

**Nichtdispersive Resonanzabsorptionsfotometrie
mit einer Langwegzelle zum Nachweis von
NO-Konzentrationen im ppb-Bereich**

Inaugural-Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von
Gerd Laschinski
aus Leverkusen

Düsseldorf
2002

Gedruckt mit der Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen
Fakultät der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referent: Univ.-Prof. Dr. Peter Hering
Korefent: Univ.-Prof. Dr. Dankward Schmid

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Januar 2002

Kurzfassung

In dieser Arbeit wurde der empfindliche Nachweis von Stickstoffmonoxid mit einem Resonanzabsorptionsfotometer untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Verbesserung der Nachweisgrenze durch die Verwendung einer Langwegzelle. Ziel dieser Arbeit war der Aufbau eines kompakten Resonanzabsorptionsfotometer mit Langwegzelle, so daß Konzentrationsbestimmungen von NO in der menschlichen Atemluft möglich werden.

Resonanzabsorptionsfotometer werden seit Jahren in der Emissionsmessung bei hohen NO-Konzentrationen verwendet. Als Lichtquelle dient eine Entladungslampe, in der elektronisch angeregtes Stickstoffmonoxid beim Übergang in den Grundzustand Licht des $\gamma(0,0)$ -Übergangs bei 226 nm emittiert. Das Emissionsspektrum der Entladungslampe entspricht dem Absorptionsspektrum des Stickstoffmonoxids in der Meßzelle, es findet Resonanzabsorption statt. Es können Nachweisgrenzen von etwa 250 ppb NO erreicht werden.

Da die Konzentrationsbestimmung in der Resonanzabsorptionsfotometrie über eine Absorptionsmessung vorgenommen wird, läßt sich die Nachweisgrenze über eine Verlängerung der optischen Wegstrecke innerhalb der Meßzelle verbessern. Problematisch ist jedoch, das es sich bei der Entladungslampe um eine ausgedehnte und divergente Lichtquelle handelt. Es wurde ein an die Lichtquelle angepaßtes Langwegzellen-Konzept vorgeschlagen und untersucht. In einer einfachen Meßzelle werden die transparenten Fenster gegen teildurchlässige Spiegel mit hoher Reflektivität in konfokaler Anordnung ersetzt. Die Langwegzelle wird in Strahlrichtung betrieben und als kollineare Langwegzelle bezeichnet.

Es wurde ein theoretisches Modell entwickelt, das die Verlängerung der optischen Wegstrecke durch die kollineare Langwegzelle beschreibt. Werden beispielsweise Spiegel mit 95 Prozent Reflektivität verwendet, so verlängert sich die optische Wegstrecke nach dem Modell um den Faktor 19,5. Die Verlängerung der optischen Wegstrecke geht zu Lasten der Intensität hinter der kollinearen Langwegzelle. Der Intensitätsverlust ist etwa doppelt so groß wie der Längengewinn. Zur Überprüfung des Modells wurde ein Raytracing-Programm entwickelt, das die Langwegzelle insbesondere in Kombination mit einer ausgedehnten und divergenten Lichtquelle simulieren kann.

Die von der Entladungslampe emittierte Lichtleistung ist gering. Es wurde das Signal-zu-Rauschverhältnis von Photodiode und Photomultiplier verglichen. Bei einer Lichtleistung von 10 nW und einer Wellenlänge von 226 nm ist die Photodiode dem Photomultiplier aufgrund der höheren Quanteneffizienz überlegen. Begrenzt wird das S/R-Verhältnis durch das Schrotrauschen.

Abschließend wurde ein Resonanzabsorptionsfotometer mit kollinear er Langwegzelle aufgebaut. Für die Spiegel der Langwegzelle standen Reflektivitäten von 80,0 Prozent und 95,5 Prozent zur Verfügung. Die gemessenen Verlängerungen der optischen Wegstrecke stimmten sehr gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Die optische Wegstrecke verlängert sich etwa um den Faktor 4 bzw. um den Faktor 20. Die Nachweisgrenze für NO verbesserte sich auf 112 ppb bzw. auf 68 ppb. Die Nachweisgrenze ist durch die geringe Leistung der Entladungslampe begrenzt. Die Resonanzabsorptionsfotometrie mit kollinear er Langwegzelle hat jedoch das Potential, Nachweisgrenzen von unter 10 ppb Stickstoffmonoxid zu erreichen.

Mit dem Resonanzabsorptionsfotometer mit Langwegzelle wurden Stickstoffmonoxid-Konzentrationen in der Atemluft gemessen. Beim Ausatmen durch die Nase und gleichzeitigem „Summen“ werden größere Mengen von NO aus den Nasennebenhöhlen freigesetzt. Es wurden Konzentrationen von 160 ± 34 ppb NO gemessen.

Solche geringen Stickstoffmonoxid-Konzentrationen lassen sich üblicherweise nur mit aufwendigen Verfahren nachweisen. Das Resonanzabsorptionsfotometer mit Langwegzelle ist hingegen kompakt und einfach aufgebaut und ermöglicht dennoch einen NO-Nachweis im ppb-Bereich.

Inhalt

1	Einleitung	1
2	Stickstoffmonoxid	3
	2.1 Vorkommen und Eigenschaften	3
	2.2 Biologische Wirkung	4
3	Nachweis von Stickstoffmonoxid	8
	3.1 Chemilumineszenzdetektion	8
	3.2 Laser-Magnet-Resonanz	10
	3.3 Nichtdispersive Infrarotspektroskopie	12
	3.4 Resonanzfotometrie	13
	3.5 Zusammenfassung	15
4	Verlängerung der optischen Wegstrecke	16
	4.1 Kollineare Langwegzelle	17
	4.1.1 Theoretisches Modell	17
	4.1.2 Raytracing-Programm	24
	4.1.3 Simulation der kollinearen Langwegzelle	27
	4.1.3.1 Länge der Zelle	27
	4.1.3.2 Form der Spiegel.....	29
	4.1.3.3 Position der Spiegel	33
	4.1.4 Reflektivität der Spiegel.....	39
	4.2 Vergleich mit anderen Langwegzellen.....	41
	4.2.1 White-Zelle	41
	4.2.2 Herriott-Zelle	43
	4.2.3 Cavity-Ring-Down-Zelle	46
	4.3 Zusammenfassung	48
5	Selektive Lichtquelle	50
	5.1 Entladungslampe.....	50
	5.2 Bandpaßfilter	54
	5.3 Gasfilter.....	58
	5.4 Isotopenselektive Messung.....	60
	5.5 Zusammenfassung	60
6	Photodetektoren	62
	6.1 Schrot-Rauschen	62
	6.2 Johnson-Rauschen	65

6.3	1/f-Rauschen	68
6.4	Verstärker-Rauschen	69
6.5	A/D-Wandler.....	70
6.6	Photodioden	70
6.7	Photomultiplier	72
6.8	Vergleich von Photodiode und Photomultiplier	73
6.9	Zusammenfassung	76
7	Nachweis von NO mit einem Resonanzfotometer mit Langwegzelle.....	77
7.1	Aufbau des Resonanzfotometers	77
7.2	Konzentrationsbestimmung durch Doppelquotientenverfahren	79
7.3	Blockung des Bandpaßfilters.....	82
7.4	Verlängerung der optischen Wegstrecke	84
7.5	Nachweisgrenze	87
7.6	Nachweis von NO in der Atemluft	90
7.7	Zusammenfassung	92
7.8	Ausblick	93
8	Zusammenfassung.....	94
A	Anhang.....	97
A1	Erzeugung von Zufallszahlen	97
A2	Bandbreite des Detektionssystems.....	100
	Literaturverzeichnis.....	102
	Danksagung	108

Kapitel 1

Einleitung

Als am 18. Dezember 1992 in großen roten Lettern „NO“ auf der Titelseite von „Science“ prangte, war das kein Ausdruck des Protestes, sondern die renommierte Zeitschrift hatte die Verbindung aus Stickstoff (N_2) und Sauerstoff (O_2) zu Stickstoffmonoxid (NO) zum Molekül des Jahres gewählt [1]. In den Jahren zuvor war einigen Wissenschaftlern klar geworden, daß Stickstoffmonoxid nicht nur ein Giftgas und Umweltgift ist, sondern daß es in geringsten Konzentrationen eine lebenswichtige physiologische Rolle spielt.

Im Jahr 1977 konnte Ferid Murad zeigen, daß das bei Angina pectoris eingesetzte Nitroglyzerin NO als wirksame Substanz freisetzt. Die Wirksamkeit des Herzkranzgefäß-erweiternden Medikamentes war bereits seit etwa 100 Jahren bekannt. Alfred Nobel, der in seinen letzten Lebensjahren an der koronaren Herzkrankheit litt, wurde als einer der ersten Patienten mit dem Sprengstoff Nitroglyzerin behandelt.

Im Jahr 1980 wies Robert Furchgott nach, daß es in der auskleidenden Schicht der Blutgefäße einen flüchtigen Stoff geben mußte, der zu ihrer Entspannung und damit zu einer Senkung des Blutdrucks führte. Er nannte ihn Endothelium Derived Relaxing Factor, kurz EDRF. Erst sechs Jahre später konnten Furchgott und Louis Ignarro unabhängig voneinander zeigen, daß EDRF nichts anderes ist als NO. Ein Jahr später gelang Salvador Moncada der Nachweis, daß im Endothel selbst Stickstoffmonoxid gebildet wird [2].

Für diese Verdienste wurde im Jahr 1998 der Nobelpreis für Physiologie oder Medizin an Murad, Furchgott und Ignarro verliehen [3]. Moncada ging bei der Verleihung leer aus, da nach einer Klausel der Preis an höchstens drei Wissenschaftler gleichzeitig verliehen werden darf.

Nicht erst seit der Vergabe des Nobelpreises ist Stickstoffmonoxid eines der am intensivsten untersuchten Moleküle. Bis heute werden fast täglich neue Erkenntnisse über NO publiziert.

Mit Einsetzen der Stickstoffmonoxid-Forschung entstand auch der Bedarf an selektiven und sensitiven Nachweisverfahren. Ein Nachweis von Stickstoffmonoxid war zuvor nur in der Automobilindustrie und in Kraftwerken notwendig. Die dort emittierten Konzentrationen liegen jedoch um mehrere Größenordnungen über denen im menschlichen Körper, so daß die Verfahren für den medizinischen Einsatz viel zu unempfindlich sind. Einzige Ausnahme ist die Chemilumineszenz-Detektion (CLD), mit der

Konzentrationen bis in den ppt-Bereich nachgewiesen werden können. Nachteilig ist jedoch die Querempfindlichkeit des Verfahrens gegenüber Kohlendioxid und Wasserdampf und ein fehlender isotopenselektiver Nachweis des NO. Für diagnostische Zwecke, wie z.B. die Atemgasanalytik, gibt es jedoch den Wunsch nach besseren Meßtechniken.

In dieser Arbeit wird für den empfindlichen Nachweis von gasförmigem Stickstoffmonoxid die Resonanzfotometrie untersucht. Resonanzfotometer werden seit Jahren für Emissionsmessungen bei hohen Konzentrationen kommerziell angeboten. Sie haben jedoch das Potential, in die geringen Konzentrationsbereiche biologischer Prozesse vorzustoßen. Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt auf der Entwicklung und Untersuchung einer Langwegzelle, die die optische Absorptionsstrecke innerhalb eines Resonanzfotometers verlängert und so die Nachweisgrenze für NO verbessert. Mit der Resonanzfotometrie ist prinzipiell auch der isotopenselektive Nachweis von NO möglich, das ist jedoch nicht Bestandteil dieser Arbeit.

Im Folgenden wird eine kurze Gliederung der Arbeit gegeben:

Kapitel 1 ist diese Einleitung.

In Kapitel 2 werden die Eigenschaften und Funktionen sowie natürliche und biologische Quellen des NO erläutert.

In Kapitel 3 werden verschiedene Verfahren zum Nachweis von NO vorgestellt und miteinander verglichen. Unter anderem wird die Resonanzfotometrie erläutert.

In Kapitel 4 wird eine Langwegzelle vorgestellt, mit der sich unter anderem die optische Wegstrecke innerhalb eines Resonanzfotometers verlängern läßt. Zunächst wird ein analytisches Modell für den Langwegzellentyp entwickelt. Mit Hilfe eines Raytracing-Programms wird die Funktion der Langwegzelle simuliert, insbesondere deren Verhalten bei Dejustage der verwendeten Spiegel. Abschließend wird dieser Langwegzellentyp mit anderen konventionell verwendeten Langwegzellen verglichen.

In Kapitel 5 wird die selektive UV-Lichtquelle des Resonanzfotometers untersucht und auf die speziellen Erfordernissen der Langwegzelle angepaßt.

Kapitel 6 befaßt sich mit dem rauscharmen Nachweis von UV-Licht bei 226 nm. Die Rauschquellen werden theoretisch untersucht und mit dem Rauschen von Photomultiplier und Photodiode verglichen.

In Kapitel 7 wird ein Resonanzfotometer mit Langwegzelle aufgebaut und die Nachweisgrenze für NO bestimmt. Insbesondere wird die Verlängerung der optischen Wegstrecke durch die Langwegzelle untersucht. Abschließend wird die NO-Konzentration in der Atemluft eines Menschen gemessen.

Kapitel 2

Stickstoffmonoxid

2.1 Vorkommen und Eigenschaften

Stickstoffmonoxid (NO) ist ein nicht brennbares, farbloses Gas. Das Molekül besitzt ein ungepaartes Elektron. Es ist daher ein Radikal und hat paramagnetische Eigenschaften. Es entsteht durch eine endotherme Reaktion von Sauerstoff (O₂) und Stickstoff (N₂) bei sehr hohen Temperaturen. Bei Raumtemperatur findet praktisch keine Reaktion statt, selbst bei einer Temperatur von 3000 °C liegt die Ausbeute nur bei 4 Prozent [4, 5]. Die größten natürlichen Quellen sind Blitzentladungen bei Gewittern, da dort hinreichend hohe Temperaturen entstehen. Wegen der geringen Ausbeute bei der direkten Verbrennung wird bei der technischen Synthese nach dem Ostwald-Verfahren Ammoniak mit Luft an einem Platin-Rhodium-Netz bei 700-1000 °C katalytisch verbrannt.

Bei Normaltemperatur reagiert Stickstoffmonoxid mit dem Sauerstoff der Luft in einer exothermen Reaktion zu Stickstoffdioxid (NO₂). Oberhalb von 650 °C zerfällt NO₂ praktisch vollständig zu NO und O₂. Stickstoffmonoxid zusammen mit Stickstoffdioxid wird als Stickstoffoxid (NO_x) bezeichnet. Der Anteil in der Luft beträgt etwa 10⁻⁷ Prozent. Es kann jedoch zu großen lokalen Schwankungen kommen.

Große künstliche Quellen für Stickstoffmonoxid sind Verbrennungsprozesse vor allem in Kraftfahrzeugmotoren und Kraftwerken. Im Jahr 1997 wurden in der Bundesrepublik Deutschland etwa 1,8·10⁶ Tonnen Stickstoffoxide durch künstliche Quellen emittiert [6]. Die Hälfte stammt dabei aus dem Straßenverkehr, ein Viertel wurde durch Kraft- und Fernheizwerke emittiert.

Stickstoffmonoxid nimmt am Stickstoffzyklus teil: NO bildet mit Sauerstoff und Wasser der Luft Salpetersäure. Diese gelangt mit dem Regenwasser ins Erdreich, wo sie nach Neutralisation, zum Beispiel mit Kalk, in Nitrate überführt wird. Pflanzen nehmen die Nitrate auf und verwenden sie zur Synthese von pflanzlichen Eiweißstoffen. Diese werden von Tieren mit der Nahrung aufgenommen und in tierische Eiweißstoffe umgewandelt. Bei der Verwesung von Pflanzen und Tierkörpern entsteht Stickstoff, der an die Luft

abgegeben wird. In der Atmosphäre wird unter anderem durch Blitzentladungen wieder Stickstoffmonoxid gebildet.

Stickstoffmonoxid ist jedoch auch ein Schadstoff. Die in der Luft entstehende Salpetersäure ist mit für den sauren Regen verantwortlich. Unter anderem sorgt dieser für eine Zerstörung von Kalksandstein-Gebäuden, die Schädigung des Kölner Doms ist ein Beispiel dafür. Wird die Salpetersäure im Erdreich nicht hinreichend neutralisiert, so kommt es zu einer Übersäuerung des Bodens und Pflanzenwurzeln werden geschädigt. Die Folge ist das Sterben der Wälder.

Im Sonnenlicht zersetzt sich Stickstoffdioxid unter Bildung von atomarem Sauerstoff, der mit dem Luftsauerstoff (O_2) Ozon (O_3) bildet. Ozon reagiert mit Kohlenwasserstoffen zu Verbindungen, die erhebliche Reizungen von Augen, Haut und Atmungsorganen verursachen können. Stickstoffmonoxid ist somit für die photochemisch induzierte Luftverschmutzung verantwortlich.

2.2 Biologische Wirkung

Der direkte Kontakt mit Stickstoffmonoxid kann für den Menschen gefährlich sein. NO ist ein giftiges Gas, die maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) liegt bei 25 ppm. Beim Einatmen kommt es zu Schleimhautreizungen, Husten und Atemnot. Die Bindung des NO an das Hämoglobin ist etwa 350.000 mal besser als die des Sauerstoffs. Zum Vergleich bindet das als gefährlich eingestufte Kohlenmonoxid (CO) nur etwa 350 mal besser an das Hämoglobin [7]. Nach dem Einatmen von NO kommt es zu Kopfschmerzen, Herzrhythmusstörungen, Blutdruckabfall, Atemnot und Krämpfen. Hohe Konzentrationen können zum Tod führen. Bei Augenkontakt mit Stickstoffmonoxid besteht Erblindungsgefahr [8,9].

Obwohl Stickstoffmonoxid in höheren Konzentrationen gefährlich bis tödlich ist, übernimmt es in geringeren Konzentrationen lebenswichtige Funktionen im menschlichen Körper [10]. Stickstoffmonoxid wird sogar in Nervenzellen, Endothelzellen und aktivierten Makrophagen synthetisiert. Es wird in einer enzymatischen Mehrschritt-Reaktion aus der essentiellen Aminosäure Arginin gebildet (siehe Abbildung 2.1).

Die NO-Synthase kann über zwei verschiedene Mechanismen geregelt bzw. ausgelöst werden. In den Nerven- und Endothelzellen wird die Produktion über die Ca^{2+} -Calmodulin-Konzentration gesteuert. Das dafür verantwortliche Enzym ist konstitutiv, d.h. es ist in den Zellen bereits vorhanden und die Synthese von NO kann mit Ansteigen von Ca^{2+} sofort beginnen.

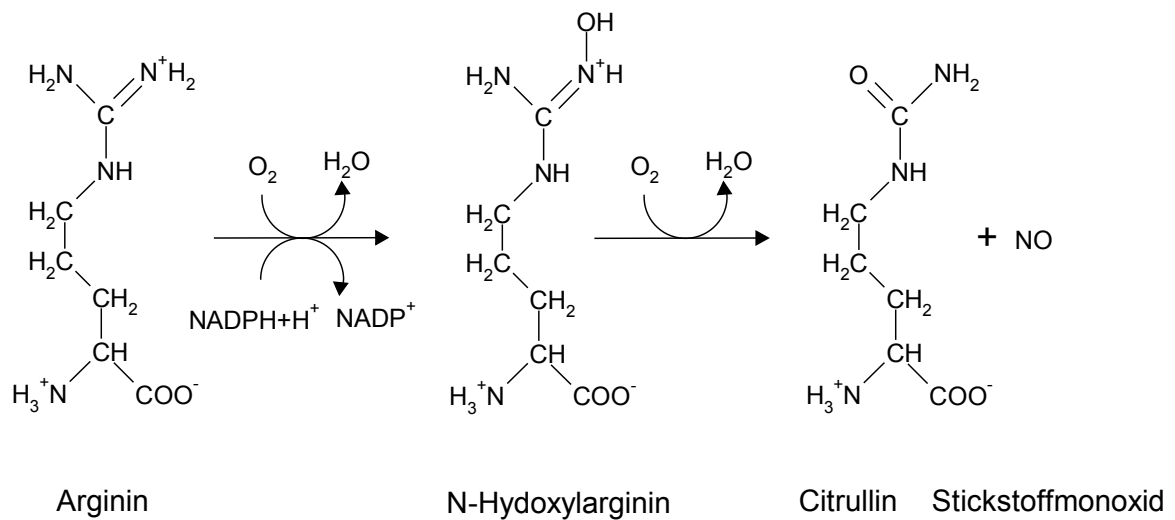


Abbildung 2.1: Körpereigene Synthese von Stickstoffmonoxid durch zweimalige Hydroxylierung der essentiellen Aminosäure Arginin zu Citrullin [11]. NADPH (Nicotinamid-adenin-dinucleotidphosphat) dient als Protonendonator.

Die NO-Synthase in Makrophagen ist hingegen nicht konstitutiv sondern wird durch Endotoxine (Bakteriengifte) und Cytokine (Zellgifte) erst induziert. Die dabei freigesetzten Mengen von NO können 1000-fach über denen der Ca^{2+} -regulierten Synthase liegen. In so hohen Konzentrationen wirkt Stickstoffmonoxid cytotoxisch, indem es Eisen-Schwefel-Verbindungen im aktiven Zentrum von Enzymen, die für den Energiehaushalt der Zellen lebenswichtig sind, komplexiert. Die Makrophagen, die Teil des Immunsystems sind, benutzen NO als Kampfstoff in der unspezifischen Immunabwehr. Es ist jedoch noch nicht geklärt, wie sich die Makrophagen selbst vor dem Zellgift schützen.

In den Nerven- und Endothelzellen dient Stickstoffmonoxid als intra- und interzelluläres Signalmolekül. NO hat zwar eine Lebensdauer von nur wenigen Sekunden bevor es zu Nitrat oder Nitrit abgebaut wird, kann jedoch aufgrund seiner geringen Größe schnell innerhalb der Zellen oder auch zu benachbarten Zellen diffundieren. In den Zellen aktiviert NO die lösliche Guananylat-Zyklase, die aus GTP (Guanosin-Triphosphat) den Second messenger cGMP (zyklisches Guanosin-Monophosphat) bildet. Als Second messenger werden die zellulären Botenstoffe bezeichnet, die als Folge extrazellulärer Signale in den Zellen gebildet werden. Das cGMP bewirkt unter anderem die Relaxierung der glatten Muskulatur, wie sie z.B. in Gefäßen oder im Magen-Darm-Trakt vorkommt, oder die Aktivierung von verschiedenen Sinneszellen.

Die Endothelzellen, die die Gefäße von innen auskleiden, setzen kontinuierlich NO frei, das dann in die umgebende glatte Muskulatur diffundiert und zu einer Erweiterung der Gefäße führt. Neben der kontinuierlichen Freisetzung

von NO produzieren die Endothelzellen zusätzlich Stickstoffmonoxid, das in Abhängigkeit von der vom strömenden Blut verursachten Wandschubspannung freigesetzt wird. Das NO sorgt somit dafür, daß der Gefäßdurchmesser auf den Blutdruck angepaßt werden kann. Bei der Artherosklerose besteht eine reduzierte Fähigkeit des Endothels NO zu produzieren. Die Arterien sind verengt. Seit Beginn des letzten Jahrhunderts wird bei Angina Pectoris das auch als Sprengstoff eingesetzte Nitroglycerin zur Gefäßerweiterung verabreicht. Die relaxierende Wirkung beruht auf der Fähigkeit des Nitroglycerins, Stickstoffmonoxid abzugeben.

Das von den Endothelzellen produzierte NO diffundiert auch ins Blut. Es hemmt die Thrombozytenadhäsion und -aggregation. Stickstoffmonoxid verhindert somit Thrombosen.

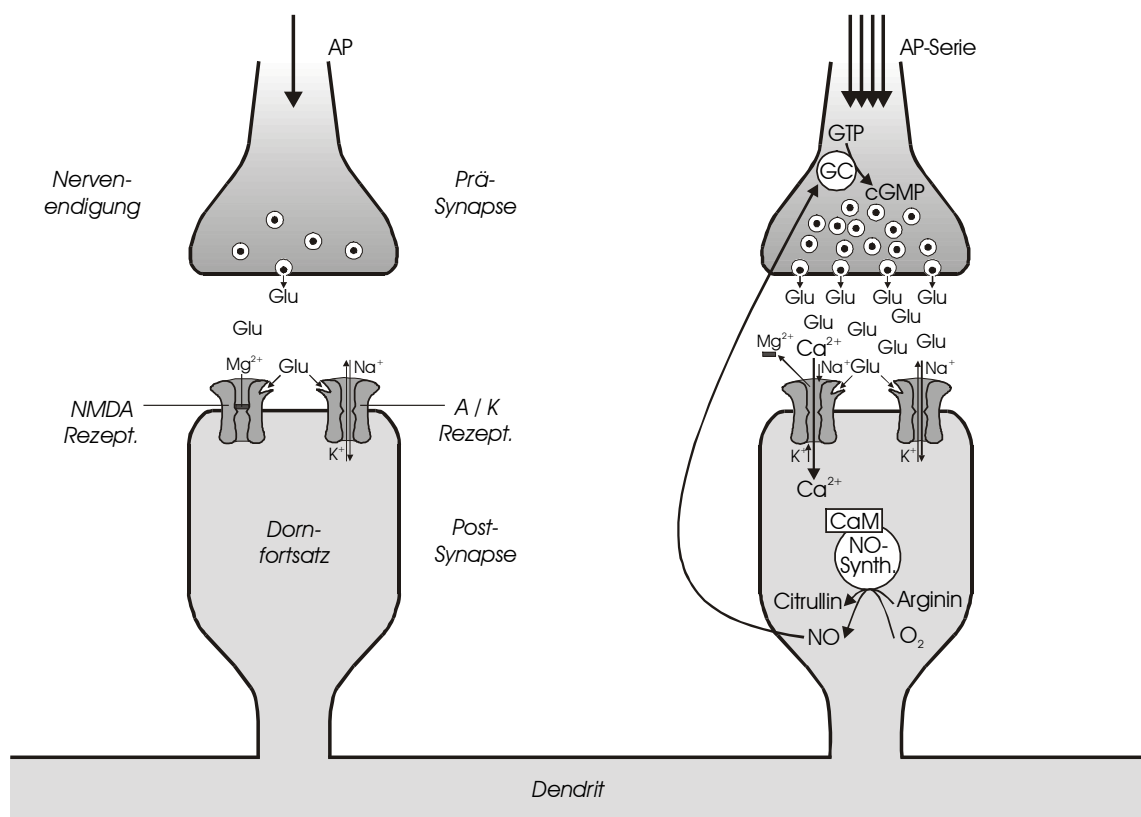


Abbildung 2.2: Normale synaptische Übertragung (links): Ein Aktionspotential (AP) löst in der Präsynapse die Freisetzung von Glutamat (Glu) aus. Dieses öffnet die A/K-Rezeptoren. Es strömt Na⁺ in die Postsynapse ein und K⁺ aus ihr heraus. Langzeitpotenzierung LTP (rechts): Eine Serie von Aktionspotentialen löst in der Präsynapse eine erhöhte Freisetzung von Glutamat aus. Als Folge wird Mg²⁺ aus den NMDA-Rezeptoren ausgetrieben. Durch das in die Postsynapse einströmende Ca²⁺ wird die NO-Synthase aktiviert. Das NO diffundiert in die Präsynapse und löst dort die Guananylatzyklase (GC) aus. Das so gebildete zyklische Guanosinmonophosphat (cGMP) sorgt für eine weitere Freisetzung von Glutamat [7].

Eine grundlegende Fähigkeit selbst schon primitiver Nervensysteme ist das Lernen, d.h. die sinnvolle Änderung der Reaktionsweise des Systems aufgrund von Erfahrungen. Die Langzeitpotenzierung (LTP) ist ein möglicher Vorgang an den Synapsen des Gehirns, der für den Lernprozeß verantwortlich sein kann. Wie in Abbildung 2.2 dargestellt, besteht eine Synapse aus der Prä- und der Postsynapse. Dazwischen liegt der synaptische Spalt.

Ein Nervenimpuls, der auch als Aktionspotential bezeichnet wird, führt in der Präsynapse zu einer Ausschüttung von Glutamat in den synaptischen Spalt. Die Postsynapse hat zwei Typen von Glutamatrezeptoren, den NMDA-Rezeptor sowie den A/K-Rezeptor, die sich in Abhängigkeit von der Glutamatkonzentration öffnen und schließen können. Die Glutamatmenge, die bei einem einzelnen Aktionspotential ausgeschüttet wird, kann nur den A/K-Rezeptor öffnen. Es strömt Na^+ in und K^+ aus der Postsynapse. Kurze Zeit nach dem Aktionspotential schließen sich die Rezeptoren wieder.

Eine hochfrequente Serie von Aktionspotentialen hingegen setzt eine große Menge von Glutamat in den synaptischen Spalt frei. Neben dem A/K-Rezeptor öffnet nun auch der NMDA-Rezeptor. Durch diesen strömen große Mengen von Ca^{2+} in die Postsynapse ein. Die hohe Ca^{2+} -Konzentration aktiviert die NO-Synthase, die aus der Aminosäure Arginin Stickstoffmonoxid gewinnt. Das NO kann aufgrund seiner Halbwertszeit von etwa 5 Sekunden im Gehirn in die Präsynapse diffundieren. Dort wird die Guanylatzyklase ausgelöst, die den Second messenger cGMP produziert. Dieser wiederum sorgt für eine fortgesetzte Ausschüttung von Glutamat in den synaptischen Spalt. Selbst wenn die Serie der Aktionspotentiale vorüber ist, bleiben die Rezeptoren der Postsynapse geöffnet. Grund dafür ist die positive, d.h. verstärkende, Rückkopplung der Postsynapse auf die Präsynapse durch das NO. Dieser Prozeß heißt Langzeitpotenzierung und die synaptische Übertragung der so aktivierten Zellen bleibt teilweise tagelang erhalten.

Einige Sinneszellen müssen zunächst aktiviert werden, bevor diese erregt werden können. Die Aktivierung der Sinneszellen der Retina, d.h. der Stäbchen und Zapfen, sowie der des olfaktorischen Epithels, erfolgt in mehreren Schritten über das Stickstoffmonoxid. Ohne NO funktioniert somit weder der Seh- noch der Geruchssinn [12].

Die Atemluft enthält Stickstoffmonoxid im Bereich einiger ppb. Der überwiegende Teil des NO wird aus den Schleimhäuten der Nasennebenhöhlen freigesetzt. Da die Nasennebenhöhlen durch kleine Öffnungen, den Ostien, mit dem Nasenrachen verbunden sind, findet ein Gasaustausch mit den Atemwegen statt.

Die hier dargestellten Aufgaben, die das Stickstoffmonoxid in unserem Organismus übernimmt, sind zum Teil erst in den letzten Jahren geklärt worden. Viele dieser Funktionen sind aber noch nicht genau verstanden und daher Gegenstand der aktuellen Forschung [13].

Kapitel 3

Nachweis von Stickstoffmonoxid

In diesem Kapitel werden verschiedene Verfahren zum Nachweis von Stickstoffmonoxid vorgestellt und miteinander verglichen. Soll die Rolle des Stickstoffmonoxids in biologischen bzw. medizinischen Vorgängen untersucht werden, so hat das verwendete Meßverfahren neben einer Nachweisgrenze im ppb- oder sub-ppb-Bereich noch andere Kriterien zu erfüllen. Wichtig sind geringe Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen, z.B. dürfen bei der Atemgasanalytik Wasserdampf und Kohlendioxid nicht stören.

Da Stickstoffmonoxid in verschiedensten biologischen bzw. medizinischen Prozessen gleichzeitig vorkommt, sind Untersuchungen, in denen nur die Gesamtkonzentration von Stickstoffmonoxid bestimmt wird, häufig nicht sehr aussagekräftig. Die gemessene Konzentration läßt sich nicht eindeutig einem Prozeß zuordnen. Eine Spezifizierung ist möglich, wenn z.B. isotonenmarkierte Medikamente verabreicht werden, die zu einer lokalisierten Freisetzung von NO führen. Die beiden häufigste stabilen Isotopomere sind das $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ und das $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, die im natürlichen Verhältnis 270:1 vorkommen. Die Isotopenmarkierung erfolgt über das seltenere $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$. Wichtig ist daher die Möglichkeit des isotopenselektiven Nachweises von NO.

Da Stickstoffmonoxid mit Sauerstoff und Wasserdampf reagiert, ist das Sammeln von Atemluft, z.B. in Probenbeuteln, und eine spätere Analyse in einem Labor nicht möglich. Das Nachweisverfahren für NO sollte daher transportabel sein.

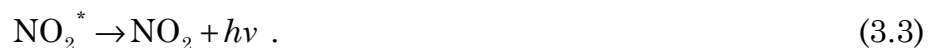
3.1 Chemilumineszenzdetektion

Die Chemilumineszenzdetektion (CLD) ist das verbreitetste Verfahren zur Messung von Stickstoffmonoxid. Das Probegas wird in eine Analysatorkammer geleitet [14]. Dort wird Ozon (O_3) zugesetzt, das in einem Ozonisator durch eine stille Entladung erzeugt wird. In der Probenkammer laufen folgende Reaktionen ab:



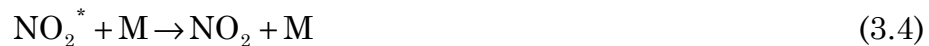
Etwa 20 Prozent des bei der Reaktionen entstandenen NO_2 ist elektronisch angeregt (Teilreaktion 3.1), der überwiegenden Anteil ist nicht angeregt (Teilreaktion 3.2).

Das angeregtes NO_2^* geht unter Emission von elektromagnetischer Strahlung in den Grundzustand über



Die Strahlungsemission ist breitbandig und liegt im Wellenlängenbereich von 600 - 3000 nm mit einem Intensitätsmaximum bei etwa 1200 nm. Diese Chemilumineszenz kann mit einem geeigneten Photodetektor nachgewiesen werden. Bei hohem O_3 -Überschuß ist die Strahlungsintensität über einige Größenordnungen direkt proportional zur Konzentration von NO_2^* und damit proportional zu NO im Probgas.

Der überwiegende Teil des NO_2^* wird strahlungslos über Stöße mit anderen Molekülen (M) deaktiviert:



Dieses Quenching hängt stark von der Art des Stoßpartners ab, z.B. quenchen Wasser und Kohlenstoffdioxid die Chemilumineszenz viel effektiver als Stickstoff und Sauerstoff. Um die daraus resultierende Querempfindlichkeit zu Wasser und Kohlendioxid zu minimieren und eine hohe Lichtausbeute zu erreichen muß das Quenching reduziert werden. Dies wird über die Reduktion des Druckes in der Analysatorkammer realisiert. Ein zusätzlicher Aufwand entsteht durch die Verwendung von Ozon. Da Ozon in hohen Konzentrationen toxisch wirkt und es bereits bei niedrigen Konzentrationen zu einer Reizung der Schleimhäute kommt, muß das Ozon nach Durchfluß durch die Analysatorkammer vernichtet werden.

Mit der CLD lassen sich Nachweisgrenzen von etwa 0,1 ppb NO erzielen. Die CLD weist jedoch Querempfindlichkeiten zu Wasser und Kohlendioxid auf. Aufgrund der breitbandigen Lichtemission ist eine isotopenselektive Messung von Stickstoffmonoxid nicht möglich.

3.2 Laser-Magnet-Resonanz

Die Laser-Magnet-Resonanz (LMR) nutzt zum Nachweis von NO die Streckschwingung des Stickstoffmonoxid bei der Wellenlänge $5,3 \mu\text{m}$. Abbildung 3.1 zeigt das berechnete Absorptionsspektrum von NO. In diesem infraroten Spektralbereich stehen jedoch kaum abstimmbare Laser zur Verfügung. Deshalb wird ein CO-Laser verwendet, der jedoch nur diskrete Laserlinien emittiert.

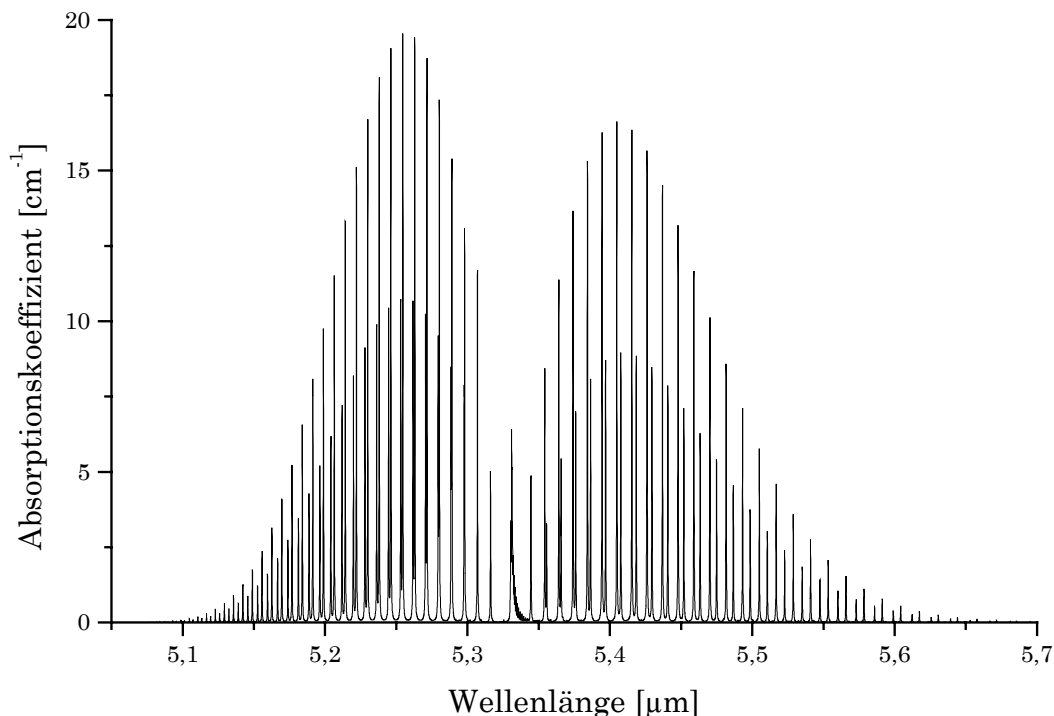


Abbildung 3.1: Berechnetes Absorptionsspektrum von Stickstoffmonoxid auf Basis der Hitran96-Datenbank [15,16]. Die Temperatur betrug 296 K, der Druck 1013 hPa.

Da die Emissionslinien des CO-Lasers nicht mit den Absorptionslinien des NO übereinstimmen, werden die Absorptionslinien des NO mit Hilfe eines starken Magnetfeldes verschoben [17]. Das ist möglich, da das Stickstoffmonoxid aufgrund seiner radikalischen Eigenschaften einen nichtverschwindenden elektronischen Drehimpuls hat. Das externe Magnetfeld spaltet mittels des Zeemann-Effektes die Molekülübergänge auf und ändert deren Übergangsfrequenzen. Stimmen durch Einstellung des äußeren Magnetfeldes die Emission von Laser und die Absorption von NO überein, so erfolgt eine Resonanzabsorption. Dadurch wird die Absorptionsmessung von Stickstoffmonoxid möglich.

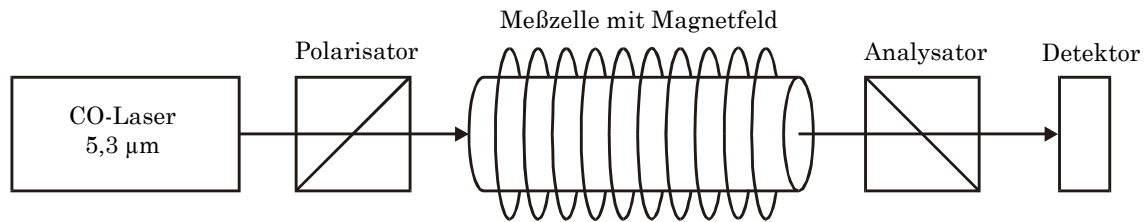


Abbildung 3.2: schematischer Aufbau eines Faraday-LMR-Spektrometers [19].

Die Empfindlichkeit des Verfahrens läßt sich etwa um eine Größenordnung steigern, in dem die mit der Absorption verbundene Drehung des Lichtes genutzt wird (Faraday-Effekt) [18]. Dazu wird vor der Meßzelle ein Polarisator in den Strahlengang gestellt, der linear polarisiertes Licht erzeugt. Hinter der Meßzelle befindet sich ein zum Polarisator gekreuzter Analysator. Abbildung 3.2 zeigt den schematischen Aufbau eines Faraday-LMR-Spektrometers. Findet in der Meßzelle keine Absorption statt, so kann kein Laserlicht auf den Detektor treffen. Bei Absorption des Laserlichtes durch NO in der Meßzelle wird der nicht absorbierte Teil des Lichtes in seiner Polarisationssebene gedreht. Somit kann ein Teil des Lichtes den Analysator passieren und wird vom Detektor nachgewiesen. Die Drehung der Polarisationssebene in der Meßzelle ist ein Maß für die Konzentration des Stickstoffmonoxids.

Mit der LMR lassen sich Nachweisgrenzen von ca. 1 ppb NO erzielen [19]. Die LMR hat keine oder nur geringe Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen, da nur an einem Übergang des NO gemessen wird. Eine isotopenselektive Messung von Stickstoffmonoxid möglich, da die Absorptionslinien der verschiedenen Isotopomere spektral gegeneinander verschoben sind. Nachteilig bei diesem Verfahren ist der hohe Aufwand. Der in seinen Abmessungen große CO-Laser muß mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden. Für die Erzeugung der Magnetfelder werden Helium- und stickstoffgekühlte supraleitende Magneten oder wassergekühlte Kupfermagnetspulen verwendet. Das System kann daher nur stationär betrieben werden.

