



# **Infrarot-Laserspektroskopie für den hochempfindlichen, isotopologenselektiven Nachweis von Spurengasen**

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

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

vorgelegt von  
Kathrin Heinrich  
aus Essen

Düsseldorf  
im November 2010

Referent: Prof. Dr. P. Hering  
Koreferent: Prof. Dr. K. Kleinermanns

Tag der mündlichen Prüfung: Mittwoch, 04.05.2011

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

# Inhaltsverzeichnis

<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1. Spurengasanalytik . . . . .	5
2.2. NO-Analytik . . . . .	7
2.2.1. Physiologische Bedeutung von NO . . . . .	8
2.2.2. Standardisierung von NO-Atemmessungen . . . . .	9
2.3. Isotopenanalytik . . . . .	11
2.3.1. Anwendungen . . . . .	11
2.4. Etablierte Verfahren zum Nachweis von Spurengasen . . . . .	12
2.5. Spurengasnachweis mittels IR-Laserspektroskopie . . . . .	14
2.6. Entwicklung der Laserabsorptionsspektroskopie . . . . .	17
2.7. Cavity-Leak-Out-Spektroskopie (CALOS) . . . . .	18
2.7.1. Messung absoluter Konzentrationen . . . . .	20
2.8. Integrated-Cavity-Output-Spektroskopie (ICOS) . . . . .	22
2.9. Vergleich zwischen CALOS und ICOS . . . . .	25
2.10. Laserquellen im $5\mu\text{m}$ -Bereich . . . . .	27
2.10.1. Der CO-Seitenbandlaser . . . . .	27
2.10.2. Der Quantenkaskadenlaser . . . . .	30
2.10.3. Vergleich zwischen CO-Gaslaser und QCL . . . . .	32
2.11. Zusammenfassung . . . . .	32
<b>3. Das Cavity-Leak-Out-Spektrometer - Aufbau und Fehlerbetrachtung</b>	<b>35</b>
3.1. Aufbau des Cavity-Leak-Out-Spektrometers . . . . .	35
3.1.1. Stabilisierung der Nachweiszelle . . . . .	37
3.1.2. Messwertaufnahme . . . . .	39
3.2. Fehlerquellen . . . . .	40
3.2.1. Messung der Temperaturvariation . . . . .	40
3.2.2. Messung sehr kurzer Abklingzeiten . . . . .	44
3.2.3. Bandbreiteneffekte . . . . .	47



3.2.4. Quantifizierung des Fits . . . . .	55
3.2.5. Resumé . . . . .	58
3.2.6. Weitere Fehlerquellen . . . . .	59
3.3. Zusammenfassung . . . . .	59
<b>4. Vergleich des Spektrometers mit HITRAN</b>	<b>63</b>
4.1. Vermessung von Linienstärken . . . . .	63
4.2. Zusammenfassung . . . . .	64
<b>5. Messungen an technischem Atem</b>	<b>66</b>
5.1. Das TILSAM-Protokoll . . . . .	66
5.2. CO-Messung . . . . .	67
5.3. CO <sub>2</sub> -Messung . . . . .	70
5.4. Diskussion . . . . .	73
5.5. Zusammenfassung . . . . .	74
<b>6. Isotopologenselektiver Nachweis mit CALOS</b>	<b>75</b>
6.1. Charakterisierung des Cavity-Leak-Out-Spektrometers . . . . .	78
6.1.1. Isotopologenselektiver NO-Nachweis . . . . .	78
6.1.2. Isotopologenselektiver CO-Nachweis . . . . .	79
6.1.3. Isotopologenselektiver CO <sub>2</sub> -Nachweis . . . . .	80
6.1.4. Isotopologenselektiver H <sub>2</sub> O-Nachweis . . . . .	81
6.1.5. Diskussion . . . . .	82
6.2. Bestimmung des Isotopologenverhältnisses als regionaler Marker . . . . .	83
6.3. Simultaner Echtzeitnachweis von <sup>14</sup> N <sup>18</sup> O und <sup>15</sup> N <sup>18</sup> O . . . . .	85
6.3.1. Nachweis von <sup>14</sup> N <sup>18</sup> O und <sup>15</sup> N <sup>18</sup> O im menschlichen Atem . . . . .	85
6.4. Nachweis von <sup>14</sup> N <sup>18</sup> O . . . . .	89
6.4.1. Nachweis von <sup>14</sup> N <sup>18</sup> O im Atem . . . . .	90
6.5. Zusammenfassung . . . . .	91
<b>7. NO-Nachweis mit einem Integrated-Cavity-Output-Spektrometer</b>	<b>93</b>
7.1. Optimierung und Charakterisierung des Quantenkaskadenlasers . . . . .	93
7.2. Aufbau eines Integrated-Cavity-Output-Spektrometers . . . . .	98
7.2.1. Das mode matching . . . . .	99
7.3. Charakterisierung des Systems . . . . .	100
7.4. NO-Absorptionsmessung . . . . .	102
7.5. Zusammenfassung . . . . .	103



---

<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>105</b>
<b>A. LabView-Steuerung der Temperaturstabilisierung</b>	<b>107</b>
<b>B. Mathematische Beschreibung des Filters</b>	<b>109</b>
<b>C. Simulation - Beispiele</b>	<b>115</b>
<b>Literatur</b>	<b>116</b>



# 1. Einleitung

Die Analyse der Zusammensetzung von Körperflüssigkeiten wie Blut oder Urin wird in der medizinischen Diagnostik dazu genutzt, Informationen über den Krankheitsstatus oder -verlauf von Patienten zu gewinnen. Neben den Körperflüssigkeiten kann sich auch die Zusammensetzung des menschlichen Atems durch Krankheiten ändern. So können z.B. trainierte Hunde mit einer Trefferquote von 99 % an Lungenkrebs erkrankte Personen am Geruch ihres Atems erkennen [Pin10]. Oft sind sowohl die Konzentration einzelner Bestandteile des Atems als auch Änderungen in der Konzentration so gering (ppm- bis ppb-Bereich<sup>1</sup>), dass der exakte Nachweis dieser als Marker fungierenden Moleküle hohe Anforderungen an die Messmethode stellt.

Eine Methode, die sich für den hochaufgelösten Nachweis von Molekülen in der Gasphase eignet, ist die Laserabsorptionsspektroskopie. Diese Arbeit beschäftigt sich mit zwei Weiterentwicklungen dieser Spektroskopiemethode, die durch den Einsatz eines optischen Resonators als Nachweiszelle eine höhere Auflösung erzielen.

Bei der Cavity-Leak-Out-Spektroskopie regt der Laserstrahl die Grundmode des Resonators an, wodurch am Detektor in Transmission eine Resonanzüberhöhung gemessen werden kann. Nach dem Abschalten des Lasers wird die Dauer des exponentiellen Abfalls des Stehwellenfeldes innerhalb des Resonators gemessen. Der Absorptionskoeffizient ergibt sich durch den Vergleich der Abklingzeiten einer leeren und einer mit einem Absorber gefüllten Zelle. Zur Bestimmung der Konzentration wird die Absorption mit Standards wie z.B. der HITRAN-Datenbank verglichen. Die Cavity-Leak-Out-Spektroskopie kann zudem verschiedene Isotopologe unterscheiden.

Bei der Integrated-Cavity-Output-Spektroskopie wird statt der Abklingzeit die Intensität des durch den Resonator transmittierten Laserlichts gemessen. Durch den Vergleich der Intensitäten einer leeren und einer mit absorbierendem Material gefüllten Zelle kann auf die Absorption geschlossen werden. Die Bestimmung der Konzentration erfolgt ebenfalls durch den Vergleich der Absorption mit den Werten der HITRAN-Datenbank.

Das Cavity-Leak-Out-Spektrometer wurde im Verlauf dieser Arbeit optimiert und in konkreten Anwendungen eingesetzt. Das Integrated-Cavity-Output-Spektrometer wurde neu aufgebaut und grundlegend charakterisiert.

---

<sup>1</sup>ppm:10<sup>-6</sup> ppb:10<sup>-9</sup>

Die Arbeit gliedert sich wie folgt:

Im zweiten Kapitel werden die Relevanz der Messung von Spurengasen und Isotopologeverhältnissen für Medizin und Umweltforschung dargelegt und etablierte Verfahren für den Nachweis von Spurengasen vorgestellt. Anschließend wird die Theorie der in dieser Arbeit verwendeten Methoden der Cavity-Leak-Out-Spektroskopie und der Integrated-Cavity-Output-Spektroskopie ausführlich behandelt. Abschließend werden die Laser beschrieben, die in dieser Arbeit eingesetzt werden.

Das dritte Kapitel beinhaltet den aktuellen Aufbau des Cavity-Leak-Out-Spektrometers. Das System wurde hinsichtlich der Fehlerquellen, die in den Messprozess eingehen, charakterisiert und optimiert. So wurde eine Temperaturstabilisierung aufgebaut, um die Umgebungstemperatur der Nachweiszelle über einen längeren Zeitraum konstant halten zu können. Weiterhin wurde untersucht und simuliert, inwieweit die Bandbreite der Detektor-Verstärker-Kombination Einfluss auf das gemessene Signal nimmt. Darauf aufbauend wurde der optimale Bereich der Startpunkte für die Fitroutine an den gemessenen exponentiellen Abfall ermittelt.

