} \quad \Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$$

**Derivativ-Methode / Ableitungs-Methode zur Auflösung überlappender Banden**

Mit jeder weiteren Ableitung ergibt sich ein zusätzliches Extremum.

Damit lassen sich überlappende Absorptionsbanden bei zu geringer Auflösung sichtbar machen.

### 1.4.1 Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses (Digitale Signalverarbeitung)

#### Fouriertransformation

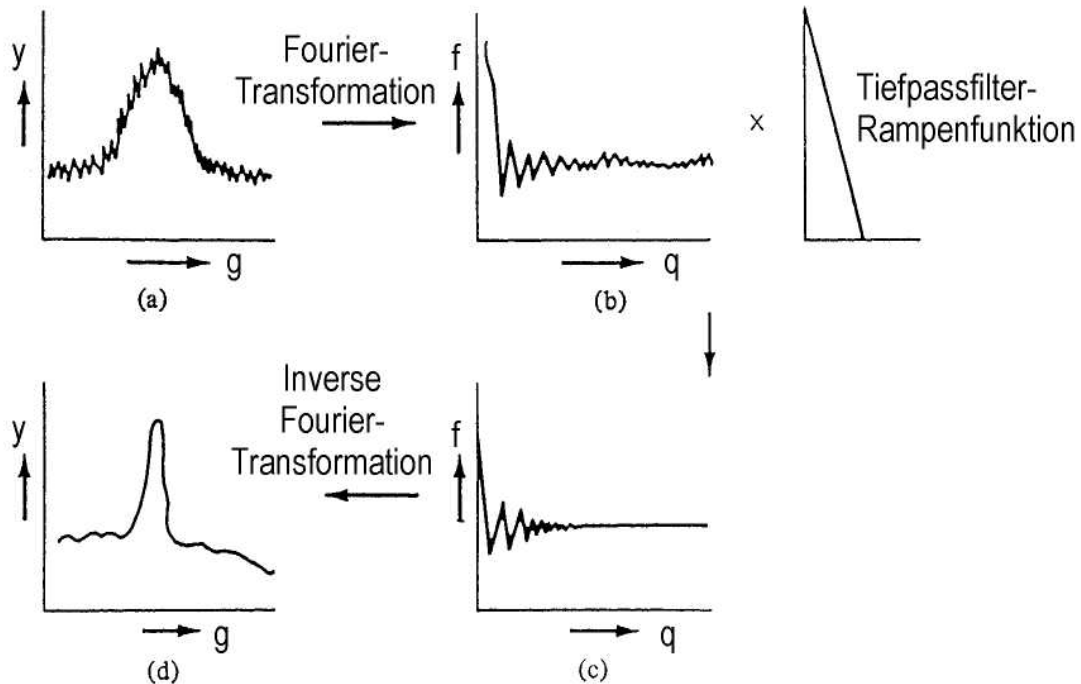
Zerlegung des digitalen Messsignals  $y(g)$  in seine spektralen Komponenten  $q$ .

$g$  = charakteristische Größe z.B. Wellenlänge  $\lambda$ ;  $q$  = "Frequenz"

⇒ Trennung der langsamen (Signal) und schnellen (Rauschen) Signalanteile

Signal bei kleinen Werten von  $q$  des Spektrums

Rauschen bei großen Werten von  $q$  des Spektrums



$$\text{Algorithmus DFT: } f(q_k) = 2\pi\Delta g \sum_{j=0}^n y(g_j) \exp(j2\pi q_k \cdot g_j)$$

$$y(g_j) = \Delta q \sum_{k=0}^n f(q_k) \exp(-j2\pi q_k \cdot g_j)$$

Dabei ist  $\Delta g$  der Digitalisierungsabstand,  $\Delta q$  der Frequenzabstand und  $n$  die Anzahl der Datenpunkte bzw. Frequenzen ( $g_j = j\Delta g$ ;  $q_k = k\Delta q$ ).

#### Faltung und Kreuzkorrelation

Die Faltung spielt in der digitalen Messtechnik bei der Verarbeitung von diskreten Signalen eine herausragende Rolle → **Digitale Filterung**.

Die Faltung  $\psi(g)$  eines Signals  $y(g)$  mit einer Referenzfunktion  $v(g)$  entspricht im Frequenzraum einer spektralen Filterung des Signals  $y$  mit der Spektralfunktion (= Fouriertransformation) von  $v$ .

$$\psi(g) = \int_{g'=-\infty}^{+\infty} y(g') \cdot v(g \mp g') dg'$$

(- Vorzeichen = Faltung)

(+ Vorzeichen = Kreuzkorrelation)

$$\psi(g_k) = \sum_{j=0}^n y(g_j) \cdot v(g_k - g_j)$$

(diskrete Faltung)

Die Kreuz-Korrelation ist eine ähnliche Operation wie die Faltung.  
Anschaulich wird die Ähnlichkeit der Funktion  $y(g)$  mit einer Referenzfunktion  $v(g)$  getestet.  
Bei symmetrischen Funktionen sind Kreuzkorrelation und Faltung identisch.