Eine Miniaturisierung ist durch die Verwendung von Quanten-Kaskaden-Lasern (QCL) möglich [20,21]. Dieser Lasertyp ist aus einer Vielzahl dünner Schichten zweier verschiedener Halbleitermaterialien aufgebaut. Im Leitungsband des Halbleiters werden so Potentialtöpfe unterschiedlicher Breite erzeugt, in denen nur diskrete Energieniveaus für die Elektronen erlaubt sind. Der Laserübergang findet zwischen den Energieniveaus zweier Potentialtöpfe innerhalb des Leitungsbandes statt. Die Abstimmung der Emissionswellenlänge erfolgt über die Temperatur und den elektrischen Strom. Für den kontinuierlichen Betrieb eines QCL ist zur Zeit jedoch noch eine Stickstoff-Kühlung erforderlich.

3.3 Nichtdispersive Infrarotspektroskopie

Die Nichtdispersive Infrarotspektroskopie (NDIRS) mißt ebenfalls die Absorption der Streckschwingung des Stickstoffmonoxid im infraroten Spektralbereich (siehe Abbildung 3.1). Abbildung 3.3 zeigt den schematischen Aufbau eines NDIR-Spektrometers [22,23]. Als Lichtquelle wird ein Glühdraht verwendet, der das kontinuierliche Spektrum eines schwarzen Strahlers aussendet. Die Temperatur (bzw. der Strom) des Glühdrahtes wird für den Wellenlängenbereich geeignet gewählt. Das Chopperrad gibt das Licht des Glühdrahtes auf die Meßzelle und den nachfolgenden akustooptischen Detektor periodisch frei.

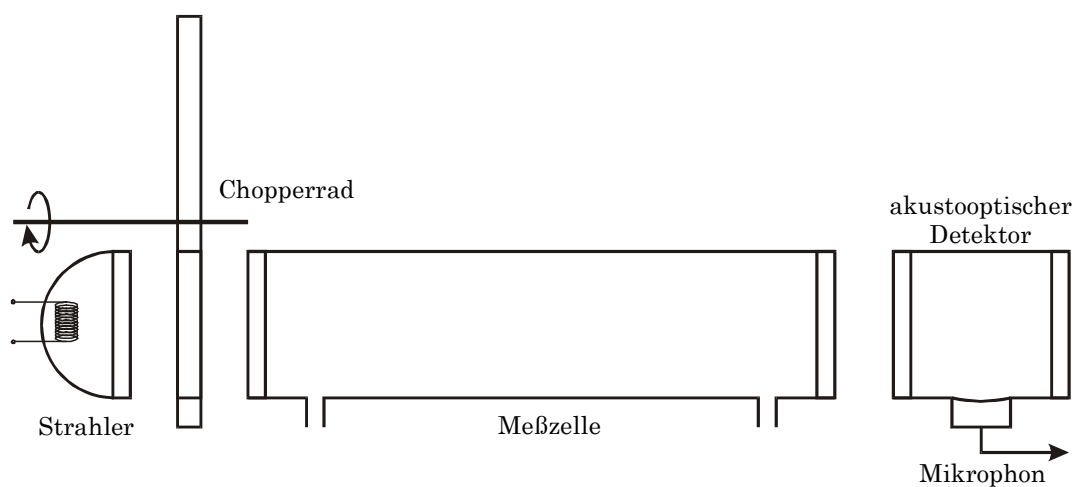


Abbildung 3.3: schematischer Aufbau eines NDIR-Spektrometers.

Der Detektor besteht aus einer mit Stickstoffmonoxid gefüllten Zelle mit transparenten Fenstern und einem Kondensatormikrophon, das die Druckschwankungen des Gases über Kapazitätsänderung nachweisen kann. Fällt Licht in den Detektor, so wird dieses vom Stickstoffmonoxid absorbiert. Das führt zu einer Erwärmung des Gases und somit auch zu einem Druckanstieg. Unterbricht das Chopperrad den Strahlengang, so kühlt sich das Gas wieder ab, und es gibt einen Druckabfall. Das Mikrophon liefert ein zeitlich periodisches Signal, dessen Frequenz der des Chopperrades entspricht und dessen Amplitude proportional zur absorbierten Energie ist. Wird in die Meßzelle Probegas mit Stickstoffmonoxid gefüllt, so wird bereits in der Meßzelle Licht absorbiert. Somit fällt weniger Licht in den Detektor ein, die Erwärmung des Gases ist geringer. Da die Amplitude des Mikrophonsignals proportional zur einfallenden Lichtintensität ist, d.h. proportional zur Transmission des Lichtes durch die Meßzelle, kann die Konzentration von Stickstoffmonoxid in der Meßzelle bestimmt werden.

Die Selektivität der Messung wird durch die spezifische Absorption von Stickstoffmonoxid im akustooptischen Detektor erreicht. Der Detektor ist nur in diesem Spektralbereich empfindlich [24]. Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen treten auf, wenn sich deren Absorptionsbanden mit denen des Stickstoffmonoxids überlappen. Das trifft vor allem für Wasserdampf zu. Durch die Verwendung eines Zweikammerdetektors, der aus zwei hintereinander angeordneten stickstoffgefüllten Zellen besteht, wird die Querempfindlichkeit erheblich vermindert [25].

Mit der NDIRS lassen sich Nachweisgrenzen von etwa 1.500 ppb erzielen [26]. Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen können eliminiert werden und sind daher praktisch nicht vorhanden. Eine isotopenselektive Messung von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ ist möglich, da die Absorptionsspektren der Isotopomere aufgrund der unterschiedlichen Molekülmassen verschoben sind. Die akustooptischen Detektoren werden mit dem entsprechenden Isotopomer gefüllt [27]. Ein NDIR-Spektrometer läßt sich sehr kompakt aufbauen und ist daher transportabel.

3.4 Resonanzfotometrie

Zum NO-Nachweis mit einem Resonanzfotometer wird die Absorption des elektronischen $\gamma(0,0)$ -Übergangs bei der Wellenlänge 226 nm verwendet [28]. Die Absorption dieses Übergangs im UV ist ca. 50 mal stärker als die der Streckschwingung im Infraroten.

Als Lichtquelle wird eine elektrodenlose Entladungslampe (EDL) benutzt. Die EDL besteht aus einem hermetisch verschlossenen Quarzglaszylinder, der mit Stickstoff und Sauerstoff bei geringem Druck gefüllt ist. Um den Quarzzyylinder ist eine Hochfrequenzspule gewickelt, durch die die Gasentladung innerhalb des Zylinders aufrecht erhalten wird. In der Gasentladung entsteht elektronisch angeregtes NO^* . Die angeregten Stickstoffmonoxidmoleküle gehen unter Emission von Licht in ihren Grundzustand über. Dabei wird Licht des $\gamma(0,0)$ -Übergangs emittiert. Das Emissionsspektrum der EDL entspricht also dem Absorptionsspektrum des NO in der Meßzelle, es findet Resonanzabsorption statt. Neben der $\gamma(0,0)$ -Bande des NO werden noch eine Vielzahl anderer Banden von der Lampe emittiert. Diese Banden stören die NO-Absorptionsmessung und können Mittels eines Interferenz-Bandpassfilters eliminiert werden.

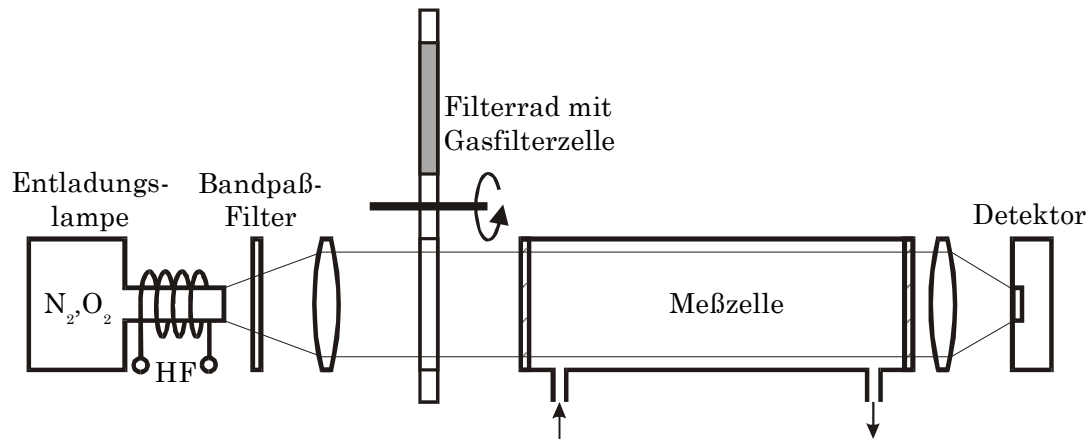


Abbildung 3.4: schematischer Aufbau eines Resonanzabsorptions-Fotometers.

Das Licht der EDL trifft, bevor es in die Meßzelle eintritt auf ein Filterrad, dessen Filter aus hermetisch abgeschlossenen, gasgefüllten Quarzglasröhrchen bestehen. Ein mit NO gefülltes Filter absorbiert alle von der Lampe emittierten NO-Linien. Somit lassen sich die nicht von Stickstoffmonoxid absorbierbaren Linien bestimmen. Die verschiedenen Filter können durch Drehung des Filterrades in den Strahlengang eingebracht werden.

Die Meßzelle ist eine einfache Absorptionszelle, durch die das Probegas mit dem Stickstoffmonoxid geleitet wird. Hinter der Meßzelle wird die Intensität mit einem geeigneten Photodetektor, z.B. mit einer Photodiode oder einem Photomultiplier, bestimmt. Der Photodetektor detektiert das Licht breitbandig.

Bei der Resonanzfotometrie handelt es sich, genauso wie bei der NDIRS, um eine nichtdispersive Meßmethode. Die Selektivität wird jedoch im Gegensatz zur NDIRS durch die selektive Lichtquelle erreicht.

Mit der Resonanzfotometrie lassen sich Nachweisgrenzen von ca. 250 ppb NO erzielen [26]. Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen sind kaum vorhanden, da die verwendete Lichtquelle ein spezifisches und nicht ein breitbandiges Spektrum emittiert. Im UV-Bereich sind keine wesentlichen Überlappungen zu den Absorptionsspektren anderer Gase (insbesondere Wasserdampf) vorhanden, wie sie typischerweise im infraroten Wellenlängenbereich auftreten. Eine isotopenselektive Messung ist grundsätzlich möglich, indem die Entladungslampe und die Gasfilterzellen isotopenselektiv gefüllt werden. Ein Resonanzfotometer läßt sich sehr kompakt aufbauen. Somit ist ein mobiler Einsatz möglich.

3.5 Zusammenfassung

Keines der beschriebenen Verfahren erfüllt alle Anforderungen, die am Anfang dieses Kapitels an ein NO-Meßverfahren für den biologischen bzw. medizinischen Einsatz gestellt wurden.

Die Chemilumineszenzdetektion (CLD) hat zwar eine der niedrigsten Nachweisgrenzen für Stickstoffmonoxid, jedoch sind Querempfindlichkeiten zu Wasserdampf und Kohlendioxid vorhanden. Außerdem ist ein isotopenselektiver Nachweis nicht möglich.

Die Faraday-LMR-Spektroskopie hat eine ähnlich gute Nachweisgrenze wie die CLD, zeigt aber keine oder nur kaum Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Gasen. Außerdem ist ein isotopenselektiver Nachweis möglich. Ein Nachteil ist allerdings, daß das Verfahren sehr aufwendig ist und transportable Geräte nicht verfügbar sind.

Der nichtdispersiven Infrarotspektroskopie (NDIRS) liegt ein sehr einfaches Meßverfahren zugrunde, ein isotopenselektiver Nachweis mit nur geringen Querempfindlichkeiten ist möglich. Auch lassen sich NDIR-Spektrometer sehr kompakt aufbauen und sind daher transportabel. Jedoch ist die Nachweisgrenze etwa um den Faktor 1.000 schlechter als bei der CLD oder Faraday-LMRS.

Ein Resonanzfotometer ist ähnlich einfach und genauso kompakt aufgebaut wie ein NDIR-Spektrometer, der Nachweis von Stickstoffmonoxid erfolgt jedoch im ultravioletten Spektralbereich, wo NO etwa 50 mal stärker absorbiert als im infraroten Spektralbereich. Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen sind kaum vorhanden, ein isotopenselektiver Nachweis ist prinzipiell möglich. Es lassen sich Nachweisgrenzen von etwa 250 ppb erzielen, die aber für medizinische Anwendungen nicht ausreichend sind. Jedoch würde eine Nachweisgrenze von bereits 50 ppb NO für einige Untersuchungen reichen. Daher werden in den folgenden Kapiteln die Absorptionszelle, die Entladungslampe sowie die Photodetektoren eines Resonanzfotometers untersucht, um eine verbesserte Nachweisgrenze für medizinische Anwendungen zu erreichen.

Kapitel 4

Verlängerung der optischen Wegstrecke

Eine gängige Methode zur Bestimmung der Konzentration einer Molekülart in einem Gasgemisch ist die Absorptionsmessung. Dabei macht man sich zu Nutze, daß die Moleküle häufig in einem für sie charakteristischen Wellenlängenbereich Licht absorbieren. Im Infraroten werden die Moleküle bei der Absorption zu Rotationen bzw. Schwingungen angeregt, im Ultravioletten finden elektronische Übergänge statt. In Abbildung 4.1 ist das Prinzip einer Absorptionsmessung dargestellt.

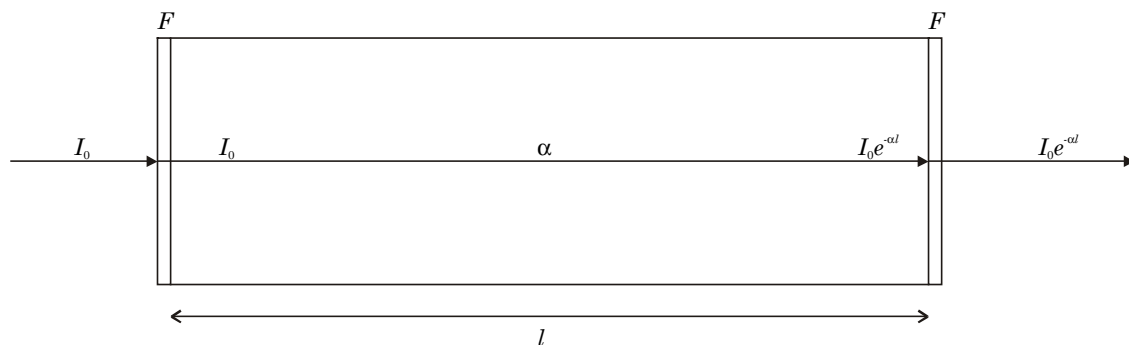


Abbildung 4.1: Lichtabsorption in einer gasgefüllten Zelle der Länge l , die durch transparente Fenster F abgeschlossen ist. Das Gas hat den Absorptionskoeffizienten α . Das Licht wird nach dem Lambert-Beerschen Gesetz geschwächt.

Beim Durchgang von Licht durch eine mit absorbierendem Gas gefüllte Zelle wird das Licht geschwächt. Die Intensitätsabnahme wird durch das Lambert-Beersche Gesetz

$$I = I_0 e^{-\alpha l} = I_0 e^{-\epsilon c l} \quad (4.1)$$

beschrieben, wobei I_0 die Intensität vor und I die Intensität hinter der Zelle mit Länge l ist. Der Absorptionskoeffizient α bzw. der Extinktionskoeffizient ϵ sind wellenlängenabhängig. Da der Absorptionskoeffizient α das Produkt aus

dem molekülspezifischen Extinktionskoeffizient ε und der Konzentration c ist, läßt sich die Konzentration des Moleküls bestimmen.

Da die Intensitätsabnahme bei niedrigen Konzentrationen sehr gering ist, können diese Konzentrationen mit einer einfachen Absorptionsmessung nicht mehr nachgewiesen werden. Die Nachweisgrenze kann verbessert werden, wenn die Länge l der Zelle vergrößert wird. Häufig ist es jedoch nicht möglich, die Absorptionszelle auf mehrere Meter oder auf einige Kilometer zu verlängern. Abgesehen von der räumlichen Problematik nimmt die Lichtintensität bei einer divergenten Lichtquelle aufgrund der großen Distanz auch ohne absorbierendes Gas stark ab.

Eine Alternative dazu bieten Langwegzellen. Diese verlängern die optische Wegstrecke im absorbierenden Medium, ohne dass die äußeren Dimensionen vergrößert werden müssen. Bei der Verwendung einer Langwegzelle muß die Lichtquelle speziellen Anforderungen genügen, denen häufig nur eine Laserlichtquelle gerecht wird. Außerdem müssen die in den Langwegzellen vorhandenen Spiegel sehr genau justiert sein.

4.1 Kollineare Langwegzelle

Für eine ausgedehnte und divergente Lichtquelle, wie z.B. die Entladungslampe des Resonanzfotometers, stehen kaum Langwegzellen zur Verfügung. Im folgenden soll daher eine Langwegzelle untersucht werden, die sehr einfach zu handhaben ist, keine besonderen Anforderungen an die Lichtquelle stellt und deren Spiegel fast keiner Justage bedürfen. Die Langwegzelle kann eine einfache Meßzelle ersetzen, ohne daß die Strahlrichtung geändert wird. Da das Licht in der Langwegzelle im wesentlichen parallel zur optischen Achse läuft, wird im folgenden die Zelle auch als kollineare Langwegzelle bezeichnet.

4.1.1 Theoretisches Modell

Werden die transparenten Fenster in Abbildung 4.1 durch teildurchlässige Spiegel der Reflektivität R ersetzt, so verlängert sich die optische Wegstrecke im absorbierenden Medium. In Abbildung 4.2 ist der Weg des Lichtes durch die eine solche Zelle dargestellt.

Trifft das Licht mit der Intensität I_0 auf das verspiegelte Fenster S_1 , so wird der Anteil $I_0 R$ reflektiert. Die Intensität $I_0(1 - R)$ passiert S_1 und wird beim Durchlaufen der Zelle nach Gleichung 4.1 geschwächt. Beim Auftreffen auf das verspiegelte Fenster S_2 verläßt der Anteil

$$I = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha l} \quad (4.2)$$

die Zelle. Die Intensität $I_0(1 - R)Re^{-\alpha l}$ wird in die Zelle zurück reflektiert und ebenfalls nach Gleichung 4.1 geschwächt. Nach der Reflektion an Spiegel S_1 und weiterer Absorption verläßt der Anteil

$$I_0(1 - R)^2 R^2 e^{-3\alpha l} \quad (4.3)$$

die Zelle an Spiegel S_2 . Ein Teil des Lichtes wird in die Zelle zurück reflektiert und nach einem weiteren Umlauf verläßt die Intensität

$$I_0(1 - R)^2 R^4 e^{-5\alpha l} \quad (4.4)$$

die Zelle durch den Spiegel S_2 . Die Zelle verliert so bei jedem Umlauf Licht durch die Spiegel S_1 und S_2 . Der Intensitätsverlust durch Spiegel S_1 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abbildung 4.2 nicht dargestellt.

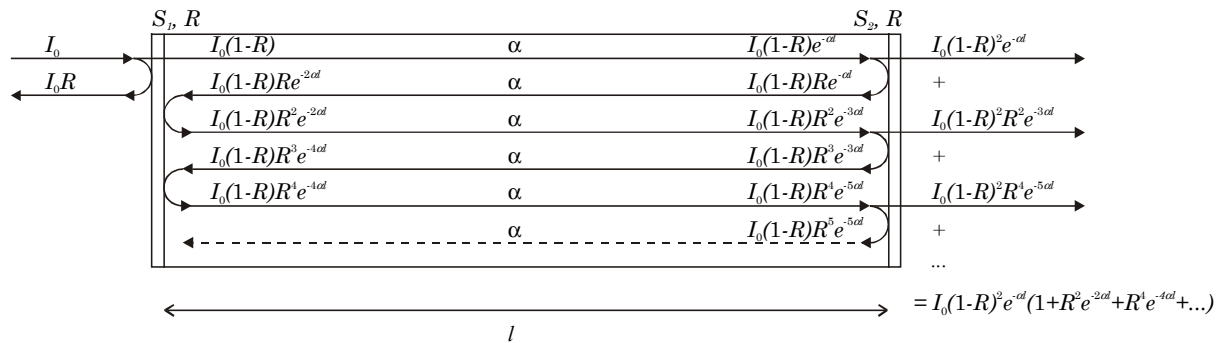


Abbildung 4.2: Die transparenten Fenster aus Abbildung 4.1 wurden durch teildurchlässige Spiegel S_1 und S_2 der Reflektivität R ersetzt. Das Licht durchläuft die Zelle nun mehrfach.

Trifft auf den Spiegel S_1 der Zelle Licht einer kontinuierlichen und nicht kohärenten Lichtquelle, so addieren sich die Intensitätsbeiträge hinter Spiegel S_2 zu der Gesamtintensität

$$I_\infty(\alpha, R) = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha l} (1 + R^2 e^{-2\alpha l} + R^4 e^{-4\alpha l} + \dots). \quad (4.5)$$

Bei dieser Summe handelt es sich um die geometrische Reihe [29], die sich zu

$$I_\infty(\alpha, R) = I_0(1 - R)^2 e^{-\alpha l} \sum_{n=0}^{\infty} (R^2 e^{-2\alpha l})^n = I_0 \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha l}}{1 - R^2 e^{-2\alpha l}} \quad (4.6)$$

umschreiben läßt. Die Intensität hinter der Zelle hängt nicht nur von der Absorption in der Zelle ab, sondern auch von der Reflektivität der Spiegel.

Wird die Reflektivität auf $R = 0$ gesetzt, d.h. die Fenster sind transparent, so geht Gleichung 4.6 in das Lambert-Beersche Gesetz (Gleichung 4.1) über. In Abbildung 4.3 ist die Intensität hinter der verspiegelten Zelle für verschiedene Reflektivitäten der Spiegel aufgetragen. Die Intensitäten wurden dabei zur besseren Vergleichbarkeit für die Absorption $\alpha l = 0$ auf den Wert 1 normiert.

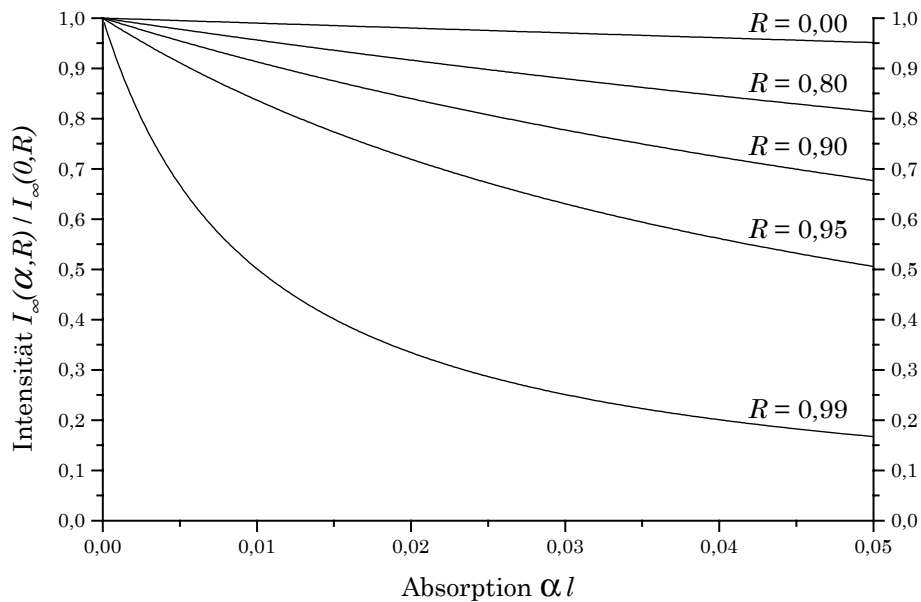


Abbildung 4.3: Abhängigkeit der Intensität I_∞ von der Absorption. Die Intensitäten sind für verschiedene Reflektivitäten R normiert aufgetragen.

Die Kurve für $R = 0,00$ entspricht der Intensität hinter einer unverspiegelten Zelle. Die Intensität geht für die Absorption $\alpha l = 0,05$ auf etwa 95 Prozent zurück. Werden die Fenster der Zelle verspiegelt, so nimmt die Intensität hinter der Zelle bei gleicher Absorption stärker ab. Die Intensitätsabnahme ist umso größer, je höher die Reflektivität der Spiegel gewählt wird. Die optische Wegstrecke durch das absorbierende Medium verlängert sich, die verspiegelte Zelle verhält sich wie eine Langwegzelle.

Zur Charakterisierung soll der Faktor λ bestimmt werden, um den sich die optische Wegstrecke einer verspiegelten Zelle im Vergleich zu einer unverspiegelten Zelle verlängert. Dazu werden das Lambert-Beersche Gesetz mit der optischen Wegstrecke λl und die normierte Intensitätsabnahme der verspiegelten Zelle gleichgesetzt:

$$e^{-\alpha \lambda l} = \frac{I_\infty(\alpha, R)}{I_\infty(0, R)} = \frac{(1 - R^2)e^{-\alpha l}}{1 - R^2 e^{-2\alpha l}}. \quad (4.7)$$

Daraus läßt sich der Faktor

$$\lambda = -\frac{1}{\alpha l} \ln\left(\frac{(1-R^2)e^{-\alpha l}}{1-R^2e^{-2\alpha l}}\right) \quad (4.8)$$

berechnen, der im Folgenden als Wegstreckenverlängerung oder genauer auch als Wegstreckenverlängerungsfaktor bezeichnet wird. Wie Abbildung 4.4 zeigt, hängt die Wegstreckenverlängerung wie erwartet von der Reflektivität der Spiegel ab, zeigt aber auch eine Abhängigkeit von der Absorption des Gases.

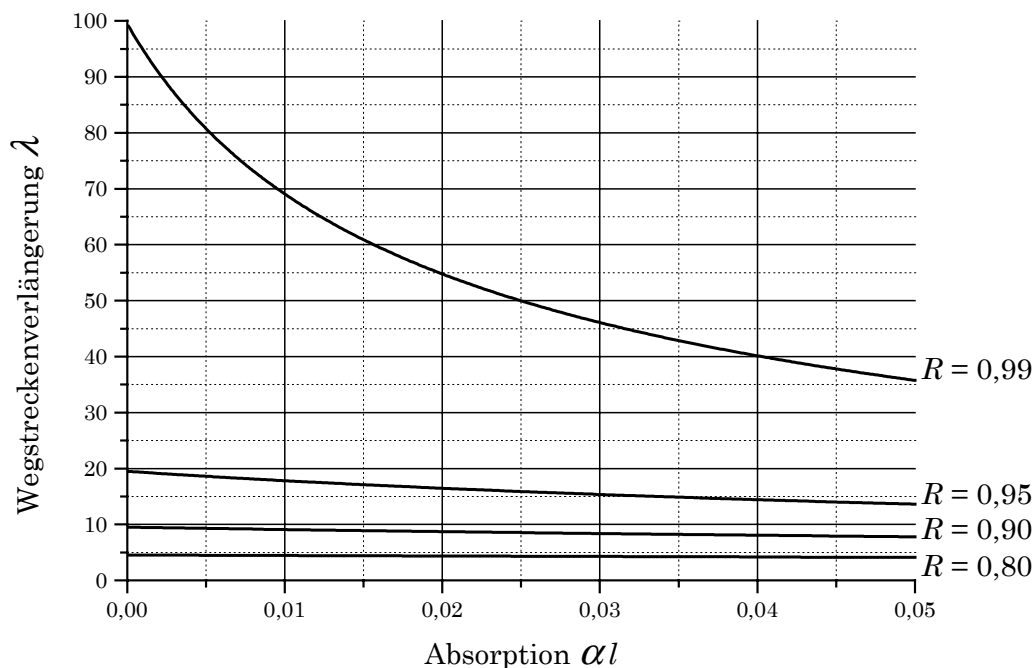


Abbildung 4.4: Abhängigkeit der Wegstreckenverlängerung λ von der Absorption αl für verschiedene Reflektivitäten R .

Mit steigender Absorption nimmt die Zahl der Umläufe in der Zelle ab, folglich sinkt die Wegstreckenverlängerung. Dieser Effekt ist umso größer, je höher die Reflektivität der Spiegel ist. Die Wegstreckenverlängerung sinkt in Abbildung 4.4 für die Spiegel mit $R = 0,99$ von $\lambda = 99,0$ auf $\lambda = 35,8$. Dagegen nimmt die Wegstreckenverlängerung für die Spiegel mit $R = 0,80$ nur von $\lambda = 4,55$ auf $\lambda = 4,13$ ab.

Wie ebenfalls in Abbildung 4.4 erkennbar ist, wird die Wegstrecke bei verschwindender Absorption $\alpha \rightarrow 0$ maximal. Zur Berechnung dieser Wegstreckenverlängerung wird Gleichung 4.8 in eine Taylor-Reihe entwickelt:

$$\begin{aligned}\lambda &= -\frac{1}{\alpha l} \left(\ln(e^{-\alpha l}) + \ln(1 - R^2) - \ln(1 - R^2 e^{-2\alpha l}) \right) \\ &= -\frac{1}{\alpha l} \left(-\alpha l + \ln(1 - R^2) - \ln(1 - R^2 e^{-2\alpha l}) \right)_{\alpha=0} - \frac{2R^2 l e^{-2\alpha l}}{1 - R^2 e^{-2\alpha l}} \Big|_{\alpha=0} \alpha - \dots \\ &= 1 + \frac{2R^2}{1 - R^2} + \alpha \dots\end{aligned}\quad (4.9)$$

Die maximale Wegstreckenverlängerung λ_0 ergibt sich bei $\alpha = 0$ somit zu

$$\lambda_0 = \frac{1 + R^2}{1 - R^2}. \quad (4.10)$$

Die Intensität hinter dem Austrittsspiegel S_2 ist im Vergleich mit der unverspiegelten Zelle geringer, da nur der Teil $I_0(1 - R)$ den Eintrittsspiegel S_1 passieren kann. Weiterhin kann das Licht die Zelle über beide Spiegel S_1 und S_2 verlassen. Der Intensitätsverlust ϕ einer verspiegelten Zelle im Vergleich zu einer Zelle mit transparenten Fenstern ergibt sich zu

$$\phi = \frac{I}{I_\infty} = \frac{I_0 e^{-\alpha l}}{I_0 \frac{(1 - R)^2 e^{-\alpha l}}{1 - R^2 e^{-2\alpha l}}} = \frac{1 - R^2 e^{-2\alpha l}}{(1 - R)^2}. \quad (4.11)$$

Für eine verschwindende Absorption von $\alpha = 0$ läßt sich der Intensitätsverlust mit

$$\phi_0 = \frac{1 - R^2}{(1 - R)^2} \quad (4.12)$$

berechnen. In Abbildung 4.5 sind die Wegstreckenverlängerung λ_0 und der Intensitätsverlust ϕ_0 in Abhängigkeit von der Reflektivität R aufgetragen.

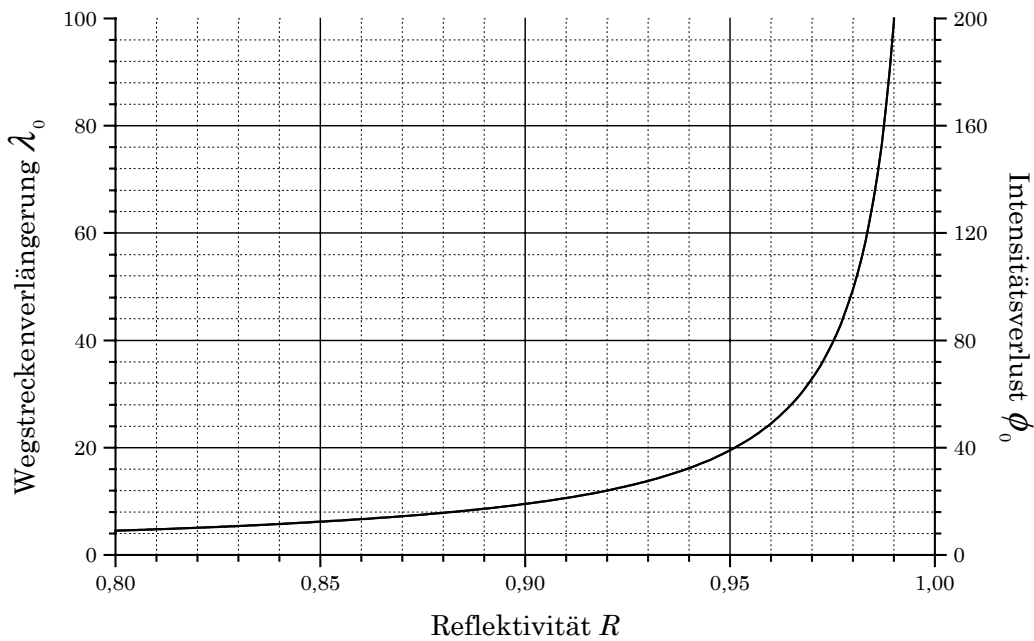


Abbildung 4.5: Verlängerung der optischen Wegstrecke und Intensitätsverlust in Abhängigkeit von der Reflektivität der Spiegel. Die Ordinate des Intensitätsverlustes ist mit dem Faktor 2 skaliert aufgetragen.

Die Kurven in Abbildung 4.5 liegen fast übereinander, jedoch ist die Skala für ϕ_0 doppelt so groß wie die Skala für λ_0 . Berechnet man das Verhältnis der beiden Größen, so erhält man

$$\frac{\lambda_0}{\phi_0} = \frac{(1-R)^2(1+R^2)}{(1-R^2)^2} = \frac{1+(1-R)^2/2R}{2+(1-R)^2/2R}. \quad (4.13)$$

Für den Grenzfall $R \rightarrow 1$, d.h. die Zelle ist komplett verspiegelt und der Längengewinn wird maximal, erhält man den Wert $\lambda_0/\phi_0 \rightarrow 1/2$. Der Intensitätsverlust ist doppelt so groß wie der Längengewinn da das Licht die Zelle über beide Spiegel S_1 und S_2 verlassen kann, jedoch die Intensität nur hinter dem Spiegel S_2 gemessen wird. Im Fall der unverspiegelten Zelle, d.h. $R=0$, tritt das Licht hingegen durch ein Fenster ein und verläßt die Zelle durch das andere Fenster. Gleichung 4.13 nimmt dabei den Wert $\lambda_0/\phi_0 = 1$ an.

Die Langwegzelle verlängert die optische Wegstrecke auf Kosten der Intensität. Es hängt von dem Detektionssystem ab, welches die Intensitäten mit einem bestimmten Signal-zu-Rausch-Verhältnis mißt, ob der Längengewinn auch zu einer Verbesserung der Nachweisgrenze führt. Bleibt das S/R-Verhältnis trotz sinkender Intensität konstant, so verbessert sich die Nachweisgrenze im gleichen Maße wie der Längengewinn. Sie erhöht sich um den Faktor

$$\delta_{S/R=\text{const.}} = \lambda_0. \quad (4.14)$$

Ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis hingegen proportional zur Wurzel aus der Intensität, wie es z.B. beim Schrotrauschen der Fall ist, so verbessert sich die Nachweisgrenze nur um den Faktor

$$\delta_{S/R \sim \sqrt{I}} = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\phi_0}}. \quad (4.15)$$

In Abbildung 4.6 ist die Verbesserung der Nachweisgrenze für die genannten Möglichkeiten des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses für verschiedene Reflektivitäten dargestellt.

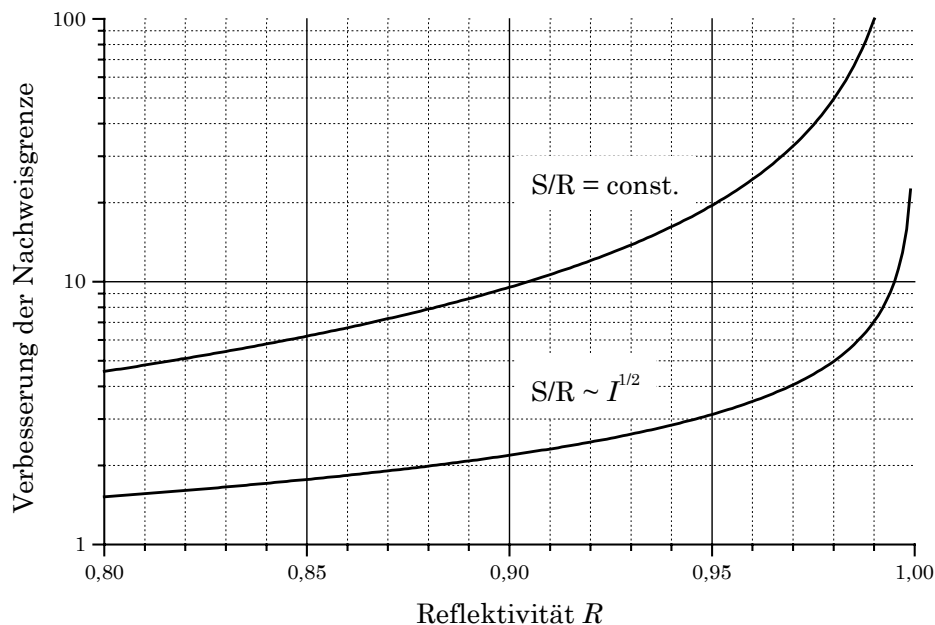


Abbildung 4.6: Einfluß des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses auf die Verbesserung der Nachweisgrenze einer kollinearen Langwegzelle.

Das Detektionssystem hat einen entscheidenden Einfluß auf die Verbesserung der Nachweisgrenze. Bleibt das Signal-zu-Rausch-Verhältnis konstant, so verbessert sich die Nachweisgrenze z.B. für einen Spiegel $R = 0,95$ um den Faktor $\delta = 19,5$. Ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis hingegen proportional zur Wurzel der Intensität, so verbessert sich die Nachweisgrenze nur um den Faktor $\delta = 3,1$. Das Detektionssystem wird daher in Kapitel 6 untersucht werden.

4.1.2 Raytracing-Programm

In der bisherigen Berechnung des Längengewinns in der kollinearen Langwegzelle wurde davon ausgegangen, daß ein Lichtstrahl in der Zelle unendlich häufig umläuft (zur Berechnung der geometrischen Reihe) und bei jeder Reflektion ein Teil des Lichtes die Zelle nur durch die verspiegelten Fenster verlassen kann. Es wurde auch angenommen, daß die Lichtstrahlen immer parallel zur optischen Achse zwischen zwei planparallelen Spiegeln hin- und herlaufen.

Diese Annahmen sind jedoch für eine reale Langwegzelle mit einer realen Lichtquelle nicht erfüllbar. Eine Entladungslampe hat einen ausgedehnten leuchtenden Bereich und das Licht wird in alle Raumrichtungen gleichverteilt abgestrahlt. Die Lichtstrahlen einer solchen divergenten und ausgedehnten Lichtquelle würden bei einer Langwegzelle mit planen Spiegeln nach wenigen Umläufen auf die Wände der Zelle treffen. Für die Verlängerung der optischen Wegstrecke müssen jedoch auch divergente Lichtstrahlen möglichst häufig reflektiert werden. Das soll durch den Einsatz von konkaven Spiegeln erreicht werden.

Eine analytische Berechnung der optischen Wegstrecke bei einer Zelle mit konkaven Spiegeln und der Verwendung einer ausgedehnten und divergenten Lichtquelle ist nicht möglich. Die Wegstrecke kann nur numerisch berechnet werden. Zu diesem Zweck wurde ein Computerprogramm in der Hochsprache Delphi [30] entwickelt, das Lichtquelle und Langwegzelle simuliert.

Das Programm behandelt Lichtquelle, Blenden, Linsen und Spiegel als dreidimensionale, vektorielle Objekte. Beispielsweise wird die plane Seite eines plankonkaven Spiegels als Ebene behandelt, die konkave Seite als Teil einer Kugeloberfläche.

Die von der Lichtquelle ausgehenden Lichtstrahlen werden durch einen Ortsvektor, einen Richtungsvektor und eine Intensität repräsentiert. Ein Lichtstrahl wird in dem Programm ausgehend von seinem Ortsvektor entlang des Richtungsvektors auf Schnittpunkte mit anderen Objekten hin untersucht. Trifft der Lichtstrahl ein Objekt, so wird der Schnittpunkt zwischen Lichtstrahl und Objekt als neuer Ortsvektor für den Lichtstrahl definiert. Je nach Objekt wird dann der Richtungsvektor entsprechend den Reflektions- oder Brechungsgesetzen berechnet. Die Intensität des Lichtstrahls wird über die optischen Eigenschaften des Objektes, d.h. Reflektivität oder Brechungsindex, bestimmt. Somit kann der Weg eines Lichtstrahls von der Lichtquelle in die Langwegzelle und dort die mehrfachen Reflektionen des Strahls zwischen den Spiegeln berechnet werden.

Eine ausgedehnte Lichtquelle wird durch eine Vielzahl von ihr ausgehender Lichtstrahlen simuliert. Die Startpunkte der Lichtstrahlen innerhalb der

Lichtquelle werden mit Hilfe eines Zufallszahlengenerators bestimmt, die Richtungsvektoren der Lichtstrahlen werden ebenfalls zufällig gewählt. Der verwendete Zufallszahlengenerator ist im Anhang genauer beschrieben. Die Lichtquelle wird umso besser repräsentiert, je mehr Lichtstrahlen berechnet werden. Dieses Vorgehen, ein kontinuierliches Objekt durch eine Vielzahl diskreter und zufällig gewählter Punkte zu approximieren, wird Monte-Carlo-Simulation genannt.