Um die Genauigkeit des Spektrometers hinsichtlich der als Standard geltenden HITRAN-Daten zu bestimmen, wurden Linienstärken vermessen und mit den in HITRAN tabellierten Werten verglichen. Im vierten Kapitel werden die Ergebnisse dieser Messung vorgestellt.

Im Rahmen dieser Arbeit hat das Institut für Lasermedizin (ILM) in Kooperation mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) an einer Vergleichsstudie teilgenommen, in der verschiedene Institute ein technisches Atemgemisch vermessen haben. Das Ziel dieser Vergleichsstudie ist die Evaluation des Auswerteprotokolls TILSAM. Dieses Protokoll ist ein erster Schritt zur Standardisierung der Auswertung von Messungen mit der Laserabsorptionsspektroskopie. Kapitel fünf dieser Arbeit stellt die Ergebnisse der Messungen am ILM vor.

Ein großer Vorteil der Cavity-Leak-Out-Spektroskopie gegenüber anderen Spurengasdetektoren ist die Möglichkeit verschiedene Isotopologe zu unterscheiden und das Isotopologeverhältnis zu messen. Im sechsten Kapitel wird das Cavity-Leak-Out-System zunächst hinsichtlich der Messung der Isotopologeverhältnisse von  $\frac{^{14}\text{NO}}{^{15}\text{NO}}$ ,  $\frac{^{12}\text{CO}}{^{13}\text{CO}}$ ,  $\frac{^{12}\text{CO}_2}{^{13}\text{CO}_2}$  und  $\frac{\text{H}_2^{16}\text{O}}{\text{H}_2^{18}\text{O}}$  charakterisiert. Im zweiten Teil des Kapitels werden Anwendungen dieser Messung vorgestellt. Die Messung des Isotopologeverhältnisses von  $\text{H}_2\text{O}$  wurde dazu genutzt, Unterschiede im Isotopologeverhältnis von Trinkwassersorten verschiedener Regionen nachzuweisen. So kann z.B. die Herkunft von Wein überprüft werden. Weiterhin wurde das  $\frac{^{14}\text{NO}}{^{15}\text{NO}}$ -Isotopologeverhältnis des menschlichen Atems in Echtzeit bestimmt. Dies lässt sich dazu nutzen, gezielt mit seltenen Isotopologen zu markieren und anschließend Änderungen im Isotopologeverhältnis nachzuweisen. Abschließend wird gezeigt, dass sich das Spektro-

meter neben dem Nachweis des seltenen Isotopologs  $^{15}\text{NO}$  für den Nachweis des Sauerstoff-Isotopologs  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  eignet. Die Bestimmung der  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ -Konzentration im Atem konnte querempfindlichkeitsfrei erbracht werden.

Im siebten Kapitel wird der Aufbau eines Integrated-Cavity-Output-Spektrometers vorgestellt, das als Laserquelle einen Quantenkaskadenlaser verwendet. Nach einer grundlegenden Charakterisierung des Systems wurde der NO-Nachweis im Spurengasbereich erfolgreich erbracht.



## 2. Grundlagen

Dieses Kapitel stellt die Grundlagen der Spurengasanalytik vor. Die Atemgasanalytik wird als wichtiges Anwendungsgebiet am Beispiel von Stickstoffmonoxid (NO) erläutert. Die Isotopenanalytik wird anhand ausgewählter Beispiele vorgestellt. Desweiteren gibt es einen Überblick über die Verfahren, die sich für den Nachweis von Spurenelementen in gasförmigen Proben durchgesetzt haben. Im Detail werden davon die Methode der Infrarotlaserspektroskopie und ihre Weiterentwicklungen, die Cavity-Leak-Out-Spektroskopie und die Integrated-Cavity-Output-Spektroskopie, vorgestellt und miteinander verglichen. Ein zentrales Element dieser Spektroskopiemethoden ist die Laserquelle. In dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Laserquellen verwendet, ein CO-Gaslaser und ein Quantenkaskadenlaser. Beide Laser werden vorgestellt und im Hinblick auf ihre Vor- und Nachteile für den Einsatz in der Spektroskopie miteinander verglichen.

### 2.1. Spurengasanalytik

Der Begriff *Spurengas* bezeichnet Moleküle, die in einem Gasgemisch im Bereich weniger ppm bis ppb vorkommen. Der Nachweis solcher geringen Konzentrationen ist häufig mit hohem technischen Aufwand verbunden, da für exakte Messungen niedrige Nachweisgrenzen realisiert und Querempfindlichkeiten zu anderen Molekülen ausgeschlossen werden müssen. Die etablierten Verfahren, die diesen Anforderungen genügen, werden in Kapitel 2.4 vorgestellt.

Die Anwendungsbereiche für den Nachweis von Spurengasen sind sehr vielfältig. Ein wichtiges Anwendungsfeld ist die Analyse der Zusammensetzung von Umgebungsluft. Es können z.B. Gefahrenstoffe in der Luft in geringsten Konzentrationen detektiert werden [DL09]. Ein bereits sehr altes Anwendungsgebiet ist die Analyse des menschlichen Atems zu diagnostischen Zwecken. Es gibt bereits Atemtests, die sich erfolgreich durchgesetzt haben und im klinischen Alltag verwendet werden. Gründer der modernen Atemgasanalytik ist Linus Pauling, der bereits in den 70er Jahren mittels Gaschromatographie und Massenspektrometrie 250 Substanzen im Atem nachgewiesen hat [Pau71].

Der menschliche Atem besteht neben seinen Hauptbestandteilen Stickstoff (73 % N<sub>2</sub>), Sau-



Molekül	Konzentration	Physiologische Basis
Aceton	ppm	Decarboxylation von Acetoacetat
Ammoniak	ppb	Proteinmetabolismus
Kohlenstoffdisulfid	ppb	Darmbakterien
Kohlenstoffmonoxid	ppm	Produktion durch Heme Oxygenase
Carbonylsulfid	ppb	Darmbakterien
Ethan	ppb	Lipidperoxidation
Ethylen	ppb	Lipidperoxidation
Kohlenwasserstoff	ppb	Lipidperoxidation, Metabolismus
Wasserstoff	ppm	Darmbakterien
Isopren	ppb	Cholesterol Biosynthese
Methan	ppm	Darmbakterien
Methanethiol	ppb	methioniner Metabolismus
Methanol	ppb	Metabolismus von Früchten
Methylamine	ppb	Proteinmetabolismus
Stickstoffmonoxid	ppb	Produktion durch NO-Synthase
Pentan	ppb	Lipidperoxidation

**Tabelle 2.1.:** Vom Körper freigesetzte Moleküle mit ihrem jeweiligen physiologischen Ursprung [Ris06].

erstoff (15 % O<sub>2</sub>), Wasser (6 % H<sub>2</sub>O) und Kohlendioxid (5 % CO<sub>2</sub>) aus einer Matrix von über 400 weiteren flüchtigen Verbindungen. Diese sogenannten VOCs (Volatile Organic Compounds) werden entweder endogen produziert und in Mund, Nase, den Atemwegen oder im Magen-Darmbereich freigesetzt, oder sie stammen aus exogenen Quellen und werden mit der Inspirationsluft oder der Nahrung aufgenommen. Tabelle 2.1 fasst einige vom Körper freigesetzte Moleküle mit ihren typischen Konzentrationen im Atem und ihren physiologischen Ursprüngen zusammen [Ris06]. Eine zu hohe oder zu niedrige Konzentration dieser Moleküle im Atem kann Aufschluss über den Gesundheitszustand einer Person geben. Einige Moleküle konnten sogar als Biomarker für das Vorhandensein bestimmter Krankheiten, den Krankheitsfortschritt oder den Verlauf der Behandlung der Krankheit identifiziert werden.

Der Vorteil der Analyse von Atemproben als nichtinvasive Methode liegt in der einfach durchzuführenden Probenentnahme sowohl für den Patienten als auch für die Person, die die Probe entnimmt. Im Gegensatz zur Blutentnahme besteht bei der Abgabe einer Atemprobe kein Risiko z.B. hinsichtlich der Übertragung von Krankheiten.

Obwohl aus der Analyse des menschlichen Atems viele Informationen gewonnen werden können und sie viele Vorteile bietet, haben Atemtests in der alltäglichen Diagnostik bis jetzt noch nicht denselben Status erlangt wie die Analyse von Körperflüssigkeiten wie Blut oder Urin. Eine Ursache ist sicherlich die Komplexität der Sensoren und die damit

Atemgas	Anwendung
CO <sub>2</sub>	Kapnographie
CO	Gelbsucht bei Neugeborenen
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	Ethanolgehalt des Blutes
H <sub>2</sub>	Bakterielle Fehlbesiedlung des Dünndarms
NO	Asthma
<sup>13</sup> CO <sub>2</sub>	Detektion des Helicobacter Pylori

**Tabelle 2.2.:** Klinisch etablierte Atemgastests

verbundene aufwändige Handhabung.