Mit der Form der Referenzfunktion  $v(g)$  lässt sich jede beliebige spektrale Filterfunktion realisieren.  
Häufig benutzt man in der Spektroskopie ein Gauss-Profil.

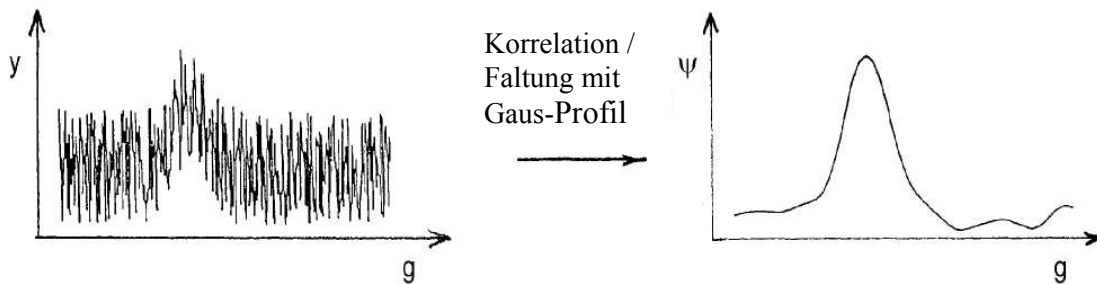


Abb.: Digitale Filterung (Faltung bzw. Korrelation) eines verrauschten Spektrums

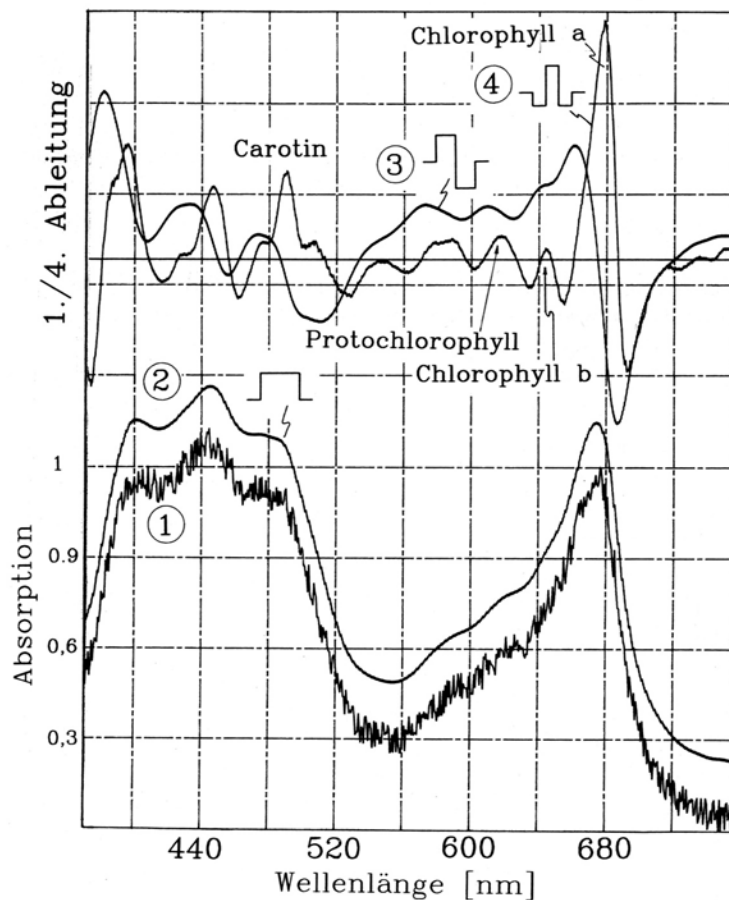
Abb.:

Verrauschtes  
Absorptionsspektrum eines  
Buchenblattes (1).

Faltung mit der rechteckigen  
Referenzfunktion (2) führt  
zur Glättung.