In Abbildung 4.7 ist der schematische Aufbau des simulierten Systems dargestellt. Die von der zylinderförmigen Lichtquelle ausgehenden Lichtstrahlen müssen zunächst eine Blende passieren und treffen dann auf eine bikonvexe Linse. Die Vorderseite der Lichtquelle befindet sich im Brennpunkt der Linse. Hinter der Linse laufen die Lichtstrahlen daher leicht konvergent auf den ersten Spiegel der Langwegzelle zu. Der Spiegel wird als transparentes plankonkaves Substrat mit einer teilreflektierenden Beschichtung auf der konkaven Seite behandelt.

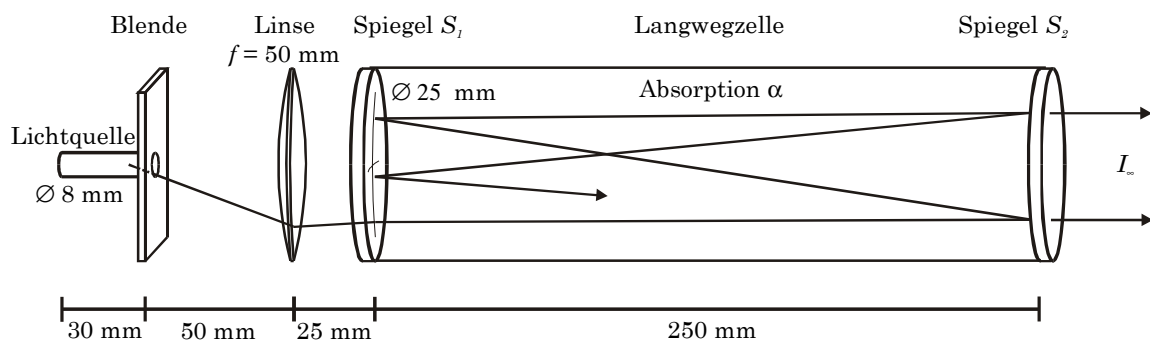


Abbildung 4.7: Schematische Darstellung des simulierten Systems. Von der Lichtquelle ausgehend wird ein Lichtstrahl durch Blende, Linse und Spiegel S_1 bis in die Langwegzelle verfolgt. Dort wird der Weg des Lichtstrahl so lange berechnet, bis die Intensität durch Absorption und Reflektion hinreichend schwach ist. An Spiegel S_2 wird neben der Reflektion auch der transmittierte Teil des Lichtstrahls berechnet und zur Intensität I_∞ hinter der Zelle summiert.

In der Zelle wird der Weg des Lichtstrahls zwischen den beiden Spiegeln verfolgt. Die Intensität des Lichtstrahls nimmt dabei durch zwei Effekte ab. Erstens wird ein Teil des Lichtes durch das in der Zelle befindliche Gas absorbiert. Die Berechnung erfolgt über das Lambert-Beersche Gesetz. Zum zweiten wird bei jeder Reflektion des Lichtstrahls an einer Spiegeloberfläche nur ein Teil der Lichtintensität reflektiert, der andere Teil wird durch den Spiegel transmittiert und verläßt die Zelle. Die bei jedem Umlauf hinter der Zelle austretenden Intensitäten werden summiert. Der Weg des Lichtstrahls in der Zelle wird so lang berechnet, bis seine Intensität hinreichend gering ist um zum Ergebnis nicht mehr beizutragen oder der Strahl einen der beiden Spiegel nicht trifft.

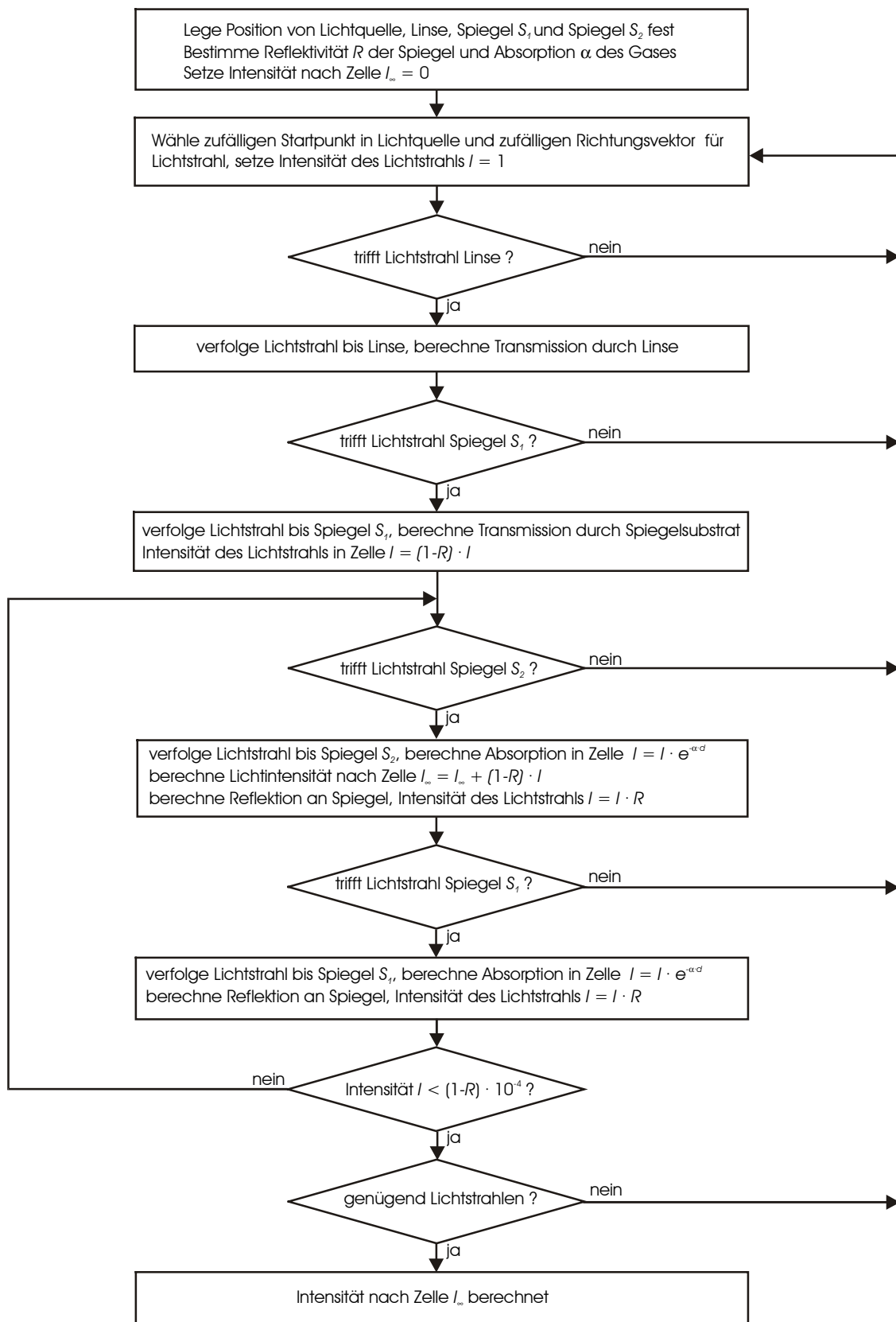


Abbildung 4.8: Ablaufschema des Simulationsprogramms. Berechnet wird die Intensität I_∞ hinter der Zelle in Abhängigkeit von Position und Reflektivität der Spiegel sowie Absorption des Gases.

Das genannte Vorgehen zur Verfolgung der Lichtstrahlen ist in Abbildung 4.8 als Ablaufschema dargestellt. Das Ergebnis eines solchen Programmlaufs ist die Intensität I_∞ hinter der Zelle in Abhängigkeit von Position und Reflektivität der Spiegel und der Absorption des Gases. Für ein genaues Ergebnis muß der Weg von sehr vielen Lichtstrahlen berechnet werden. Da die Rechenzeit mit der Zahl der Lichtstrahlen ansteigt, muß ein Kompromiß zwischen Rechenzeit und Genauigkeit gefunden werden. Es hat sich gezeigt, daß für 2 Millionen Lichtstrahlen, die noch die Blende passieren, gute Ergebnisse erzielt werden. Auf einem Pentium II mit 350 MHz werden zur Berechnung etwa 10 Minuten benötigt. Für die in Abbildung 4.11 dargestellten 200 Datenpunkte ergab sich eine Rechenzeit von ca. 33 Stunden.

Die Verlängerung der optischen Wegstrecke λ muß mit zwei Simulationsläufen berechnet werden. In einer ersten Simulation wird die Intensität $I_\infty(\alpha=0)$ hinter der Zelle für ein nicht absorbierendes Gas berechnet. In der zweiten Simulation wird die Intensität $I_\infty(\alpha)$ hinter der Zelle für ein absorbierendes Gas mit der Absorption α berechnet. Mit Gleichung 4.7 läßt sich dann die Wegstreckenverlängerung λ bestimmen.

4.1.3 Simulation der kollinearen Langwegzelle

Das im vorherigen Abschnitt beschriebene Raytracing-Programm erlaubt es, das Verhalten der Langwegzelle bei der Verwendung einer ausgedehnten Lichtquelle zu simulieren. Um eine große Verlängerung der optischen Wegstrecke zu erzielen, müssen die Lichtstrahlen möglichst viele Umläufe in der Zelle durchführen. Dazu muß die physikalische Länge der Zelle, d.h. der Abstand der Spiegel, so gewählt werden, daß möglichst viel Licht der ausgedehnten Lichtquelle die Langwegzelle passieren kann. Die Form der Zellen Spiegel hat einen entscheidenden Einfluß auf die Fähigkeit, das Licht in der Zelle zu halten. Weiterhin ist es für den praktischen Einsatz der Langwegzelle wichtig, wie genau die Spiegel auf die berechneten Positionen justiert werden müssen. Die Einflüsse von Form und Position der Spiegel sollen mit dem Raytracing-Programm untersucht werden.

4.1.3.1 Länge der Zelle

Die optische Wegstrecke, die das Licht in der Langwegzelle zurücklegt, hängt neben der Reflektivität der Spiegel ebenfalls von der physikalischen Länge der Zelle, d.h. dem Abstand der Spiegel ab. Ein großer Spiegelabstand führt zwar zu einer großen optischen Wegstrecke, jedoch kann die ausgedehnte Lichtquelle nicht über beliebige Distanzen abgebildet werden.

Mit dem Raytracing-Programm wurde die Lichtintensität hinter der Zelle in Abhängigkeit von der physikalischen Länge der Zelle simuliert. Dazu wurde der Abstand der Spiegel in Abbildung 4.7 variiert. Ebenfalls wurde die Brennweite der Linse in Abbildung 4.7 zu jedem Spiegelabstand verändert, um eine maximale Intensität hinter der Zelle zu erzielen. Der Durchmesser der Zelle betrug 25 mm. Da zunächst nur die Abbildbarkeit der ausgedehnten Lichtquelle über verschiedene Distanzen untersucht werden sollte, wurde die Reflektivität der Spiegel auf $R = 0\%$ gesetzt. Abbildung 4.9 zeigt die Intensität hinter der Zelle für unterschiedliche Spiegelabstände l . Die maximale Intensität wurde auf 1,0 normiert.

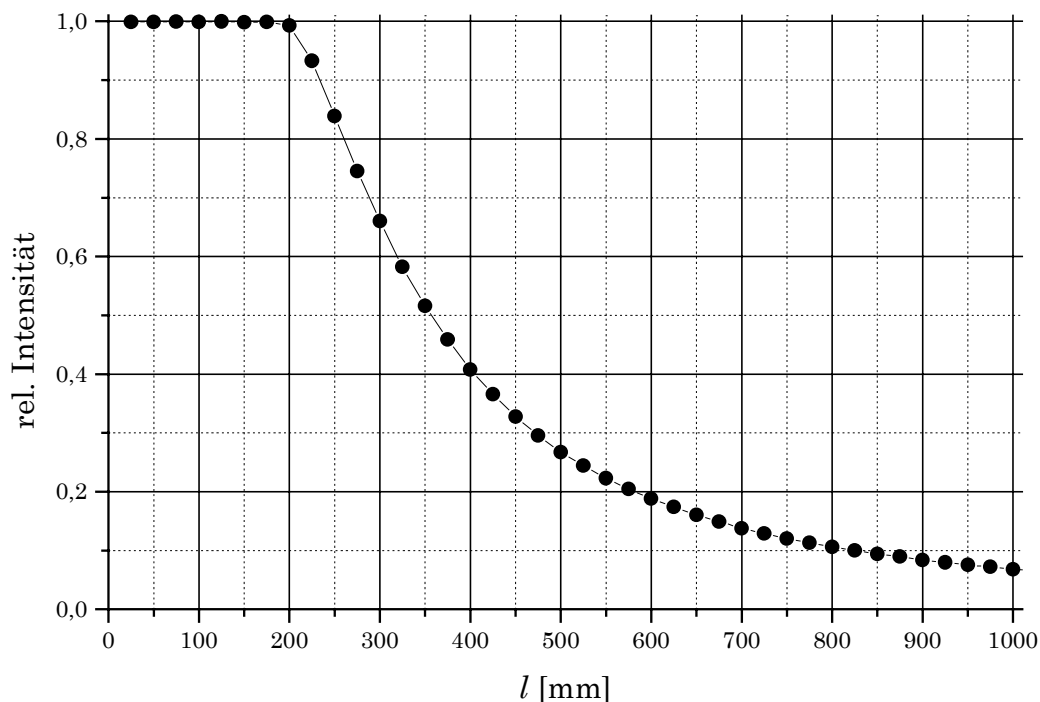


Abbildung 4.9: Abhängigkeit der Intensität hinter der Langwegzelle von der Länge l der Zelle. Die Intensität ist für eine Spiegelreflektivität $R = 0\%$ durchgeführt. Für jeden Datenpunkt wurde der Weg von 2 Millionen Lichtstrahlen berechnet.

Für Längen bis $l = 200$ mm ist die Intensität hinter der Zelle konstant. Die Zelle sollte daher nicht kürzer als 200 mm gewählt werden, da sonst nur die optische Wegstrecke verkürzt, jedoch kein Intensitätsgewinn erzielt wird.

Bei größeren Distanzen nimmt die Intensität ab, da ein Teil des Lichtes auf die Seitenwände der Zelle trifft. Die Intensität nimmt im Vergleich zum Längenzuwachs überproportional ab. Wird die Länge der Zelle von 200 mm auf 400 mm verdoppelt, so sinkt die Intensität auf 40 Prozent. Bei einer Vervierfachung der Länge auf 800 mm sinkt die Intensität auf 10 Prozent.

Für die nachfolgenden Simulationen wurde eine Länge von $l = 250$ mm gewählt.

4.1.3.2 Form der Spiegel

Zunächst wird die Form der Spiegel untersucht. Es werden nur konkave Spiegel für die Langwegzelle in Betracht gezogen. Konvexe Spiegel eignen sich nicht, da diese divergierend wirken und somit das Licht nicht in der Zelle gehalten werden kann. In Abbildung 4.10 sind die Parameter der Langwegzelle dargestellt, die im Raytracing-Programm verändert werden können.

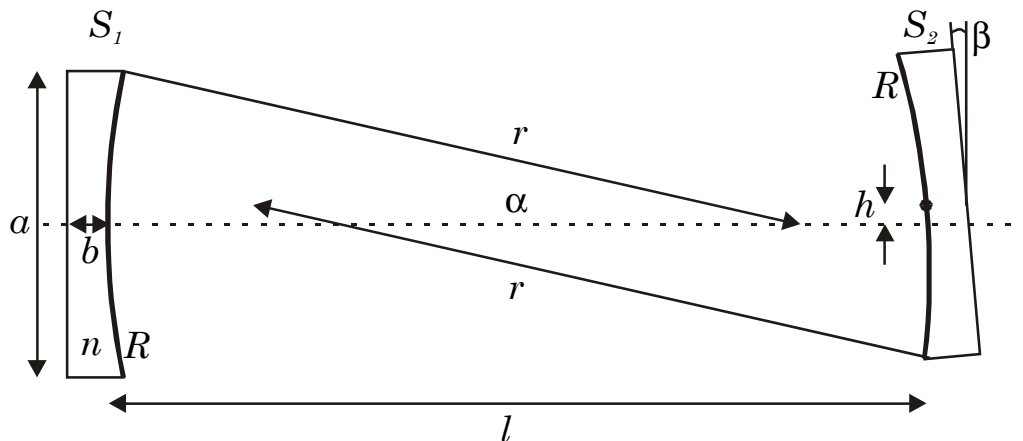


Abbildung 4.10: Parameter der Langwegzelle in der Simulation. Das Spiegelsubstrat beider Spiegel S_1 und S_2 hat den Durchmesser $a = 25$ mm und eine Dicke von $b = 6,5$ mm. Der Brechungsindex beträgt $n = 1,5$. Die Spiegel mit Reflektivität R befinden sich im Abstand l voneinander und haben den gleichen Krümmungsradius r . Spiegel S_2 kann um den Winkel β verkippt und um den Abstand h von der optischen Achse entfernt werden. Das Gas in der Zelle hat die Absorption α .

Zur Untersuchung der Spiegelform wird nur der Krümmungsradius r der Spiegel variiert. Die Radien beider Spiegel werden immer gleichzeitig verändert und haben immer den gleichen Wert. Der Abstand der Spiegel wird auf $l = 250$ mm festgehalten. Der Spiegel S_2 , der für spätere Simulationen verschoben und verkippt werden kann, wird in diesem Fall auf $h = 0$ mm und $\beta = 0^\circ$ gesetzt.

Die Reflektivität beider Spiegel beträgt $R = 95$ %. Höhere Werte sind für den Einsatz in dem Resonanzfotometer nicht sinnvoll, da für die Wellenlänge 226 nm viel höhere Reflektivitäten nicht herstellbar sind. Die Simulationsergebnisse sind auf Spiegel mit geringerer Reflektivität übertragbar, da das Licht dann weniger Umläufe in der Zelle macht. Das Gas in der Zelle hat für die numerische Berechnung der Wegstreckenverlängerung eine Absorption von $\alpha = 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der gewünschten Nachweisgrenze von NO. Die gewonnenen Ergebnisse sind

ebenfalls auf größere Absorptionen übertragbar, da dann das Licht wie im Fall niedriger Reflektivität der Spiegel weniger Umläufe in der Zelle macht. Die Parameter von Lichtquelle, Blende und Linse können Abbildung 4.7 entnommen werden.

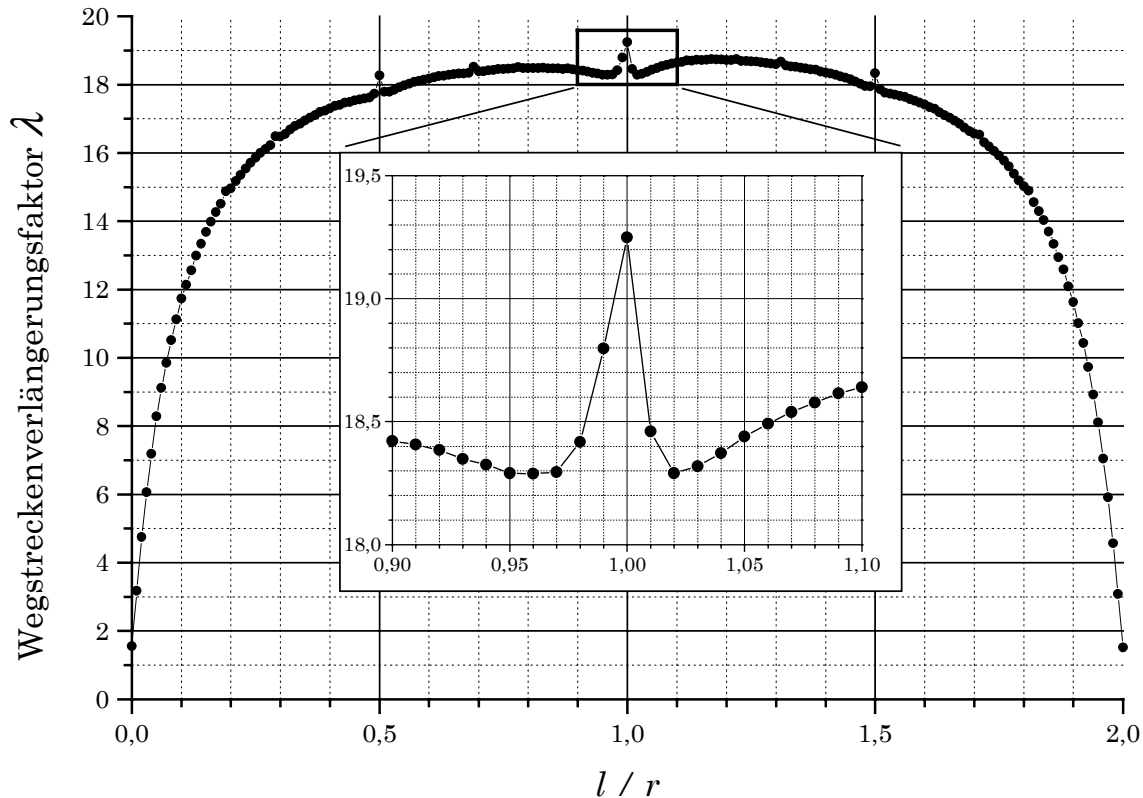


Abbildung 4.11: Abhängigkeit des Wegstreckenverlängerungsfaktors λ vom Verhältnis Abstand l zu Krümmungsradius r der Spiegel. Der Abstand der Spiegel betrug $l = 250 \text{ mm}$, die Reflektivität der Spiegel $R = 95 \%$ und die Absorption des Gases $\alpha = 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Für jeden Datenpunkt wurde der Weg von 2 Millionen Lichtstrahlen berechnet.

In Abbildung 4.11 sind die simulierten Wegstreckenverlängerungen λ für verschiedene Krümmungsradien aufgetragen. An der Abszisse ist jedoch nicht der Krümmungsradius direkt aufgetragen, sondern das Verhältnis Spiegelabstand l zu Krümmungsradius r . Für den Wert $l/r = 1$ handelt es sich beispielsweise um eine konfokale Spiegelanordnung, da dort der Spiegelabstand dem Krümmungsradius entspricht. Bei dem Wert $l/r = 0$ sind zwei plane Spiegel simuliert worden, der Krümmungsradius hat den Wert Unendlich. Diese Auftragung wurde gewählt, da die Wegstreckenverlängerung nur von dem Verhältnis l/r abhängt und die Simulationsergebnisse so sehr leicht auf andere Spiegelabstände übertragen werden können.

Die maximale Wegstrecke wird für die konfokale Spiegelanordnung ($l/r = 1$) beobachtet, die Wegstreckenverlängerung hat den Wert $\lambda = 19,25$. Dieser Wert liegt sehr nahe an dem nach Gleichung 4.10 berechneten theoretischen Wert von $\lambda = 19,5$. Zwischen den Werten $l/r = 0,5$ und $l/r = 1,5$ gibt es ein Plateau mit großer optischer Wegstrecke, die Werte liegen oberhalb $\lambda = 17,7$. Genau auf den Randwerten des Bereiches erhöht sich die optische Wegstrecke auf Werte größer $\lambda = 18,2$. Außerhalb dieses Bereiches nimmt die optische Wegstrecke stark ab. Sind die Spiegel plan ($l/r = 0$) oder entspricht der Spiegelabstand dem doppelten Krümmungsradius ($l/r = 2$), so gibt es fast keine Verlängerung der optischen Wegstrecke.

In Abbildung 4.12 sind die Intensitäten hinter der Zelle aufgetragen. Der auf 1,0 normierte Maximalwert wird in der konfokalen Spiegelanordnung ($l/r = 1$) angenommen. Die Intensität nimmt für kleinere und größere Verhältnisse l/r deutlich ab. Im Gegensatz zur in Abbildung 4.11 dargestellten Wegstreckenverlängerung bildet sich zwischen $l/r = 0,5$ und $l/r = 1,5$ kein Plateau mit hoher Intensität aus. Die Intensität reagiert viel empfindlicher auf das Verhältnis l/r als die Wegstreckenverlängerung.

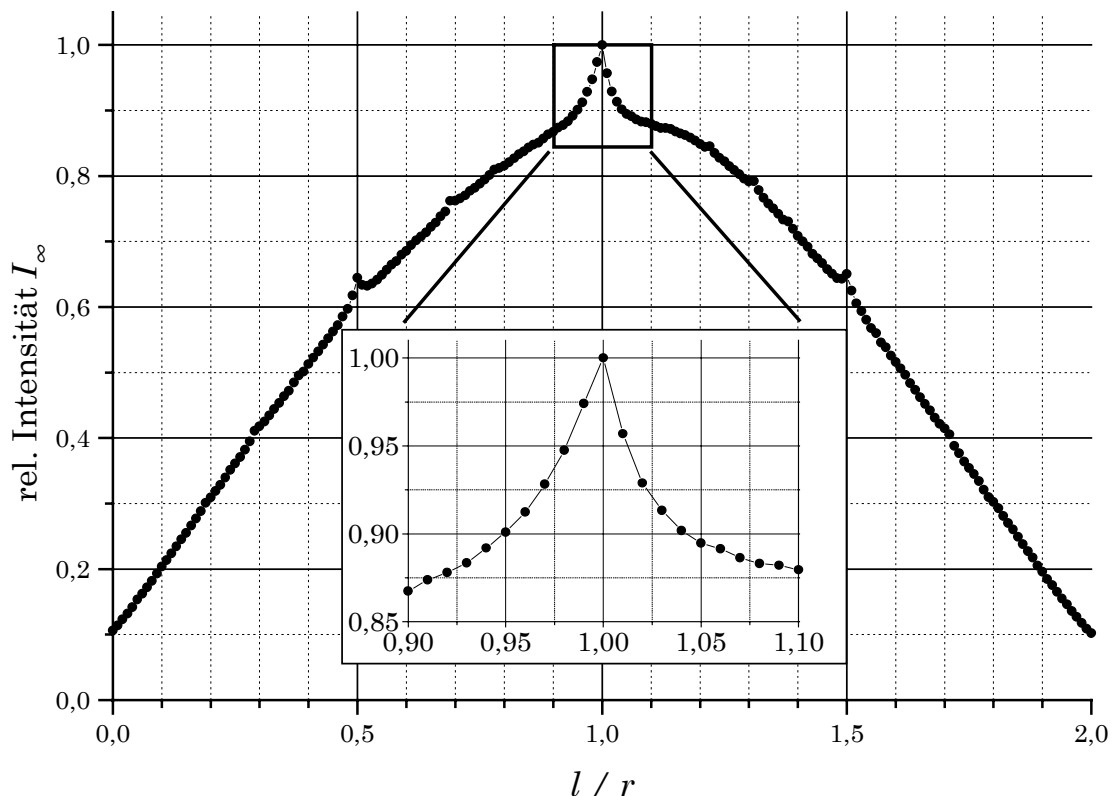


Abbildung 4.12: Abhängigkeit der Intensität hinter der Zelle vom Verhältnis Abstand l zu Krümmungsradius r der Spiegel. Der Maximalwert wurde auf 1,0 normiert. Die Parameter der Simulation entsprechen denen in Abbildung 4.11.

Die Lage des Maximums von Intensität und Wegstreckenverlängerung bei der konfokalen Spiegelanordnung ist physikalisch sinnvoll. Die Brennweite f eines Spiegels mit Krümmungsradius r entspricht dem halben Krümmungsradius, es gilt $f = r/2$. Das spiegelverkehrte Bild eines Objektes, das sich in der Entfernung der doppelten Brennweite $2f$ zum Spiegel befindet, entsteht wieder am Ort des Objektes. Da in der konfokalen Anordnung die Spiegel im Abstand der doppelten Brennweite zueinander stehen, entsteht auf jedem Spiegel sein spiegelverkehrtes Bild. Alle Lichtstrahlen, die von einem Spiegel ausgehen, treffen nach der Reflektion wieder den Spiegel. Die Lichtstrahlen können die Zelle nicht verlassen.

Das unterschiedliche Verhalten von Wegstreckenverlängerung und Intensität auf die Änderung des Verhältnisses l/r ist auch in Abbildung 4.13 erkennbar. Aufgetragen ist die Zahl der Lichtstrahlen, die nach jedem Umlauf noch in der Zelle sind. Treffen die Lichtstrahlen in der Langwegzelle das erste Mal auf den Spiegel S_2 (siehe Abbildung 4.7), so wird dieser Moment als Umlauf 0 definiert und die relative Strahlanzahl auf 1,0 gesetzt. Bei jedem weiteren Auftreffen der Lichtstrahlen auf Spiegel S_2 wird die Zahl der Umläufe um eins erhöht. Die relative Strahlanzahl berechnet sich aus dem Verhältnis der noch in der Zelle vorhandenen Lichtstrahlen zu der Zahl der Lichtstrahlen beim Umlauf 0. In der Abbildung 4.13 ist die relative Strahlanzahl für vier verschiedene Verhältnisse l/r aufgetragen.

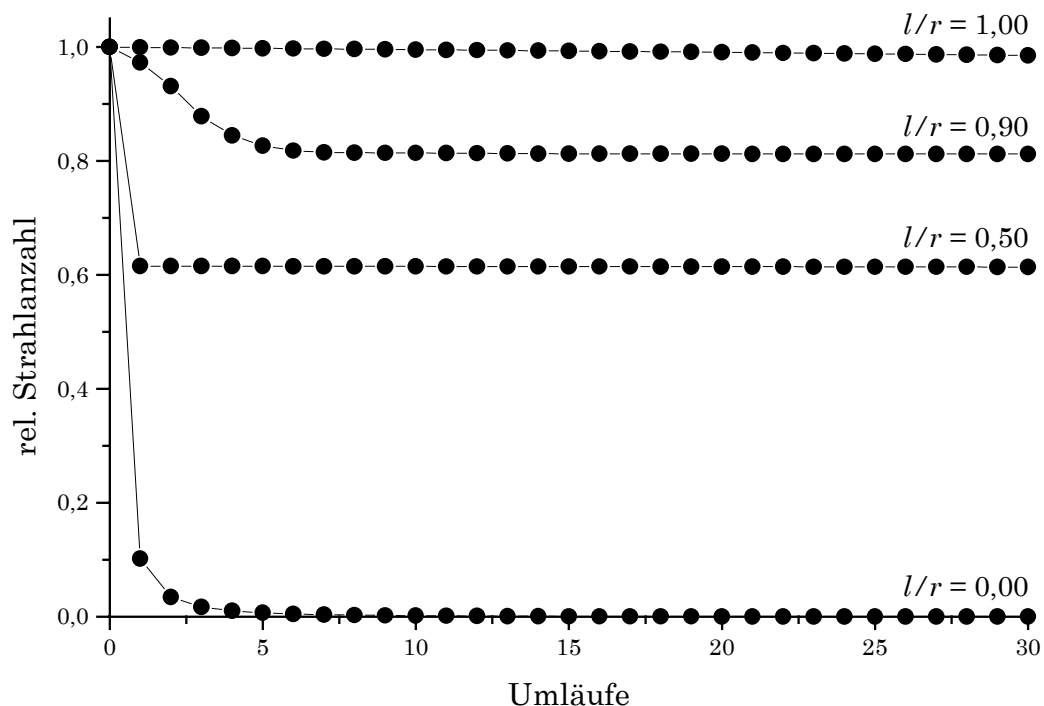


Abbildung 4.13: Abhängigkeit der relativen Strahlanzahl in der Langwegzelle von der Zahl der Umläufe bei verschiedenem Verhältnis l/r . Die Parameter der Simulation entsprechen denen in Abbildung 4.11.

Die konfokale Spiegelanordnung ($l/r = 1$) hat über die Zahl der Umläufe eine fast konstante Strahlanzahl. Es gehen kaum Lichtstrahlen verloren. Somit ist die große optische Wegstrecke und die hohe Intensität dieser Anordnung erklärbar. Bei allen anderen Anordnungen verliert die Langwegzelle Licht. Wird die Zelle mit zwei planen Spiegeln ($l/r = 0$) versehen, so treffen nach dem ersten Umlauf nur 10 Prozent der Lichtstrahlen den Spiegel S_2 die noch beim nullten Umlauf vorhanden waren. Intensität und optische Wegstrecke dieser Anordnung sind daher sehr gering.

Das unterschiedliche Verhalten von Intensität und Wegstreckenverlängerung wird für $l/r = 0,9$ und $l/r = 0,5$ deutlich. Bei $l/r = 0,9$ nimmt die relative Strahlanzahl in den ersten 6 Umläufen auf 0,81 ab, dann bleibt die Zahl der Lichtstrahlen fast konstant. Bei $l/r = 0,5$ hat die relative Strahlanzahl bereits nach dem ersten Umlauf auf 0,61 abgenommen, bleibt dann für die weiteren Umläufe konstant. In beiden Fällen verlassen Lichtstrahlen, die nicht in die Spiegelkonfiguration passen, relativ schnell die Langwegzelle. Die übrigen Lichtstrahlen verbleiben für sehr viele Umläufe in der Zelle. Für die Intensität hinter der Zelle ist es entscheidend, wie viele Lichtstrahlen die Zelle verlassen. Für die Wegstreckenverlängerung hingegen ist es wichtig, nach wie vielen Umläufen die Lichtstrahlen die Zelle verlassen.

Die Untersuchung der Spiegelform hat gezeigt, daß für die konfokale Spiegelanordnung Intensität und optische Wegstrecke maximal werden. Der durch die Simulation gewonnene Wert der Wegstreckenverlängerung erreicht fast den theoretischen Wert. Andere Spiegelkonfigurationen können ebenfalls große optische Wegstrecken besitzen, doch die Lichtintensität hinter der Zelle ist geringer als bei der konfokalen Konfiguration. Alle weiteren theoretischen und experimentellen Untersuchungen dieses Langwegzellenkonzeptes werden daher mit der konfokalen Spiegelanordnung durchgeführt.

4.1.3.3 Position der Spiegel

Für den praktischen Einsatz der Langwegzelle ist es wichtig, wie genau die Spiegel auf die im vorherigen Abschnitt simulierten Positionen justiert sein müssen, um die berechnete Verlängerung der optischen Wegstrecke zu erreichen. Das Raytracing-Programm erlaubt auch die Simulation einer dejustierten konfokalen Spiegelanordnung. Wie in Abbildung 4.10 dargestellt, kann der Spiegelabstand variiert, Spiegel S_2 verkippt sowie von der optischen Achse entfernt werden. Der Krümmungsradius beider Spiegel wird in allen folgenden Simulationen auf $r = 250$ mm konstant gehalten.

In Abbildung 4.14 wurde der Einfluß des Spiegelabstands auf die Wegstreckenverlängerung simuliert. Die optische Wegstrecke wird für

$l = 249,7$ mm maximal, obwohl für die konfokale Anordnung ein Maximum bei $l = 250,0$ mm zu erwarten wäre. Grund für die Abweichung ist die sphärische Aberration der Spiegel. Beleuchtet man einen sphärischen Spiegel mit einem Parallelstrahl, so schneiden sich die reflektierten Strahlen nicht im Brennpunkt, sondern es entsteht eine herzförmige Brennlinie. Die Brennweite achsferner Strahlen ist geringer als die Brennweite achснаher Strahlen [31]. Geht man von einer homogenen Strahlverteilung auf den Spiegeln aus, so gibt es mehr achsferne als achснаhe Strahlen. Die über alle Strahlen gemittelte Brennweite eines sphärischen Spiegels ist daher verkürzt. Die Brennweite der hier simulierten Spiegel verkürzt sich um 0,3 mm.

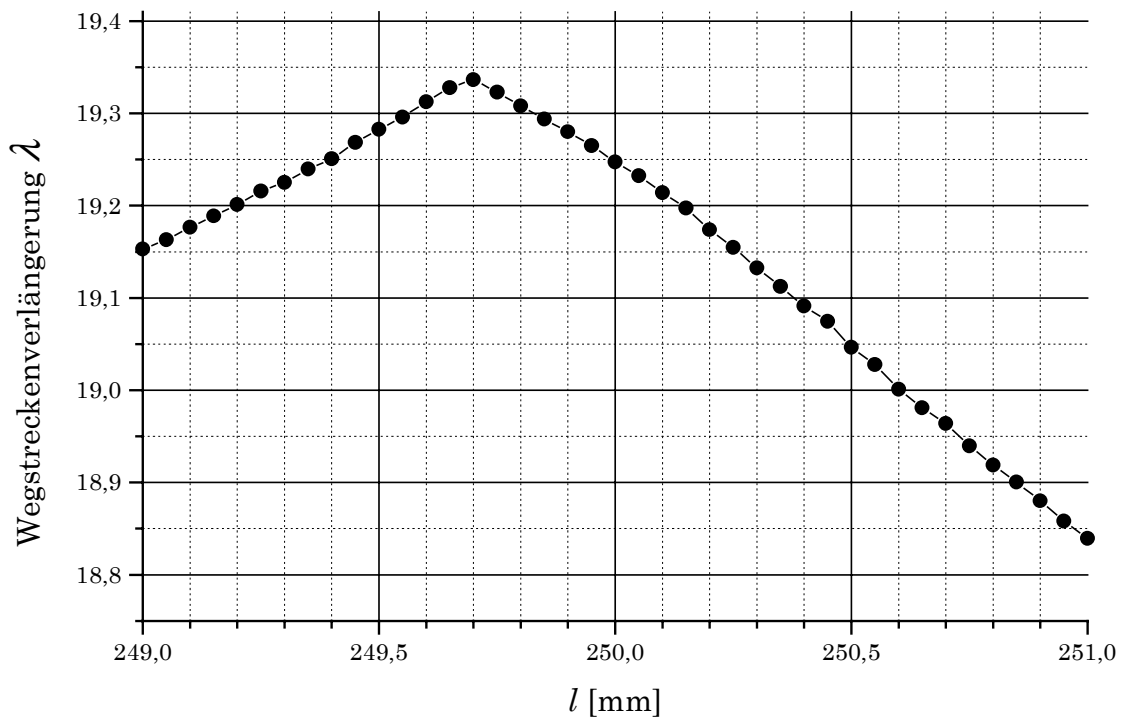


Abbildung 4.14: Einfluß des Spiegelabstands l auf die Wegstreckenverlängerung. Die Krümmungsradien beider Spiegel betragen $r = 250$ mm, die Reflektivität $R = 0,95$ und Absorption des Gases $\alpha = 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Für jeden Datenpunkt wurde der Weg von 2 Millionen Lichtstrahlen berechnet. Die Lage des Maximums ist aufgrund der sphärischen Aberration zu $l = 249,7$ mm verschoben.

In Abbildung 4.15 läßt sich erkennen, daß für den Spiegelabstand $l = 249,7$ mm das Licht die Langwegzelle nur über die Spiegel verlassen kann. Bei allen anderen Spiegelabständen trifft bei jedem Umlauf ein Teil der Lichtstrahlen einen der beiden Spiegel nicht mehr. Die optische Wegstrecke verkürzt sich.

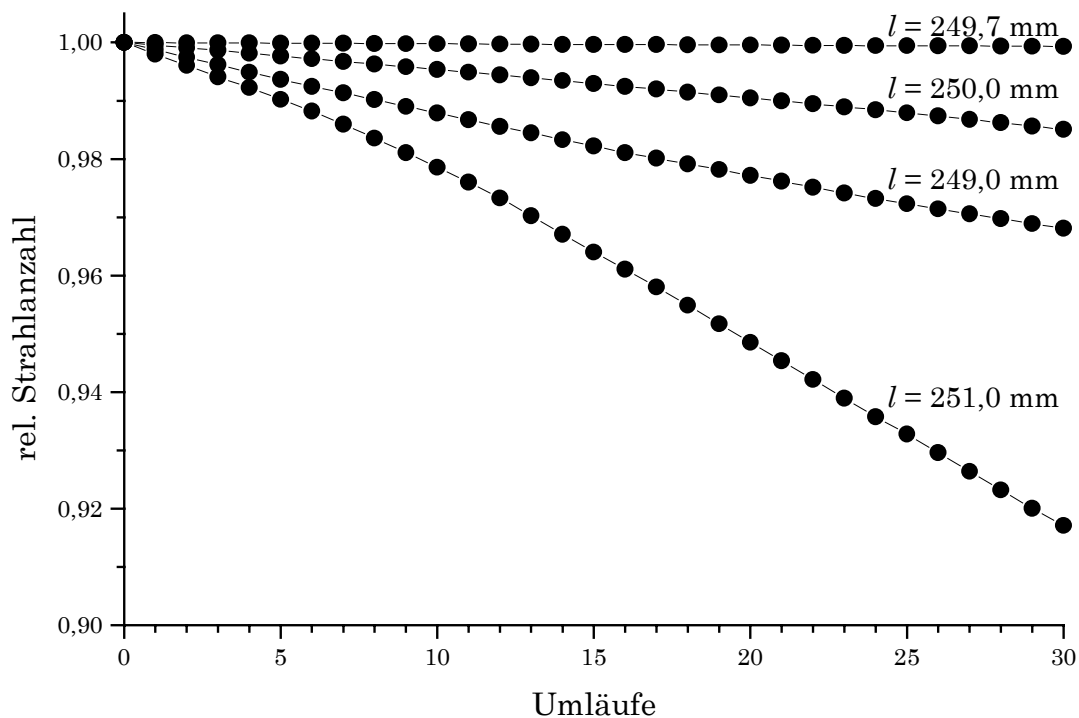


Abbildung 4.15: Abhängigkeit der relativen Strahlanzahl in der Langwegzelle von der Zahl der Umläufe bei verschiedenen Spiegelabständen l . Die Parameter der Simulation entsprechen denen in Abbildung 4.14.

Obwohl der Spiegelabstand die Eigenschaften der Langwegzelle verändert, ist der Einfluß auf die optische Wegstrecke gering. Soll die Wegstreckenverlängerung λ auf 1 Prozent genau sein, so muß der Spiegelabstand auf 0,5 mm genau eingestellt werden.