Um im Klinikalltag Verwendung zu finden, muss ein Sensor möglichst kompakt und einfach in der Bedienung sein, damit die Nutzung des Gerätes jedem zugänglich ist. Trotzdem muss die Entnahme und die Analyse von Atemproben mit entsprechender Sorgfalt erfolgen, um die Messergebnisse nicht zu verfälschen. Es sollten dabei folgende Punkte beachtet werden (siehe auch Kapitel 2.2.2 Standardisierung von Atemmessungen):

- Die Kontamination mit Umgebungsluft muss bei der Entnahme von Atemproben ausgeschlossen werden.
- Es muss sichergestellt sein, dass das Messgerät keine Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Molekülen aufweist.
- Der gesundheitliche Zustand sowie eventuelle Rauchgewohnheiten des Patienten müssen beachtet werden.

Der Zusammenhang zwischen einer Krankheit und einem Biomarker für diese muss auf ausreichend großen, aussagekräftigen Studien mit heterogenen Gruppen beruhen. Diese Studien verlangen ein hohes Engagement in der Durchführung. Letztendlich sollten die Kosten eines Atemsensors möglichst gering sein.

Ein gelungenes Beispiel für einen etablierten und weit verbreiteten Atemtest ist der Nachweis von NO im Atem bei der Behandlung von Asthmapatienten. Hierbei dient die NO-Konzentration im Atem als Leitwert für die Dosierung von Steroiden zur Behandlung der Krankheit [BR02]. Weitere klinisch etablierte Atemtests werden in Tabelle 2.2 aufgeführt [Ris06].

## 2.2. NO-Analytik

Die vorliegende Arbeit beinhaltet unter anderem den Nachweis von NO im Atem, genauer der nasalen Atemwege. Daher wird stellvertretend für die große Anzahl an Spurengasen die



physiologische Bedeutung von NO sowie sein Nachweis mittels eines Atemtests vorgestellt. Die Fülle an Publikationen der letzten Jahre sowie die Gründung der Gesellschaft „NITRIC OXIDE Society“ [NOS10] mit ihrer Zeitschrift „Nitric Oxide“ zeigt, dass die Relevanz dieses Molekül für die Medizin sehr hoch ist. Für ihre Entdeckung, dass NO nicht nur toxisch auf den menschlichen Körper wirkt, sondern von diesem selbst produziert wird und positive Auswirkungen wie z.B. die Hemmung entzündlicher Prozesse oder die Regulation des Blutdruckes hat, erhielten R. F. Furchgott, L. J. Ignarro und F. Murrad im Jahr 1998 den Nobelpreis in Physiologie und Medizin [NP110].

### 2.2.1. Physiologische Bedeutung von NO

#### Entstehung von endogenem NO im menschlichen Körper

Hinsichtlich der Entstehung von endogenem NO unterscheidet man zwischen enzymatischen und nichtenzymatischen Prozessen. Die nichtenzymatische Produktion von NO ist noch weitestgehend unbekannt. Es konnte allerdings nachgewiesen werden, dass unter dem Einfluss von UV-Strahlung natürlich vorkommende NO-Derivate wie Nitrit NO freisetzen [Hor05] [Opl09]. Bei den enzymatischen Prozessen wird durch das Enzym NO-Synthase (NOS) die Aminosäure L-Arginin unter Einfluss von Sauerstoff in L-Citrullin und NO umgewandelt. Das Citrullin kann wieder zu L-Arginin aufgebaut werden. Bei gesunden Menschen wird ungefähr 0,5 - 1 % des vorhandenen Arginin für die NO-Synthase genutzt. Die NO-Synthase variiert zwischen 0,2 und  $1 \mu\text{mol kg}^{-1} \text{h}^{-1}$  [Lui03]. Beim Menschen unterscheidet man drei Isoformen der NOS:

- Endotheliale NO-Synthase (eNOS): In den Endothelzellen der Blutgefäße wird NO zur Relaxation der Muskelzellen der Gefäße produziert. Zudem inhibiert es deren Wachstum und Migration. Dabei blockiert es Plättchen- und Leukozytenaggregation und limitiert die Oxidation von atherogenem LDL (Lipoprotein niederer Dichte).
- Neuronale NO-Synthase (nNOS): Im zentralen und peripheren Nervensystem wird NO produziert, das als Neurotransmitter wirkt.
- Induzierbare NO-Synthase (iNOS): Bei entzündlichen Prozessen produziert die induzierbare Synthase NO-Mengen, die um einige Größenordnungen höher sind als die beiden vorab genannten. Das NO trägt vor allem zur Vernichtung von Keimen und Fremdkörpern bei.

Werden erhöhte NO-Konzentrationen im Atem gemessen, so resultieren diese hauptsächlich aus einer vermehrten NO-Produktion aufgrund der iNOS als Abwehrreaktion auf Krankheiten.

## NO im menschlichen Atem

NO kommt im Atem gesunder Menschen in Konzentrationen von ca. 20 ppb vor, wobei die Konzentrationen in unterschiedlichen Teilen des Atemtraktes stark differieren. Hauptquelle von NO im menschlichen Körper sind die oberen Atemwege, insbesondere die Nasennebenhöhlen. In der Nase dient eine hohe NO-Produktion dazu, eine durch fehlende Luftzirkulation stark geförderte Keimbildung zu bekämpfen. Die NO-Konzentration der oberen Atemwege liegt im Bereich von bis zu einem ppm, die Konzentration in den Nasennebenhöhlen kann mehrere ppm betragen. Neben dem Produktionsort beeinflussen auch physiologische Faktoren und das Vorhandensein bestimmter Krankheiten den NO-Gehalt im Atem:

**Einfluss physiologischer Faktoren auf den NO-Gehalt im Atem:** Die Konzentration von nasalem NO ist altersabhängig. Bei Neugeborenen ist sie sehr niedrig ( $\sim 10$  ppb). Bis zu einem Alter von ungefähr 10 Jahren erreicht die Konzentration die Werte eines Erwachsenen ( $\sim 0,5 - 1$  ppm) [Lun95]. Sportliche Betätigung führt zu einer Erhöhung der oralen NO-Konzentration und zu einer Erniedrigung der nasalen Konzentration [Lun96]. Der NO-Gehalt eines Rauchers ist niedriger als der eines Nichtraucher, was auf die Deregulierung der endogenen NO-Synthase aufgrund des hohen NO-Gehalts in Zigaretten und auf Schädigung von NO produzierenden Zellen zurückzuführen ist [Lun96]. Man findet eine hohe nasale NO-Konzentration lediglich beim Menschen. Bei Tieren wie Schweinen, Ratten oder Kaninchen konnte nur ein geringes NO-Level der oberen Atemwege beobachtet werden [Lun96].

**Einfluss bestimmter Krankheiten auf den NO-Gehalt im Atem:** Mehrere Publikationen berichten über einen erhöhten oralen NO-Gehalt bei Asthmapatienten [Kha94] [Per94] [Mas95] [Kha01]. Hamid et al. [Ham93] weisen die hohe iNOS im asthmatisch bronchialen Epithel im Gegensatz zur gesunden Kontrollgruppe nach. Der nasale NO-Gehalt wird durch Asthma jedoch nicht beeinflusst.

Neben Asthmapatienten besitzen auch Patienten, die unter Bronchiektasis leiden ein erhöhtes NO-Level. Sowohl Entzündungen als auch Infektionen der Atemwege sind mit einer vermehrten NO-Produktion verbunden. Weitere Krankheiten, die bei Kindern zu einem niedrigen nasalen NO-Level führen, sind das Kartagener Syndrom und die zystische Fibrose.

### 2.2.2. Standardisierung von NO-Atemmessungen

Da die NO-Konzentration im Atem von sehr vielen Faktoren abhängt, ist es wichtig die äußeren Parameter einer Atemmessung zu standardisieren, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Forschungsgruppen herzustellen. Dies wurde auf einem inter-



nationalen Workshop getan und unter dem Titel „Recommendations for Standardized Procedure for the Online and Offline Measurement of Exhaled Lower Respiratory Nitric Oxide and Nasal Nitric Oxide in Adults and Children“ [Soc05] von der American Thoracic Society (ATS) veröffentlicht.