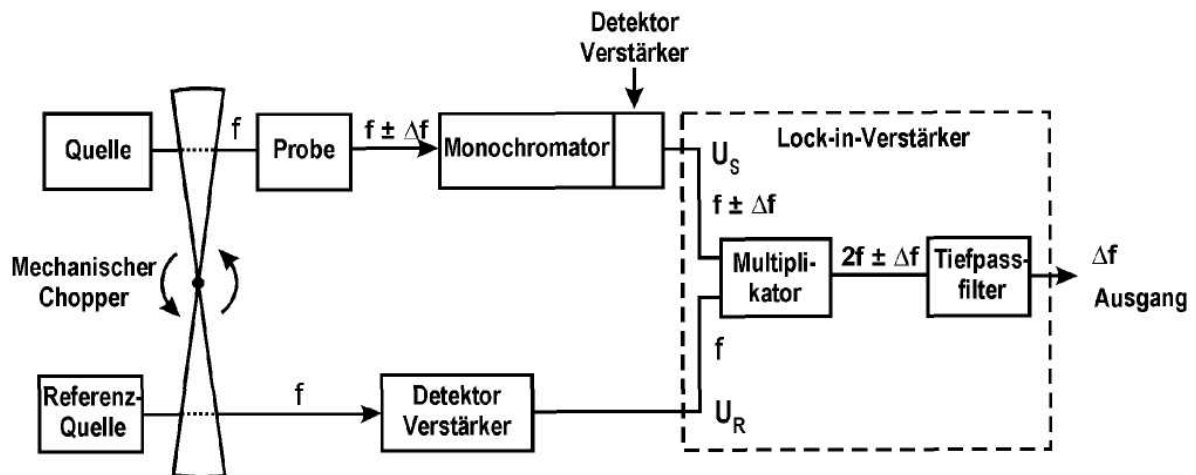
Faltung mit Referenzfunktion (3)  
liefert die 1. Ableitung.

Faltung mit der W-förmigen  
Referenzfunktion (4)  
liefert die 2. Ableitung.  
(Mexican-hat Filter)



## 1.4.2 Lock-In-Verstärker

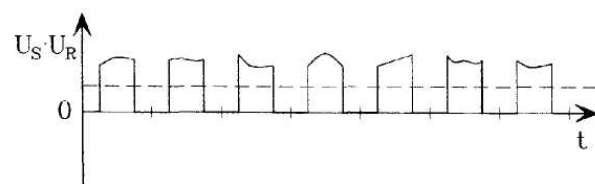
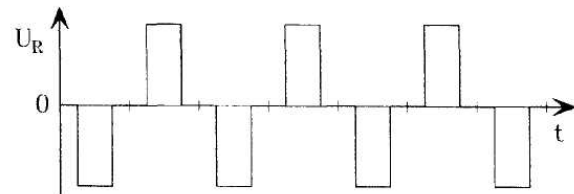
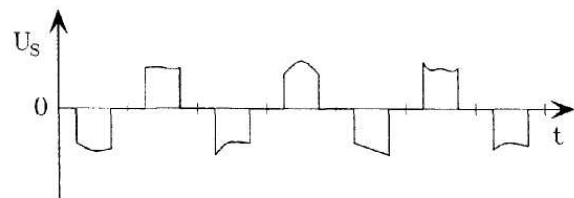
Phasenselektiver Verstärker zur Verbesserung des SNR



$U_S$  bzw.  $U_R$  sind die Ausgangsspannungen des Signal- und des Referenzdetektors jeweils nach der Entfernung von Gleichspannungsanteilen.

Im **Multiplikator** wird das Produkt  $U_S \cdot U_R$  gebildet, das die Grundfrequenz  $2f$  besitzt. Der Gleichspannungsanteil ist proportional zur Signalhöhe und hängt wesentlich von der Phasenlage von  $U_S$  und  $U_R$  ab.

Im **Tiefpassfilter** wird die Frequenz  $2f$  entfernt und nur der langsam veränderliche Gleichspannungsanteil weiter verarbeitet.



Das Referenz- und das Probensignal sind frequenzgleich und haben eine definierte, feste Phasenbeziehung. Die Chopperfrequenz  $f$  liegt in der Regel zwischen 50 und 1000 Hz.

Das Probensignal  $U_S$  ist verrauscht und weist langsame, signalrelevante zeitliche Änderungen auf (Zeitkonstante  $\tau \gg 1/f$ ). Diese entsprechen dem eigentlichen Signal.

**Eigenschaften des Ausgangssignals** eines Lock-in-Verstärkers

- proportional zum Produkt aus Probensignalamplitude  $U_S$  und Referenzsignalamplitude  $U_R$
- abhängig von der Phasenlage von Proben- und Referenzsignal
- Rauschsignale mit Frequenzen  $f_{\text{Rausch}} \neq f$  werden reduziert, da sie nicht phasenkorreliert sind. Auch Rauschsignale bei der Signalfrequenz (Chopperfrequenz) werden reduziert, da sie in der Regel nicht die gleiche Phase besitzen.