Abbildung 4.16 zeigt den Einfluß einer senkrechten Verschiebung von Spiegel S_2 gegen die optische Achse. Selbst eine Verschiebung um $h = 1,0$ mm verändert die optische Wegstrecke nur um 1 Prozent. Der Grund für dieses Verhalten ist aus Abbildung 4.17 ersichtlich. Lichtstrahlen, die durch die Verschiebung von Spiegel S_2 nicht mehr von der Zelle geführt werden können, haben diese bereits beim ersten Umlauf verlassen. Danach verlassen keine weiteren Lichtstrahlen die Zelle aufgrund der Verschiebung. Die weitere Abnahme der relativen Strahlanzahl in Abbildung 4.17 wird durch die sphärische Aberration der Spiegel verursacht, da mit einem Spiegelabstand von $l = 250,0$ mm gerechnet wurde. Dieser Lichtverlust kann wie bereits erläutert durch die Verkürzung der Zelle auf $l = 249,7$ mm verhindert werden.

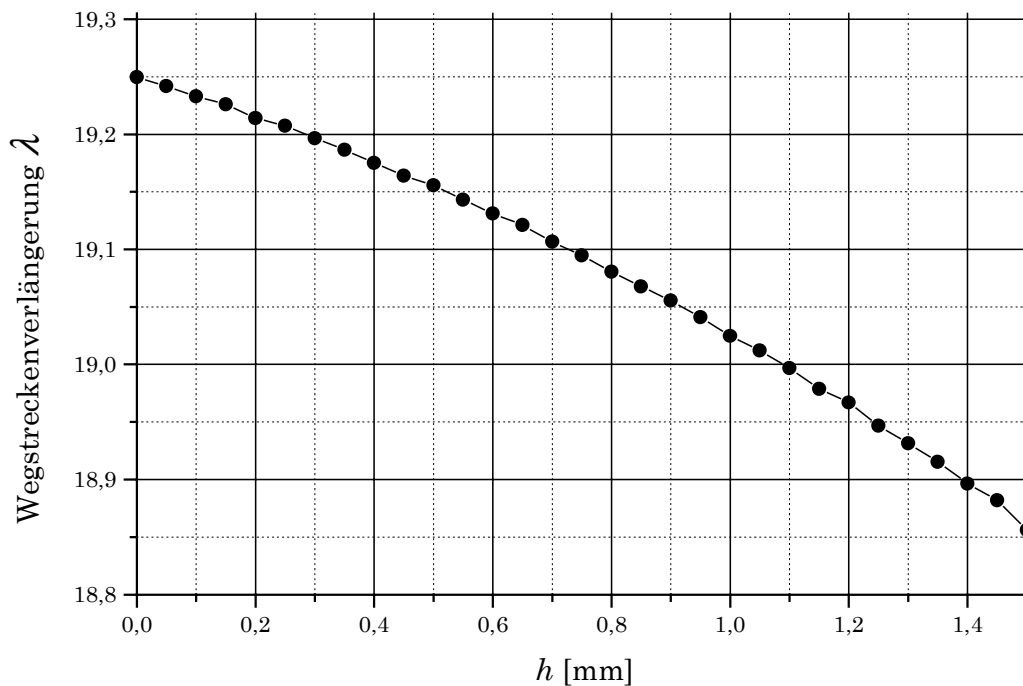


Abbildung 4.16: Einfluß einer Verschiebung von Spiegel S_2 senkrecht zur optischen Achse um die Strecke h auf die Wegstreckenverlängerung. Die Krümmungsradien beider Spiegel betragen $r = 250$ mm, der Abstand $l = 250$ mm, die Reflektivität $R = 0,95$ und Absorption des Gases $\alpha = 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Für jeden Datenpunkt wurde der Weg von 2 Millionen Lichtstrahlen berechnet.

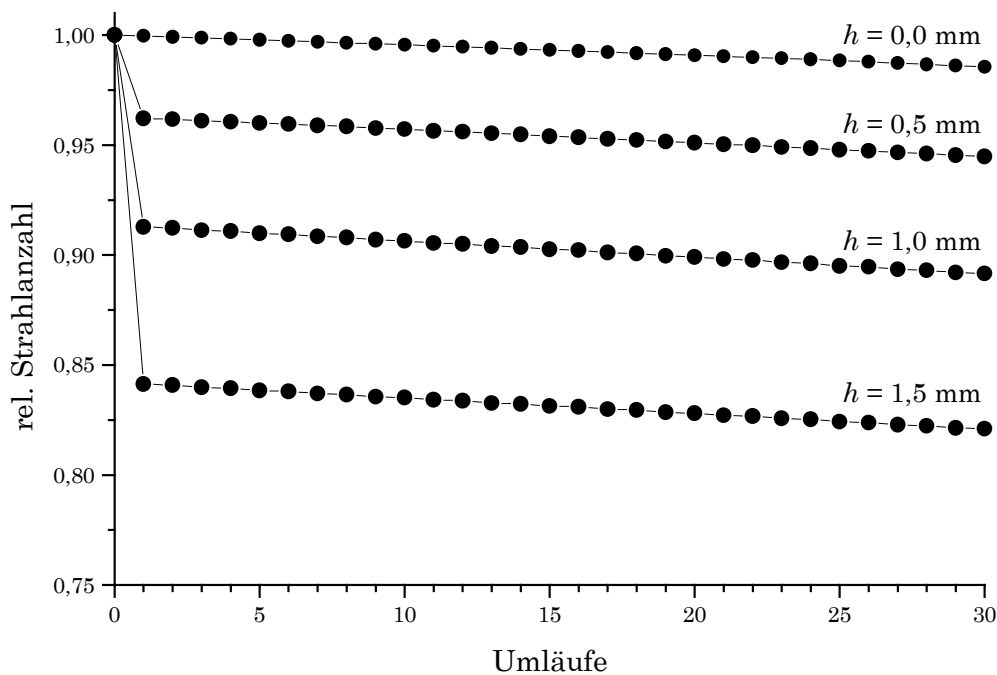


Abbildung 4.17: Abhängigkeit der relativen Strahlanzahl in der Langwegzelle von der Zahl der Umläufe bei verschiedenen Verschiebungen von Spiegel S_2 um die Strecke h senkrecht zur optischen Achse. Die Parameter der Simulation entsprechen denen in Abbildung 4.16.

Abbildung 4.18 zeigt den Einfluß einer Verkippung von Spiegel S_2 um den Winkel β auf die Wegstreckenverlängerung λ . Eine Abweichung von $\beta = 0,4^\circ$ führt zu einem Rückgang der optischen Wegstrecke um ein Prozent.

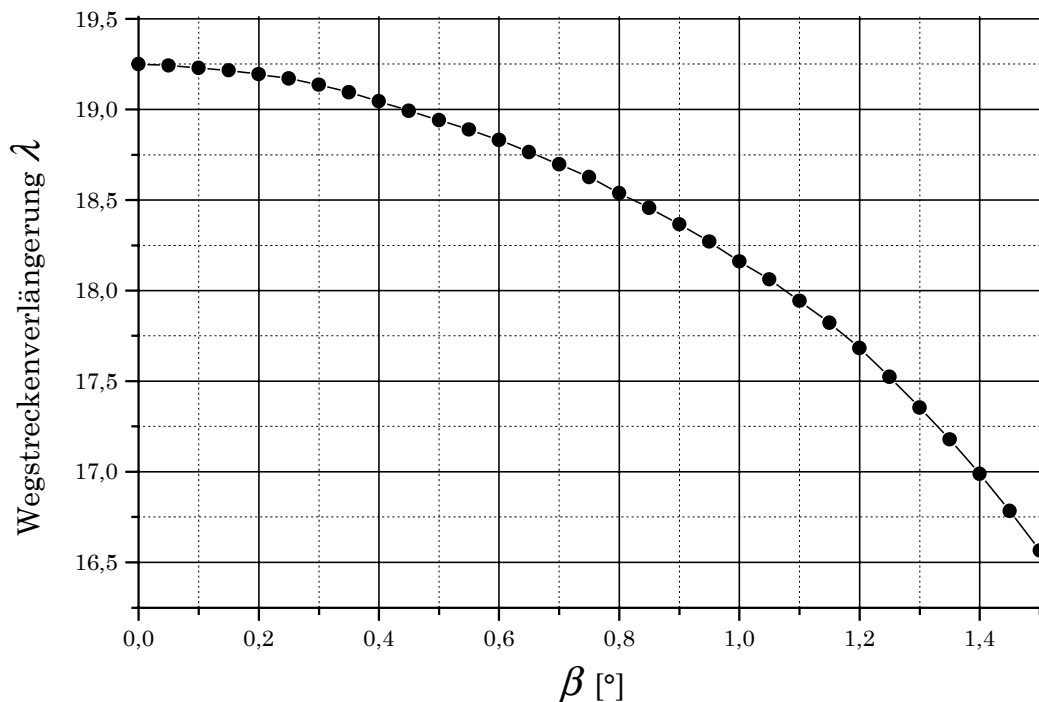


Abbildung 4.18: Einfluß der Verkippung von Spiegel S_2 um den Winkel β auf die Wegstreckenverlängerung. Die Krümmungsradien beider Spiegel betragen $r = 250$ mm, der Abstand $l = 250$ mm, die Reflektivität $R = 0,95$ und Absorption des Gases $\alpha = 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$. Für jeden Datenpunkt wurde der Weg von 2 Millionen Lichtstrahlen berechnet.

Selbst bei stärkeren Verkippungen von Spiegel S_2 hat die Langwegzelle eine große optische Wegstrecke. Abbildung 4.19 zeigt, daß die Lichtstrahlen, die durch die Fehlstellung der Spiegel nicht mehr in der Zelle geführt werden können, bereits nach dem ersten Umlauf die Zelle verlassen haben. In den weiteren Umläufen verlassen keine Lichtstrahlen die Zelle aufgrund der Verkippung der Spiegel.

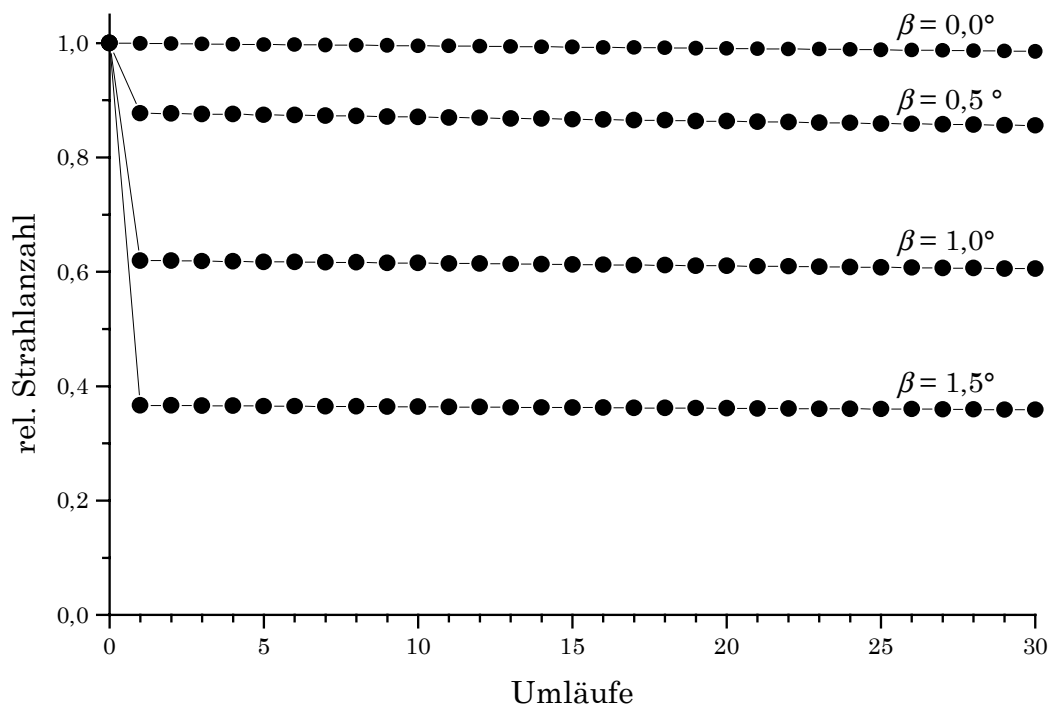


Abbildung 4.19: Abhängigkeit der relativen Strahlanzahl in der Langwegzelle von der Verkippung von Spiegel S_2 . Die Parameter der Simulation entsprechen denen in Abbildung 4.18.

Es hat sich gezeigt, daß die Langwegzelle unempfindlich gegen leichte Abweichungen bei der Positionierung der Spiegel ist. Soll bei der simulierten Zelle mit einer Länge von $l = 250$ mm die optische Wegstrecke nicht mehr als um ein Prozent von dem gewünschten Wert abweichen, so muß der Spiegelabstand auf 0,5 mm genau eingestellt werden. Ebenso müssen die Spiegel auf 1 mm genau auf der optischen Achse positioniert werden, um die Abweichungen der optischen Wegstrecke unteren einem Prozent zu halten. Die Verkippung der Spiegel sollte für die genannte Genauigkeit nicht mehr als 0,4 Grad betragen. Diese Werte sind in Tabelle 4.1 dargestellt.

	Änderung von λ um 1%
Abstand l	$\pm 0,5$ mm
Verschiebung h	$\pm 1,0$ mm
Verkippung β	$\pm 0,4$ °

Tabelle 4.1: Änderung der Wegstreckenverlängerung λ um 1 Prozent in Abhängigkeit von Abstand, Verschiebung und Verkippung der Spiegel gegeneinander.

4.1.4 Reflektivität der Spiegel

Die optische Wegstrecke innerhalb der Langwegzelle ist über die Reflektivität der Spiegel einstellbar. Hohe Reflektivitäten haben eine große optische Wegstrecke zur Folge, unterhalb einer Reflektivität von 50 Prozent findet praktisch keine Verlängerung statt. Die Spiegel sollten daher eine hohe Reflektivität besitzen. Um eine an das Meßproblem angepaßte optische Wegstrecken realisieren zu können, sollten unterschiedliche Reflektivitäten herstellbar sein. Zusätzlich müssen die Spiegel den nicht reflektierten Teil des Lichtes durch das Spiegelsubstrat passieren lassen. Die Stickstoffmonoxid-Messung im Resonanzabsorptionsfotometer findet bei 226 nm statt, daher muß die Mittenwellenlänge der Spiegel ebenfalls bei 226 nm liegen.

Den genannten Anforderungen genügen nur dielektrisch beschichtete Spiegel. Die Spiegel bestehen aus einem Quarzglassubstrat, auf das abwechselnd dünne Schichten mit hohem und niedrigem Brechungsindex aufgedampft werden. An dem Übergang zwischen zwei Schichten wird ein Teil des Lichtes aufgrund des unterschiedlichen Brechungsindex reflektiert. Die Schichtdicke wird so gewählt, das die reflektierten Lichtanteile konstruktiv miteinander interferieren. Im ultravioletten Spektralbereich ist die Herstellung von hochreflektierenden Spiegeln jedoch problematisch. Der Brechungsindexunterschied zwischen dem niederbrechenden SiO_2 ($n = 1,46$) und dem hochbrechenden Al_2O_3 ($n = 1,76$) ist nicht sehr groß, so daß sehr viele Schichten auf das Trägersubstrat aufgebracht werden müssen. Da im UV in den Schichten bereits Streuung und Absorption stattfindet, können nicht beliebig viele Schichten aufgebracht werden.

Weiterhin sollte die Reflektivität der Spiegel über einen gewissen Wellenlängenbereich um die Mittenwellenlänge fast konstant sein. Da eine breitbandige hohe Reflektivität nur über eine Vielzahl von aufgetragenen Schichten realisiert werden kann, ist die Anforderung für Spiegel im UV nur schwer zu erfüllen.

Abbildung 4.20 zeigt die Reflektivität der Spiegel mit denen die optische Wegstreckenverlängerung der Langwegzelle untersucht wird. Die Spiegel wurden von der Firma Laseroptik in Garbsen durch Bedampfen beschichtet. Bei einer Mittenwellenlänge von 226 nm werden Reflektivitäten von 95,5 Prozent bzw. 80,0 Prozent erreicht. Die Halbwertsbreite beider Spiegel beträgt etwa 80 nm, welches für Spiegel bei dieser Wellenlänge ein sehr hoher Wert ist [32]. Sehr viel höherer Reflektivitäten lassen sich nicht herstellen. Wie sich aus Abbildung 4.20 erkennen läßt sind die Spiegel oberhalb von 350 nm fast transparent. Hier verlängert sich die optische Wegstrecke in der Langwegzelle nicht. Das kann einerseits nützlich sein, da sich Langwegzellen herstellen lassen, die für jede Wellenlänge eine andere optische Wegstrecke

besitzen. Beim Nachweis verschiedener Substanzen in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen kann die optische Wegstrecke an die Absorption bzw. Konzentration angepaßt werden. Andererseits läßt die Langwegzelle außerhalb der 226 nm sehr viel Licht passieren, das nicht zur Messung beiträgt. Dieses Licht kann zu Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Gasen führen. Für eine selektive Messung muß daher verhindert werden, daß Licht außerhalb der Meßwellenlänge die Langwegzelle passieren kann.

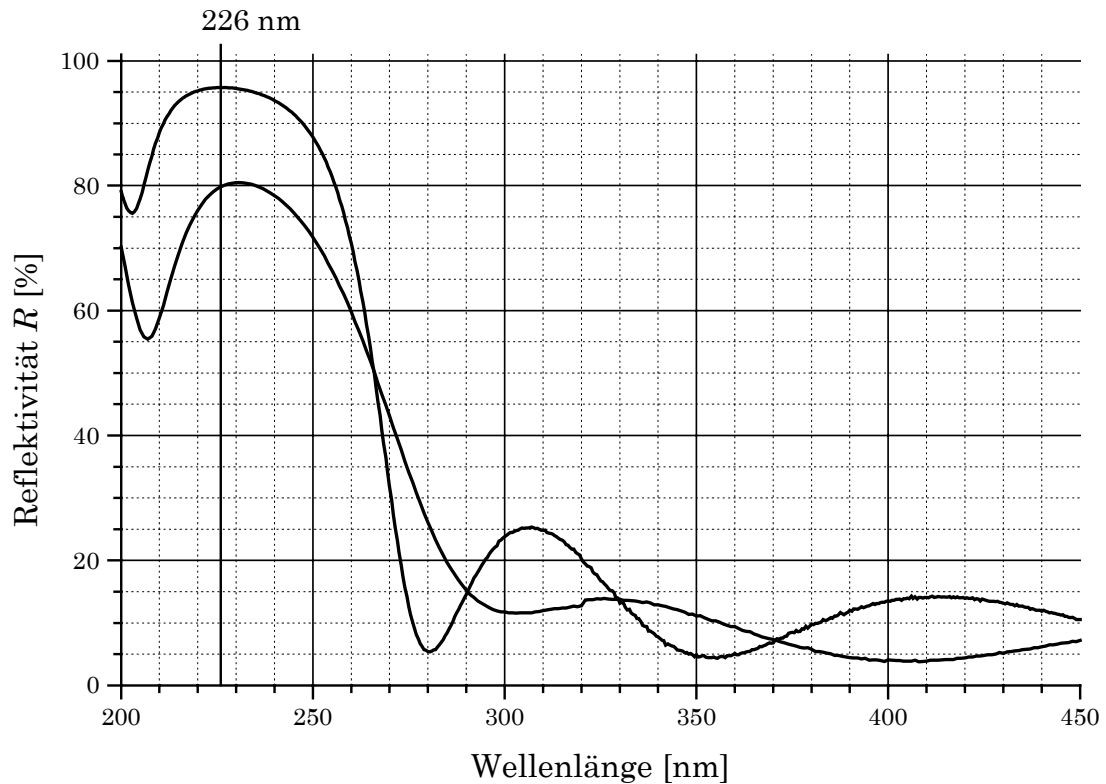


Abbildung 4.20: Reflektivität der Langwegzellenspiegel. Die Reflektivität wurde mit einem Lambda 19 UV-VIS Spektrometer der Fa. Perkin-Elmer gemessen.

4.2 Vergleich mit anderen Langwegzellen

Im folgenden Abschnitt wird die kollineare Langwegzelle mit anderen Langwegzellen-Konzepten verglichen. Insbesondere wird untersucht, ob White- und Herriott-Zelle mit einer ausgedehnten und divergenten Lichtquelle betrieben werden können.

Außerdem wird die kollineare Langwegzelle mit der in der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie verwendeten Zelle verglichen. Beide Zellen beruhen auf einem ähnlichen Prinzip zur Verlängerung der optischen Wegstrecke.

4.2.1 White-Zelle

Im Jahr 1942 wurde von John U. White eine optische Langwegzelle vorgeschlagen [33, 34]. Die in Abbildung 4.21 dargestellte White-Zelle besteht aus drei sphärischen Spiegeln mit identischen Krümmungsradien. Die Spiegel sind im Abstand ihrer Krümmungsradien angeordnet. Der Krümmungsmittelpunkt von Spiegel $Sp3$ befindet sich mittig zwischen den Spiegeln $Sp1$ und $Sp2$. Da die Brennweite eines sphärischen Spiegels durch den halben Krümmungsradius gegeben ist, bildet Spiegel $Sp3$ die Spiegel $Sp1$ und $Sp2$ ineinander ab. Alle von Spiegel $Sp1$ ausgehenden Strahlen, die auf Spiegel $Sp3$ gelangen, treffen auch auf Spiegel $Sp2$. Umgekehrt treffen die von Spiegel $Sp2$ ausgehenden Strahlen nach einer Reflektion an Spiegel $Sp3$ auf Spiegel $Sp1$.

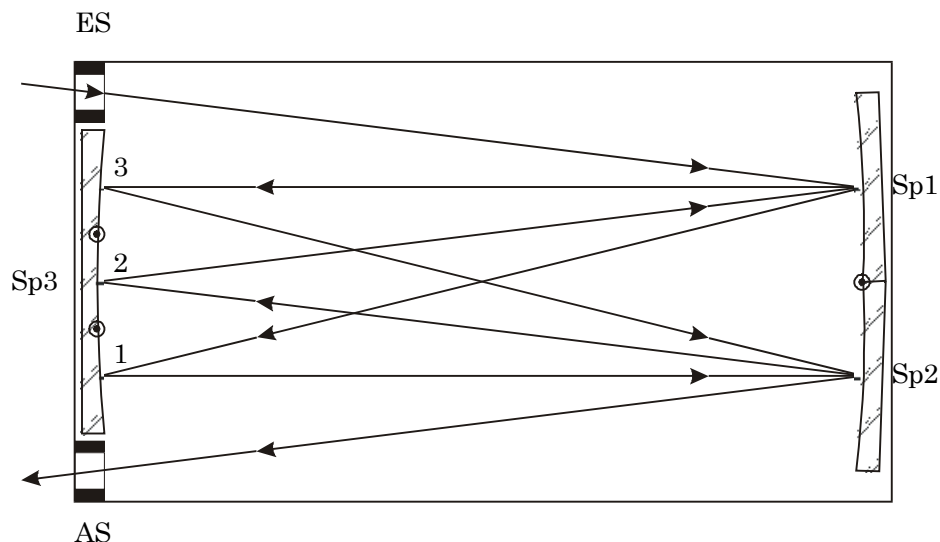


Abbildung 4.21: Die White-Zelle besteht aus 3 Spiegeln ($Sp1$, $Sp2$ und $Sp3$) mit identischen Krümmungsradien. Die Spiegel sind im Abstand ihrer Krümmungsradien angeordnet. Die Krümmungsmittelpunkte sind mit \odot gekennzeichnet. Der Eintrittsspalt (ES) wird auf den Austrittsspalt (AS) abgebildet.

Die Spiegel $Sp1$ und $Sp2$ sind gegeneinander verkippt, so daß deren Krümmungsmittelpunkte separiert auf der Oberfläche von Spiegel $Sp3$ liegen. Da der Krümmungsradius von Spiegel $Sp1$ seinem Abstand zum Eintrittsspalt ES und seinem Abstand zu Spiegel $Sp3$ entspricht, wird der Eintrittsspalt ES auf Spiegel $Sp3$ abgebildet. In Abbildung 4.21 ist das Bild des Eintrittsspalt auf Spiegel $Sp3$ mit der Ziffer 1 gekennzeichnet. Der Krümmungsmittelpunkt von Spiegel $Sp1$ liegt mittig zwischen dem Eintrittsspalt ES und seinem Bild.

Da der Krümmungsradius von Spiegel $Sp2$ seinem Abstand zu Spiegel $Sp3$ entspricht, wird das Bild 1 des Eintrittsspalt erneuert auf Spiegel $Sp3$ an der mit Ziffer 2 gekennzeichneten Stelle abgebildet. Es entsteht ein zweites Bild des Eintrittsspalt ES auf Spiegel $Sp3$. Der Krümmungsmittelpunkt von Spiegel $Sp2$ liegt mittig zwischen Bild 1 und Bild 2.

Spiegel $Sp1$ bildet das Bild 2 erneut auf Spiegel $Sp3$ in Bild 3 ab. Dieses Bild 3 des Eintrittsspalt ES wird dann von Spiegel $Sp2$ auf den Austrittsspalt abgebildet. In Abbildung 4.22 sind die Bilder des Eintrittsspalt auf Spiegel $Sp3$ dargestellt.

Somit wird in der White-Zelle der Eintrittsspalt ES auf den Austrittsspalt AS abgebildet. Die Zwischenbilder des Eintrittsspalt werden abwechselnd von den Spiegeln $Sp1$ und $Sp2$ erzeugt und entstehen auf Spiegel $Sp3$ in diskreten Abständen. Die Anzahl der Zwischenbilder auf Spiegel $Sp3$ hängt von der Verkipfung der Spiegel $Sp1$ und $Sp2$ gegeneinander ab. Je mehr Zwischenbilder auf Spiegel $Sp3$ entstehen, desto größer ist die optische Wegstrecke innerhalb der White-Zelle. Die optische Wegstrecke läßt sich somit über die Justage der Spiegel $Sp1$ und $Sp2$ einstellen.

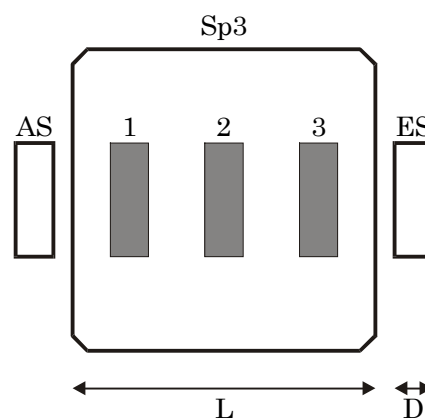


Abbildung 4.22: Der Eintrittsspalt ES wird auf Spiegel $Sp3$ in Bild 1 abgebildet. Die Bilder des Spalt entstehen auf dem Spiegel in diskreten Abständen. Das Bild 3 wird auf den Austrittsspalt AS abgebildet.

Die Wegstreckenverlängerung λ in der White-Zelle ergibt sich somit zu

$$\lambda = 2p + 2, \quad (4.16)$$

wobei p die Anzahl der Zwischenbilder auf Spiegel $Sp3$ angibt. Die Verlängerung der optischen Wegstrecke läßt sich bei einer White-Zelle jedoch nicht beliebig steigern. Die Zwischenbilder des Eintrittsspalt es dürfen sich nicht überlappen, da sonst ein Zwischenbild des Eintrittsspalt es zum Teil bereits auf den Austrittsspalt AS abgebildet wird, bevor die eingestellte Wegstreckenverlängerung erreicht ist. Die maximale Wegstreckenverlängerung berechnet sich somit zu

$$\lambda_{Max} = 2 \frac{L}{D} + 2 \quad (4.17)$$

mit dem Spiegeldurchmesser L von Spiegel $Sp3$ und der Spaltbreite D des Eintrittsspalt es ES . Mit White-Zellen läßt sich die optische Wegstrecke maximal etwa um den Faktor einhundert verlängern.

Prinzipiell kann eine White-Zelle zusammen mit einer ausgedehnten und divergenten Lichtquelle verwendet werden. Jedoch muß dann für eine hohe Lichtausbeute der Eintrittsspalt etwa die Größe der Lichtquelle besitzen. Folglich muß dann der Spiegeldurchmesser L ebenfalls sehr groß sein. Für große optische Wegstrecken besitzen White-Zellen große Volumina, damit dauert der Gasaustausch lange und schnelle Messungen sind nicht möglich.

4.2.2 Herriott-Zelle

D.R. Herriott hat 1963 die nach ihm benannte Zelle als Laserresonator vorgeschlagen [35]. Als Langweg-Absorptionszelle wurde die Herriott-Zelle erstmals von J. Altmann 1980 verwendet [36].

Die in Abbildung 4.23 dargestellte Herriott-Zelle besteht aus zwei sphärischen Spiegeln mit identischer Brennweite f . Der Abstand d zwischen den Spiegeln liegt zwischen f und $2f$. In dem Spiegel $Sp1$ befindet sich außerhalb seiner Symmetrieachse im Abstand ro eine Öffnung mit Durchmesser D , durch die der Lichtstrahl in die Zelle eintritt. Der Lichtstrahl wird zwischen den beiden Spiegeln mehrfach hin- und her- reflektiert. Während der Strahl in der Zelle umläuft, wird er durch die sphärischen Spiegel periodisch fokussiert und defokussiert. Für bestimmte Abstände d der Spiegel verläßt der Strahl nach einer endlichen Zahl von Reflexionen wieder die Zelle durch die Öffnung in Spiegel $Sp1$. Die Zahl der Umläufe, nach denen der Strahl die Zelle verläßt, berechnet sich zu

$$N = 2(2j + 1) \quad \text{mit} \quad j = 1, 2, 3, \dots \quad (4.18)$$

Es lassen sich somit nur bestimmte Umlaufzahlen realisieren. Der Abstand, in dem die Spiegel für eine Umlaufzahl N stehen müssen, ist durch

$$d_N = 2f \left(1 - \cos \frac{N-2}{2N} \pi \right) \quad (4.19)$$

gegeben. Für $d = f$ ergibt sich die in Abbildung 4.23 dargestellte Umlaufzahl von $N = 6$. Für größere Abstände nimmt die Umlaufzahl zu. Für den Grenzwert $d \rightarrow 2f$ geht die Umlaufzahl gegen Unendlich. Befinden sich die Spiegel genau im Abstand $d = 2f$, so kollabiert die Umlaufzahl zu $N = 4$.

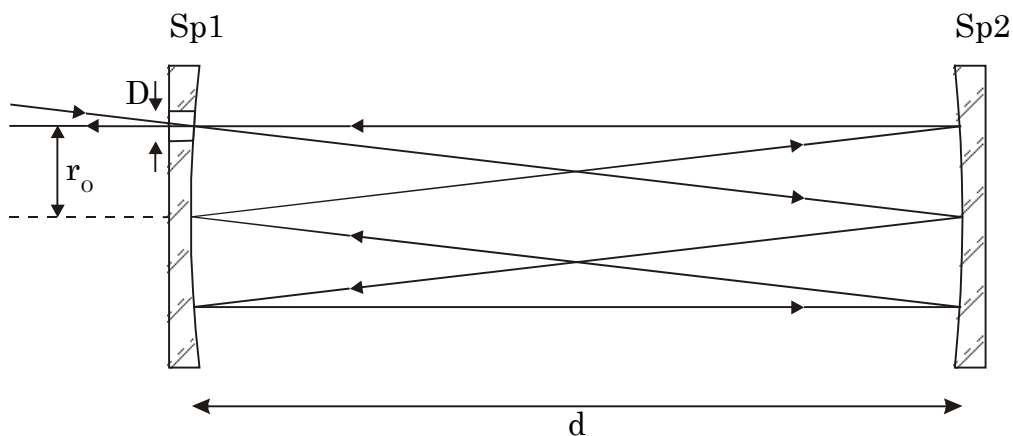


Abbildung 4.23: Die Herriott-Zelle besteht aus zwei sphärischen Spiegeln ($Sp1$, $Sp2$) mit identischer Brennweite f . Der Abstand d der Spiegel liegt zwischen f und $2f$. In Spiegel $Sp1$ befindet sich im Abstand r_o außerhalb der Spiegelmitte eine Öffnung mit Durchmesser D . Der Lichtstrahl tritt durch die Öffnung in die Zelle ein und verläßt diese nach mehreren Umläufen wieder durch die Öffnung. Dargestellt ist der Strahlenverlauf für 6 Umläufe in der Zelle.

In Abbildung 4.24 sind die Reflexionspunkte auf den Spiegeln $Sp1$ und $Sp2$ für den Spiegelabstand $d = f$ dargestellt. Der Lichtstrahl tritt durch die Öffnung in Spiegel $Sp1$ bei 0 in die Herriott-Zelle ein. Der Lichtstrahl wird von Spiegel $Sp2$ bei Punkt 1 reflektiert und trifft Spiegel $Sp1$ in Punkt 2. Der Lichtstrahl verläßt die Zelle durch die Öffnung in Spiegel $Sp1$ nach insgesamt 5 Reflexionen. Die Reflexionspunkte auf der Spiegeloberfläche liegen auf einer Ellipse. Die Ellipse hat ihre maximale Exzentrizität für den minimalen Spiegelabstand, d.h. der Spiegelabstand d entspricht der Brennweite f . Mit größerem Spiegelabstand nimmt die Exzentrizität ab und für $d \rightarrow 2f$ liegen die Reflexionspunkte auf einem Kreis.

In Abbildung 4.24 vollführt der Lichtstrahl einen Umlauf auf der Ellipse, bevor er die Zelle wieder verläßt. Wird der Spiegelabstand vergrößert, so nimmt die Zahl der Umläufe auf der Ellipse zu. Der Parameter j in Gleichung 4.18 gibt die Zahl der Umläufe auf der Ellipse an.

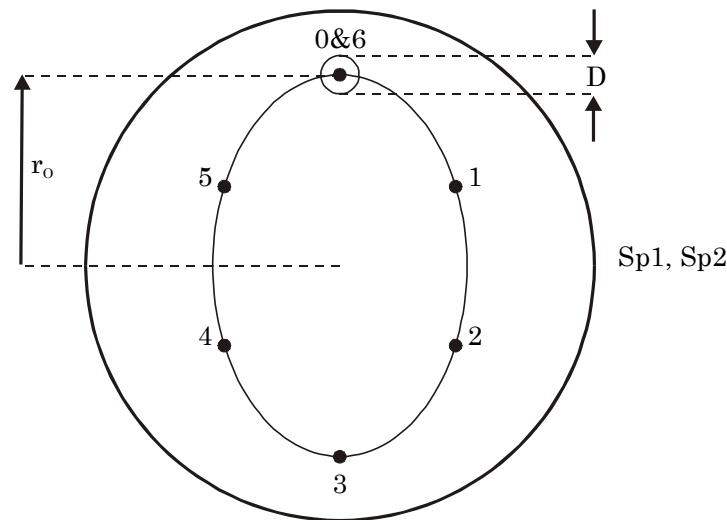


Abbildung 4.24: Dargestellt sind die Reflexionspunkte auf den Spiegeloberflächen für 6 Umläufe in der Herriott-Zelle. Die ungeraden Reflexionen liegen auf Spiegel Sp2, die geraden auf Spiegel Sp1. Der Strahl tritt durch eine Öffnung mit Durchmesser D bei 0 in die Zelle ein und verläßt diese nach 5 Reflexionen wieder durch die Öffnung bei 6. Die Reflexionspunkte liegen auf einer Ellipse.

Obwohl die Umlaufzahl N für den Grenzwert $d \rightarrow 2f$ gegen Unendlich geht, läßt sich die optische Wegstrecke einer Herriott-Zelle nicht beliebig steigern. Die Begrenzung ist dadurch gegeben, daß sich die Reflexe auf der Spiegeloberfläche nicht überlagern dürfen. Würden sich die Reflexe überlagern, so könnte ein Teil des Lichtes aus der Herriott-Zelle austreten, bevor die eingestellte Umlaufzahl erreicht ist. Nimmt man an, daß die Reflexe auf den Spiegeloberflächen nicht größer als die Öffnung in Spiegel Sp1 werden, so ist die maximale Umlaufzahl durch

$$N_{Max} = 4\pi \frac{r_0}{D} \quad (4.20)$$

gegeben. Die Annahme über den maximalen Reflexdurchmesser auf der Spiegeloberfläche stellt Bedingungen an die Divergenz des Lichtstrahls. Große Umlaufzahlen lassen sich mit der Herriott-Zelle nur dann erreichen, wenn der Lichtstrahl einen geringen Durchmesser besitzt und eine geringe Divergenz aufweist. Somit eignet sich als Lichtquelle für eine Herriott-Zelle nur ein Laser. Mit Herriott-Zellen läßt sich die optische Wegstrecke etwa um den Faktor 100 verlängern.

Die Umlaufzahl und damit die optische Wegstrecke in Herriott-Zellen läßt sich steigern, indem anstelle der sphärischen astigmatische Spiegel verwendet werden. Diese Idee stammt ebenfalls von D. R. Herriott, der im Jahr 1965 die

astigmatische Herriott-Zelle als eine optische Verzögerungsstrecke vorschlug [37]. Astigmatische Spiegel weisen unterschiedliche Brennweiten in zwei orthogonalen Achsen auf. Dadurch liegen die Reflexionspunkte an den Spiegeln nicht auf einer Ellipse, sondern werden durch Lissajous-Figuren beschrieben. Durch das komplizierte Muster, das die Reflexe beschreiben, passen etwa zehnmal mehr Reflexionspunkte auf eine Spiegeloberfläche. Die Umlaufzahl einer astigmatischen Herriott-Zelle liegt somit um einen Faktor zehn im Vergleich zur sphärischen Herriott-Zelle höher. Die Herstellung und Justage der astigmatischen Spiegel ist jedoch kompliziert.

4.2.3 Cavity-Ring-Down-Zelle

Die Cavity-Ring-Down-Zelle ist keine konventionelle Langwegzelle wie die White- oder Herriott-Zelle. Diese Zelle ist Teil eines spektroskopischen Verfahrens, das Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRDS) genannt wird. Eingeführt wurde die CRDS von O'Keefe und Deacon im Jahr 1988 [38].



Abbildung 4.25: Die Cavity-Ring-Down-Zelle ist als Resonator aufgebaut. Die Spiegel sind hochreflektierend, der nicht reflektierte Teil des Lichtes wird durch die Spiegel transmittiert. Ein Laserpuls wird von außen durch einen Spiegel in die Zelle geschickt. Das Licht wird in der Zelle hin und her reflektiert und die Lichtintensität klingt ab. Die Abklingzeit wird außerhalb der Zelle hinter einem der Spiegel mit einem schnellen Detektor gemessen. Ein absorbierendes Gas in der Zelle verkürzt die Abklingzeit.

Abbildung 4.25 zeigt den schematischen Aufbau der Meßzelle, die auf beiden Seiten durch Spiegel mit hoher Reflektivität abgeschlossen ist. Der nicht an den Spiegeln reflektierte Teil des Lichtes wird durch die Spiegel transmittiert. Die Zelle ist also als Resonator aufgebaut. Als Lichtquelle kann ein durchstimmbarer gepulster Laser verwendet werden. Das Laserlicht gelangt von außen durch einen der beiden Spiegel in den Resonator und wird zwischen den Spiegeln hin und her reflektiert. Bei jedem Umlauf verläßt ein Teil des Lichtes durch Reflektionsverluste an den Spiegeln den Resonator. Der Lichtverlust kann durch eine exponentiell abklingende Lichtintensität außerhalb des Resonators mit schnellen Photodetektoren beobachtet werden. Die Abklingzeit τ_0 des leeren Resonators beträgt

$$\tau_0 = \frac{l}{c(1-R)}, \quad (4.21)$$

wobei l der Abstand der Spiegel, R die Reflektivität der Spiegel und c die Lichtgeschwindigkeit ist.

Wird ein absorbierendes Gas mit Absorptionskoeffizient α in den Resonator gefüllt, so geht zusätzlich Licht durch Absorption an dem Gas verloren und die Abklingzeit verringert sich zu

$$\tau = \frac{l}{c(1-R+\alpha l)}. \quad (4.22)$$

Durch Messung der Abklingzeiten von leerer und mit Probengas gefüllter Zelle kann der Absorptionskoeffizient des Gases zu

$$\alpha = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (4.23)$$

bestimmt werden. Da mit der CRDS keine absoluten Intensitäten sondern nur Abklingzeiten gemessen werden, ist die CRDS unabhängig von Schwankungen der Laserintensität.

Mit der CRDS lassen sich innerhalb des Resonators große optische Wegstrecken von mehreren Kilometern erzielen. Je höher die Reflektivität der Spiegel ist, desto größer ist auch die Wegstreckenverlängerung, die sich zu

$$\lambda = \frac{1}{1-R} \quad (4.24)$$

ergibt.

Die Cavity-Ring-Down-Zelle und die kollineare Langwegzelle sind im wesentlichen identisch aufgebaut. In beiden Zellen sind die Fenster der Meßzelle verspiegelt und das Licht wird vielfach innerhalb der Zelle reflektiert. Unterschiedlich ist jedoch die Aufnahme der Meßwerte. In der CRDS werden Abklingzeiten gemessen, bei der kollinearen Langwegzelle absolute Intensitäten.

Die Wegstreckenverlängerung der CRDS liefert fast gleiche Werte wie die Wegstreckenverlängerung der kollinearen Langwegzelle nach Gleichung 4.10. Jedoch können für die CRDS nur Spiegel mit sehr hoher Reflektivität verwendet werden. Werden beispielsweise Spiegel mit einer Reflektivität von 80 Prozent verwendet, so verlängert sich die optische Wegstrecke innerhalb der CRDS und der kollinearen Langwegzelle in beiden Fällen etwa um den

Faktor 4. Die Abklingzeit einer 0,5 Meter langen Cavity-Ring-Down-Zelle beträgt dann nach Gleichung 4.21 nur noch 8 ns, so daß eine sinnvolle Messung nicht mehr möglich ist. Im Gegensatz dazu ist eine Messung mit der kollinearen Langwegzelle bei dieser Reflektivität durchaus möglich.