Grundsätzlich wird aufgrund der großen Konzentrationsunterschiede die Messung von nasalem NO getrennt von der Analyse von oralem NO betrachtet. Desweiteren müssen bei allen NO-Atemmessungen folgende Punkte berücksichtigt werden:

- **Ausschluss der nasalen NO-Kontamination:** Aufgrund der hohen Produktion von NO in den oberen Atemwegen muss bei der Messung von NO aus den unteren Atemwegen sichergestellt werden, dass die Atemprobe nicht mit NO aus den oberen Atemwegen kontaminiert ist. Eine Separation der Atemwege wird durch Schließung des Gaumensegels (Velum) des Probanden erreicht.
- **Ausschluss der Kontamination mit Umgebungsluft:** Atmet der Proband Umgebungsluft ein, so muss gewährleistet sein, dass diese weitestgehend NO-frei ist, um den NO-Gehalt im Atem nicht zu beeinflussen.
- **Beachtung der Flussabhängigkeit der NO-Konzentration:** Aufgrund der konstanten NO-Freisetzung ist die ausgeatmete NO-Konzentration flussabhängig. Für einen Atemtest muss daher ein konstanter Atemfluss gewährleistet sein. Die ATS empfiehlt einen Fluss von  $6 \frac{1}{\text{min}}$  für orale und  $0,25 - 3 \frac{1}{\text{min}}$  für nasale Messungen.
- **Vermeidung von NO-Akkumulation durch angehaltenen Atem:** Bei angehaltenem Atem akkumuliert sich NO in den Nasenhöhlen bzw. in den unteren Atemwegen und führt beim nächsten Ausatmen zu einem überhöhten Peak. Angehaltene Atmung wird nicht für standardisierte Atemmessungen empfohlen.

Grundsätzlich lassen sich Atemtests den folgenden zwei Kategorien und Zielen zuordnen: Auf der einen Seite werden Tests durchgeführt, die Moleküle nach Einnahme eines bestimmten oft markierten Substrates nachweisen. Diese Tests weisen meist Metaboliten des Substrates nach, um verschiedene Stoffwechselforgänge verfolgen zu können. Demgegenüber stehen Tests, die Moleküle ohne Einnahme von Substraten nachweisen. Diese Tests detektieren endogen produzierte Moleküle unter normalen und „abnormalen“ physiologischen Bedingungen. Auf diese Weise können verschiedene Atemdynamiken untersucht werden.

## 2.3. Isotopenanalytik

Neben dem hochpräzisen Nachweis bestimmter Moleküle ist es mit der Laserabsorptionsspektroskopie auch möglich verschiedene Isotopologe zu unterscheiden und das Isotopologenverhältnis zu messen. Die natürliche Variation von Isotopologenverhältnissen aufgrund von chemischen oder physikalischen Prozessen wie Kondensation und Verdunstung kann genutzt werden, um Quellen und Senken z.B. des Wasserkreislaufes zu identifizieren.

Die Standardmethode zur Messung von Isotopologenverhältnissen ist die Isotopenmassenspektrometrie (IMS). Mit dieser Methode werden Genauigkeiten von 0,1 ‰ für die Verhältnisse  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  und  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  und 0,5 ‰ für das Verhältnis  $^2\text{H}/^1\text{H}$  erreicht [Hor04] [Bra04]. Ein Nachteil der IMS ist, dass Moleküle wie Wasser vor der Analyse chemisch aufbereitet werden müssen. Ein weiterer Nachteil ist, dass die Zeit für die Analyse einer Probe mehrere Minuten in Anspruch nimmt und sich die Methode daher nicht für den Echtzeitnachweis eignet. Die Infrarotspektroskopie stellt eine gute Alternative für den Nachweis von Isotopologenverhältnissen dar, da sie die genannten Nachteile nicht aufweist und gleichzeitig eine hohe Empfindlichkeit garantiert.

### 2.3.1. Anwendungen

Die Anwendungen der Messung von Isotopologenverhältnissen befinden sich meist in der Umweltanalytik, in der Medizin oder der Lebensmittelanalytik.

Die Analyse von Isotopologenverhältnissen der Luft wird vielfältig eingesetzt.  $\text{CO}_2$  ist eins der wichtigsten Spurengase in der Erdatmosphäre. Seine Lichtundurchlässigkeit im infraroten Spektralbereich ist eine der Hauptursachen für den Treibhauseffekt. Die Messung des  $^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$ -Verhältnisses in Verbindung mit der Messung der  $\text{CO}_2$  - Konzentration ist für atmosphärische Messungen von enormer Bedeutung.

In der Geochemie spielt die Messung des  $\delta^{13}\text{CO}_2$ -Wertes eine Rolle bei der Untersuchung von vulkanischen Emissionen. Der  $\delta^{13}\text{CO}_2$ -Wert erlaubt es, Änderungen von vulkanischen Quellen zu überwachen und vorherzusagen.

Die Messung des  $\delta^{13}\text{CO}_2$ -Wertes im Atem nach der Einnahme von  $^{13}\text{C}$ -markiertem Harnstoff wird dazu genutzt, eine *Helicobacter-Pylori*-Infektion im Magen nachzuweisen [Kol95].

Die Lebensmittelanalytik bzw. die Qualitätskontrolle von Lebensmitteln beruht auf der Tatsache, dass die Isotopologenverhältnisse der Grundelemente der Biomasse (Wasserstoff, Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel) durch geographische, klimatische oder (bio)chemische Gegebenheiten beeinflusst werden. Das Bayerische Landesamt für Gesundheit und Lebensmittelsicherheit (LGL) untersucht regelmäßig die Isotopenzusammensetzung zahlreicher Lebensmittel [LGL10]. So kann z.B. die Herkunftsangabe bzw. der



Wasserzusatz von Wein dem Wasserstoff- bzw. Sauerstoffverhältnis ( $^2\text{H}/^1\text{H}$  bzw.  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ) entnommen werden, da das Isotopologenverhältnis von Wasser sich mit dem Wasserkreislauf d.h. regional ändert.

## 2.4. Etablierte Verfahren zum Nachweis von Spurengasen

### Gaschromatographie

Die Gaschromatographie ist ein Trennverfahren von Gasmischungen in einzelne chemische Verbindungen. Die Gasprobe wird mit Hilfe eines Trägergases (mobile Phase), üblicherweise Stickstoff oder Helium, durch eine Trennsäule geleitet, die sich in einem Ofen befindet. Der Ofen kann bis auf  $450^\circ\text{C}$  geheizt werden [M1a]. Die Trennsäule ist innen mit der stationären Phase ausgekleidet, meist mit braunem Polymid. Zur Detektion verschiedener Moleküle wird ausgenutzt, dass die einzelnen Komponenten der Gasprobe je nach Polarität und Dampfdruck unterschiedlich lange in der Säule verweilen. So lassen sie sich durch unterschiedliche Austrittszeiten aus der Säule differenzieren. Zur Identifizierung werden die Austrittszeiten mit Standards verglichen.

Häufig wird als Detektor ein Massenspektrometer verwendet. Im Massenspektrometer wird das zu untersuchende Gas ionisiert und die ionisierten Teilchen mit Hilfe eines elektrischen Feldes beschleunigt. Anschließend werden die Teilchen nach ihrem Masse-zu-Ladungs-Verhältnis getrennt. Kommerzielle GC/MS-Systeme erreichen Nachweisgrenzen bis in einen Bereich von  $\text{fg}/\mu\text{l}$  [AGI10].

### Laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie

Die laserinduzierte Fluoreszenzspektroskopie (LIF) basiert auf der Anregung elektronischer Übergänge von Atomen oder Molekülen durch Laserstrahlung. Die anschließende Emission wird mit einer CCD-Kamera oder einem Photomultiplier detektiert. Aus der Intensität der emittierten Strahlung kann man auf die Konzentration der absorbierenden Moleküle schließen. Ein Vorteil dieser Methode ist, dass aufgrund ihrer unterschiedlichen Masse auch verschiedene Isotopologe unterschieden werden können, da sie unterschiedliche Wellenlängen absorbieren. Mit dieser Methode werden Nachweisgrenzen für die drei NO-Hauptisotopologe  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ ,  $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$  und  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  im unteren ppt-Bereich erreicht [Mit09a] [Mit09b]. Ein Problem bei der Konzentrationsbestimmung dieser Methode ist das Auftreten von Quenching-Effekten. Diese Effekte bewirken, dass Elektronen strahlungslos in den Grundzustand übergehen oder sie verhindern die Anregung von Atomen oder Molekülen, was zu Ungenauigkeiten in der gemessenen Konzentration führt.

### Chemilumineszenzdetektion

Chemilumineszenzdetektoren (CLD) sind aufgrund ihrer Kompaktheit verbunden mit einer hohen Nachweisgrenze der Goldstandard für die Messung von NO. Der Nachweis beruht auf einer Reaktion von NO mit Ozon (O<sub>3</sub>) zu elektronisch angeregtem Stickstoffdioxid (NO<sub>2</sub>) und Sauerstoff (O<sub>2</sub>).



Das angeregte NO<sub>2</sub> emittiert beim Übergang in den Grundzustand Strahlung im roten und infraroten Spektralbereich (600 - 3200 nm). Das emittierte Licht ist direkt proportional zur NO-Konzentration in der Gasprobe. Die mit dieser Methode minimal erreichbare Nachweisgrenze für NO liegt im unteren ppt-Bereich [ECO10]. Ein großer Nachteil dieser Messmethode ist, dass verschiedene Isotopologe nicht voneinander unterschieden werden können.

### Ionenmobilitätsspektrometrie

Das Grundprinzip der Ionenmobilitätsspektrometrie (IMS) ist die Ionisation eines Gases bei Raumtemperatur mit nachfolgender Trennung der Ionen. Ein elektrisches Feld beschleunigt Ionen unterschiedlicher Masse auf unterschiedliche Geschwindigkeiten, wobei die Ionen sich entgegen der Strömung eines Gases bewegen. Sie treffen zeitlich versetzt auf einen Detektor und lassen sich so voneinander differenzieren. Das Verhältnis aus Ionengeschwindigkeit und Stärke des elektrischen Feldes bezeichnet man als Ionenmobilität. Oft wird die Ionenmobilitätsspektrometrie mit der Gaschromatographie oder der Massenspektrometrie gekoppelt, um die Selektivität zu erhöhen.

Eine wichtige Anwendung dieser Methode ist die Atemanalyse von Patienten, die an Lungenkrebs erkrankt sind. Studien zeigen, dass es möglich ist den Atem von erkrankten Patienten anhand einer charakteristischen Kombination von Detektionspeaks von dem Atem gesunder Menschen zu unterscheiden [Wes05] [Wes09]. Diese charakteristischen Peaks stammen von Molekülen, die bei verschiedenen Stoffwechselfvorgängen entstehen, welche durch das Vorhandensein eines Tumors beeinflusst werden. Es ist jedoch nicht möglich mit der IMS diese Moleküle zu spezifizieren und entsprechende Marker für das Vorhandensein von Lungenkrebs zu identifizieren. Die Zeitauflösung bei einer Messung mit einem Ionenmobilitätsspektrometer liegt bei 500 s [Wes09]. Damit eignet sich diese Methode nicht für Onlineanalysen.

Neben diesen Verfahren ist die **Laserabsorptionsspektroskopie** (LAS) eine aner-



kannte Methode für den höchstempfindlichen Nachweis von Spurengasen in komplexen gasförmigen Proben. Hinsichtlich ihrer Nachweisgrenze kann sie sich mit allen zuvor genannten Methoden messen. Ein direkter Vergleich zwischen einem Chemilumineszenzdetektor und einem Cavity-Leak-Out-Spektrometer zeigt die Vergleichbarkeit in ihrer Empfindlichkeit [Fri08b]. Darüber hinaus ermöglicht die LAS den querempfindlichkeitsfreien, isotopologenselektiven Nachweis in Echtzeit.

## 2.5. Spurengasnachweis mittels IR-Laserspektroskopie

Die Laserspektroskopie basiert auf der Absorption von Laserlicht durch die nachzuweisenden Moleküle beim Durchgang des Lichts durch eine Gasprobe. Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Intensität des Laserlichts vor der Gasprobe  $I_0$  und der Intensität des transmittierten Laserlichts  $I$ :

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha(\lambda) \cdot l} \quad (2.2)$$

Hierbei ist  $\alpha$  der wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizient und  $l$  die Absorptionseweglänge. Die Abschwächung ist also umso größer, je größer die Weglänge durch die Probe bzw. je größer der Absorptionskoeffizient ist.

Für den Nachweis kleiner Moleküle eignet sich der Spektralbereich des mittleren Infrarot aufgrund der einfachen Identifizierbarkeit der einzelnen Moleküle besonders gut. Im Unterschied zu Atomen sorgen innere Freiheitsgrade bei Molekülen dafür, dass sie sowohl schwingen als auch rotieren können. Dies führt zu zusätzlichen diskreten Absorptionsspektren im infraroten Spektralbereich.

Der Zustand eines Moleküls wird durch die Rotationsquantenzahl  $J$ , die Schwingungsquantenzahl  $\nu$  und eine entsprechende Quantenzahl für den Elektronenzustand des Moleküls beschrieben. Insgesamt ergeben sich aus den verschiedenen Molekülübergängen folgende optische Spektren:

- **Rotationsspektren:** Die Rotationsspektren beschreiben Übergänge zwischen verschiedenen Rotationsniveaus  $J$  bei konstanter Schwingungszahl und Elektronenkonfiguration. Diese Spektren liegen im Bereich der Mikrowellenstrahlung (1-100 GHz) bzw. im fernen Infrarotbereich (15  $\mu\text{m}$  bis 1 mm). Rotationsspektren lassen sich mit der Ramanspektroskopie nachweisen.
- **Rotationsschwingungsspektren:** Rotationsschwingungsspektren sind Übergänge verschiedener Rotations- und Schwingungszustände bei einem festen elektronischen Zustand. Die Rotationsschwingungsspektren liegen im Bereich des (mittleren) Infra-

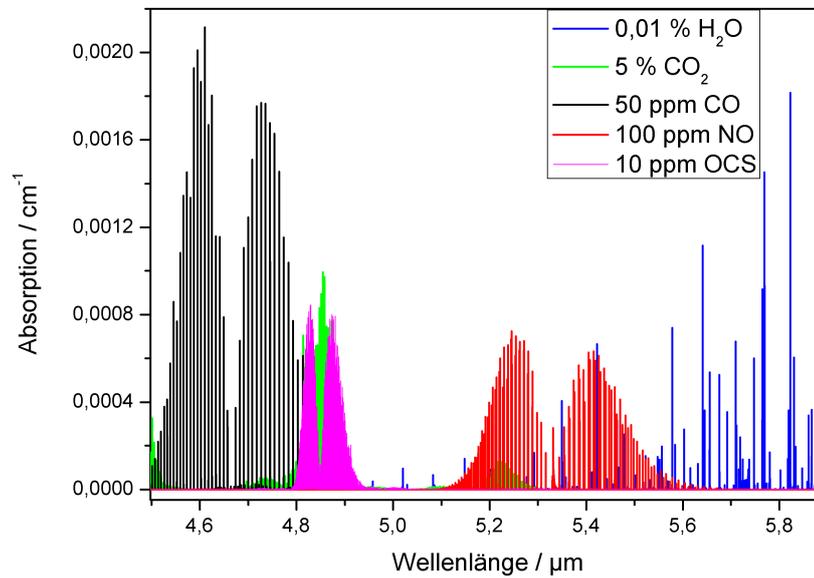
rot ( $2 - 10 \mu\text{m}$ ), sie lassen sich zu Banden, d.h. Gruppen von eng beieinander liegenden Spektrallinien zusammenfassen. Der Nachweis dieser Spektrallinien erfolgt über die Infrarot- oder über die Ramanspektroskopie.

- **Elektronenspektren:** Elektronenspektren sind Übergänge zwischen den Rotationsniveaus verschiedener Schwingungsniveaus eines Elektronenzustandes und den Rotations- und Schwingungsniveaus eines anderen Elektronenzustandes, d.h. es ändern sich alle drei Quantenzahlen  $J$ ,  $\nu$  und die des Elektronenzustandes. Die einzelnen Übergänge lassen sich zu einem sogenannten Bandensystem zusammenfassen. Dieses enthält alle Elektronenübergänge mit der jeweiligen Rotationsstruktur. Die Spektren dieser Banden liegen im Nahinfrarot- ( $780 \text{ nm} - 3 \mu\text{m}$ ), im sichtbaren ( $400 - 700 \text{ nm}$ ) oder im UV-Bereich ( $1 \text{ nm} - 380 \text{ nm}$ ).

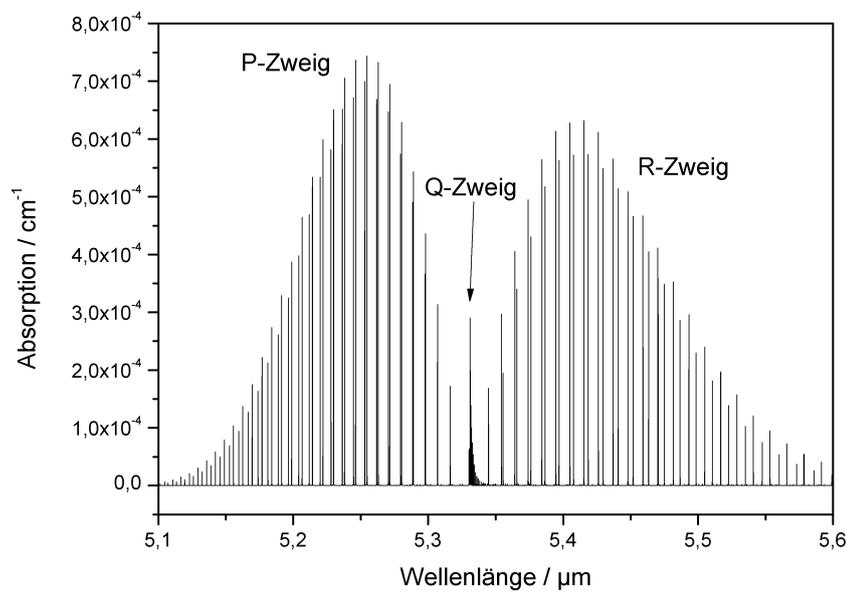
Da die Linienstärken der Spektrallinien im infraroten Bereich besonders hoch sind und Querempfindlichkeiten gegenüber anderen Molekülen fast vollständig ausgeschlossen werden können, bezeichnet man die charakteristischen Spektren auch als optischen Fingerabdruck. Neben NO haben auch Moleküle wie CO, OCS, Ethan oder Methan ihre charakteristischen Absorptionsfrequenzen in diesem Frequenzbereich. Abbildung 2.1 zeigt typische Absorptionsstrukturen verschiedener Moleküle im Bereich um  $5 \mu\text{m}$ .