In der CRDS wird die optische Wegstrecke genauso wie bei der kollinearen Langwegzelle zu Lasten der Intensität verlängert. Wird in der CRDS ein gepulster Laser verwendet, so gelangt aufgrund der hohen Reflektivität der Spiegel nur ein Bruchteil der Intensität in den Resonator. Ebenfalls gelangt nach jedem Umlauf des Lichtes ebenfalls nur ein geringer Anteil des Lichtes aus dem Resonator. Die Intensität hinter der CRDS-Zelle ist um einige Größenordnungen geringer als vor der Zelle, es müssen daher leistungsstarke Laser verwendet werden.

Abhilfe schafft die Cavity-Leak-Out-Spektroskopie (CALOS), in der mit einem cw-Laser die Zelle mit Energie gefüllt wird [39]. Ein hoher Energieübertrag von Laser in die CALOS-Zelle wird dadurch erreicht, daß mittels mehrerer Linsen eine Modenanpassung zwischen Laserresonator und CALOS-Zelle vorgenommen wird. Danach wird mit einem optischen Schalter (z.B. akustooptischer Modulator AOM) der Laser unterbrochen und hinter der Zelle wird die Abklingzeit gemessen. Mit CALOS kann die Intensität hinter der Zelle noch einige Prozent der eingestrahnten Laserintensität betragen [40].

4.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde eine Langwegzelle vorgestellt, die die optische Wegstrecke innerhalb eines absorbierenden Mediums auf sehr einfache Art verlängert. Die Langwegzelle ist eine einfache, in Strahlrichtung betriebene Meßzelle, in der die transparenten Fenster durch teildurchlässige Spiegel ersetzt werden. Da das Licht in der Zelle parallel zur optischen Achse läuft, wird die Zelle im Folgenden auch als kollineare Langwegzelle bezeichnet.

Ein theoretisches Modell zur Beschreibung der kollinearen Langwegzelle wurde entwickelt. Das Modell beschreibt die Verlängerung der optischen Wegstrecke in Abhängigkeit von der Reflektivität der Spiegel. Je höher die Reflektivität gewählt wird, desto größer ist die Wegstreckenverlängerung. Für Spiegel mit einer Reflektivität von 80 Prozent verlängert sich die optische Wegstrecke um den Faktor 4,5, für Spiegel mit 95 Prozent Reflektivität ist die optische Wegstrecke im Vergleich zu einer einfachen Meßzelle um den Faktor 19,5 länger.

Die Verlängerung der optischen Wegstrecke ist mit einem Intensitätsverlust verbunden. Der Intensitätsverlust ist nach dem Modell etwa doppelt so groß wie der Längengewinn. Eine Langwegzelle mit 95 Prozent reflektierenden Spiegeln läßt im Vergleich zu einer einfachen Meßzelle nur 1/39 der Intensität passieren.

Eine Abschätzung über die Verbesserung der Nachweisgrenze durch den Einsatz der Langwegzelle wurde durchgeführt. Unter der Annahme, daß sich

das Signal-zu-Rauschverhältnis bei der Intensitätsmessung beim Einsatz der Langwegzelle nicht verschlechtert, verbessert sich die Nachweisgrenze im gleichen Maße wie die optische Wegstrecke verlängert wird. Ist das S/R-Verhältnis proportional zur Wurzel aus der Intensität, so ist bei Spiegeln mit 95 Prozent Reflektivität nur mit einer Verbesserung der Nachweisgrenze um den Faktor 3,1 zu rechnen.

Zur Überprüfung des theoretischen Modells wurde ein Raytracing-Programm entwickelt, das die Langwegzelle insbesondere in Kombination mit einer ausgedehnten und divergenten Lichtquelle simulieren kann. Zunächst wurde die Konfiguration der Zellen Spiegel untersucht. Es hat sich gezeigt, daß bei einer konfokalen Anordnung der Spiegel selbst bei der Verwendung einer ausgedehnten Lichtquelle die theoretisch berechneten Werte durch die Simulation bestätigt werden.

Mit dem Raytracing-Programm konnten auch Dejustagen der Spiegel simuliert werden. Die Langwegzelle reagiert relativ unempfindlich auf eine Fehlstellung.

Die kollineare Langwegzelle wurde mit einer White- und einer Herriott-Zelle im Bezug auf die Verwendbarkeit mit einer ausgedehnten und divergenten Lichtquelle verglichen. Nur eine White-Zelle kann mit einer solchen Lichtquelle betrieben werden, jedoch ist das Volumen dieser Zelle vergleichsweise groß.

Die Langwegzelle wurde ebenfalls mit der in der Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRDS) eingesetzten Zelle verglichen, da beide Zellen vom Prinzip gleich sind. Bei gleicher Reflektivität der Spiegel wird in beiden Zellen die gleiche optische Wegstrecke erreicht. In der CRDS werden Abklingzeiten gemessen, in der kollinearen Langwegzelle absolute Intensitäten.

Im ultravioletten Spektralbereich bei 226 nm ist die Herstellung geeigneter Spiegel schwierig. Ist eine relativ breitbandige Reflektivität der Spiegel gewünscht, so sind maximale Reflektivitäten um etwa 95 Prozent zu erreichen. Damit läßt sich die optische Wegstrecke mit der Langwegzelle um den Faktor 20 verlängern.

Kapitel 5

Selektive Lichtquelle

Eine empfindliche und selektive Messung von Stickstoffmonoxid ist nur dann möglich, wenn die Querempfindlichkeit des Meßverfahrens zu anderen Gasen gering ist. Im infraroten Wellenlängenbereich, in dem viele Moleküle ein für sie typisches Rotations-Schwingungs-Spektrum besitzen, absorbiert fast überall Wasserdampf und stört so die Messung. Wird als Lichtquelle ein Glühwendel verwendet, der das breitbandige Emissionsspektrum eines schwarzen Strahlers besitzt, so sind Querempfindlichkeiten zu Wasserdampf unvermeidbar.

Eine Möglichkeit zur selektiven Messung bietet der Einsatz eines schmalbandigen Lasers. Die Emissionswellenlänge des Lasers wird auf eine einzige Absorptionslinie des Meßgases eingestellt, auf der weder Wasser noch andere Gase absorbieren. Häufig existieren aber keine geeigneten Laserquellen im gewünschten Wellenlängenbereich. Im Infraroten kann dann z.B. die Differenzfrequenzbildung, in der das Licht zweier verschiedener Laser in einem nichtlinearen optischen Medium gemischt wird, Abhilfe schaffen. Liegt die Absorption im Ultravioletten, so kann die Frequenz eines Laser in einem nichtlinearen Medium vervielfacht werden. Die Realisierung ist jedoch kompliziert und der Wirkungsgrad der nichtlinearen Medien ist häufig gering. Für den infraroten Wellenlängenbereich steht seit kurzem der in Kapitel 3.2 erwähnte Quanten-Kaskaden-Laser als abstimmbare Lichtquelle zur Verfügung.

5.1 Entladungslampe

Eine einfache Methode zur selektiven Messung von Stickstoffmonoxid bietet der Einsatz einer Entladungslampe. In der im folgenden Abschnitt noch genauer beschriebenen Entladung entsteht elektronisch angeregtes Stickstoffmonoxid, das der Relaxation in den Grundzustand Licht emittiert. Das Emissionsspektrum der Entladungslampe ist ein Linienspektrum und entspricht dem Absorptionsspektrum von Stickstoffmonoxid in der Meßzelle.

Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen sind fast nicht vorhanden, lediglich das Absorptionsspektrum von SO_2 zeigt einen Überlapp zum Emissionsspektrum der Entladungslampe [41].

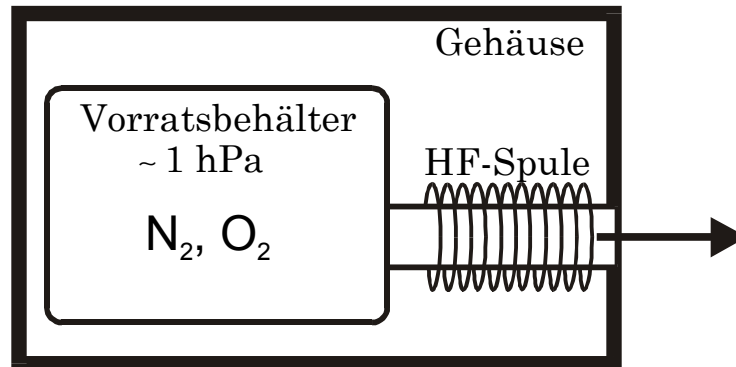


Abbildung 5.1: schematischer Aufbau einer Entladungslampe für die Messung von NO .

Abbildung 5.1 zeigt den schematischen Aufbau einer solchen Entladungslampe. Sie besteht aus einem Quarzglasbehälter, der mit einem Gemisch aus Stickstoff (N_2) und Sauerstoff (O_2) bei einem Druck von etwa 1 hPa gefüllt ist. An den Behälter schließt sich ein aus Quarzglas bestehendes Entladungsrohr an, um das eine Anregungsspule gewickelt ist. Die Spule ist Teil eines Hochfrequenz-Schwingkreises, der mit etwa 120 MHz schwingt. Die Zündung des Plasmas erfolgt durch Hochspannung aus einem Tesla-Transformator über eine Elektrode, die außen das Quarzrohr berührt. Nach der Zündung des Plasmas wird die Entladung durch die über den Hochfrequenz-Schwingkreis zugeführte Energie aufrecht erhalten. Das Plasma ist zylinderförmig und besitzt eine Länge von ca. 30 mm und einen Durchmesser von 8 mm. Dieser Typ von Entladungslampe wird als Electrodeless Discharge Lamp (EDL) bezeichnet [42,43].

In der Entladung dissoziieren Stickstoff und Sauerstoff, über Stöße entstehen eine Vielzahl angeregter Moleküle und Atome. Unter anderem entsteht auch elektronisch angeregtes NO ($A^2\Sigma^+$), daß z.B. über die Reaktionen



gebildet wird. Beim Übergang in den Grundzustand ($X^2\Pi$) wird Licht des $\gamma(0,0)$ -Übergangs bei 226 nm emittiert [44-51]. Angeregtes NO geht vom Schwingungszustand 0 des angeregten Elektronenzustandes in den Schwingungszustand 0 des Elektronengrundzustandes über. Gleichzeitig finden eine Vielzahl von Rotationsübergängen statt.

Nach Entstehung von NO über die oben genannten Reaktionen entspricht die Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus einer Temperatur von 1540 K. Da diese Rotationsniveaus bei Raumtemperatur nicht besetzt sind, kann das emittierte Licht der Entladungslampe von dem Stickstoffmonoxid in der Meßzelle nicht absorbiert werden.

Diese Liniensequenz wird daher als „heiße Linien“ bezeichnet und kann für die Absorptionsmessung nicht verwendet werden.

Obwohl die Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus des NO einer Temperatur von 1540 K entspricht, haben die anderen Moleküle und Atome in der Entladung nur eine Temperatur von 300 K. Das NO thermalisiert durch Stöße. Die Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus entspricht dann einer Temperatur von 300 K. Wird dieses NO in der Entladung elektronisch erneut in den $A^2\Sigma^+$ -Zustand angeregt, so bleibt die Temperatur der Rotationsniveaus erhalten und beim Übergang in den Grundzustand ($X^2\Pi$) wird Licht des $\gamma(0,0)$ -Übergangs bei 226 nm emittiert. Es finden ebenfalls Rotationsübergänge statt, doch da diesmal die Besetzungsverteilung Raumtemperatur entspricht, kann das Licht vom Stickstoffmonoxid der Meßzelle absorbiert werden.

Diese Liniensequenz wird als „kalte Linien“ bezeichnet und wird für die Messung verwendet.

In Abbildung 5.2 ist das Spektrum der „kalten Linien“ dargestellt. Das Spektrum weist eine detaillierte Rotationsstruktur auf. Die Linienbreite der einzelnen Linien ist sehr gering, die durch den Doppler-Effekt verursachte Breite beträgt 0,0005 nm. Die Rotationsstruktur der „heißen Linien“ ist in Abbildung 5.2 nicht eingezeichnet, diese ist jedoch mit dem Spektrum der „kalten Linien“ eng verzahnt. Die „heißen Linien“ liegen zwischen den „kalten Linien“.

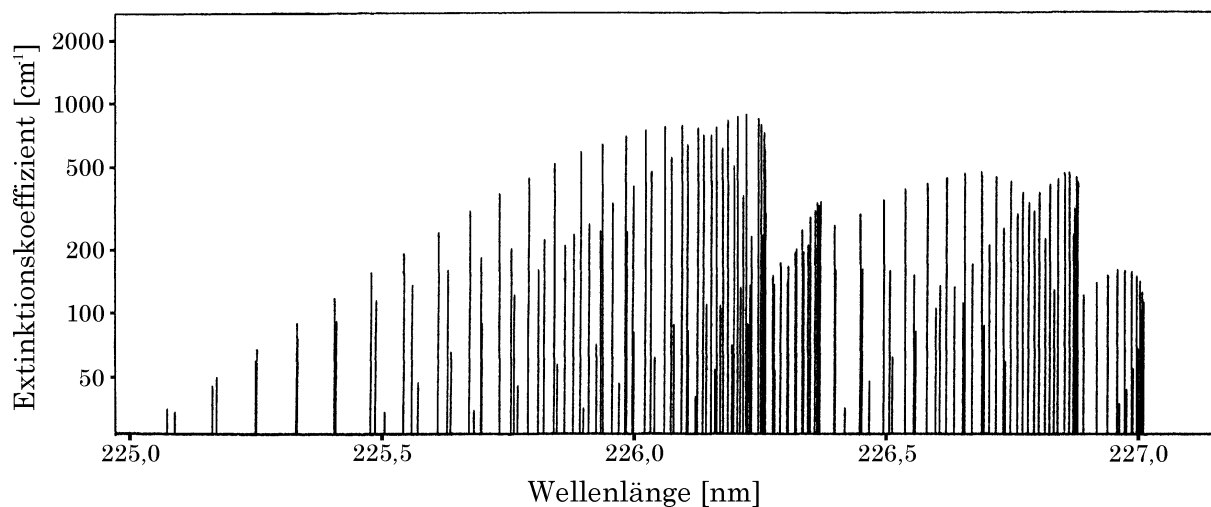


Abbildung 5.2: Spektrum des $\gamma(0,0)$ -Übergangs von NO bei 300 K [44].

Neben angeregtem Stickstoffmonoxid entstehen in der Entladungslampe eine Vielzahl anderer angeregter Moleküle. Diese emittieren beim Übergang in einen energetisch niedrigeren Zustand ebenfalls Licht. Abbildung 5.3 zeigt das Emissionsspektrum der Entladungslampe. Der $\gamma(0,0)$ -Übergang des NO stellt dabei nur einen kleinen Teil des Spektrums dar. Die feine Rotationsstruktur kann mit üblichen Spektrometern nicht aufgelöst werden, daher ist diese in Abbildung 5.3 nicht erkennbar. Im Vergleich mit anderen Banden ist die Intensität des NO- $\gamma(0,0)$ -Übergangs gering.

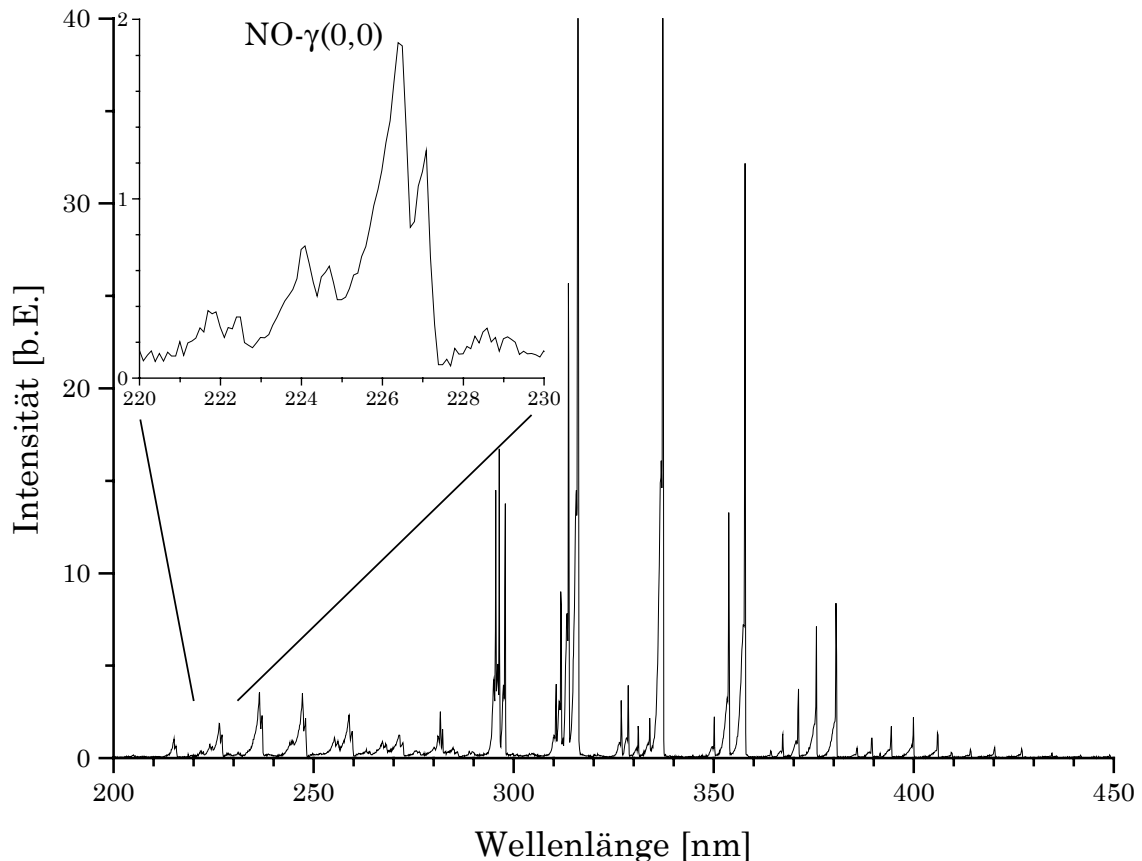


Abbildung 5.3: Emissionsspektrum der mit O_2 und N_2 gefüllten Entladungslampe. Neben dem Licht des NO- $\gamma(0,0)$ -Übergangs (Teilausschnitt) emittiert die Lampe Licht anderer angeregter Moleküle. Die intensivsten Linien stammen von Übergängen des Stickstoffs (N_2) [52,53].

Für die selektive Messung von Stickstoffmonoxid kann nur das Licht der „kalten Linien“ verwendet werden, das Licht anderer Banden sowie die „heißen Linien“ stören die Messung und verursachen Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen. Das Licht anderer Banden kann durch ein Bandpaßfilter geblockt werden. Die „heißen Linien“ können nicht durch ein Bandpaßfilter eliminiert werden, da die Emissionsspektren der „heißen Linien“ und der „kalten Linien“ überlappen. Der Anteil der „heißen Linien“ des $\gamma(0,0)$ -

Übergangs kann mit einer Gasfilterzelle bestimmt werden. Das Filter und die Gasfilterzelle werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

Die Entladungslampe emittiert im NO- $\gamma(0,0)$ -Übergang nur wenig Leistung. Da das Plasma ausgedehnt ist und in alle Raumrichtungen Licht abstrahlt, kann zur Messung nur ein geringer Teil der abgegebenen Lichtleistung genutzt werden. Auf den Detektoren des Resonanzfotometers werden Lichtleistungen von nur 10 nW gemessen. Die Leistung dieser Entladungslampe kann aber nicht erhöht werden, da die Lebensdauer der Lampe von einigen 10.000 Stunden auf wenige Stunden abnimmt, wenn die von der Hochfrequenzspule abgegebene Leistung gesteigert wird. Die Intensität des NO- $\gamma(0,0)$ -Übergangs nimmt dabei kaum zu, die meiste Leistung wird zur Anregung anderer Übergänge genutzt.

5.2 Bandpaßfilter

Das Bandpaßfilter soll Licht des NO- $\gamma(0,0)$ -Übergangs passieren lassen, Licht anderer Wellenlängen müssen geblockt werden. Wie aus Abbildung 5.3 ersichtlich ist, muß die Mittenwellenlänge des Filters bei 226 nm liegen, die Halbwertsbreite sollte 4-6 nm betragen. Das Filter muß außerdem oberhalb von 230 nm eine sehr hohe Blockung aufweisen. Das von der Entladungslampe emittierte Licht ist in diesem Wellenlängenbereich bis zu 20 mal intensiver als das des NO- $\gamma(0,0)$ -Übergangs. Außerdem besitzen die Spiegel der Langwegzelle in diesem Bereich eine hohe Transparenz. Wie aus Abbildung 4.19 ersichtlich ist, läßt der Spiegel mit 95,5 Prozent Reflektivität bei 350 nm etwa 20 mal mehr Licht passieren als bei 226 nm.

Soll das Licht oberhalb von 230 nm den gleichen Anteil wie das Meßlicht bei 226 nm haben, so darf das Filter oberhalb von 230 nm im Vergleich zur Meßwellenlänge nur 1/400 des Lichtes transmittieren. Da das Licht oberhalb von 230 nm nicht zur Messung beiträgt, sondern nur Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen verursachen kann, sollte der Anteil dieses Fremdlichtes unter einem Prozent liegen. Die Blockung des Filters muß daher bei 1/40.000 liegen.

Bandpaßfilter auf Transmissionsbasis bestehen aus mehreren absorbierenden Schichten als Substrat, auf die verschiedene dünne Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes aufgedampft oder gesputtert wurden. Aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes wird ein Teil des Lichtes am Übergang zwischen den dünnen Schichten reflektiert. Die Schichtdicke wird so gewählt, daß das Licht durch destruktive Interferenz am Passieren des Filters gehindert wird. Nur im Bereich einer Mittenwellenlänge wird das Filter transparent.

In Abbildung 5.6 ist die Transmission eines Bandpaßfilters aufgetragen. Bei 226 nm liegt die maximal erreichbare Transmission bei etwa 16 Prozent. Es lassen sich Halbwertsbreiten von 6 nm erreichen. Problematisch ist jedoch die geringe Blockung. Die Transmission der Filter im Sperrbereich liegt bei 0,1 Prozent. Werden zwei Filter hintereinander verwendet, ist die Blockung zwar ausreichend, doch die Transmission sinkt auf 2,5 Prozent. Damit sind diese Filter für den Einsatz im Resonanzfotometer mit Langwegzelle nicht geeignet.

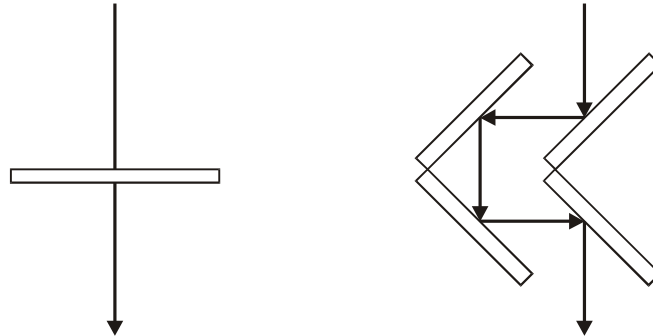


Abbildung 5.4: Unterschiedlicher Aufbau von Bandpaßfilter auf Transmissions- und Reflexionsbasis.

Bandpaßfilter auf Reflexionsbasis haben eine hohe Transmission und besitzen eine gute Blockung im Sperrbereich. In Abbildung 5.4 ist der Aufbau eines Reflexionsfilters dargestellt. Das Licht wird beim Durchgang durch das Filter an vier Interferenzspiegeln reflektiert. Die Spiegel bestehen aus einer schwarzen Glasplatte als Trägermaterial, auf die verschiedene dünne Schichten mit unterschiedlichen Brechungsindizes aufgedampft oder gesputtert wurden. Durch die unterschiedlichen Brechungsindizes und eine geeignete Wahl der Schichtdicken wird das Licht durch konstruktive Interferenz im Bereich der Mittenwellenlänge reflektiert. Im Sperrbereich findet keine konstruktive Interferenz statt und das Licht wird von den geschwärzten Glasplatten absorbiert.

In Abbildung 5.5 ist die Reflektivität der verwendeten Spiegel aufgetragen. Die maximale Reflektivität eines Spiegels liegt bei 98 Prozent. Im Sperrbereich liegt die Reflektivität teilweise deutlich unter 10 Prozent. Problematisch ist die große Halbwertsbreite von etwa 22 nm. Werden vier identische Spiegel verwendet, ist die resultierende Halbwertsbreite so groß, daß Licht benachbarter Banden der Entladungslampe vom Filter durchgelassen werden. Daher wurden für das Reflexionsfilter zwei Spiegel mit der Mittenwellenlänge 222 nm und zwei Spiegel mit der Mittenwellenlänge 230 nm eingesetzt [32]. Da die Mittenwellenlängen um 8 nm gegeneinander verschoben sind, ergibt sich in Abbildung 5.5 ein Überlapp von 14 nm für eine Reflektivität von 50 Prozent.

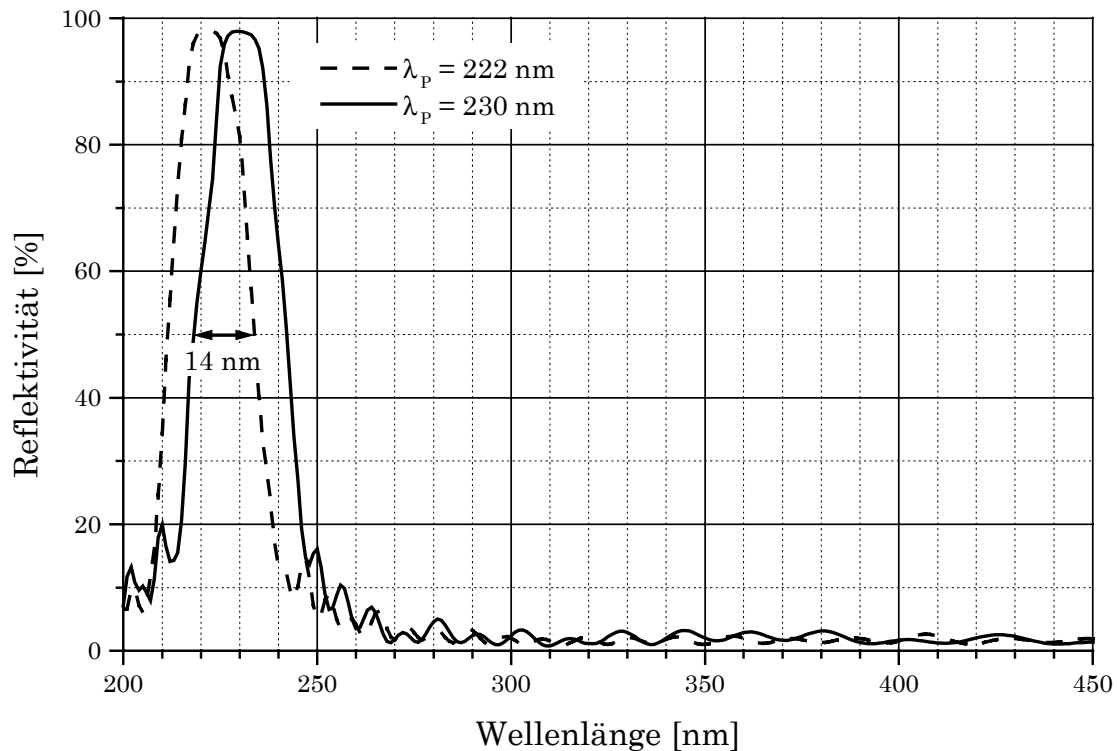


Abbildung 5.5: Reflektivität der im Reflexionsfilter verwendeten Spiegel. Die Messungen wurden unter einem Einfallswinkel von 45° durchgeführt. Die Mittenwellenlängen λ_p liegen bei 222 nm bzw. 230 nm. Die Halbwertsbreiten betragen 22 nm.

Die resultierende Transmission des Reflexionsfilters ergibt sich, indem die Reflektivitäten der vier verwendeten Spiegel miteinander multipliziert werden. In Abbildung 5.6 ist die Transmission des Filters dargestellt. Die Transmission bei der Mittenwellenlänge beträgt 74 Prozent, die Halbwertsbreite liegt bei 11 nm. Die Transmission im Sperrbereich lässt sich aus Abbildung 5.6 nicht erkennen, sie lässt sich aber aus Abbildung 5.5 abschätzen. Die Transmission oberhalb von 250 nm wird unter 0,01 Prozent liegen, oberhalb 300 nm beträgt die Transmission maximal 0,001 Prozent. Damit ist dieses Filter für den Einsatz im Resonanzfotometer mit Langwegzelle geeignet.

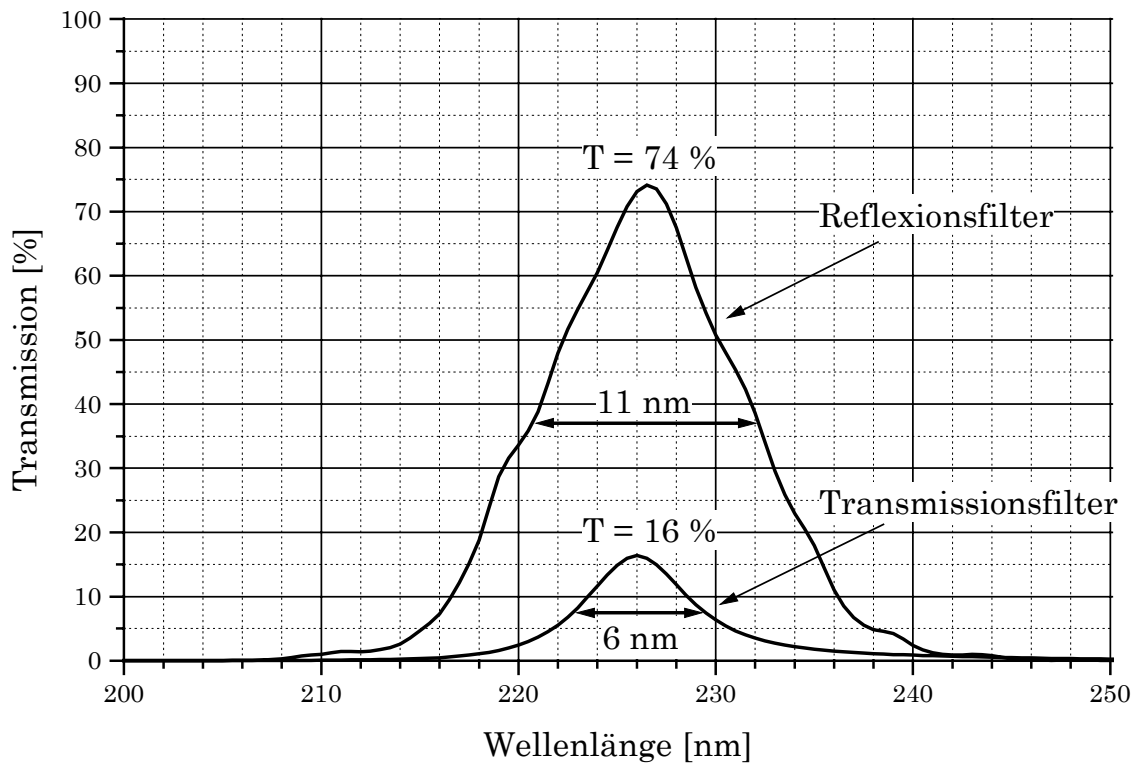


Abbildung 5.6: Transmission von Bandpaßfilter auf Transmissions- und Reflexions-Basis. Das Reflexionsfilter ist aus je 2 Spiegeln mit den Mittenwellenlängen 222 nm und 230 nm aufgebaut.

Der Vergleich zwischen Bandpaßfiltern auf Transmissions- und Reflexionsbasis zeigt große Unterschiede auf. Die Halbwertsbreite des Transmissionsfilters ist zwar gering, nachteilig ist jedoch die niedrige Transmission bei der Mittenwellenlänge und die schlechte Blockung im Sperrbereich.

Die Transmission des Reflexionsfilter ist im Vergleich zum Transmissionsfilter um den Faktor 4,5 höher, die Blockung im Sperrbereich ist um den Faktor 10 – 100 besser. Obwohl die große Halbwertsbreite von 11 nm von Nachteil sein kann, ist für das Resonanzfotometer mit Langwegzelle ist nur ein Reflexionsfilter geeignet.

Geeignete Bandpaßfilter für eine Wellenlänge von 226 nm zu finden ist sehr schwierig, da in diesem Bereich die Auswahl an Materialien, die als Interferenzschichten verwendet werden können, gering ist. Der Brechungsindex-Unterschied zwischen den Materialien ist nicht sehr groß und sie weisen bereits eine Eigenabsorption auf. Im sichtbaren oder infraroten Wellenlängenbereich ist die Herstellung geeigneter Filter einfacher.

5.3 Gasfilter

Im Emissionsspektrum der Entladungslampe überlappen sich die „heißen“ Linien und die „kalten“ Linien des NO- $\gamma(0,0)$ -Übergangs bei 226 nm. Da die „heißen“ Linien zur Absorptionsmessung nicht verwendet, aber auch nicht durch das Bandpaßfilter eliminiert werden können, wird ein Gasfilter zur Bestimmung der „heißen“ Linien in den Strahlengang gebracht. Das Gasfilter ist eine hermetisch verschlossene Quarzglasküvette, die zu 100 Prozent mit Stickstoffmonoxid bei Normaldruck gefüllt ist. Die Dicke der Gasschicht im Filter beträgt 2 mm. Abbildung 5.7 zeigt das Transmissionsspektrum des Gasfilters. Wird das Gasfilter in den Strahlengang gebracht, so werden die „kalten“ Linien vom NO des Gasfilters absorbiert und nur die „heißen“ Linien passieren das Filter. Somit kann der Anteil der „heißen“ Linien bestimmt werden (siehe Kapitel 7.2).

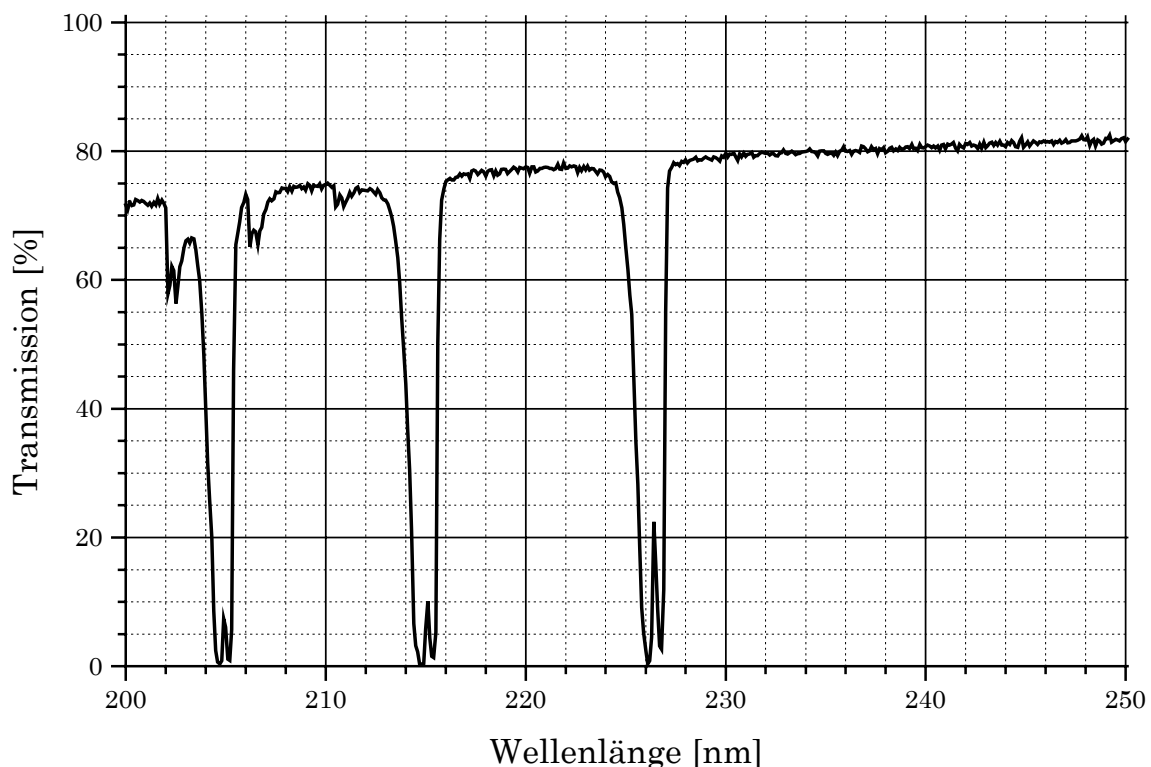


Abbildung 5.7: Transmissionsspektrum des Gasfilters. Das Filter ist mit 100 Prozent NO bei einer Schichtdicke von 2 mm gefüllt.

Zusätzlich sind in Abbildung 5.7 Absorptionsbanden des Stickstoffmonoxids bei 215 nm und bei 205 nm zu erkennen. Diese werden für die Messung im Resonanzfotometer nicht verwendet, da die Entladungslampe in diesen Bereich kaum Licht emittiert. Außerdem wird das Licht dieser Banden vom Bandpaßfilter geblockt.

In Abbildung 5.7 macht sich bereits die Streuung und Absorption des Quarzglases bemerkbar. Die Transmission der Küvette ohne Stickstoffmonoxidfüllung beträgt bei 226 nm etwa noch 78 Prozent.

Befindet sich die Gasfilterzelle im Strahlengang zwischen Entladungslampe und Meßzelle, gelangen nur die „heißen“ Linien in die Meßzelle. Für die Absorptionsmessung werden jedoch die „kalten“ Linien benötigt. Daher befindet sich die Gasfilterzelle auf einem Filtrerrad, das in Abbildung 5.8 schematisch dargestellt ist.



Abbildung 5.8: Filtrerrad mit Gasfilterzelle. Von den 6 Öffnungen des Filtrerrades ist eine mit der NO-gefüllten Gasfilterzelle besetzt.

Das Filtrerrad hat 6 Öffnungen, von denen eine mit der Gasfilterzelle besetzt ist. Das Filtrerrad kann über einen Schrittmotor gedreht werden. Befindet sich eine nicht besetzte Öffnung zwischen Entladungslampe und Meßzelle, so gelangen „heiße“ und „kalte“ Linien in die Meßzelle und eine Absorptionsmessung ist möglich. Der Anteil der „heißen“ Linien wird bestimmt, in dem die Gasfilterzelle in den Strahlengang gedreht wird. Details zur Auswertung finden sich in Kapitel 7.2.

Zur NO-Konzentrationsmessung mit dem Resonanzfotometer wird nur eine unbesetzte Öffnung sowie die Öffnung mit der Gasfilterzelle benötigt. Die übrigen Öffnungen des Filtrerrades können z.B. für den isotopenselektiven Nachweis von NO mit weiteren Gasfilterzellen belegt werden.

5.4 Isotopenselektive Messung

Das häufigste stabile, d.h. nicht radioaktive, Isotop des Stickstoffmonoxids ist das $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$. Das zweithäufigste stabile Isotop ist das $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$, das in dem natürlichen Verhältnis von 1:270 zu $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ vorkommt. Das dritthäufigste stabile Isotop ist das $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$, es kommt in dem natürlichen Verhältnis von 1:500 zu $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ vor.

Zur Erforschung NO-freisetzender Medikamente können diese z.B. ^{15}N -isotopenmarkiert werden. Dazu werden alle Stickstoffatome des Medikamentes durch ^{15}N -Atome ersetzt. Teilweise werden aber auch nur einzelne Atome substituiert, um das für die Freisetzung verantwortliche Atom zu identifizieren. Wird Stickstoffmonoxid durch das Medikament freigesetzt, so macht sich das in einem Anstieg der $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ -Konzentration bemerkbar. Das vom Körper in anderen Prozessen überwiegend freigesetzte $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ stört die Messung nicht.

Eine isotopenselektive Messung von Stickstoffmonoxid ist mit dem Resonanzfotometer ohne größeren Aufwand möglich [54]. Dazu wird die Entladungslampe mit einem Gemisch aus $^{14}\text{N}_2$, $^{15}\text{N}_2$, $^{16}\text{O}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ in einem nicht natürlichen Verhältnis gefüllt, so daß sich die seltenen Isotope $^{15}\text{N}_2$ und $^{18}\text{O}_2$ in einer erhöhten Konzentration in der Entladungslampe befinden. Die Entladungslampe emittiert Licht des $\gamma(0,0)$ -Übergangs aller vier Isotope. Durch den Massenunterschied sind die Spektren der Isotope leicht gegeneinander verschoben.

Das Filtrerrad wird mit drei verschiedenen Gasfilterzellen bestückt, die jeweils mit $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$, $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ gefüllt sind. Dadurch ist eine isotopenselektive Messung von Stickstoffmonoxid möglich.

Die isotopenselektive Messung ist jedoch nicht Thema dieser Arbeit, daher sind Entladungslampe und Gasfilterzelle im natürlichen Isotopenverhältnis gefüllt.

5.5 Zusammenfassung

In der mit Stickstoff und Sauerstoff gefüllten Entladungslampe entsteht elektronisch angeregtes Stickstoffmonoxid, das beim Übergang in den Grundzustand Licht des $\gamma(0,0)$ -Übergangs bei 226 nm emittiert. In der Entladung herrscht kein thermodynamisches Gleichgewicht. Für die Besetzungsverteilung der Rotationsniveaus des NO können zwei Temperaturen angegeben werden. Das Licht der „heißen Linien“ ($T = 1540$ K) kann von dem Stickstoffmonoxid in der Meßzelle nicht absorbiert werden. Die Besetzungsverteilung der „kalten Linien“ entspricht einer Temperatur von 300 K, das Licht kann vom NO in der Meßzelle absorbiert werden.

Da sich die Emissionsspektren der „heißen“ und der „kalten“ Linien überlappen und zur Messung nur die „kalten Linien“ verwendet werden können, wird der Anteil der „heißen Linien“ mit einer Gasfilterzelle bestimmt. Die Gasfilterzelle ist eine mit Stickstoffmonoxid gefüllte Quarzglasküvette, die auf einem Filtrerrad in den Strahlengang gedreht werden kann.

Neben dem Licht des NO- $\gamma(0,0)$ -Übergangs emittiert die Entladungslampe Licht vieler anderer Übergänge, die nicht zur Messung von NO benötigt werden und zu Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Gasen führen können. Ein Bandpaßfilter blockt das Licht dieser Banden.

Es wurden Bandpaßfilter auf Transmissions- und auf Reflexionsbasis untersucht. Die Filter auf Reflexionsbasis haben eine um den Faktor 4,5 höhere Transmission und eine deutlich bessere Blockung im Sperrbereich.

Die Kombination von Entladungslampe, Bandpaßfilter und Gasfilterzelle ergibt eine selektive Lichtquelle. Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen sind in diesem Spektralbereich kaum vorhanden.

Durch eine isotopenselektive Füllung der Entladungslampe und der Gasfilterzelle ist eine isotopenselektive Messung von Stickstoffmonoxid möglich.

Kapitel 6

Photodetektoren

Die Umwandlung von Lichtintensitäten in dazu proportionale elektrische Signale stellen die Grundlage einer Messung da. Diese Konvertierung wird von Photodetektoren vorgenommen, im ultravioletten Strahlungsbereich werden üblicherweise Photodioden oder Photomultiplier verwendet. Das elektrische Meßsignal der Detektoren ist jedoch nie konstant, es schwankt um einen Mittelwert. Diese Schwankungen werden als Rauschen bezeichnet. Die Messung ist umso genauer, je geringer das Rauschen der Signale ist. Bei geringen Lichtintensitäten sind auch die elektrischen Signale der Detektoren gering und das Rauschen kann einen großen Einfluß auf die Messung nehmen. In diesem Kapitel werden daher zunächst die Ursachen für verschiedene elementare Rauschquellen untersucht. Mit den Ergebnissen ist eine Analyse der Detektorsignale von Photomultiplier und Photodiode möglich.

6.1 Schrot-Rauschen

Bei der Detektion von Licht mit einem Photomultiplier oder einer Photodiode werden die einfallenden Photonen absorbiert und Elektronen erzeugt. Das Auslösen der Elektronen aus dem Valenzband [55] durch die Photonen ist ein statistischer Prozeß, die Wahrscheinlichkeit wird mit der Quanteneffizienz η beschrieben. Die Zahl der erzeugten Elektronen pro Zeiteinheit ist daher nicht konstant, sondern schwankt um einen Mittelwert. Selbst wenn die Quanteneffizienz $\eta = 1$ ist, somit jedes Photon ein Elektron erzeugt, schwankt der Elektronenstrom. Das liegt an einer nicht konstant einfallender Zahl von Photonen pro Zeiteinheit, da die Photonen selbst durch einen statistischen Emissionsprozeß erzeugt werden.

Als Schrotrauschen wird das Rauschen bezeichnet, das durch die diskreten und statistischen Eigenschaften von Photonen bzw. Elektronen bei Emission und Absorption verursacht werden.

Fällt monochromatisches Licht der Wellenlänge λ und der Leistung P auf einen Detektor mit der Quanteneffizienz η , so fließt ein mittlerer elektrischer Strom von

$$\bar{i} = \eta \frac{e\lambda}{hc} P \quad (6.1)$$

wobei e die Elementarladung und h das Plancksche Wirkungsquantum ist. Da die Photonen statistisch verteilt ankommen und der Auslöseprozeß der Elektronen ebenfalls statistisch ist, wird der momentan fließende Strom i um den Mittelwert \bar{i} schwanken. Der Effektivwert dieser Schwankungen wird als Schrotrauschen i_s bezeichnet. Dieser läßt sich als

$$i_s^2 = \overline{(i - \bar{i})^2} \quad (6.2)$$

schreiben. Um den Rauschstrom auszurechnen, muß jedoch die statistische Verteilung des Stromes i bekannt sein. Die Verteilung läßt sich berechnen, wenn man die Zahl der Elektronenauslöseprozesse N in einem Zeitintervall τ betrachtet. Diese lassen sich aus dem Strom i zu

$$N = \frac{i}{e\tau} \quad (6.3)$$

berechnen. Dieser Wert schwankt um einen Mittelwert \bar{N} . Zur Berechnung der statistischen Verteilung von N teilt man das Zeitintervall τ in eine sehr große Anzahl n von Teilintervallen auf, so daß es sehr viel mehr Teilintervalle τ/n gibt als Auslöseprozesse \bar{N} (siehe Abbildung 6.1).

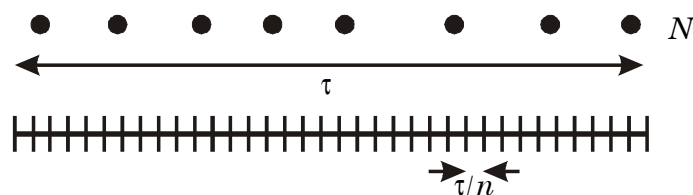


Abbildung 6.1: In dem Zeitintervall τ werden N Photoelektronen erzeugt. Zur Berechnung der statistischen Verteilung wird das Zeitintervall in n Unterintervalle aufgeteilt.

In einem Teilintervall τ/n ist somit ein Auslöseprozess eines Elektrons durch ein Photon sehr selten, die Wahrscheinlichkeit läßt sich mit

$$p = \frac{\bar{N}}{n} \quad (6.4)$$

angeben. Mit der Wahrscheinlichkeit p für einen einzelnen Auslöseprozess in einem Teilintervall τ/n läßt sich berechnen, mit welcher Wahrscheinlichkeit $P_n(N)$ genau N Auslöseprozesse in dem Zeitintervall τ vorkommen [56]. Diese ist durch die Binomialverteilung

$$P_n(N) = \frac{n!}{N!(n-N)!} p^N (1-p)^{n-N} \quad (6.5)$$

gegeben. Läßt man die Zahl der Teilintervalle n gegen Unendlich gehen, so geht die Binomialverteilung in die Poissonverteilung

$$P(N) = \lim_{n \rightarrow \infty} P_n(N) = \frac{\bar{N}^N}{N!} e^{-\bar{N}} \quad (6.6)$$

über. Für die Poissonverteilung läßt sich zeigen, daß sich die Varianz zu

$$\overline{(N - \bar{N})^2} = \overline{N^2} - 2\overline{N\bar{N}} + \bar{N}^2 = \overline{N^2} - \bar{N}^2 = \bar{N} \quad (6.7)$$

berechnet. Die Varianz einer Poissonverteilung ist somit durch den Mittelwert der Verteilung gegeben. Mit Hilfe von Gleichung 6.7 und Gleichung 6.3 läßt sich der Rauschstrom i_s aus Gleichung 6.2 berechnen. Es gilt

$$i_s^2 = \overline{(i - \bar{i})^2} = \frac{e^2}{\tau^2} \overline{(N - \bar{N})^2} = \frac{e^2}{\tau^2} \bar{N}. \quad (6.8)$$

Mit Gleichung 6.3 und der Bandbreite des Detektionssystems (siehe Anhang A2)

$$\Delta f = \frac{1}{2\tau} \quad (6.9)$$

läßt sich der durch das Schrotrauschen verursachte Strom zu

$$i_s = \sqrt{2e\bar{i}\Delta f} \quad (6.10)$$

berechnen. Gleichung 6.10 zeigt, daß das Schrotrauschen mit steigendem Photostrom \bar{i} ebenfalls ansteigt. Fließt kein Photostrom, so verschwindet auch das Schrotrauschen. Das Signal-Rausch-Verhältnis von Photostrom zu Schrotrauschen

$$S/R_s = \frac{\bar{i}}{i_s} = \sqrt{\frac{\bar{i}}{2e\Delta f}} \quad (6.11)$$

ist in Abbildung 6.2 dargestellt.

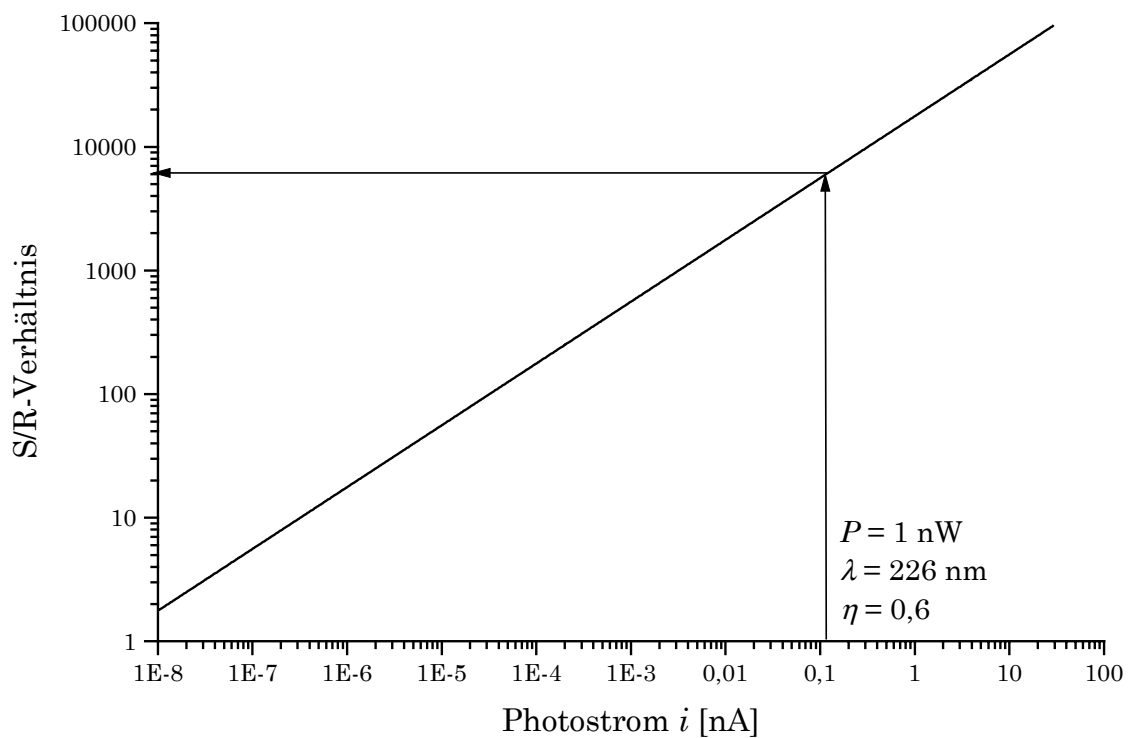


Abbildung 6.2: Signal-Rausch-Verhältnis von Photostrom zu dem durch Schrotrauschen verursachten Rauschstrom für die Detektionsbandbreite $\Delta f = 10$ Hz.

Das S/R-Verhältnis nimmt mit steigendem Photostrom zu, denn mit steigender Zahl von Elektronen reduziert sich der statistische Einfluß des einzelnen Elektronen-Auslöseprozesses. Für Photoströme größer als 1 nA und einer Detektionsbandbreite von 10 Hz ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis größer als 10.000 : 1. Bei einem Photostrom von ca. 10^{-8} nA entspricht das Schrotrauschen in etwa dem Photostrom.

6.2 Johnson-Rauschen

Jeder ohmsche Widerstand produziert einen Rauschstrom, selbst wenn der Widerstand kein Bestandteil einer elektrischen Schaltung ist, sondern nur isoliert betrachtet wird. Die in dem Widerstand vorhandenen Leitungselektronen bewegen sich aufgrund ihrer thermischen Energie und sind daher Quelle von Rauschströmen. Dieses Rauschen wird Johnson- oder Nyquist-Rauschen genannt [57].

Zur Berechnung des Rauschstromes wird der Widerstand als ein eindimensionaler schwarzer Körper angenommen. Da es nur einen Freiheitsgrad in dem Widerstand gibt, beträgt die thermische Energie der Elektronen

$$E_J = \frac{1}{2} k_B T, \quad (6.12)$$

wobei k_B die Boltzmann-Konstante ist und T die absolute Temperatur darstellt. Die in der Zeit τ thermische Leistung ist

$$P_J = \frac{k_B T}{2\tau} = k_B T \Delta f \quad (6.13)$$

wobei das Zeitintervall τ nach Gleichung 6.9 durch die Bandbreite des Detektionssystems ersetzt wurde.

Um den Rauschstrom i_j zu berechnen, der die Rauschleistung P_J verursacht, wird für den rauschenden Widerstand eine Ersatzschaltung eingeführt (siehe Abbildung 6.3).

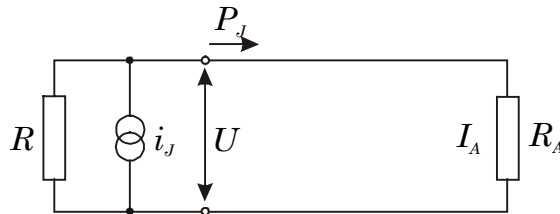


Abbildung 6.3: Ersatzschaltbild zur Berechnung des Johnson-Rauschens in einem Widerstand. Ein rauschender Widerstand wird als rauschfreier Widerstand R und einer rauschenden Stromquelle i_j angenommen. Die Rauschenergie P_J soll auf den Widerstand R_A übertragen werden.

Der rauschende Widerstand wird durch einen rauschfreien Widerstand R und eine dazu parallel geschaltete rauschende Stromquelle i_j repräsentiert. Die Rauschleistung P_J soll vollständig auf den Widerstand R_A übertragen werden. Die dem Widerstand R_A zugeführte Leistung lässt sich als

$$P_A = U I_A \quad (6.14)$$

schreiben. Die an dem Widerstand abfallende Spannung beträgt

$$U = \frac{R R_A}{R + R_A} i_j, \quad (6.15)$$

der durch den Widerstand R_A fließende Strom ist

$$I_A = \frac{U}{R_A}. \quad (6.16)$$

Damit läßt sich die dem Widerstand R_A zugeführte Leistung als

$$P_A = \frac{R^2 R_A}{(R + R_A)^2} i_J^2 \quad (6.17)$$

schreiben. Diese Leistung wird maximal, wenn R und R_A den gleichen ohmschen Widerstand haben:

$$P_{\max} = \frac{R}{4} i_J^2. \quad (6.18)$$

Diese Leistung muß der thermischen Leistung aus Gleichung 6.12 entsprechen und für den durch das Johnson-Rauschen verursachten Rauschstrom gilt:

$$i_J = \sqrt{\frac{4k_B T \Delta f}{R}}. \quad (6.19)$$

Dieser Rauschstrom ist unabhängig von dem verwendeten Widerstandsmaterial, entscheiden ist nur der ohmsche Widerstandswert. Ebenfalls ist das Johnson-Rauschen nicht von dem durch den Widerstand fließenden Strom abhängig. Das Johnson-Rauschen stellt somit im Gegensatz zum Schrotrauschen eine konstante Rauschstromquelle dar. Da das Johnson-Rauschen von der Temperatur T abhängt, läßt sich durch Kühlen des Widerstands R der Strom i_J reduzieren.

6.3 1/f-Rauschen

Das Leistungsspektrum des 1/f-Rauschen zeigt ein zur Frequenz f umgekehrt proportionales Verhalten. Die Ursachen für das 1/f-Rauschen sind nicht genau verstanden [57]. Bei Halbleitern wird dieses Rauschen hauptsächlich durch Oberflächen- bzw. Grenzflächeneffekte verursacht und kann durch gezielte Oberflächenbehandlung verringert werden. Ebenso beeinflusst der Übergangswiderstand an elektrischen Kontakten das Rauschen. Ein hoher ohmscher Widerstand erhöht das 1/f-Rauschen. Es ist jedoch nicht bekannt, ob durch eine geeignete Oberflächenbehandlung bzw. durch eine geeignete Wahl von Kontaktmaterialien das 1/f-Rauschen eliminiert werden kann. Der Rauschstrom kann daher nur mit einer empirischen Formel beschrieben werden:

$$i_f = \alpha \sqrt{\frac{i_{DC}^\alpha \Delta f}{f^\beta}} \quad (6.20)$$

Dabei ist α eine Proportionalitätskonstante und i_{DC} ist der durch den Detektor fließende Gleichstrom. Ein Wechselstromanteil zeigt kein 1/f-Rauschen. Für den Exponenten α sind Werte im Bereich zwischen 1,5 und 4 gemessen worden, er liegt typischerweise um den Wert 2. Für den Exponenten β sind Werte im Bereich zwischen 0,8 und 1,5 gemessen worden, er liegt üblicherweise um den Wert 1. Die Proportionalitätskonstante und die Exponenten müssen empirisch angepaßt werden. Für die Frequenz $f = 0$ Hz verliert Gleichung 6.20 ihre Gültigkeit, da das 1/f-Rauschen nicht unendlich groß wird.

Das 1/f-Rauschen hängt stark von dem Typ des verwendeten Photodetektors ab. Photowiderstände und Bolometer besitzen generell ein höheres 1/f-Rauschen als andere Detektoren, da zur Messung des Widerstandswertes ein Strom durch den Detektor fließen muß. Diese Detektoren zeigen somit selbst dann ein 1/f-Rauschen, wenn kein Licht auf diese fällt.

Photodioden zeigen hingegen nur bei fließendem Photostrom ein 1/f-Rauschen, ohne Beleuchtung verschwindet das Rauschen. Selbst bei Beleuchtung und somit fließendem Photostrom kann das 1/f-Rauschen eliminiert werden.

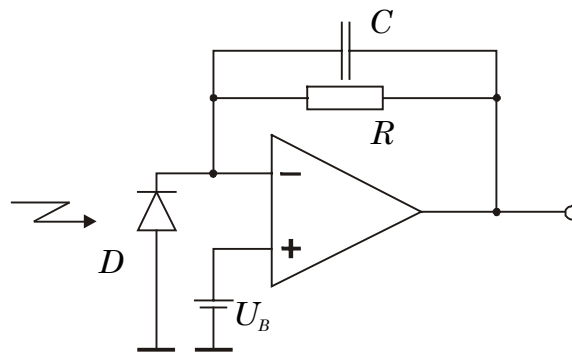


Abbildung 6.4: Die Photodiode D kann in einer Verstärkerschaltung quasi stromlos betrieben werden. Die am Operationsverstärker angelegte Spannung U_B wird so gewählt, daß der aus der Diode fließende Strom kompensiert wird.

In der in Abbildung 6.4 schematisch dargestellten Verstärkerschaltung kann der aus der Photodiode fließende Strom durch das Anlegen einer Spannung U_B kompensiert werden. Die Diode zeigt dann kein $1/f$ -Rauschen mehr.

6.4 Verstärker-Rauschen

Werden mit Photodetektoren geringe Lichtleistungen gemessen, so sind die aus dem Detektor fließenden Ströme sehr gering und müssen in der Regel verstärkt werden. Ein idealer Verstärker verstärkt das Signal des Photodetektors in dem gleichen Maße wie das Rauschen des Photodetektors. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wird durch einen idealen Verstärker nicht verändert. Ein realer Verstärker hingegen produziert ein zusätzliches Rauschen an seinem Signalausgang, das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Ausgangssignals verschlechtert sich. Da ein Verstärker sehr komplex aufgebaut ist, gibt es eine Vielzahl von Rauschquellen und eine detaillierte Beschreibung ist in der Regel nicht möglich. Eine häufig benutzte Größe zur Beschreibung des Rauschverhaltens eines Verstärkers ist die Rauschzahl F , die sich aus dem Verhältnis von Signal-zu-Rausch-Verhältnis vor und hinter dem Verstärker berechnet [59,60]:

$$F = \left(\frac{S}{R} \right)_{\text{Eingang}} / \left(\frac{S}{R} \right)_{\text{Ausgang}} \quad (6.21)$$

Für reale Verstärker nimmt die Rauschzahl F Werte größer als 1 an.

6.5 A/D-Wandler

Die Meßsignale der Photodetektoren werden sehr häufig nicht mehr von einem analogen Meßgerät angezeigt sondern werden zur weiteren Verarbeitung in einem Computer in digitale Werte umgewandelt. In einem Computer ist eine exakte Darstellung eines Meßsignals jedoch nicht möglich, da nicht jeder beliebige Wert auf das duale Zahlensystem abbildbar ist. Die kleinste Einheit dieses Zahlensystems ist ein Bit, es kann die Werte 0 und 1 annehmen. Werte im Bereich von 0 bis 255 können mit einem Byte, das aus 8 Bit besteht, dargestellt werden. Größere Werte müssen durch mehrere Bytes repräsentiert werden.

Die Konvertierung eines analogen Meßsignals in die duale Zahlendarstellung wird von einem Analog-Digital-Wandler (A/D-Wandler) vorgenommen. Ein A/D-Wandler liefert als Ergebnis eine Zahl mit N Bit. Häufig ist N ein Vielfaches der Zahl 8. Da sich mit N Bits 2^N verschiedene Werte darstellen lassen und ein A/D-Wandler in der Regel auf ein Bit genau ist, beträgt das Signal-zu-Rausch-Verhältnis einer Umwandlung in das duale Zahlensystem [61]:

$$S / R_{A/D} = 2^N . \quad (6.22)$$

6.6 Photodioden

Eine Photodiode ist ein Halbleiterbauelement, das aus einer N- und einer P-dotierten Schicht besteht. Zwischen den beiden Schichten bildet sich ein PN-Übergang aus. Ein auf die Diode einfallendes Photon hebt mit einer Wahrscheinlichkeit η (Quanteneffizienz) ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband. In dem Leitungsband entsteht ein bewegliches Elektron, in dem Valenzband ein bewegliches Elektronen-Loch. Das Elektronen-Loch-Paar wird durch das von dem PN-Übergang erzeugte elektrische Feld getrennt. Die Elektronen fließen in die N-dotierte Schicht, die Elektronen-Löcher bewegen sich in die P-dotierte Schicht. Es fließt ein Photostrom, der proportional zur einfallenden Lichtleistung ist. Der Photostrom der Diode, der bei der Lichtleistung P fließt, läßt sich als

$$i_D = \eta \frac{e\lambda}{hc} P \quad (6.23)$$

schreiben. Da die Elektronen-Loch-Paare über einen statistischen Prozeß erzeugt werden, weist der Photostrom ein Schrotrauschen nach Gleichung 6.10 auf.

In einer Photodiode fließt jedoch auch dann ein Strom, wenn keine Photonen auf die Diode treffen. Die für den sogenannten Dunkelstrom i_{Dark} verantwortlichen Elektronen-Loch-Paare werden thermisch erzeugt. Dieser

Dunkelstrom stellt ebenfalls eine Rauschquelle da und ist genauso wie der Photostrom mit einem Schrotrauschen behaftet.

Da eine Photodiode einen elektrischen Widerstandswert R hat, weist diese als dritte Rauschquelle ebenfalls ein Johnson-Rauschen nach Gleichung 6.19 auf.

Alle drei Rauschquellen sind unabhängig voneinander, so daß sich das Gesamtrauschen als quadratische Addition der Rauschströme ergibt:

$$i_{Rausch} = \sqrt{i_S(i_D)^2 + i_S(i_{Dark})^2 + i_J(R, T)^2} \quad (6.24)$$

Dieser Rauschstrom läßt sich mit Gleichung 6.10 und Gleichung 6.19 als

$$i_{Rausch} = \sqrt{(2e(i_D + i_{Dark}) + 4k_B T/R)\Delta f} \quad (6.25)$$

schreiben. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis einer Diode ist somit

$$S/R_{Diode} = \frac{\eta \frac{e\lambda}{hc} P}{\sqrt{\left(2e\left(\eta \frac{e\lambda}{hc} P + i_{Dark}\right) + 4k_B T/R\right)\Delta f}} \quad (6.26)$$

Häufig wird eine Diode nicht über ihren Dunkelstrom und den Widerstand charakterisiert, sondern über den NEP-Wert (Noise-Equivalent-Power). Für die Bandbreite $\Delta f = 1 \text{ Hz}$ entspricht dieser Wert der Lichtleistung P , bei der Gleichung 6.26 den Wert 1 annimmt. Der Rauschstrom der Diode hat dann den gleichen Wert wie der durch den Lichteinfall erzeugte Photostrom. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis läßt sich mit dem NEP-Wert als

$$S/R_{Diode} = \frac{\eta \frac{e\lambda}{hc} P}{\sqrt{\eta \frac{e\lambda}{hc} (2e(P - NEP\sqrt{\Delta f}) + \eta \frac{e\lambda}{hc} NEP^2)\Delta f}} \quad (6.27)$$

schreiben. Da die Ströme einer Photodiode bei geringer Lichtleistung sehr gering sind, wird zur Messung des Photostroms ein Vorverstärker benötigt. Dieser verschlechtert in der Regel das Signal-zu-Rausch-Verhältnis.

6.7 Photomultiplier

In einem Photomultiplier treffen die nachzuweisenden Photonen auf eine lichtempfindliche Schicht, die sogenannte Photokathode, und lösen dort Elektronen aus dem Material heraus. Die Photokathode liegt auf einem negativen Potential, ein hinter der Kathode angeordneter Sekundärelektronen-Vervielfacher (SEV) befindet sich auf positivem Potential. Der SEV besteht aus mehreren Dynoden, die auf zunehmend positiveren Potential liegen, je weiter diese von der Kathode entfernt sind. Die Elektronen der Kathode werden auf die erste Dynode hin beschleunigt und lösen dort beim Auftreffen eine große Zahl von Sekundärelektronen aus. Diese Elektronen werden auf die zweite Dynode hin beschleunigt und lösen dort weitere Sekundärelektronen aus. Dieser Verstärkungsprozeß wird über mehrere Dynoden wiederholt bis die Elektronen auf die Anode treffen. Der Anodenstrom liegt um mehrere Größenordnungen über dem durch die Photonen ausgelösten Kathodenstrom.

Das Rauschen eines Photomultipliers wird zunächst von dem Schrotrauschen des Kathodenstroms bestimmt. Bei einfallender Lichtleistung P läßt sich der Kathodenstrom über die Quanteneffizienz η des Kathodenmaterials berechnen

$$i_{Kathode} = \eta \frac{e\lambda}{hc} P. \quad (6.28)$$

Dieser Kathodenstrom hat einen durch Schrotrauschen verursachten Rauschstrom nach Gleichung 6.10.

Aus dem Kathodenmaterial können Elektronen auch thermisch ausgelöst werden, die einen Dunkelstrom i_{Dark} verursachen. Dieser Dunkelstrom ist ebenfalls mit einem Schrotrauschen behaftet. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Kathodenstroms ergibt sich somit zu

$$S / R_{Kathode} = \frac{\eta \frac{e\lambda}{hc} P}{\sqrt{2e(\eta \frac{e\lambda}{hc} P + i_{Dark})\Delta f}}. \quad (6.29)$$

Der Kathodenstrom sowie das Rauschen wird an den Dynoden verstärkt. Der Auslöseprozeß der Sekundärelektronen an den Dynoden ist ein statistischer Prozeß und somit kommt ein zusätzlicher Rauschanteil durch das Schrotrauschen hinzu. Jedoch ist die Verstärkung an den Dynoden so hoch, daß der Rauschanteil durch die Sekundärelektronen gering ist gegen den Rauschstrom der Photokathode. Dieser Sachverhalt läßt sich aus Abbildung 6.2 erkennen: Je höher der Strom ist desto besser ist das durch

Schrotrauschen verursachte Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Da der Strom der Photokathode gering ist gegen den Strom an den Dynoden dominiert das Schrotrauschen des Kathodenstroms gegenüber dem Schrotrauschen des Dynodenstroms. Der Sekundärelektronen-Vervielfacher hat aufgrund seiner hohen Verstärkung praktisch kein Schrotrauschen.

Da die Dynoden einen Widerstand R besitzen, hat der verstärkte Strom des Photomultipliers ein zusätzliches Johnson-Rauschen nach Gleichung 6.19. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Photomultipliers läßt sich somit als

$$S / R_{PM} = \frac{\eta \frac{e\lambda}{hc} P \mu}{\sqrt{(2e(\eta \frac{e\lambda}{hc} P + i_{Dark}) \mu^2 + 4k_B T / R) \Delta f}} \quad (6.30)$$

schreiben, wobei μ die Verstärkung des SEV ist. Da diese Verstärkung in der Regel sehr hoch ist, kann das Johnson-Rauschen vernachlässigt werden und es ergibt sich

$$S / R_{PM} = \frac{\eta \frac{e\lambda}{hc} P}{\sqrt{2e(\eta \frac{e\lambda}{hc} P + i_{Dark}) \Delta f}} \quad (6.31)$$

Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis eines Photomultipliers entspricht somit dem Signal-zu-Rausch-Verhältnis des Kathodenstroms. Der Sekundärelektronen-Vervielfacher verhält sich wie ein idealer Verstärker.

6.8 Vergleich von Photodiode und Photomultiplier

Die Messung der Lichtintensität bei der Wellenlänge 226 nm kann mit einem Photomultiplier oder einer Photodiode durchgeführt werden. Als Photodiode wurde der Typ S1226-5BQ von der Firma Hamamatsu ausgewählt, als Photomultiplier der Typ R212 ebenfalls von Hamamatsu [62].

Die Quanteneffizienz beider Detektoren ist von der Wellenlänge abhängig. Bei der Meßwellenlänge von $\lambda = 226$ nm hat die Diode eine Quanteneffizienz von $\eta = 0,6$, d.h. mit einer Wahrscheinlichkeit von 60 Prozent erzeugt ein Photon ein Elektronen-Loch-Paar. Das Kathodenmaterial des Photomultipliers ist wesentlich unempfindlicher, die Quanteneffizienz beträgt $\eta = 0,11$. Nur etwa 11 Prozent der auf den Photomultiplier einfallenden Photonen lösen ein Elektron aus dem Kathodenmaterial heraus. Damit fließt bei gleicher Lichtleistung in der Diode ein 5,5-fach höherer Strom als aus der Kathode.

Die Rauschleistung der Diode wird durch den NEP-Wert charakterisiert, er beträgt $NEP = 3,6 \cdot 10^{-15} \text{ W/Hz}^{1/2}$. Das Rauschen des Photomultipliers ist durch das Schrotrauschen des Dunkelstroms bestimmt. Der Dunkelstrom des Kathodenmaterials liegt bei Raumtemperatur in der Größenordnung von 10^{-15} A .

Die genannten Werte für beide Detektoren wurden den Datenblättern des Herstellers entnommen.

In Abbildung 6.5 sind die nach Gleichung 6.27 und Gleichung 6.31 berechneten Signal-zu-Rausch-Verhältnisse für Photodiode ohne Vorverstärker und Photomultiplier dargestellt.

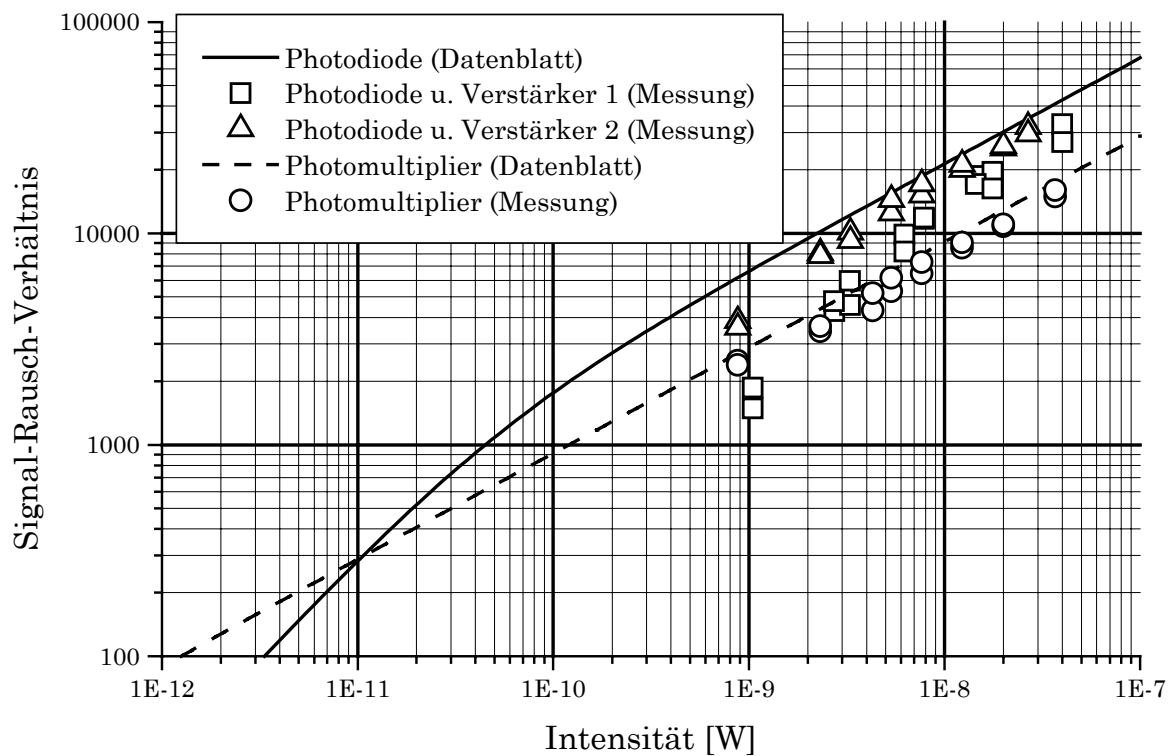


Abbildung 6.5: Vergleich des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses von Photodiode S1226-5BQ und Photomultiplier R212. Durchgezogen bzw. gestrichelt aufgetragen ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis laut Datenblatt des Herstellers. Weiterhin sind gemessene Signal-zu-Rausch-Verhältnisse für den Photomultiplier und die Photodiode mit zwei unterschiedlichen Vorverstärkern aufgetragen. Gemessen wurde bei der Wellenlänge $\lambda = 226 \text{ nm}$. Die Detektionsbandbreite betrug $\Delta f = 7,5 \text{ Hz}$. Die unterschiedlichen Intensitäten wurden durch Abschwächen der Lichtquelle mit teildurchlässigen Spiegeln erreicht.

Für Intensitäten größer als 10^{-11} W hat die Photodiode ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis als der Photomultiplier, unterhalb dieses Wertes kehren sich die Verhältnisse um. Im Bereich oberhalb von 10^{-10} W ist das Schrotrauschen in beiden Detektoren dominierend. Da das Schrotrauschen nur vom Photostrom abhängig ist und die Photodiode eine höhere Quanteneffizienz hat als der Photomultiplier, ist die Photodiode in diesem Intensitätsbereich vorzuziehen. Unterhalb von 10^{-11} W wird die Photodiode jedoch hauptsächlich von dem Rauschen des Dunkelstroms und dem Johnsonrauschen, beschrieben durch den NEP-Wert, bestimmt. Der Photomultiplier hat dagegen einen sehr geringen Dunkelstrom, so daß in diesem Intensitätsbereich noch immer das Schrotrauschen des Photostroms dominiert. Somit ist in diesem Intensitätsbereich der Photomultiplier der Photodiode überlegen.

In Abbildung 6.5 sind außerdem die gemessenen Signal-zu-Rausch-Verhältnisse beider Detektoren aufgetragen. Für den Photomultiplier stimmen die gemessenen Werte mit den berechneten Werten sehr gut überein. Die Photodiode wurde mit zwei verschiedenen Verstärkern vermessen. Bei Verstärker 1 nähern sich zwar die gemessenen Werte für hohe Intensitäten den berechneten Werten an, jedoch sind bei geringen Intensitäten starke Abweichungen zu erkennen. In diesem Bereich macht sich das zusätzliche Rauschen des Verstärkers bemerkbar. Daher wurden in Verstärker 2 der Widerstand und der Kondensator im Rückkoppelzweig (siehe Abbildung 6.4) verändert. Es ergibt sich eine bessere Übereinstimmung der gemessenen Signal-zu-Rausch-Verhältnisse mit den berechneten Werten. Bei geringen Intensitäten ist aber auch das Rauschen dieses Verstärkers bemerkbar. Die Messungen zeigen das bei einer Lichtleistung von etwa 1 nW die Detektoren gleichwertig sind.

Wird die Photodiode mit einem rauscharmen Verstärker betrieben und ist die einfallende Lichtleistung so hoch, daß das Schrotrauschen des Photostroms dominiert, so ist eine Photodiode mit Verstärker einem Photomultiplier bei der Wellenlänge 226 nm in Bezug auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis etwa um den Faktor 2 überlegen.

6.9 Zusammenfassung

Es gibt eine Vielzahl von Rauschquellen, die ein Meßsignal stören können. Bei geringen Lichtintensitäten von 10 nW bei 226 nm limitiert jedoch das Schrotrauschen alle Messungen. Geringe Intensitäten bedeuten insbesondere im ultravioletten Strahlungsbereich eine geringe Zahl von Photonen und somit werden bei der Detektion auch nur wenige Elektronen erzeugt. Das Schrotrauschen beruht auf den statistischen Eigenschaften dieser wenigen Elektronen.

Andere Rauscharten wie Johnson-Rauschen, 1/f-Rauschen und Verstärker-Rauschen sind zwar immer vorhanden, diese werden jedoch vom Schrotrauschen des Photostroms dominiert. Im Gegensatz zum Schrotrauschen lassen sich die genannten Rauschquellen durch Kühlen, eine geeignete Materialwahl oder einen passenden Verstärker reduzieren.

Beim Vergleich zwischen Photodiode und Photomultiplier kann nicht generell zugunsten eines Detektors entschieden werden. Eine Photodiode hat einen höheren Dunkelstrom und ein stärkeres Johnson-Rauschen als ein Photomultiplier. Außerdem ist bei der Diode ein nie ganz rauschfreier Verstärker zur Messung des Signals erforderlich. Jedoch hat eine Photodiode zumindest im UV eine höhere Quanteneffizienz als ein Photomultiplier. Bei Lichtintensitäten unterhalb von 1 nW hat der Photomultiplier ein besseres Signal-zu-Rausch-Verhältnis, bei höheren Lichtintensitäten ist die Photodiode besser.

Kapitel 7

Nachweis von NO mit einem Resonanzfotometer mit Langwegzelle

In den vorherigen Kapiteln wurden die Langwegzelle, die Entladungslampe mit zugehörigen Filtern sowie die Photodetektoren analysiert. In diesem Kapitel der Nachweis von Stickstoffmonoxid mit einem Resonanzfotometer mit Langwegzelle untersucht. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt bei der Verlängerung der optischen Wegstrecke durch die Langwegzelle. Weiterhin ist auch die Verbesserung der Nachweisgrenze durch den Einsatz der Langwegzelle wichtig. Jedoch muß die Verlängerung der optischen Wegstrecke nicht automatisch zu einer besseren Nachweisgrenze führen, da die Langwegzelle verglichen mit einer einfachen Absorptionszelle weniger Licht passieren läßt.

7.1 Aufbau des Resonanzfotometers

Abbildung 7.1 zeigt den schematischen Aufbau des Fotometers mit Langwegzelle. Das Licht der Entladungslampe trifft zunächst auf ein Filterrad mit mehreren Öffnungen. In einer Öffnung ist die mit Stickstoffmonoxid gefüllte Gasfilterzelle montiert. Durch den Schrittmotor können die verschiedenen Öffnungen in den Strahlengang gedreht werden. Befindet sich das Gasfilter im Strahlengang, so werden die „kalten“ Linien der Entladungslampe absorbiert. Wird eine nicht besetzte Öffnung in den Strahlengang gedreht, so passiert das gesamte Lichtspektrum das Filterrad.

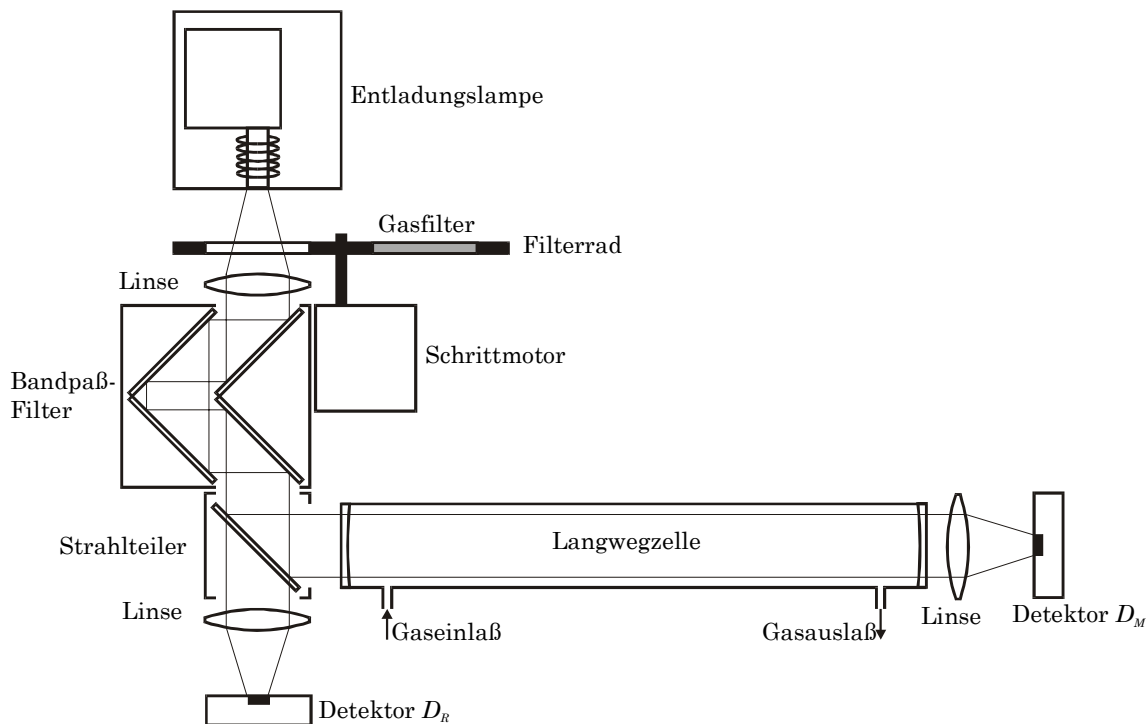


Abbildung 7.1: Schematischer Aufbau des Resonanzfotometers mit Langwegzelle.