Abbildung 2.2 zeigt die Form eines Rotationsschwingungsspektrums am Beispiel von NO. Das Schwingungsspektrum eines zweiatomigen Moleküls besteht aus einer Absorptionslinie der Frequenz  $\nu$  und einer Reihe von Obertönen bei den Frequenzen  $2\nu$ ,  $3\nu$ ,  $4\nu$ , usw, die in der Linienstärke jeweils stark abnehmen. Grundsätzlich gilt für einen Übergang in ein anderes Rotations- bzw. Schwingungsniveau die Auswahlregel  $\Delta \nu = \pm 1$  und  $\Delta J = \pm 1$ . Da bei NO eine Drehimpulskomponente des Moleküls in der Achse des Moleküls liegt, gibt es auch Übergänge, die den Rotationszustand des Moleküls nicht ändern ( $\Delta J = 0$ ). Bei Molekülen wie CO oder CO<sub>2</sub> fehlt dieser dritte Zweig im betrachteten Spektralbereich. Zusammenfassend erhält man für das Absorptionsspektrum von NO drei Zweige, die jeweils mehrere Banden enthalten (siehe Abbildung 2.2); für die übrigen Moleküle erhält man entsprechend nur den P- und den R-Zweig:

- P-Zweig mit  $\Delta J = -1$
- R-Zweig mit  $\Delta J = +1$
- Q-Zweig mit  $\Delta J = 0$



**Abbildung 2.1.:** Absorptionslinien einiger für die Medizin relevanter Moleküle im Bereich um 5 μm.



**Abbildung 2.2.:** Absorptionsspektrum von NO. Im mittleren Infrarotbereich existiert für NO ein Q-Zweig mit  $\Delta J = 0$ .

## 2.6. Entwicklung der Laserabsorptionsspektroskopie

Die grundlegende Idee für die Weiterentwicklung der einfachen Absorptionsspektroskopie ist die Verwendung eines optischen Resonators als Nachweiszelle. Hierdurch erhöht sich die Wechselwirkungsstrecke zwischen dem Laserstrahl und der Gasprobe, was zu einer höheren Transmission und damit zu einer höheren Empfindlichkeit des Spektrometers führt. Ein weiterer Entwicklungsschritt beruht auf dem Messen der Dauer des exponentiellen Abfalls des Stehwellenfeldes innerhalb des Resonators, wodurch ebenfalls das Signal-zu-Rausch-Verhältnis verbessert werden konnte.

Die ersten Experimente zur Weiterentwicklung der Laserabsorptionsspektroskopie stammen aus dem Jahre 1988 von O'Keefe, der mit gepulsten Lasern in einem Wellenlängenbereich von 630-690 nm gearbeitet hat [O'K88]. O'Keefe konnte erfolgreich eine Konzentration von <1 ppm Sauerstoff nachweisen. Die Erweiterung dieser Spektroskopiemethode auf den infraroten Spektralbereich erfolgte im Jahr 1995. Sie wurde unter dem Namen Infrared-Cavity-Ringdown-Laser-Absorption-Spektroskopie (Ir-CrLas) veröffentlicht [Sch95]. Die ersten Veröffentlichungen zur Cavity-Ringdown-Spektroskopie stellen ausschließlich Systeme vor, die auf gepulsten Lasern basieren.

Seit 1999 wird im Institut für Lasermedizin die Cavity-Leak-Out-Spektroskopie basierend auf cw-Lasern für den Spurengasnachweis eingesetzt und ständig weiterentwickelt. Um einen exponentiellen Abfall des Feldes im Resonator zu erzeugen, wird der Laser abgeschaltet. Die ersten Experimente basierten auf einem CO<sub>2</sub>-Laser bei einer Wellenlänge von 10 μm für die Messung von Ethylen [Mür99].

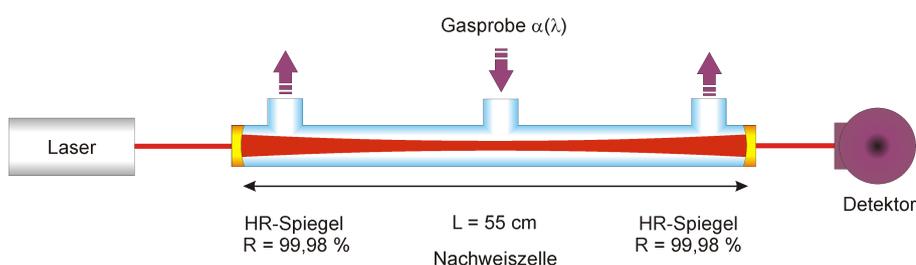
Ein weiterer für die Spurengasanalytik interessanter Wellenlängenbereich ist der Spektralbereich um 3 μm. Ein CO-Oberton-Gaslaser wurde bei dieser Wellenlänge erfolgreich für den Nachweis von Methan und Ethan eingesetzt [Kle00] [Dah01a] [Dah01b] [Bas03]. Im Wellenlängenbereich von 3,3 μm wurde ein mobiles DFG-System für den Nachweis von Ethan entwickelt [Str02] [Hal06].

Desweiteren wurde bei einer Wellenlänge von 5 μm eine Cavity-Leak-Out-Spektrometer mit einem CO-Fundamentalbandenlaser aufgebaut, das bis heute ständig weiterentwickelt und in verschiedenen Anwendungen erfolgreich eingesetzt wurde [Fri07] [Fri08b] [Hei09] [Sow08] [Bön09]. Dieses Spektrometer eignet sich für den querempfindlichkeitsfreien Nachweis von NO, CO, CO<sub>2</sub>, OCS und H<sub>2</sub>O.

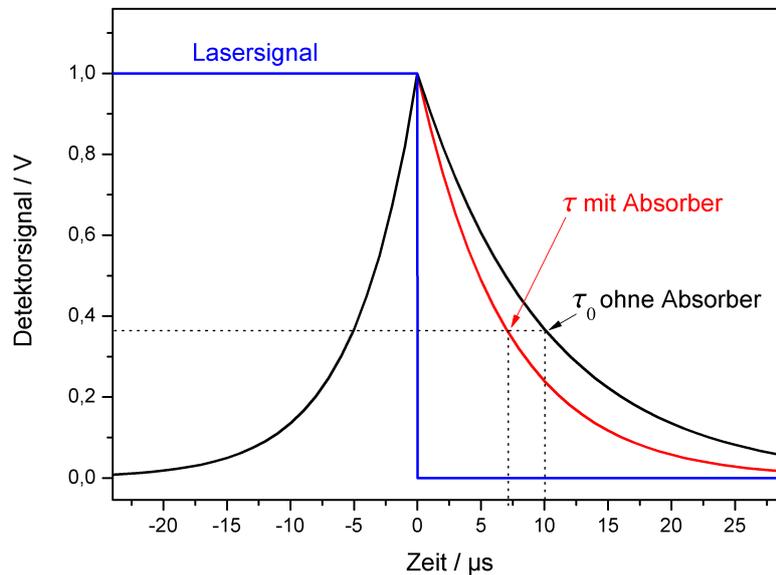
## 2.7. Cavity-Leak-Out-Spektroskopie (CALOS)

Die Cavity-Leak-Out-Spektroskopie nutzt neben der Verlängerung der Wechselwirkungsstrecke zwischen Laserlicht und Gasprobe die Unabhängigkeit der Messgröße von Laserintensitätsschwankungen, um die Empfindlichkeit der Laserabsorptionsspektroskopie erheblich zu verbessern.

Abbildung 2.3 zeigt das Prinzip der Cavity-Leak-Out-Spektroskopie. Die Verwendung von hochreflektierenden Spiegeln ( $R = 99,98\%$ ) als optischer Resonator erhöht die Wechselwirkungsstrecke von 50 cm auf bis zu mehrere km. Durch konstruktive Interferenz innerhalb des Resonators wird am Detektor eine Resonanzüberhöhung (power build up) gemessen. Überschreitet das Detektorsignal einen bestimmten Schwellenwert, wird der Laser abgeschaltet. Die Intensität des Stehwellenfeldes innerhalb des Resonators klingt exponentiell ab. Gemessen wird nun die Zeit, die die Intensität benötigt, um auf den  $1/e$ -ten Teil abzuklingen (Abklingzeit). Durch den Vergleich der Abklingzeiten einer evakuierten und einer mit absorbierendem Gas gefüllten Zelle, bei der die Abklingzeit entsprechend kürzer ist, lässt sich auf den Absorptionskoeffizienten und damit auf die Konzentration der absorbierenden Moleküle innerhalb des Gases schließen (siehe Abbildung 2.4). Typische Abklingzeiten liegen im Bereich von 10 bis 20  $\mu\text{s}$ , womit sich Absorptionskoeffizienten von  $10^{-9}$  bis  $10^{-11} \text{ cm}^{-1}$  detektieren lassen. Durch das Messen der Zeit, die das Laserlicht in der Zelle verbleibt, hat dieses Verfahren den Vorteil, dass es unempfindlich gegenüber Schwankungen der Laserintensität ist, da der Laser beim eigentlichen Messprozess ausgeschaltet ist.