Das Bandpaßfilter auf Reflexionsbasis läßt nur das Licht des $\text{NO-}\gamma(0,0)$ -Übergangs bei 226 nm passieren. Der nachfolgende Strahlteiler teilt das Licht in einen Meß- und einen Referenz-Strahlengang auf. Etwa 25 Prozent des Lichtes fallen auf den Referenzdetektor D_R , 75 Prozent des Lichtes gelangen zur Langwegzelle und werden vom Meßdetektor D_M gemessen.

Aufgebaut wurde das Resonanzfotometer auf Basis eines kommerziell erhältlichen Gerätes der Firma ABB. Die vorhandene konventionelle Absorptionszelle wurde durch die Langwegzelle ersetzt, das Bandpaßfilter auf Transmissionsbasis wurde gegen ein Filter auf Reflexionsbasis ausgetauscht. Die Verstärker der Sillizium-Photodioden wurden ebenfalls angepaßt. Die Bandbreite von Verstärker und AD-Wandler betrug 7,5 Hz. Die Entladungslampe, das Filtrerrad mit der Gasfilterzelle, der Strahlteiler sowie die gesamte Steuerelektronik konnten beibehalten werden. Abbildung 7.2 zeigt das so modifizierte Resonanzfotometer. Die Abmessungen des betragen 40 x 30 x 15 cm, das Gewicht liegt bei 10 kg. Die Langwegzelle ist 250 mm lang und hat einen Durchmesser von 20 mm. Die Anbindung des Fotometers an einen PC erfolgt über den seriellen CAN-Bus. Die Steuerung und Auswertung der Messung wurde von einem LabView-Programm übernommen. Um den Einfluß von Temperaturschwankungen auf die Detektoren zu minimieren, werden die Detektoren über Heizelemente auf einer konstanten Temperatur von 60 °C gehalten. Die Langwegzelle wird ebenfalls auf diese Temperatur geheizt.

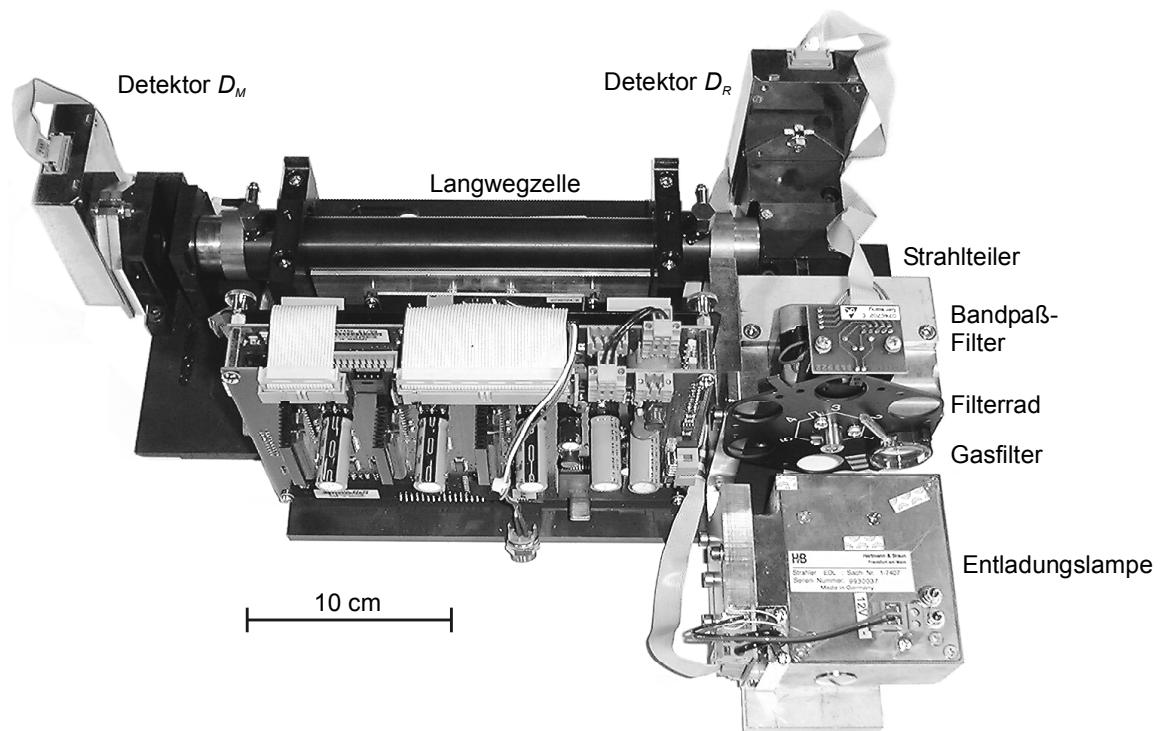


Abbildung 7.2: Resonanzfotometer mit Langwegzelle zur Messung von Stickstoffmonoxid. Als Basis wurde ein kommerzielles Resonanzfotometer der Firma ABB verwendet.

7.2 Konzentrationsbestimmung durch Doppelquotientenverfahren

In einem Meßzyklus werden von den Detektoren vier Meßwerte aufgenommen. Zunächst wird das Filterrad so gedreht, daß die Gasfilterzelle im Strahlengang steht. Der Meßdetektor mißt die Intensität I_{M_GF} und der Referenzdetektor die Intensität I_{R_GF} . Danach wird das Filterrad so gedreht, daß eine nicht besetzte Öffnung im Strahlengang steht. Der Meßdetektor mißt die Intensität I_{M_O} und der Referenzdetektor die Intensität I_{R_O} . Danach wird wieder die Gasfilterzelle in den Strahlengang geschwenkt und ein weiterer Meßzyklus beginnt. Ein solcher Meßzyklus dauert etwa eine Sekunde. Sehr viel schneller kann nicht gemessen werden, da die Positionierung des Filterrades durch den Schrittmotor eine feste Zeitspanne in Anspruch nimmt und so bei einer geringeren Zykluszeit kaum noch Meßzeit an den Detektoren zur Verfügung steht. Größere Zykluszeiten sind nicht sinnvoll, da sich sonst die langsamen Intensitätsschwankungen der Entladungslampe negativ auf die Messung auswirken. Außerdem wird die Zeitauflösung der Messung schlecht. Abbildung 7.3 zeigt die gemessenen Intensitäten beider Detektoren bei Einleitung von 11 ppm NO aus einer Prüfgasflasche in die nicht verspiegelte Meßzelle.

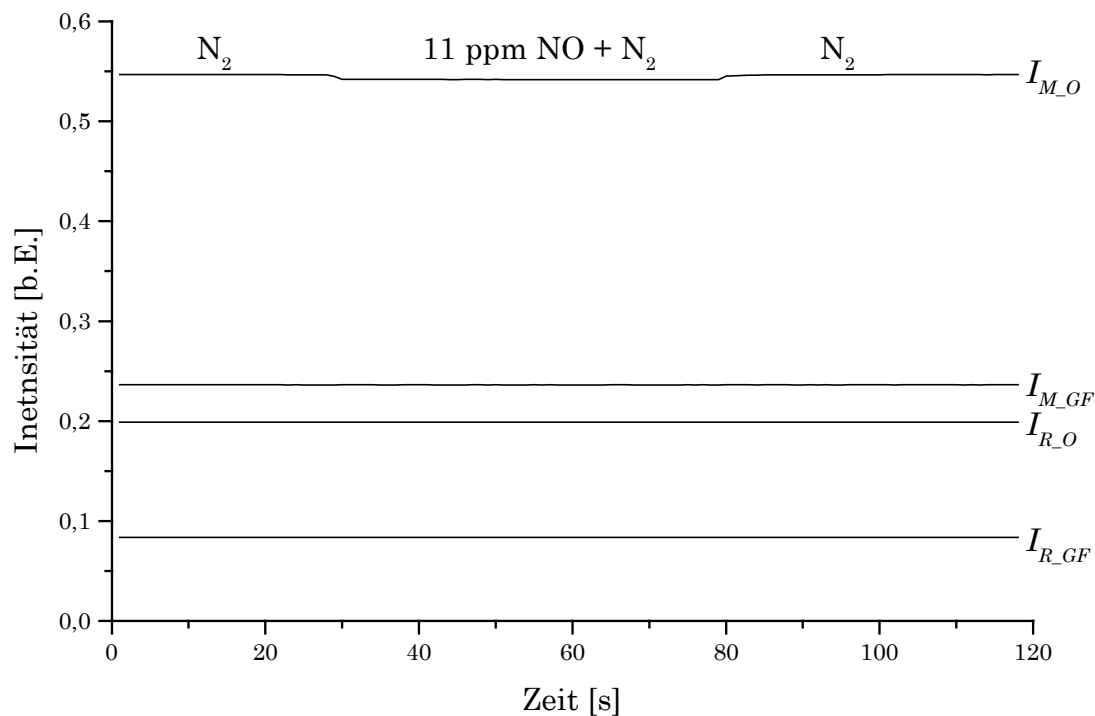


Abbildung 7.3: Signale des Meß- und des Referenzdetektors. In eine nicht verspiegelte Zelle wurde abwechselnd reiner Stickstoff und Stickstoff mit 11 ppm NO eingeleitet.

Die Absorption in der Meßzelle muß aus den vier Intensitäten I_{M_GF} , I_{R_GF} , I_{M_O} und I_{R_O} bestimmt werden. Zur Berechnung der Absorption werden zunächst die von der Entladungslampe emittierten Intensitäten betrachtet. Die Lampe emittiert „heiße“ Linien mit der Intensität I_H und „kalte“ Linien mit der Intensität I_K . Befindet sich die Öffnung des Filtrerrades im Strahlengang, so mißt der Referenzdetektor die Intensität

$$I_{R_O} = p \cdot (I_H + I_K) \quad (7.1)$$

wobei p den Intensitätsverlust durch Strahlteiler und Linsen beschreibt. Der Meßdetektor mißt die Intensität

$$I_{M_O} = q \cdot (I_H + I_K \cdot T) \quad (7.2)$$

wobei q den Intensitätsverlust durch Strahlteiler, Linsen und Langwegzelle beschreibt. Die Transmission T durch die Langwegzelle ist über das Lambert-Beersche Gesetz

$$T = e^{-\alpha \lambda l} \quad (7.3)$$

bestimmt, wobei α der Absorptionskoeffizient des Gases, l die physikalische Länge der Langwegzelle und λ die Wegstreckenverlängerung beschreibt. Es kann nur Licht der „kalten“ Linien absorbiert werden.

Wird die Gasfilterzelle in den Strahlengang geschwenkt, so werden alle „kalten“ Linien durch das Stickstoffmonoxid in der Gasfilterzelle absorbiert und nur die „heißen“ Linien erreichen beide Detektoren. Zusätzlich wird das Licht der „heißen“ Linien durch das Quarzglas der Gasfilterzelle um den Faktor t geschwächt. Der Referenzdetektor mißt die Intensität

$$I_{R_GF} = p \cdot t \cdot I_H, \quad (7.4)$$

der Meßdetektor hinter der Langwegzelle die Intensität

$$I_{M_GF} = q \cdot t \cdot I_H. \quad (7.5)$$

Von den vier Intensitäten ist nur Gleichung 7.2 von der Konzentration des Meßgases abhängig. Die Konzentration kann jedoch nicht direkt aus der Intensität berechnet werden, da die Intensitäten I_H und I_K nicht bekannt sind und dieses auch schwanken können. Weiterhin ist der Faktor q nicht bekannt. Dieser kann sich mit Verschmutzung oder Dejustage der optischen Elemente ändern. Mit den weiteren drei Intensitäten läßt sich jedoch die Transmission T bestimmen. Durch die Doppelquotientenbildung

$$1 - \frac{I_{M_O}}{I_{R_O}} \cdot \frac{I_{R_GF}}{I_{M_GF}} = \frac{1}{1 + I_H/I_K} (1 - T) \quad (7.6)$$

werden die Eigenschaften aller optischen Elemente eliminiert. Übrig bleibt nur noch das Verhältnis von „heißen“ Linien zu „kalten“ Linien. Dieses Verhältnis bleibt auch dann konstant, wenn die Intensität der Entladungslampe kurzfristig schwankt. Über die Lebensdauer der Lampe von mehreren 10.000 Stunden kann sich zwar auch das Verhältnis I_H/I_K ändern, jedoch über den Zeitraum von einigen Wochen sind kaum Änderungen zu beobachten. Das Verhältnis I_H/I_K kann nach Gleichung 7.6 bestimmt werden, indem ein nicht absorbierendes Gas ($\alpha = 0$) in die Langwegzelle gefüllt wird. Dieser Vorgang muß jedoch nur sehr selten vorgenommen werden. Die Transmission läßt sich somit zu

$$T = 1 - \left(1 - \frac{I_{M_O} \cdot I_{R_GF}}{I_{R_O} \cdot I_{M_GF}} \right) \bigg/ \left(1 - \frac{I_{M_O} \cdot I_{R_GF}}{I_{R_O} \cdot I_{M_GF}} \bigg|_{\alpha=0} \right) \quad (7.7)$$

aus den Detektorsignalen bestimmen. Der Absorptionskoeffizient α kann mit Gleichung 7.3 berechnet werden.

7.3 Blockung des Bandpaßfilters

Das Bandpaßfilter hat die Aufgabe, Licht außerhalb des NO- $\gamma(0,0)$ -Übergangs zu blocken. Da die Entladungslampe außerhalb dieses Übergangs sehr viel Licht emittiert und die Langwegzelle dort eine hohe Transparenz aufweist, muß die Blockung im Sperrbereich hoch sein. Eine Abschätzung wurde in Kapitel 5.2 durchgeführt. Die Blockung sollte so gut sein, daß das Verhältnis von „heißen“ zu „kalten“ Linien auf Referenzdetektor und Meßdetektor gleich ist.

Mit Gleichung 7.1 und Gleichung 7.4 kann durch

$$1 - \frac{1}{t} \frac{I_{R_GF}}{I_{R_O}} = \frac{I_K}{I_H + I_K} \quad (7.8)$$

der Anteil der „kalten“ Linien an der gesamten Lichtintensität bestimmt werden. Das Quarzglas der Gasfilterzelle hat nach Abbildung 5.7 bei der Wellenlänge 226 nm eine Transmission t von etwa 78 Prozent. Aus Abbildung 7.3 ergibt sich der Anteil der „kalten“ Linien an der Gesamtintensität auf dem Referenzdetektor zu 50 Prozent. Wird in die Langwegzelle ein nicht absorbierendes Gas gefüllt, so läßt sich mit Gleichung 7.2 und Gleichung 7.5 der Anteil

$$1 - \frac{1}{t} \frac{I_{M_GF}}{I_{M_O}} \Big|_{\alpha=0} = \frac{I_K}{I_H + I_K} \quad (7.9)$$

der „kalten“ Linien an der Gesamtintensität auf dem Meßdetektor bestimmen. Das Verhältnis von Gleichung 7.9 zu Gleichung 7.8

$$S = \frac{t - I_{M_GF}/I_{M_O} \Big|_{\alpha=0}}{t - I_{R_GF}/I_{R_O}} \quad (7.10)$$

gibt die Symmetrie zwischen Referenz- und Meßdetektor an. Ein Wert von 1 besagt, daß der Anteil der „kalten“ Linien an der Gesamtintensität auf beiden Detektoren gleich groß ist. Abbildung 7.4 zeigt die Symmetrie S für verschiedene Reflektivitäten der Langwegzellenspiegel. Die nicht verspiegelte Zelle ($R = 4\%$) hat eine Symmetrie von 1. Bei den verspiegelten Langwegzellen zeigen sich Abweichungen. Werden Spiegel mit 80 Prozent Reflektivität verwendet, so sinkt der Anteil der „kalten“ Linien an der Gesamtintensität auf dem Meßdetektor um 0,13 Prozent. Werden Spiegel mit 95,5 Prozent Reflektivität verwendet, sinkt der Anteil der „kalten“ Linien um 0,99 Prozent. Absolut gesehen nimmt die Intensität der „kalten“ Linien nicht ab, sondern die Intensität der nicht absorbierbaren „heißen“ Linien auf dem Referenzdetektor nimmt zu. Grund dafür ist die nicht ausreichende Blockung des Bandpaßfilters.

Bei der Berechnung der Absorption nach Gleichung 7.7 muß die Unsymmetrie zwischen Referenz- und Meßdetektor berücksichtigt werden. Es besteht aber die Gefahr, daß das zusätzliche Licht zu Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Gasen führt. Außerdem kann die Unsymmetrie zu langfristigen Driften in den Meßwerten führen, da der Referenzdetektor den Einfluß von Schwankungen in der Lampenintensität auf die Meßwerte nicht vollständig kompensieren kann.

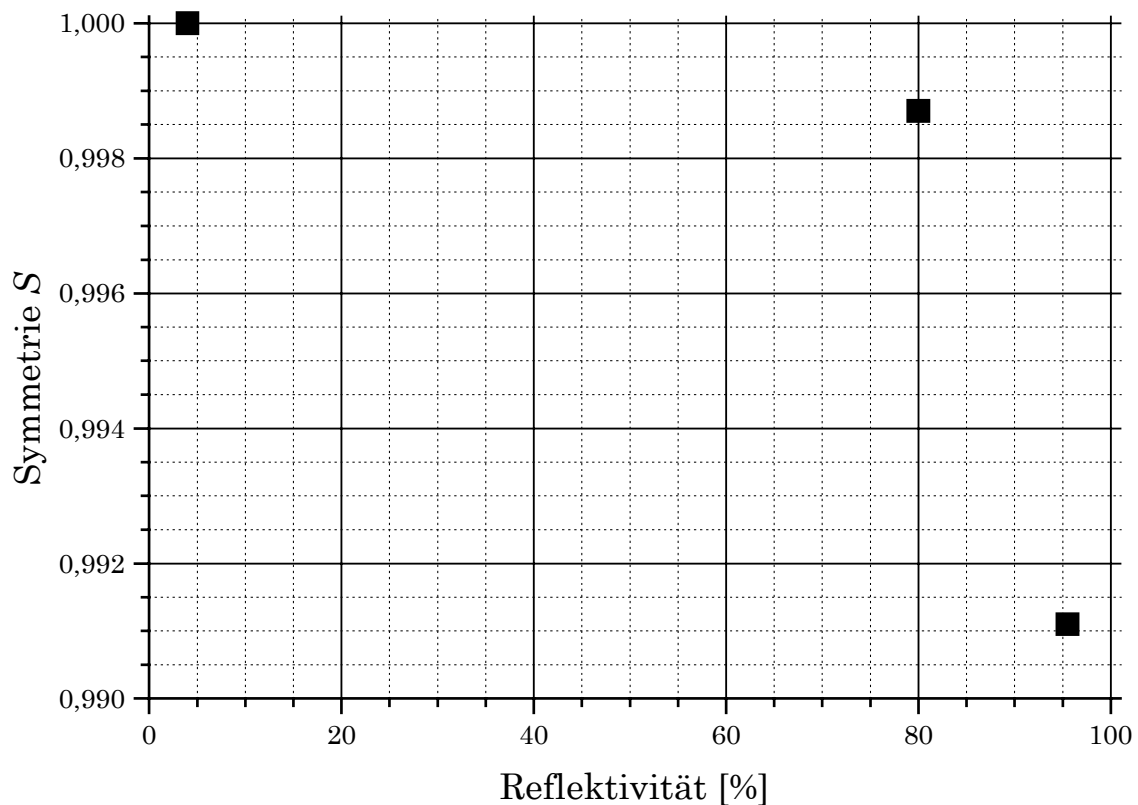


Abbildung 7.4: Symmetrie S zwischen Meß- und Referenzdetektor für verschiedene Reflektivitäten R der Langwegzellenspiegel. Aufgetragen ist das Verhältnis der Anteile der „kalten“ Linien an der Gesamtintensität zwischen beiden Detektoren.

7.4 Verlängerung der optischen Wegstrecke

Die optische Wegstrecke in der Langwegzelle kann über die Abnahme der Transmission bei verschiedenen Stickstoffmonoxid-Konzentrationen bestimmt werden. Zunächst wurde die nicht verspiegelte Zelle ($R = 4\%$) in das Fotometer eingesetzt und Stickstoff durch die Zelle geleitet. Anschließend wurde eine Mischung von 11 ppm Stickstoffmonoxid in Stickstoff aus einer Prüfgasflasche der Firma Linde eingeleitet. Wie Abbildung 7.5 zeigt nimmt die Transmission T auf $98,50 \pm 0,02$ Prozent ab. Die Transmission wurde nach Gleichung 7.7 berechnet. Anschließend wurde erneut Stickstoff in die Zelle gefüllt. Die Zelle mit den transparenten Fenstern hat per Definition eine Wegstreckenverlängerung von eins.

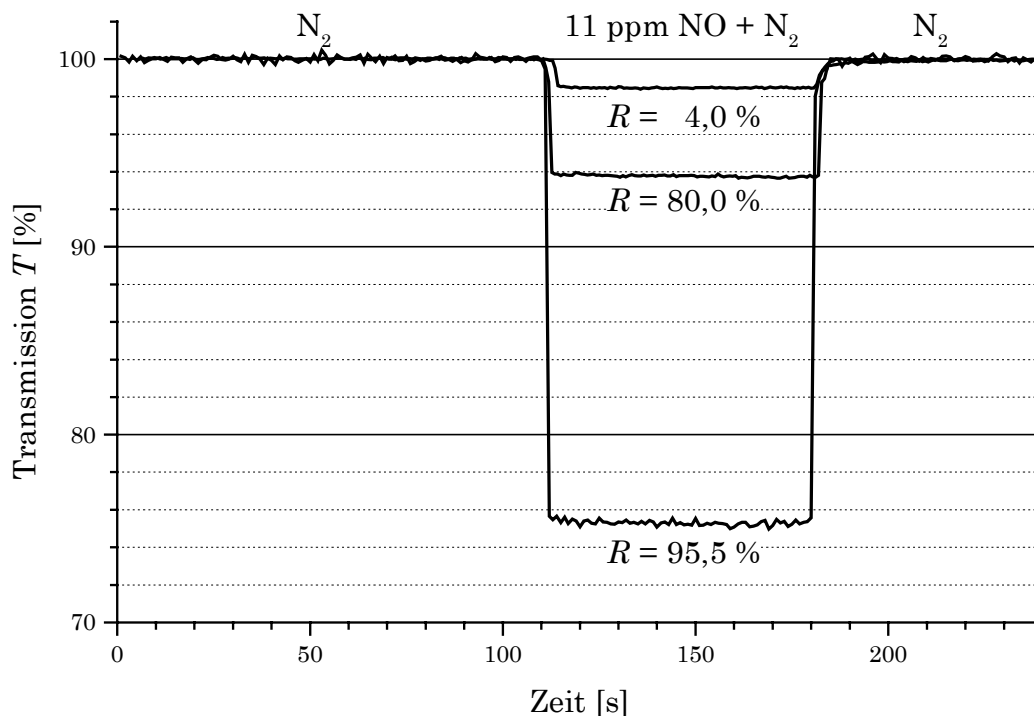


Abbildung 7.5: Transmission T durch die Langwegzelle für verschiedene Spiegelreflektivitäten R . In die Langwegzelle wurde abwechselnd Stickstoff und Stickstoff mit 11 ppm Stickstoffmonoxid geleitet. Die Transmission wurde nach Gleichung 7.7 berechnet und bezieht sich auf die „kalten“ Linien.

Anschließend wurden in die Langwegzelle Spiegel mit einer Reflektivität von 80,0 Prozent eingesetzt und Stickstoff in die Zelle eingeleitet. Die Transmission wurde auf 100 Prozent gesetzt. Danach wurden aus der Prüfgasflasche Stickstoff mit 11 ppm Stickstoffmonoxid in die Langwegzelle geleitet. Die Transmission sank dabei auf $93,7 \pm 0,1$ Prozent. Anschließend wurde die Zelle mit Stickstoff gespült und die Transmission erreichte wieder den Wert von 100 Prozent. Die Verlängerung der optischen Wegstrecke kann

analog zu Gleichung 4.7 berechnet werden. Im Vergleich zur nicht verspiegelten Zelle beträgt die Wegstreckenverlängerung

$$\lambda = \frac{\ln 0,937}{\ln 0,985} = 4,3 \pm 0,1. \quad (7.11)$$

Der theoretische Wert für die Wegstreckenverlängerung läßt sich nach Gleichung 4.8 zu $\lambda = 4,4$ berechnen.

Die Transmissionsmessung wurde ebenfalls mit der Spiegelreflektivität von $R = 95,5\%$ durchgeführt. Die Transmission sank bei einer Konzentration von 11 ppm Stickstoffmonoxid in der Langwegzelle auf $75,4 \pm 0,3$ Prozent. Die gemessene Verlängerung der optischen Wegstrecke beträgt

$$\lambda = \frac{\ln 0,754}{\ln 0,985} = 18,7 \pm 0,3. \quad (7.12)$$

Der nach Gleichung 7.8 theoretisch berechnete Wert beträgt $\lambda = 18,8$. Es ergibt sich somit eine gute Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und theoretisch berechneten Wert der Wegstreckenverlängerung.

In Abbildung 7.6 ist Transmission durch die Langwegzelle für verschiedene Stickstoffmonoxid-Konzentrationen aufgetragen. Die Transmission bezieht sich nur auf die „kalten“ Linien, der Anteil der „heißen“ Linien wurde nach Gleichung 7.7 eliminiert. Die verschiedenen Konzentrationen wurden durch Verdünnen der 11 ppm Stickstoffmonoxid aus der Prüfgasflasche mit reinem Stickstoff durch eine Gasmischpumpe erreicht. Zum Vergleich ist in Abbildung 7.6 zusätzlich die theoretische Transmission nach Gleichung 4.7 aufgetragen. Es ergibt sich eine gute Übereinstimmung mit den gemessenen Werten. Die geringen Abweichungen beruhen vermutlich auf Fehlern beim Mischen der Gase, da die Drücke an den Druckminderern nicht exakt gleich eingestellt werden können.

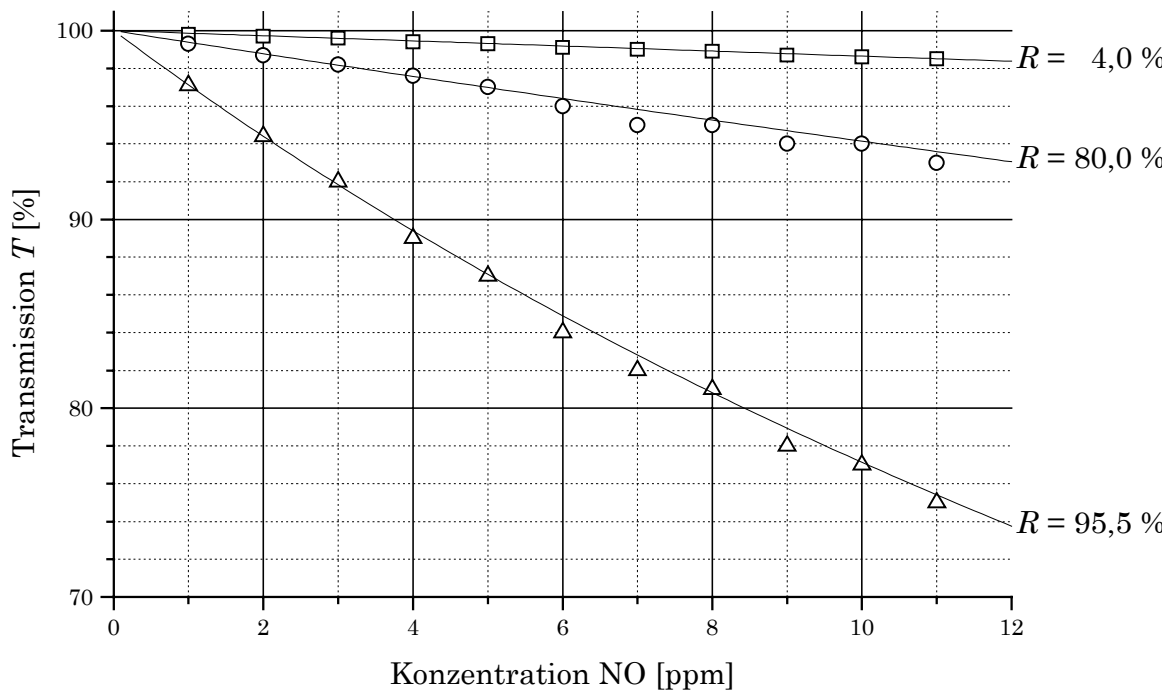


Abbildung 7.6: Transmission T durch die Langwegzelle für verschiedene Spiegelreflektivitäten R . In die Langwegzelle wurden verschiedene Konzentrationen von Stickstoffmonoxid geleitet. Die Transmission (Symbole) wurde aus den Meßwerten nach Gleichung 7 berechnet und bezieht sich nur auf die „kalten“ Linien. Die theoretische Transmission (Linie) wurde nach Gleichung 4.7 berechnet.

Der gemessene Rückgang der Transmission T durch die Langwegzelle bei verschiedenen Stickstoffmonoxid-Konzentrationen stimmt sehr gut mit den theoretischen Voraussagen überein. Die aus der Transmissionsabnahme resultierende Wegstreckenverlängerung λ entspricht somit ebenfalls den berechneten Werten. Für die Spiegel mit 95,5 Prozent Reflektivität ergibt sich bei einer Konzentration von 1 ppm Stickstoffmonoxid die gemessene Wegstreckenverlängerung zu $\lambda = 21,1 \pm 0,3$ gegenüber der berechneten Wegstreckenverlängerung von $\lambda = 21,4$. Für die Spiegel mit 80,0 Prozent Reflektivität liegt bei einer Konzentration von 1 ppm Stickstoffmonoxid die gemessene Wegstreckenverlängerung bei $\lambda = 4,4 \pm 0,1$. Der theoretische Wert beträgt $\lambda = 4,5$.

7.5 Nachweisgrenze

Die Verlängerung der optischen Wegstrecke in der Langwegzelle geht zu Lasten der Lichtintensität hinter der Zelle. In Abbildung 7.7 ist der Intensitätsverlust der verspiegelten Langwegzelle im Vergleich zu einer nicht verspiegelten Zelle aufgetragen. Die Langwegzelle mit 80,0 Prozent reflektierenden Spiegeln läßt um den Faktor $\phi = 11$ weniger Licht passieren als die nicht verspiegelte Zelle. Der nach Gleichung 4.12 theoretisch berechnete Wert beträgt $\phi = 9,0$. Bei Verwendung von Spiegeln mit 95,5 Prozent Reflektivität beträgt der gemessene Intensitätsverlust $\phi = 52$. Der theoretische Wert liegt bei $\phi = 43,4$. Die Abweichungen zwischen gemessenem und theoretischem Intensitätsverlust beruhen nicht auf Meßfehlern, sondern sind auf zusätzliche Lichtverluste durch die konkave Form der Zellen Spiegel zurückzuführen. Die konkave Form der Spiegel wirkt als Zerstreulinse, somit gelangt weniger Licht im Vergleich zur Zelle mit transparenten und planen Fenstern auf den Detektor.

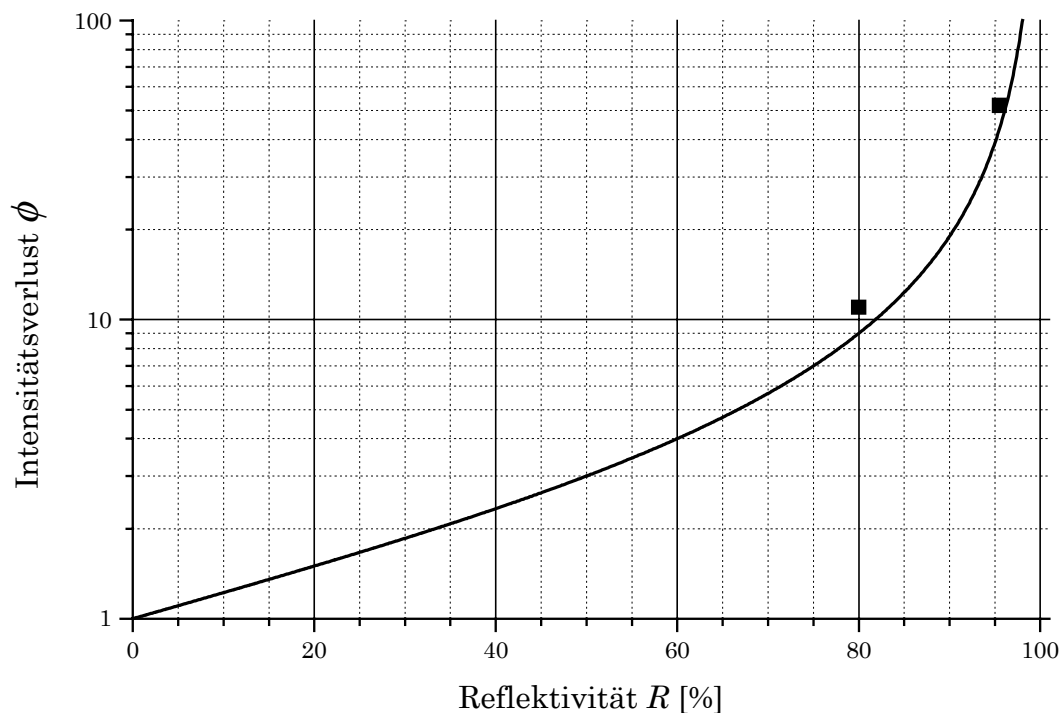


Abbildung 7.7: Intensitätsverlust durch unterschiedliche Reflektivitäten R der Langwegzellenspiegel. Aufgetragen ist der theoretische Verlauf (Linie) nach Gleichung 4.12 und die gemessenen Werte (Symbole).

Die Nachweisgrenze des Fotometers ist von dem Signal-Rausch-Verhältnis der Photodetektoren bestimmt. Wie bereits in Kapitel 6 untersucht wurde, ist das S/R-Verhältnis proportional zur Wurzel aus der Intensität, da das Rauschen

hauptsächlich durch das Schrotrauschen der Photonen bestimmt ist. Der Einsatz des Bandpaßfilters auf Reflexionsbasis anstelle eines Filters auf Transmissionsbasis erhöht zwar die Intensität um der Faktor 4,5, jedoch kann der Intensitätsverlust durch die Langwegzelle nicht kompensiert werden. Daher verschlechtert sich das S/R-Verhältnis durch die Verwendung der Langwegzelle, so daß die Nachweisgrenze nicht im gleichen Maße verbessert wird wie die optische Wegstrecke in der Zelle.

Die Nachweisgrenze wurde so bestimmt, daß zunächst Stickstoff in die Zelle geleitet wurde und über eine Minute jede Sekunde ein Meßwert aufgenommen wurde. Abbildung 7.8 zeigt die Messung für die Spiegelreflektivität von 95,5 Prozent. Das Rauschen wurde als die doppelte Standardabweichung der Meßwerte berechnet. Danach wurden 11 ppm Stickstoffmonoxid in die Zelle geleitet und ebenfalls über eine Minute das Rauschen bestimmt. Das Rauschen bei 0 ppm NO und 11 ppm NO hatte bei allen Spiegelreflektivitäten etwa den gleichen Wert. Die Nachweisgrenze wurde aus dem Verhältnis von Meßsignal bei 11 ppm NO zu dem gemessenen Rauschen berechnet.

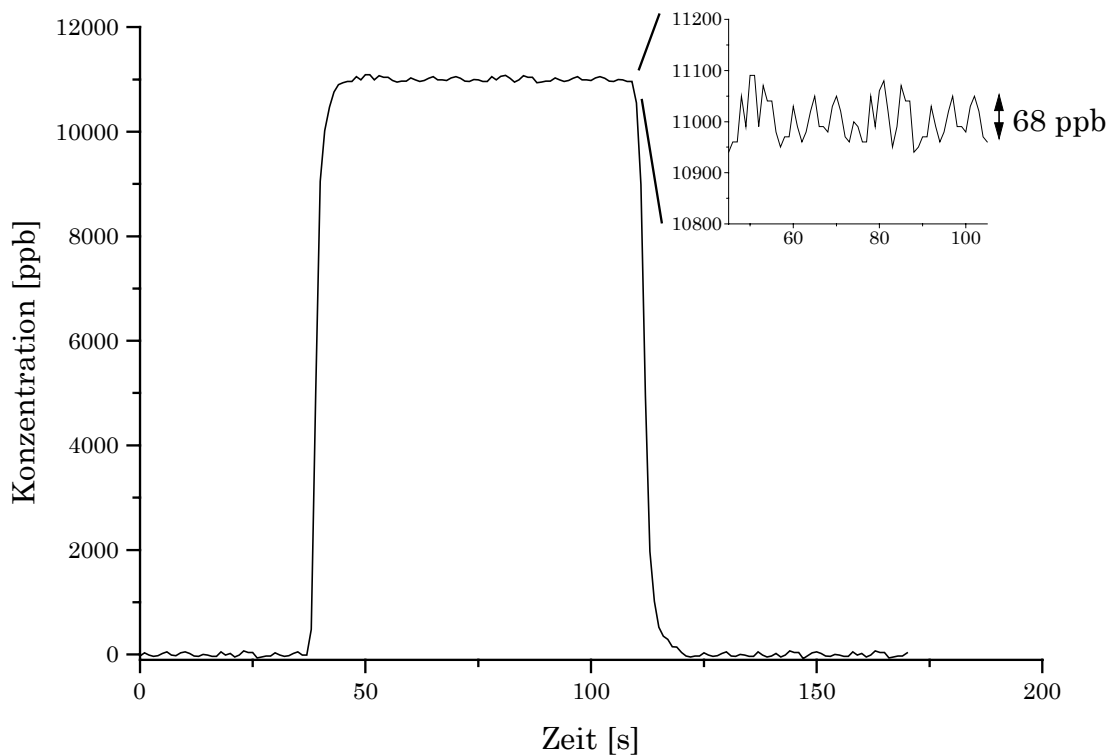


Abbildung 7.8: Bestimmung der Nachweisgrenze für die Langwegzelle mit 95,5 Prozent Spiegelreflektivität. Die Nachweisgrenze ist als die zweifache Standardabweichung des Signals definiert.

Für die Spiegel mit 95,5 Prozent Reflektivität ergab sich eine Nachweisgrenze von 68 ppb NO. Der Fehler, mit dem eine Konzentration bestimmt werden kann, ist die einfache Standardabweichung und beträgt 34 ppb.

In Abbildung 7.9 ist die Nachweisgrenze für verschiedene Spiegelreflektivitäten der Langwegzelle dargestellt. Für die nicht verspiegelte Zelle ergab sich eine Nachweisgrenze von 160 ppb Stickstoffmonoxid, der Fehler beträgt 80 ppb. Für die Spiegel mit 80,0 Prozent Reflektivität liegt die Nachweisgrenze bei 112 ppb Stickstoffmonoxid, der Fehler beträgt 56 ppb.

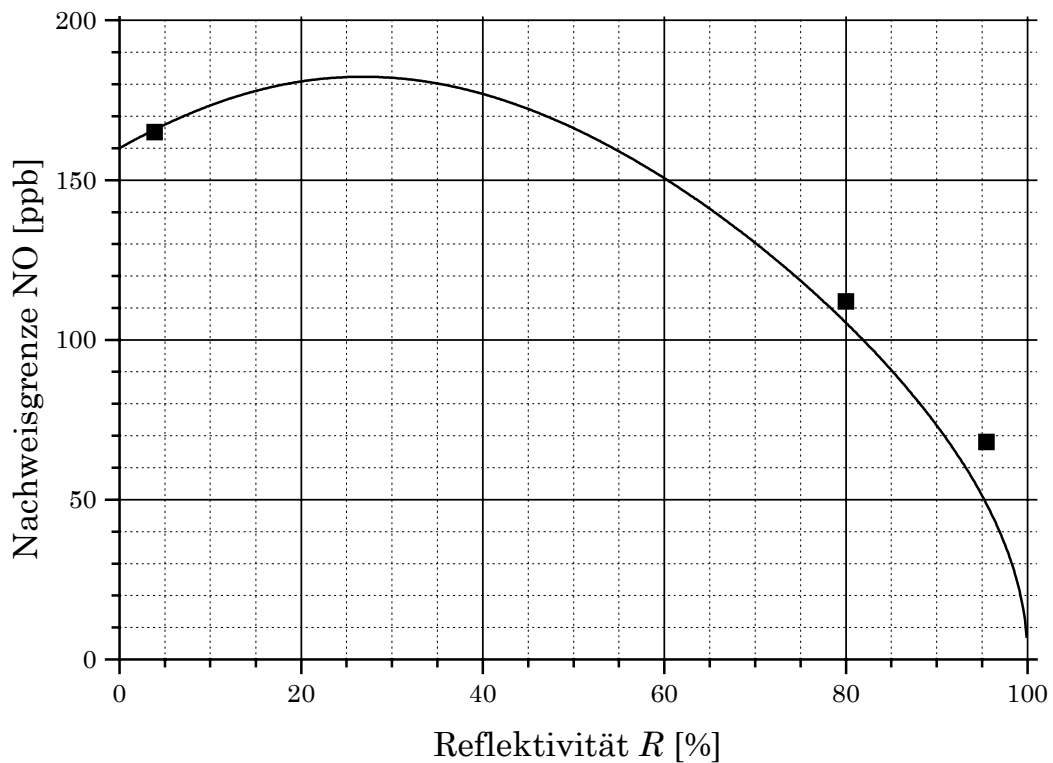


Abbildung 7.9: Nachweisgrenze durch unterschiedliche Reflektivitäten R der Langwegzellenspiegel. Aufgetragen ist der theoretische Verlauf (Linie) nach Gleichung 4.15 und die gemessenen Werte (Symbole).

In Abbildung 7.9 ist ebenfalls ein theoretischer Wert für die Nachweisgrenze angegeben. Dieser wurde nach Gleichung 4.15 berechnet. Die Gleichung erlaubt jedoch nicht die Berechnung der absoluten Nachweisgrenze, sondern nur die relative Verbesserung der Nachweisgrenze bei Veränderung der Spiegelreflektivität. Daher wurde Gleichung 4.15 so modifiziert, daß sie durch den Meßwert der Nachweisgrenze für die unverspiegelte Zelle verläuft. Die theoretische Nachweisgrenze liegt unterhalb der gemessenen Werte, für die Reflektivität von 95,5 Prozent ist die Abweichung am größten. Bei der Berechnung von Gleichung 4.15 wurde ein S/R-Verhältnis proportional zur Lichtintensität angenommen. Wie aus Abbildung 6.5 ersichtlich ist, zeigen die eingesetzten Photodioden mit Vorverstärker bei geringen Intensitäten Abweichungen von diesem Verhalten und die Nachweisgrenze verschlechtert sich.

7.6 Nachweis von NO in der Atemluft

Wie bereits in Kapitel 2 erwähnt erfüllt das Stickstoffmonoxid im menschlichen Organismus verschiedenste Funktionen. In hohen Konzentrationen wird Stickstoffmonoxid in der Immunabwehr eingesetzt. Die Schleimhäute der Nasennebenhöhlen setzen hohe NO-Mengen frei [63,64]. In der Kiefernhöhle beispielsweise wurden Werte von 9 ppm NO gemessen. In diesen Konzentrationen können Bakterien abgetötet werden um die Nebenhöhlen steril zu halten.

Da die Nasennebenhöhlen durch kleine Öffnungen mit dem Nasenrachen verbunden sind, findet ein Gasaustausch mit den Atemwegen statt. In der ausgeatmeten Luft können daher Konzentrationen im ppb-Bereich festgestellt werden. Die Konzentration hängt jedoch davon ab, ob durch den Mund oder durch die Nase ausgeatmet wird [65]. Beim Ausatmen durch den Mund werden Konzentrationen bis etwa 5 ppb NO gemessen. In der Ausatemluft der Nase ist die Konzentration höher, es werden Werte bis etwa 50 ppb gemessen. Diese geringen Konzentrationen sind mit dem Resonanzfotometer mit Langwegzelle nicht nachweisbar, da die Nachweisgrenze bei 68 ppb liegt.

Wird jedoch beim Ausatmen durch die Nase gleichzeitig „gesummt“, so findet ein verstärkter Gasaustausch zwischen den Nasennebenhöhlen und den Atemwegen statt, und die Konzentration des NO in der Atemluft erhöht sich. Es können Werte bis zu 500 ppb NO gemessen werden. In [19] wurde ein theoretisches Modell entwickelt, das den Gasaustausch gut beschreibt.

Da beim „Summen“ sehr viel NO aus den Nasennebenhöhlen in die Luft gelangt, sinkt die Konzentration des Stickstoffmonoxid innerhalb weniger Sekunden deutlich ab. Die Regenerationszeit, bis die ursprüngliche Konzentration in den Nebenhöhlen wieder erreicht ist, liegt im Bereich einiger Minuten.

Alle angegebenen Konzentrationen von NO in der Atemluft sowie die Regenerationszeiten sind individuell sehr unterschiedlich.

Abbildung 7.10 zeigt eine typische NO-Messung mit dem Resonanzfotometer, in der die Ausatemluft eines Probanden analysiert wurde. Gemessen wurde die Ausatemluft durch Mund, Nase sowie Nase mit gleichzeitigem „Summen“. Die Atemproben wurden zunächst in mit Aluminium beschichteten Plastikbeuteln (Tecobag, Tesseraux Container GmbH, Bürstadt) gesammelt. Da eine lange Aufbewahrung der Atemproben nicht möglich ist, wurden die Messungen sofort nach Befüllen der Beutel durchgeführt.

Die Beutel wurden über Magnetventile an die Langwegzelle angeschlossen, die Befüllung der Meßzelle erfolgte mit einer Membranpumpe.

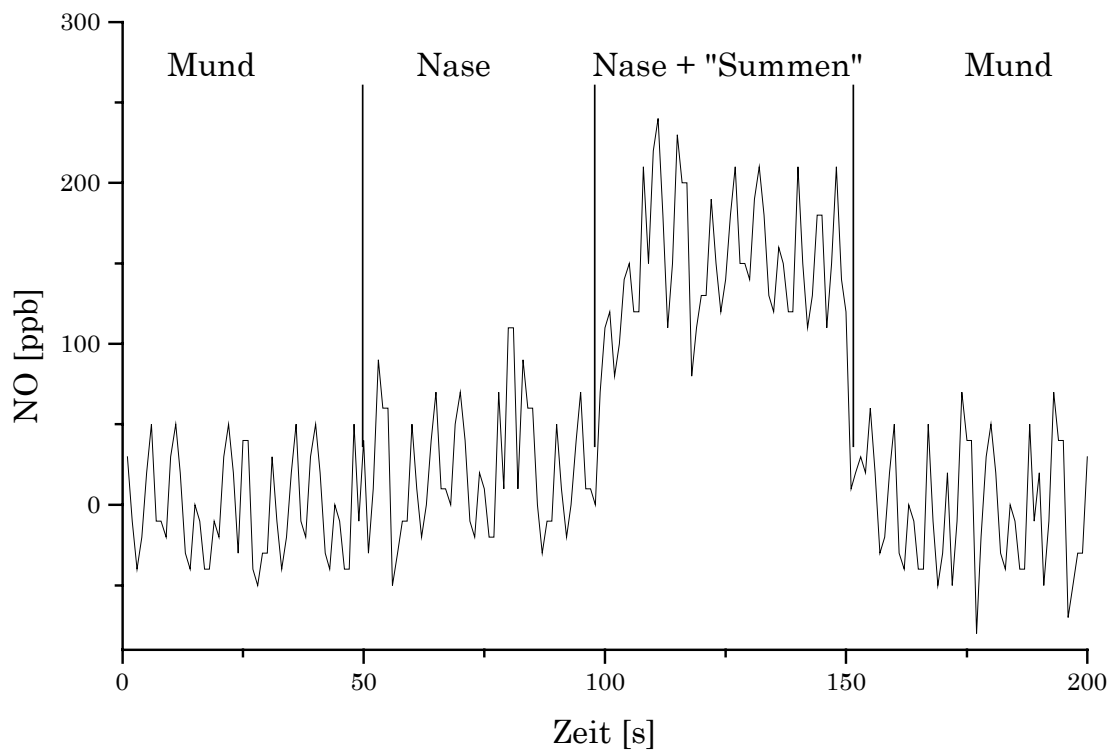


Abbildung 7.10: Stickstoffmonoxid-Konzentrationen in der Ausatemluft.

In der normal ausgeatmeten Luft durch Mund und Nase konnte im Rahmen der Nachweisgrenze des Fotometers kein Stickstoffmonoxid nachgewiesen werden. Hingegen ist in der mit gleichzeitigem Summen durch die Nase ausgeatmeten Luft ein deutlicher Anstieg in der Stickstoffmonoxid-Konzentration auf etwa 160 ± 34 ppb zu beobachten.

7.7 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein Resonanzfotometer mit einer kollinearen Langwegzelle zum Nachweis von Stickstoffmonoxid aufgebaut. Für die Langwegzelle standen Spiegel mit 80,0 Prozent und 95,5 Prozent Reflektivität zur Verfügung.

Das Resonanzfotometer besitzt einen Meß- und einen Referenz-Detektor, das Licht der Entladungslampe wird über einen Strahlteiler auf die beiden Detektoren aufgeteilt. Die Entladungslampe emittiert „heiße“ und „kalte“ Linien, von denen nur die „kalten“ Linien zur Absorptionsmessung genutzt werden können. Der Anteil der „heißen“ Linien kann mittels eines mit NO gefüllten Gasfilters, das zwischen Entladungslampe und Meßzelle in den Strahlengang gebracht wird, bestimmt werden. Durch Doppelquotientenbildung der Meßwerte von Meß- und Referenzdetektor kann die Absorption des NO in der Meßzelle berechnet werden.

Da die Spiegel der Langwegzelle eine hohe Transparenz außerhalb der Meßwellenlänge besitzen und die Entladungslampe Licht in diesem Bereich emittiert, wurden Bandpaßfilter auf Reflexionsbasis verwendet. Die Blockung des Filters konnte durch eine Symmetriemessung zwischen Referenz- und Meßdetektor überprüft werden. Bei Verwendung der Spiegel mit 95,5 Prozent Reflektivität ist die Blockung des Bandpaßfilters nicht ganz ausreichend, so daß Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen nicht ganz auszuschließen sind.

Die Verlängerung der optischen Wegstrecke durch die kollineare Langwegzelle wurde mit Prüfgasmessungen bestimmt. Für die Langwegzelle mit 95,5 Prozent reflektierenden Spiegeln verlängert sich die optische Wegstrecke bei 1 ppm NO in der Zelle um den Faktor $21,1 \pm 0,3$. Der theoretische Wert liegt bei 21,4. Für Spiegel mit 80,0 Prozent Reflektivität wurde eine Verlängerung um den Faktor $4,4 \pm 0,1$ gemessen, der theoretische Wert liegt bei 4,5.

Die Nachweisgrenze des Resonanzfotometers wurde ebenfalls mit Prüfgasmessungen bestimmt. Bei Verwendung einer nicht verspiegelten Zelle ergab sich eine Nachweisgrenze von 160 ppb NO. Wurden Spiegel mit 80,0 Prozent Reflektivität eingesetzt, so konnten noch 112 ppb NO nachgewiesen werden. Bei der Langwegzelle mit 95,5 Prozent reflektierenden Spiegeln lag die Nachweisgrenze bei 68 ppb.

Die Nachweisgrenze verbessert sich zwar bei Verwendung der Langwegzelle, jedoch nicht im gleichen Maße wie sich die optische Wegstrecke verlängert. Grund dafür ist der Intensitätsverlust durch die Langwegzelle und das damit verbundene schlechtere Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Detektoren.

Abschließend wurden mit dem Resonanzfotometer mit Langwegzelle die Stickstoffmonoxid-Konzentration in der Atemluft gemessen. In den menschlichen Nasennebenhöhlen werden von den Schleimhäuten NO-Konzentrationen im ppm-Bereich freigesetzt. Da die Nasennebenhöhlen durch

kleine Öffnungen mit den Atemwegen verbunden sind, befinden sich geringe Konzentrationen im ppb-Bereich in der Ausatemluft. Diese konnten mit dem Resonanzfotometer nicht nachgewiesen werden. Wird beim Ausatmen jedoch „gesummt“, so werden aus den Nasennebenhöhlen größere Mengen von NO freigesetzt. In dieser Atemluft konnten Konzentrationen von 160 ± 34 ppb NO mit dem Resonanzfotometer festgestellt werden.

7.8 Ausblick

Die kollineare Langwegzelle verlängert zwar die optische Wegstrecke, jedoch ist die Verbesserung der Nachweisgrenze vergleichsweise gering in Bezug auf die gewonnene optische Wegstrecke. Grund dafür ist der Intensitätsverlust, der durch die hohe Reflektivität der Zellen Spiegel verursacht wird sowie die geringe Lichtleistung der verwendeten Entladungslampe. Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis der Messung wird durch das Schrotrauschen des Photostroms bestimmt, das Rauschen ist proportional zur Wurzel des Photostroms. Eine Vergrößerung des S/R-Verhältnisses und somit eine Verbesserung der Nachweisgrenze kann erreicht werden, indem die auf den Detektor einfallende Lichtleistung erhöht wird.

Da bei gewünschter Verlängerung der optischen Wegstrecke die Reflektivität der Langwegzellen-Spiegel vorgegeben ist und somit auch der durch die Zelle verursachte Lichtverlust, kann die Lichtleistung nur durch eine veränderte Entladungslampe erhöht werden. Die Entladungslampe sollte dahingehend optimiert werden, daß mehr Leistung im NO- $\gamma(0,0)$ -Übergang bei 226 nm emittiert wird. Bei einer Lichtleistung von etwa $1 \mu\text{W}$ auf dem Detektor hinter der Meßzelle wären Nachweisgrenzen deutlich unterhalb 10 ppb NO möglich. Ebenfalls wäre es wünschenswert, die sehr intensiven Stickstoffübergänge innerhalb der Entladungslampe zu unterdrücken. Die Herstellung der verwendeten Bandpaßfilter würde sich erheblich vereinfachen.

Ein isotopenselektiver Nachweis von $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ mit dem Resonanzabsorptions-Fotometer mit Langwegzelle sollte ebenfalls möglich sein. Die Entladungslampe sowie die Gasfilterzellen müssen dazu isotopenspezifisch gefüllt werden. Die Nachweisgrenze sollte genauso wie bei einer nicht-isotopenselektiven Messung im Bereich einiger 10 ppb liegen. Bei der Verwendung hinreichend intensiver Entladungslampen sollten Nachweisgrenzen unterhalb 10 ppb NO möglich sein.

Kapitel 8

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde der empfindliche Nachweis von Stickstoffmonoxid mit einem Resonanzabsorptionsfotometer untersucht. Der Schwerpunkt lag dabei auf der Verbesserung der Nachweisgrenze durch die Verwendung einer Langwegzelle. Ziel dieser Arbeit war der Aufbau eines kompakten Resonanz-Absorptionsfotometer mit Langwegzelle, so daß Konzentrationsbestimmungen von NO in der menschlichen Atemluft möglich werden.

Resonanzabsorptions-Fotometer werden seit Jahren in der Emissionsmessung bei hohen NO-Konzentrationen verwendet. Als Lichtquelle dient eine Entladungslampe, in der elektronisch angeregtes Stickstoffmonoxid beim Übergang in den Grundzustand Licht des $\gamma(0,0)$ -Übergangs bei 226 nm emittiert. Das Emissionsspektrum der Entladungslampe entspricht dem Absorptionsspektrum des Stickstoffmonoxids in der Meßzelle, es findet Resonanzabsorption statt. Die Absorption des NO im UV ist etwa 50 mal stärker als die der Streckschwingung im infraroten Spektralbereich. Außerdem sind kaum Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen vorhanden, da es keinen Überlapp des $\gamma(0,0)$ -Übergangs mit deren Absorptionsbanden gibt.

Da die Entladungslampe zusätzlich Licht anderer Übergänge emittiert, muß dieses Licht mittels eines Bandpaßfilters und einer Gasfilterzelle eliminiert werden.

Mit der Resonanzabsorptions-Fotometrie können Nachweisgrenzen von etwa 250 ppb NO erreicht werden. Prinzipiell ist mit dieser Fotometrie ein für medizinische Anwendungen interessanter isotopenselektiver Nachweis von NO möglich.

Die üblicherweise eingesetzte Chemilumineszenzdetektion (CLD) erreicht zwar Nachweisgrenzen bis etwa 0,1 ppb NO, jedoch weist das Verfahren Querempfindlichkeiten gegenüber Wasserdampf und Kohlendioxid auf. Außerdem ist mit der CLD ein isotopenselektiver Nachweis nicht möglich.

Da die Konzentrationsbestimmung in der Resonanzabsorptions-Fotometrie über eine Absorptionsmessung vorgenommen wird, läßt sich die Nachweisgrenze über eine Verlängerung der optischen Wegstrecke innerhalb der Meßzelle verbessern. Problematisch ist jedoch, das es sich bei der Entladungslampe um eine ausgedehnte und divergente Lichtquelle handelt. Mit einer Herriot-Zelle läßt sich daher die optische Wegstrecke nicht verlängern. Eine White-Zelle ist prinzipiell verwendbar, jedoch ist das

Volumen der Zelle bei großen optischen Wegstrecken vergleichsweise groß. Zeitabhängige Messungen sind wegen des langsamen Volumenaustausches daher nicht durchführbar.

Es wurde ein anderes Langwegzellen-Konzept vorgeschlagen und untersucht. In einer einfachen Meßzelle werden die transparenten Fenster gegen teildurchlässige Spiegel mit hoher Reflektivität ersetzt. Die Langwegzelle wird in Strahlrichtung betrieben und als kollineare Langwegzelle bezeichnet.

Es wurde ein theoretisches Modell entwickelt, das die Verlängerung der optischen Wegstrecke durch die kollineare Langwegzelle beschreibt. Werden beispielsweise Spiegel mit 95 Prozent Reflektivität verwendet, so verlängert sich die optische Wegstrecke nach dem Modell um den Faktor 19,5.

Die Verlängerung der optischen Wegstrecke geht zu Lasten der Intensität hinter der kollinearen Langwegzelle. Der Intensitätsverlust ist etwa doppelt so groß wie der Längengewinn.

Zur Überprüfung des Modells wurde ein Raytracing-Programm entwickelt, das die Langwegzelle insbesondere in Kombination mit einer ausgedehnten und divergenten Lichtquelle simulieren kann. Zunächst wurde die Konfiguration der Zellen Spiegel untersucht. Bei einer konfokalen Anordnung wurden die theoretischen Werte durch die Simulation bestätigt. Mit dem Raytracing-Programm konnten auch Dejustagen der Spiegel simuliert werden. Die kollineare Langwegzelle reagiert relativ unempfindlich auf Fehlstellungen.

Das in Kombination mit der Entladungslampe verwendete Bandpaßfilter wurde in Bezug auf Transmission bei der Meßwellenlänge und auf Blockung im Sperrbereich untersucht. Da im UV Bandpaßfilter auf Transmissionsbasis nur eine geringe Transmission aufweisen und die Blockung im Sperrbereich relativ schlecht ist, wurden ein Bandpaßfilter auf Reflexionsbasis aufgebaut. Die Transmission ist um den Faktor 4,5 höher und die Blockung im Sperrbereich deutlich besser.

Die von der Entladungslampe im NO- $\gamma(0,0)$ -Übergang emittierte Lichtleistung ist nicht sehr hoch; auf dem Detektor nach der Meßzelle wurden etwa 10 nW gemessen. Es wurde das Signal-zu-Rauschverhältnis von Photodiode und Photomultiplier verglichen. Bei einer Lichtleistung von 10 nW und einer Wellenlänge von 226 nm ist die Photodiode dem Photomultiplier aufgrund der höheren Quanteneffizienz überlegen. Begrenzt wird das S/R-Verhältnis durch das Schrotrauschen, so daß sich das S/R-Verhältnis proportional zur Wurzel aus der Intensität verhält.

Abschließend wurde ein Resonanzabsorptions-Fotometer mit kollinear Langwegzelle aufgebaut. Für die Spiegel der Langwegzelle standen Reflektivitäten von 80,0 Prozent und 95,5 Prozent zur Verfügung. Die gemessenen Verlängerungen der optischen Wegstrecke stimmten sehr gut mit den theoretisch berechneten Werten überein. Die optische Wegstrecke verlängert sich etwa um den Faktor 4 bzw. um den Faktor 20. Die Nachweisgrenze für Stickstoffmonoxid sank dabei auf 112 ppb bzw. auf 68 ppb. Da das S/R-Verhältnis durch das Schrotrauschen begrenzt ist, verbesserte sich

die Nachweisgrenze nicht im gleichen Maße wie sich die optische Wegstrecke verlängert.

Die Resonanzabsorptions-Fotometrie mit kollinearer Langwegzelle hat jedoch das Potential, Nachweisgrenzen von unter 10 ppb Stickstoffmonoxid zu erreichen. Zur Zeit wird die Nachweisgrenze nur durch die geringe Leistung der Entladungslampe begrenzt.

Mit dem Resonanzabsorptions-Fotometer mit Langwegzelle wurden Stickstoffmonoxid-Konzentrationen in der Atemluft gemessen. Beim Ausatmen durch die Nase und gleichzeitigem „Summen“ werden größere Mengen von NO aus den Nasennebenhöhlen freigesetzt. Es wurden Konzentrationen von 160 ± 34 ppb NO gemessen.

Solche geringen Stickstoffmonoxid-Konzentrationen lassen sich üblicherweise nur mit aufwendigen Verfahren nachweisen. Das Resonanzabsorptionsfotometer mit Langwegzelle ist hingegen kompakt und einfach aufgebaut und ermöglicht dennoch einen NO-Nachweis im ppb-Bereich.

Anhang A1

Erzeugung von Zufallszahlen

Das Ziehen von Zufallszahlen ist mit Computern ein nicht triviales Problem. Die Zufallszahlen werden in einem Programm durch eine Funktion berechnet, das Ergebnis dieser Berechnung sollte jedoch „zufällig“ sein. Üblicherweise wird zur Berechnung der Zufallszahlen eine Funktion von der Form

$$f(z) = (a \cdot z + c) \bmod m \quad (\text{A1.1})$$

verwendet [66]. Der Multiplikator a , der Inkrement c und der Modulus m sind dabei ganze Zahlen. Ausgehend von einer ganzen Zahl z_0 wird die erste Zufallszahl z_1 durch

$$z_1 = f(z_0) \quad (\text{A1.2})$$

berechnet. Die nachfolgenden Zufallszahlen berechnen sich aus der vorangegangenen Zufallszahl durch

$$z_{n+1} = f(z_n). \quad (\text{A1.3})$$

Die Funktion $f(z)$ produziert durch die wiederholte Anwendung eine Folge von Zahlen z_0, z_1, \dots, z_{m-1} . Diese Folge von Zahlen wird von den drei Parametern a , c und m bestimmt.

Für einen guten Zufallszahlengenerator $f(z)$ sollten die drei Parameter so gewählt werden, daß die folgenden Kriterien erfüllt sind:

- Wird die Funktion $f(z)$ m -mal aufgerufen, so müssen in der Folge z_0, z_1, \dots, z_{m-1} alle ganzen Zahlen zwischen 0 und $m-1$ genau einmal vorkommen.
- Die Folge z_0, z_1, \dots, z_{m-1} ist zufällig.
- Die Funktion $f(z)$ ist einfach auf einem Computer zu implementieren.

In der Programmiersprache Delphi ist in der Version 4 ein Zufallszahlengenerator mit den Parametern $a = 134775813$, $c = 1$ und $m = 2^{32}$ implementiert (Disassemblierung der Zufallszahlen-Routine). Die Zufälligkeit

dieses Generators ist nicht dokumentiert. Es wird von der Herstellerfirma von Delphi darauf hin gewiesen, daß sich der Generator mit einer neuen Version von Delphi ändern kann. Es scheint bei der Wahl dieses Generators hauptsächlich auf eine einfache Implementierung geachtet worden zu sein. Da der Modulus m genau der Größe eines 32-Bit Registers entspricht, ist die Modulo-Operation nicht notwendig. Die Werte bei der Berechnung liegen immer im Bereich zwischen 0 und m .

Da über die Zufälligkeit des in Delphi verwendeten Generators keine Aussagen gemacht werden, ist es sinnvoll, einen gut untersuchten und dokumentierten Generator zu verwenden.

Von Lewis, Goodman und Miller wurde 1969 [67] der Vorschlag gemacht, einen Generator mit den Parametern $a = 7^5 = 16807$, $c = 0$ und $m = 2^{31} - 1 = 2147483647$ zu verwenden. Dieser wurde in verschiedenen Arbeiten auf seine Zufälligkeit hin untersucht [68-70]. Der Generator ist als ein Minimal-Standard anzusehen. Er liefert zwar eine zufällige Folge von Zahlen, es gibt jedoch bessere Generatoren [70,66]. Diese sind deutlich aufwendiger in der Implementierung. Für viele Zwecke ist der oben angegebene Generator vollkommen ausreichend.

Der Generator ist in einer Hochsprache wie z.B. Delphi nicht so einfach zu implementieren. Da die ganzen Zahlen maximal 32-Bit groß sind, kann es zu einem Überlauf bei der Berechnung kommen. Dann werden die Zufallszahlen nicht korrekt berechnet. Es wurde daher in [71] eine Implementierung des Generators vorgeschlagen, der in jeder Hochsprache mit 32-Bit Arithmetik funktioniert. Die Implementierung ist jedoch relativ langsam. Das macht sich dann bemerkbar, wenn sehr viele Zufallszahlen gezogen werden müssen.

Eine schnellere Berechnung der Zufallszahlen kann erreicht werden, wenn der Generator in Assembler programmiert wird. Dann geht die Unabhängigkeit von dem Prozessor verloren. Eine Implementierung, die auf jedem Prozessor ab dem 80368 von Intel läuft, ist im Folgenden angegeben:

```

const
  RandMul = 16807;           // = 7^5
  RandMax = $7fffffff;      // = 2^31-1
var
  RandSeed : LongInt;

function Random : LongInt;
asm
  mov eax, RandMul
  mul RandSeed              // edx:eax = eax * RandSeed
  mov ecx, RandMax
  div ecx                   // edx = edx:eax mod ecx
  mov RandSeed, edx
  mov eax,edx              // Rückgabewert
end;

```


Da der Generator die aktuelle Zufallszahl aus der vorherigen Zufallszahl berechnet, ist es wichtig, den Startwert z_0 geschickt zu wählen. Wird der Generator immer mit der gleichen Zahl initialisiert, so wird auch immer die gleiche Folge von Zahlen durchlaufen. Daher ist es sinnvoll als Startwert eine Zahl zu wählen, die aus dem aktuellen Datum und der aktuellen Uhrzeit abgeleitet ist. Es bietet sich an, die Sekunden, die seit einem bestimmten Ereignis verstrichen sind, als Startwert zu wählen.

Anhang A2

Bandbreite des Detektionssystems

Die Bandbreite Δf charakterisiert das Ansprechverhalten eines Detektionssystems im Frequenzraum. Ein Detektionssystem, das auf alle Frequenzen f zwischen einer unteren Frequenz f_1 und einer oberen Frequenz f_2 gleich anspricht und außerhalb dieses Bereiches kein Ansprechverhalten zeigt, hat die Bandbreite

$$\Delta f = f_2 - f_1. \quad (\text{A2.1})$$

Üblicherweise zeigt ein Detektionssystem jedoch ein frequenzabhängiges Ansprechverhalten

$$R(f) = \frac{\text{Ausgangssignal}(f)}{\text{Eingangsleistung}(f)}, \quad (\text{A2.2})$$

das sich aus dem Verhältnis vom Detektionssystem abgegeben Ausgangssignal zu auf den Detektor eingestrahler Leistung ergibt. Die Bandbreite läßt sich mit dem Ansprechverhalten $R(f)$ als

$$\Delta f = \int_0^{\infty} (R(f)/R_{\max})^2 df \quad (\text{A2.3})$$

schreiben. Dabei ist R_{\max} der Maximalwert der Funktion $R(f)$, so daß der Integrand in Gleichung A2.3 auf 1 normiert ist. Das normierte Ansprechverhalten ist quadriert, da sich die Bandbreite auf die übertragene Leistung bezieht.

Häufig hat man ein Detektionssystem, daß die Signale über ein Zeitintervall τ aufintegriert. Das zeitliche Ansprechverhalten läßt sich als

$$r(t) = \begin{cases} 1/\tau & \text{für } -\tau/2 < t < +\tau/2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (\text{A2.4})$$

schreiben. Das Ansprechverhalten dieses Detektionssystems im Frequenzraum ergibt sich als die Fouriertransformierte [72]

$$R(f) = \int_{-\tau/2}^{+\tau/2} r(t) e^{-i2\pi ft} dt = \frac{\sin(\pi f \tau)}{\pi f \tau}. \quad (\text{A2.5})$$

Für die Bandbreite eines über ein Zeitintervall τ integrierendes Detektionssystem gilt somit

$$\Delta f = \int_0^{\infty} \left(\frac{\sin(\pi f \tau)}{\pi f \tau} \right)^2 df = \frac{1}{2\tau}. \quad (\text{A2.6})$$

Dieses Ergebnis unterscheidet sich von dem fälschlicherweise erwarteten Wert von $\Delta f = 1/\tau$.

Literaturverzeichnis

- [1] J.S. Stamler, D.J. Singel, J. Loscalzo, „Biochemistry of Nitric Oxide and Its Redox-Activated Forms“, *Science* **258**, 1898 (1992)
- [2] A. Stahnke, „NO: ein Giftgas als Botenstoff“, *Spektrum der Wissenschaften* **12**, 22 (1998)
- [3] The Nobel Foundation, *Nobelpreis für Physiologie oder Medizin 1998*, <http://www.nobel.se>
- [4] C.E. Mortimer, *Chemie*, Kap. 24 und Kap. 25, 5. Auflage, Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York 1987
- [5] A.F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Kap. XV, Abschnitt 1.4.2, 91.-100. Auflage, Walter de Gruyter Berlin, New York 1985
- [6] *Jahresbericht der Bundesregierung 1999 an das Sekretariat der Klimarahmenkonvention der Vereinten Nationen*, Treibhausgasinventare für die Bundesrepublik Deutschland für die Jahre 1990 bis 1998, Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit, <http://www.bmu.de>
- [7] R.F. Schmidt, G. Thews, *Physiologie des Menschen*, Kap. 3.5, Kap. 19.2, Kap. 22.5, Kap 24.5 und Kap. 28.3, 27. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1997
- [8] MERCK-Sicherheitsdatenblatt für *Stickstoffmonoxid zu Synthese*, CD-ROM Version D 1999/1
- [9] H. Marquardt, S.G. Schäfer, *Lehrbuch der Toxikologie*, Spektrum Akademischer Verlag Heidelberg, Berlin 1997
- [10] P. Bützer, *Stickstoffmonoxid NO*, Unterrichtsmaterial der EducETH, Zürich, <http://www.educeth.ch/chemie/diverses/no/>
- [11] P. Karlso, D. Doenecke, J. Koolman, *Biochemie*, Kap. 14, Kap. 18 und Kap. 20, 14. Auflage, George Thieme Verlag Stuttgart, New York 1994

-
- [12] G. Löffler, P. Petrides, *Biochemie und Pathobiochemie*, Kap. 19.3.5, Kap. 27.6.8 und Kap. 31.4.2, 5. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York 1997
- [13] B. Mayer, J.-L. Ballingand et al., *Nitric Oxide*, Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York 2000
- [14] ECO PHYSICS GmbH, Datenblätter zu CLD-Geräten, München, <http://www.ecophysics.de>
- [15] HITRAN96 database (*high-resolution transmission molecular absorption database 1996*), <http://www.hitran.com>
- [16] L.S. Rothman, C.P. Rinsland, A. Goldman, S.T. Massie, D.P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R.R. Gamache, R.B. Wattson, K. Yoshino, K.V. Chance, K.W. Jucks, L.R. Brown, V. Nemtchinov, P. Varanasi, „The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition“, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer* **60**, 665 (1998)
- [17] M. Koch, X. Lou, P. Mürtz, W. Urban, K. Mörrike, „Detection of small traces of $^{15}\text{N}_2$ and $^{14}\text{N}_2$ by Faraday LMR spectroscopy of the corresponding isotopomers of nitric oxide“, *Appl. Phys. B* **64**, 683 (1997)
- [18] A. Hinz, W. Pfeiffer, W. Bohle, D. Zeitz, „Mid-infrared laser magnetic resonance using the Faraday and Voigt effects for sensitive detection“, *Molec. Phys.* **45**, 1139 (1982)
- [19] L. Menzel, *Infrarotspektroskopischer Nachweis von Stickstoffmonoxid aus biologischen Quellen*, Dissertation, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn 2000
- [20] F. Capasso, C. Gmachl, A. Tredicucci, A.L. Hutchinson, D.L. Sivco, A.Y. Cho, „High Performance Quantum Cascade Lasers“, *Optics & Photonics News* **10(10)**, 32 (1999)
- [21] L. Menzel, A.A. Kosterev, R.F. Curl, F.K. Tittel, C. Gmachl, F. Capasso, D.L. Sivco, J.N. Baillargeon, A.L. Hutchinson, A.Y. Cho, W. Urban, „Spectroscopic detection of biological NO with a quantum cascade laser“, *Appl. Phys. B* **72**, 859 (2001)
- [22] W. Fabinski, „On-line-Analysatoren“, *Staub – Reinhaltung der Luft* **52**, 149 (1992)
- [23] J. Staab, „Industrielle Gasanalyse“, *Technisches Messen* **60**, 444 (1993)

- [24] G. Laschinski, *IR-Diodenlaserspektroskopie mit akustooptischen Detektoren*, Diplomarbeit in Physik, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1996
- [25] E. Lehrer, K. Luft, *Verfahren zur Bestimmung von Bestandteilen in Stoffgemischen mittels Strahlenabsorption*, Deutsche Patentschrift DE 730478 (1938)
- [26] ABB Automation, Advance Optima Datenblatt 10/24-1.10 DE August 2000, ABB Automation Products, Frankfurt am Main, <http://www.abb.de/automation>
- [27] M. Haisch, *Quantitative isotopenselektive Infrarotspektroskopie zur Bestimmung des Kohlenstoffisotopenverhältnisses in der Atemluft*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 1995
- [28] J. Staab, W. Fabinski, M. Zöchbauer, „Ein Betriebsfotometer nach dem Resonanzabsorptionsverfahren zur Messung von Stickstoffoxid“, *Technisches Messen* **1**, 11 (1978)
- [29] I.N. Bronstein, K.A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Kap. 3.4.7, 24. Auflage, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt / Main (1989)
- [30] T. Binzinger, *Jetzt lerne ich Delphi*, Markt & Technik Buch- und Software-Verlag, Haar (1996)
- [31] L. Bergman, C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3, Optik*, Kap. 1, 8. Auflage, Walter de Gruyter Berlin, New York (1987)
- [32] Laseroptik GmbH, Garbsen, <http://www.laseroptik.de>
- [33] J.U. White, „Long Optical Paths of Large Aperture“, *J. Opt. Soc. Am.* **32**, 285 (1942)
- [34] H.J. Bernstein, G. Herzberg, „Rotation-Vibration Spectra of Diatomic and Simple Polyatomic Molecules with Long Absorbing Paths“, *J. chem. Phys.* **16**, 30 (1948)
- [35] D. Herriott, H. Kogelnik, R. Kompfner, „Off-Axis Paths in Spherical Mirror Interferometers“, *Appl. Opt.* **3**, 523 (1964)
- [36] J. Altmann, R. Baumgart, C. Weitkamp, „Two-mirror multipass absorption cell“, *Appl. Opt.* **20**, 995 (1981)

-
- [37] D. Herriott, H. Schulte, „Folded Optical Delay Lines“, *Appl. Opt.* **4**, 883 (1965)
- [38] A. O’Keefe, D.A.G. Deacon, „Cavity ring-down optical spectrometers for absorption measurement using pulsed laser sources“, *Rev. Sci. Instrum.* **59**, 2544 (1988)
- [39] M. Mürtz, B. Frech, W. Urban, „High-resolution cavity leak-out absorption spectroscopy in the 10- μ m region“, *Appl. Phys. B* **68**, 243 (1999)
- [40] D. Kleine, *Hochempfindlicher Spurengasnachweis mit Cavity Ring-Down Spektroskopie im sichtbaren und infraroten Spektralbereich*, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf 2001
- [41] Hartmann & Braun – Meß- und Regeltechnik¹, *Radas 1G – Betriebsphotometer im Aufbaugehäuse*, Gebrauchsanweisung 42/20-22-2
- [42] Analytical Control Instruments GmbH, Datenblatt EDL, Berlin
<http://www.aci-berlin.de>
- [43] TÜV, *Bericht über die Eignungsprüfung der UV-Strahlungsquelle EDL für den Einsatz in den Analysatoren Radas 1G und Radas 2 zur Messung von NO und SO₂*, Bericht-Nr. 24016158 (1996)
- [44] H. Meinel, „Detection of Nitric Oxide by the Resonance Absorption Technique“, *Z. Naturforsch.* **30a**, 323 (1975)
- [45] M. Mandelman, T. Carrington, „The f -value of the NO $\delta(0,0)$ band by the line absorption method“, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer* **14**, 509 (1974)
- [46] A.J.D. Farmer, V. Hasson, R.W. Nicholls, „Absolute oscillator strength measurement of the ($v'' = 0, v' = 0 - 3$) bands of the ($A^2\Sigma-X^2\Pi$) γ -system of nitric oxide“, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer* **12**, 627 (1972)
- [47] W. Groth, D. Kley, U. Schurath, „Rate constant for the infrared emission of the NO($C^2\Pi \rightarrow A^2\Sigma^+$) transition“, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer* **11**, 1475 (1971)
- [48] H. Meinel, L. Krauss, „Über die Besetzung der Rotationszustände von OH und C₂ in Niederdruckplasmen“, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer* **9**, 443 (1969)

¹ Jetzt: ABB Automation Products, Frankfurt am Main

-
- [49] F.R. Gilmore, „Potential energy curves fo N₂, NO, O₂ and corresponding ions“, J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer **5**, 369 (1965)
- [50] J.A. Drakes, D.W. Pruitt, R.P. Howard, J.O. Hornkohl, „Spectroscopic investigation of the nonequilibrium excitation of NO(A) in hydrocarbon-nitrous oxide flames“, J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer **57**, 23 (1997)
- [51] H.M. Poland, H.P. Broida, „Fluorescence of the γ , ϵ and δ systems of nitric oxide; polarization and use of calculated intensities for spectrometer calibration“, J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer **11**, 1863 (1971)
- [52] R.W.B. Pearse, A.G. Gaydon, *The identification of molecular spectra*, 4th Edition, Chapman and Hall Ltd. London (1976)
- [53] G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd Edition, Van Nostrand Reinhold Company, New York (1952)
- [54] W. Fabinski, *Einrichtung zum fotometrischen Nachweis von Meßgaskomponenten*, Deutsche Patentschrift DE 4319567C2 (1993)
- [55] H. Ibach, H. Lüth, *Festkörperphysik*, 3. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1993)
- [56] L. Sachs, *Angewandte Statistik*, Kap. 164, 6. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New-York, Tokyo (1984)
- [57] H. Nyquist, „Thermal agitation of electric charge in conductors“, Phys. Rev. **32**, 110 (1928)
- [58] F.N. Hooge, T.G.M. Kleinpenning, L.K.J. Vandamme, „Experimental studies on 1/f noise“, Reports on Progress in Physics **44(5)**, 479 (1981)
- [59] F. Grum, R.J. Becherer, *Optical Radiation Measurements, Volume 1, Radiometry*, Academic Press New York, London (1979)
- [60] R.H. Kingston, *Detection of Optical and Infrared Radiation*, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg (1978)
- [61] U. Tietze, C. Schenk, *Halbleiter-Schaltungstechnik*, Kap. 23.7, 10. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York (1993)
- [62] Hamamatsu Photonics K.K., Datenblätter Photodiode S1226-5BQ und Photomultiplier R212, <http://www.hamamatsu.com>

-
- [63] J.O.N. Lundberg, T. Farkas-Szallasi, E. Weitzberg, J. Rinder, J. Lidholm, A. Änggård, T. Hökfelt, J.M. Lundberg, K. Alving, „High nitric oxide production in human paranasal sinuses“, *Nat. Med.* **1**, 370 (1995)
- [64] J.O.N. Lundberg, J. Rinder, E. Weitzberg, J.M. Lundberg, K. Alving, „Nasally exhaled nitric oxide in humans originates mainly in the paranasal sinuses“, *Acta Physiol. Scand.* **152**, 431 (1994)
- [65] P. Mürztz, L. Menzel, W. Bloch, A. Hess, O. Michel, W. Urban, „LMR spectroscopy: a new sensitive method for on-line recording of nitric oxide in breath“, *J. Appl. Physiol.* **86**, 1075 (1999)
- [66] W.H. Press, S.A. Teukolsky, W.T. Vetterling, B.P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, Chap. 7, 2nd Edition, Cambridge University Press (1994)
- [67] P.A. Lewis, A.S. Goodman, J.M. Miller, „A pseudo-random number generator for the System/360“, *IBM Syst. J.* **8**, 136 (1969)
- [68] R.R. Coveyou, R.D. MacPherson, „Fourier analysis of uniform random number generators“, *J. ACM* **14(1)**, 100 (1967)
- [69] G.S. Fishman, L.R. Moore, „An exhaustive analysis of multiplicative congruential random number generators with modulus $2^{31}-1$ “, *J. Sci. Stat. Comput.* **7**, 24 (1986)
- [70] D.E. Knuth, *The Art of Computer Programming*, 2nd Edition, Addison-Wesley (1981)
- [71] S.K. Park, K.W. Miller, „Random number generators: good ones are hard to find“, *Commun. ACM* **31(10)**, 1192 (1988)
- [72] R.N. Bracewell, *The Fourier Transform and Its Applications*, 2nd Edition, McGraw-Hill (1978)

Danksagung

Zum Abschluß dieser Dissertation möchte ich mich bei allen bedanken, die mich in den vergangenen Jahren unterstützt haben und so zu dem Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

Herrn Prof. Dr. P. Hering für das interessante Thema und die Betreuung der Arbeit

Herrn Prof. Dr. D. Schmid vom Institut für Physik der kondensierten Materie für seine Bereitschaft das Koreferat zu übernehmen

Herrn W. Fabinski und Herrn M. Zöchbauer von der Firma ABB für die Bereitstellung des Resonanzabsorptions-Fotometers und die technische Unterstützung

Herrn J. Ebert von der Firma Laseroptik für seine Diskussionsbereitschaft in Bezug auf Spiegelbeschichtungen im UV

Herrn B. Münstermann, dem Leiter der technischen Werkstatt, und seinem Team für die Herstellung der mechanischen Komponenten

Allen Mitarbeitern des Institutes für Lasermedizin für die gute Atmosphäre

Meiner Freundin Barbara Setzer für ihre Geduld und ihr Verständnis sowie die Unterstützung während dieser Arbeit

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mir das Studium der Physik ermöglicht, mich in jeder Hinsicht unterstützt und mich zu dieser Dissertation ermutigt haben.