**Abbildung 2.3.:** Prinzip der Cavity-Leak-Out-Spektroskopie. Ein durchstimmbare cw-Laser wird in die Nachweiszelle, die aus einem optischen Resonator gebildet wird, eingekoppelt. Ein Schalter sorgt für ein schnelles Abschalten des Lasers. Anschließend registriert ein Detektor hinter der Nachweiszelle das exponentielle Abklingen der Lichtintensität innerhalb des optischen Resonators.



**Abbildung 2.4.:** Vergleich der Abklingzeiten einer leeren Zelle  $\tau_0$  und einer mit absorbierendem Gas gefüllten Zelle  $\tau$ .

Mathematisch lässt sich die Berechnung des Absorptionskoeffizienten folgendermaßen herleiten:

Die Intensität des Laserlichts hinter der Nachweiszelle lässt sich nach  $n$  Umläufen im Resonator nach dem Abschalten des Lasers folgendermaßen berechnen:

$$I(nT) = I(0) \cdot R^{2n} = I(0) \cdot e^{2n \cdot \ln(R)} \quad (2.3)$$

Hierbei bezeichnet  $T$  die Umlaufzeit im Resonator ( $T = \frac{2L}{c}$ ),  $R$  ist der Reflexionskoeffizient der Spiegel,  $I(0)$  ist die Intensität des im Resonator befindlichen Lichtes zum Zeitpunkt des Abschaltens des Lasers  $t = 0$ . Nach jedem Umlauf wird somit die Anfangsintensität  $I(0)$  um  $R^2$  abgeschwächt. Da die Reflektivität mit 99,98 % ungefähr 1 ist, kann folgende Näherung angenommen werden:

$$\ln(R) \approx -(1 - R) \quad (2.4)$$

Für obige Gleichung erhält man folgende Näherung:

$$I(nT) = I(0)e^{-2n(1-R)} \text{ bzw. } I(t) = I(0)e^{\frac{-2(1-R)t}{T}} \quad (2.5)$$

$$\text{mit } nT = t \quad (2.6)$$



Für die Abklingzeit  $\tau_0$  ergibt sich aus dem Gleichsetzen von Gleichung 2.5 mit dem Lambert-Beerschen Gesetz:

$$\tau_0 = \frac{T}{2(1-R)} = \frac{L}{c(1-R)} \quad (2.7)$$

Befindet sich absorbierendes Gas in der Zelle, so erhöhen sich die Verluste im Resonator um  $2\alpha L$ . Die Abklingzeit verringert sich gleichzeitig zu:

$$\tau = \frac{T}{2(1-R) + 2\alpha L} \quad (2.8)$$

wobei  $\alpha$  der Absorptionskoeffizient des Gases ist. Durch entsprechende Umformung erhält man:

$$\alpha = \frac{1}{c} \left( \frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (2.9)$$

### 2.7.1. Messung absoluter Konzentrationen

Zur Bestimmung der Konzentration wird die gemessene Absorption mit Standards wie z.B. der HITRAN- oder der GEISA- Datenbank verglichen [Rot08] [GEI]. Die Auswertungen dieser Arbeit basieren auf den HITRAN-Daten. Diese Datenbank wird seit den späten 60er Jahren ständig aktualisiert. Die in dieser Arbeit verwendeten Daten stammen aus der Version von 2008.

Zur Bestimmung der Konzentration wird zunächst eine komplette Absorptionslinie des nachzuweisenden Übergangs aufgenommen. Die Form der Absorptionslinie entspricht einem Voigtprofil. Dieses wird gebildet aus einer Faltung aus Lorentz- und Gaussprofil und hat die Form:

$$y = y_0 + \frac{A \cdot 2 \cdot \ln(2) \cdot \omega_L}{\pi^{3/2} \cdot \omega_G^2} \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{((\sqrt{\ln(2)} \cdot \frac{\omega_L}{\omega_G})^2 + (\sqrt{4 \cdot \ln(2)} \cdot \frac{x-x_c}{\omega_G-t})^2)} dt \quad (2.10)$$

Hierbei ist  $y_0$  der Offset,  $A$  die Fläche unter der Absorptionslinie,  $\omega_L$  die Lorentzbreite,  $\omega_G$  die Gaussbreite und  $x_c$  die Wellenzahl des Linienmaximums. Die Lorentzbreite und die Gaussbreite lassen sich anhand der vorgegebenen Messtemperatur bzw. des Drucks und anhand der Verbreiterungskoeffizienten, die in der HITRAN-Datenbank für jeden einzelnen Übergang tabelliert sind, folgendermaßen berechnen:

$$\omega_G = 2 \cdot \frac{\nu}{c} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot \ln(2) \cdot k_B \cdot T}{m \cdot m_p}} \quad (2.11)$$

Hierbei ist  $\nu$  die Linienposition in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $k_B$  die Boltzmannkonstante,  $m$  die Molmasse und  $m_p$  die Protonenmasse.

$$\omega_L = 2 \cdot \left( \gamma_{self} \cdot \frac{p}{p_{ref}} \cdot 10^{-4} \cdot \left( \frac{T_{ref}}{T} \right)^n + \gamma_{air} \cdot \frac{p}{p_{ref}} \cdot (1 - 10^{-4}) \cdot \left( \frac{T_{ref}}{T} \right)^n \right) \quad (2.12)$$

Hierbei ist  $\gamma_{self}$  die natürliche Linienbreite,  $p_{ref} = 1013 \text{ mbar}$ ,  $p$  der Messdruck in mbar,  $T_{ref} = 296 \text{ K}$ ,  $T$  die Messtemperatur in K,  $n$  der Koeffizient der Temperaturabhängigkeit der Druckverbreiterung und  $\gamma_{air}$  der Koeffizient der Druckverbreiterung.

Auf Basis der HITRAN-Daten, des Drucks und der Temperatur wird ein Voigtprofil simuliert, das mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate an das gemessene Absorptionsprofil angefitet wird. Die vorgegebene Linienform wird zur Bestimmung der Konzentration skaliert. Durch Fehler in der Linienstärke bzw. in der Linienverbreiterung können Abweichungen zur Messung in der Höhe oder der Breite auftreten. In die Fehlerbetrachtung gehen die Ungenauigkeiten von Messtemperatur und Druck sowie die Fehler in der Linienstärke und Linienverbreiterung mit ein.

Eine alternative Berechnung der Konzentration erfolgt über die Betrachtung der Flächen unter dem Absorptionsprofil. Die Fläche  $A$  unter der Absorptionslinie ist proportional zur Teilchendichte  $n$ . Für die Teilchendichte gilt nach dem idealen Gasgesetz:

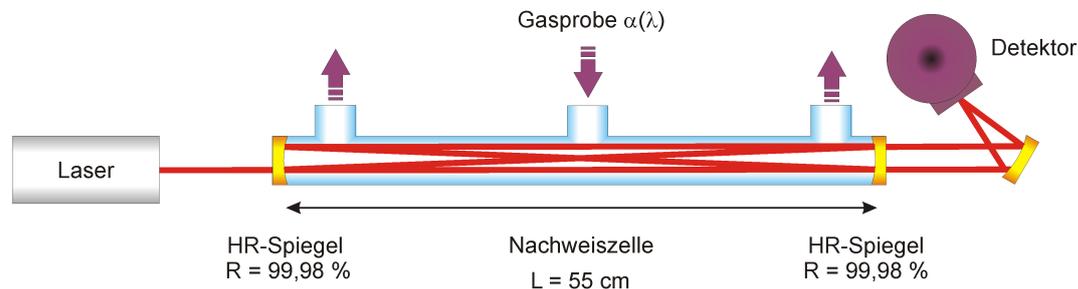
$$n = \frac{p}{k_B T} \quad (2.13)$$

Die in HITRAN tabellierte Linienstärke eines Überganges entspricht seiner Übergangswahrscheinlichkeit. Unter Berücksichtigung der Linienverbreiterung aufgrund von Druck- und Temperaturverbreiterung entspricht die gesamte Übergangswahrscheinlichkeit der integrierten Absorption und damit der Fläche  $A$  unter dem Absorptionsprofil. Somit folgt:

$$A = S_T \frac{p}{k_B \cdot T} \cdot x$$

$$x = \frac{A}{\frac{S_T \cdot p}{k_B \cdot T}} = \frac{A}{\Gamma} \quad (2.14)$$

wobei  $S_T$  die Linienstärke bei Messtemperatur in  $\text{cm}$ ,  $A$  die Fläche unter dem Absorptionsprofil in  $\text{cm}^{-2}$ ,  $p$  der Druck in Pa und  $T$  die Temperatur in K ist. Der Nenner lässt sich zum experimentellen Parameter  $\Gamma$  zusammenfassen. Da die Linienstärke  $S_T$  auf eine Konzentration von 100 % normiert ist, stellt  $x$  das Verhältnis von gemessener Fläche zur Fläche bei einer Konzentration von 100 % dar. Somit entspricht  $x$  der Konzentration des



**Abbildung 2.5.:** Prinzip der Integrated-Cavity-Output-Spektroskopie. Der Laserstrahl wird neben der optischen Achse in den Resonator eingekoppelt und regt auf diese Art viele Moden des Resonators an. Hinter der Nachweiszelle wird die Transmission auf den Detektor fokussiert.

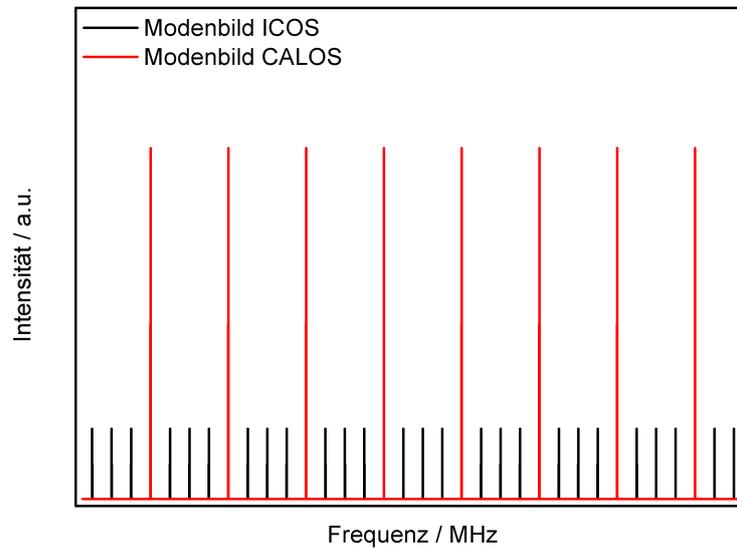
zu messenden Moleküls. Hierbei muss beachtet werden, dass die in HITRAN tabellierten Linienstärken stets dem natürlichen Isotopologenverhältnis nach gewichtet sind.

Zur Bestimmung der Konzentration wird an die gemessene Absorptionskurve ein Voigtprofil mit variabler Breite gefittet, welches die Fläche unter der Absorptionskurve als Fitparameter beinhaltet. Diese Methode hat den Vorteil, dass der Fehler in der Linienverbreiterung nicht berücksichtigt werden muss.

## 2.8. Integrated-Cavity-Output-Spektroskopie (ICOS)

Die Integrated-Cavity-Output-Spektroskopie ist eine einfachere Variante einen optischen Resonator für die Absorptionsspektroskopie auszunutzen, um so die Nachweisgrenze zu optimieren. Die ersten Experimente zu dieser Spektroskopiemethode stammen aus dem Jahr 1998 von O'Keefe, dessen Spektrometer auf einem gepulsten Farbstofflaser basierte [O'K98].

Abbildung 2.5 zeigt das Prinzip der Integrated-Cavity-Output-Spektroskopie. Der Laserstrahl wird in einer Off-axis-Anordnung, d.h. leicht versetzt und verkippt zur optischen Achse des Resonators, in die Nachweiszelle eingekoppelt. Diese wird von hochreflektierenden Spiegeln abgeschlossen. Hinter der Nachweiszelle fokussiert ein Toroid das transmittierte Licht auf einen Detektor. Durch die off-axis-Justage wird nicht die TEM<sub>00</sub>-Mode des Resonators dominant angeregt, sondern möglichst viele Moden. Näheres zur Theorie des off-axis-Strahlverlauf in einem Resonator befindet sich in [Her64]. Abbildung 2.6 zeigt einen Vergleich der Modenbilder, die mit CALOS bzw. mit ICOS angeregt werden. Die off-axis-Anordnung hat zur Folge, dass der Laserstrahl sich erst nach  $n$  Umläufen mit sich selbst überlagert, wodurch sich die Intensität der angeregten Moden verringert. Die Reflektionspunkte auf den Resonatorspiegeln formen einen Kreis oder einer Ellipse. Die



**Abbildung 2.6.:** Vergleich der Modenbilder von ICOS (rot) und CALOS (schwarz). Im Gegensatz zur CALO-Spektroskopie werden bei ICOS möglichst viele Moden angeregt, die eine geringere Intensität aufweisen.

Absorption lässt sich aus dem Vergleich des gemittelten Transmissionssignals mit und ohne Absorber berechnen. Im Folgenden wird die Berechnung der Absorption nach [Pau01] hergeleitet.

Die Transmission durch eine leere Nachweiszelle wird durch folgende Differentialgleichung beschrieben:

$$\frac{dI}{dt} = \frac{c}{2L} [I_0 C_p T - 2I(1 - R)] \quad (2.15)$$

Hierbei ist  $I_0$  die ursprüngliche Laserleistung,  $C_p$  ist die Einkoppeffizienz,  $R$  und  $T$  sind die Reflektions- bzw. Transmissionskoeffizienten der Resonatorspiegel (mit  $R + T \approx 1$ ),  $L$  ist die Länge der Nachweiszelle und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit. Der Faktor 2 im Verlustterm berücksichtigt die Tatsache, dass an beiden Resonatorspiegeln Intensitätsverluste auftreten. Die Einkoppeffizienz  $C_p$  nimmt Werte zwischen 0 und 1 an.

Folgende Funktion löst die Differentialgleichung:

$$I = \frac{I_L C_p T}{2(1 - R)} [1 - e^{-t/\tau}] \quad (2.16)$$

Diese Funktion entspricht dem Aufschwingen der Intensität am Detektor beim Einschalten des Lasers. Anschließend stellt sich ein Gleichgewichtszustand ein, der sich folgendermaßen



beschreiben lässt:

$$I = \frac{I_L C_p T}{2(1 - R)} \quad (2.17)$$

Befindet sich ein absorbierendes Medium in der Zelle, so verringert sich  $R$  zu  $R'$ :

$$R' = R e^{-\alpha(\omega)L} \quad (2.18)$$

wobei  $\alpha(\omega)$  der Absorptionskoeffizient innerhalb der Nachweiszelle in Abhängigkeit von der Wellenlänge ist. Für den Gleichgewichtszustand ergibt sich somit aus Gleichung 2.17 und 2.18:

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{GA}{1 + GA} \quad (2.19)$$

wobei  $I_0$  die Intensität des transmittierten Laserlichtes durch eine leere Nachweiszelle,  $I$  die Intensität des Laserlichtes durch eine gefüllte Nachweiszelle,  $A = 1 - e^{(-\alpha(\omega)L)}$  und  $G = R/(1 - R)$  ist.  $G$  bezeichnet die Verstärkung (Gain) der Nachweiszelle.

Die Absorption lässt sich aufbauend auf Gleichung 2.19 folgendermaßen aus den gemessenen Intensitäten berechnen:

$$\alpha = \ln\left(\frac{\frac{I}{I_0} R}{\frac{I}{I_0} + R - 1}\right) \frac{1}{L} \quad (2.20)$$

## 2.9. Vergleich zwischen CALOS und ICOS

Beide Verfahren, die Cavity-Leak-Out-Spektroskopie und die Integrated-Cavity-Output-Spektroskopie sind Varianten der Laserabsorptionsspektroskopie, die einen optischen Resonator zur Verlängerung der Wechselwirkungsstrecke zwischen Laser und absorbierendem Medium benutzen, um die Nachweisgrenze zu erhöhen. Insgesamt betrachtet, ist ein ICO-Spektrometer kompakter und einfacher in der Bedienung als ein CALO-Spektrometer ist, da sowohl die optische Weglänge zwischen Laser und Nachweiszelle geringer ist, als auch der gesamte technische Aufwand. Dies prädestiniert dieses Spektrometer für Anwendungen außerhalb des Labors.

Die CALO-Spektroskopie ist eine etablierte Methode, die nur geringe Anforderungen an die Laserleistung stellt und unempfindlich gegenüber Intensitätsschwankungen ist. Die Nachweisgrenzen beider Spektrometer sind ungefähr gleich (siehe Tabelle 2.4).

Tabelle 2.3 zeigt den Vergleich beider Methoden im Hinblick auf verschiedene Parameter, die relevant für die Laserabsorptionsspektroskopie sind.

Parameter	CALOS	ICOS
Leistungsstabilität des Lasers	gering	hoch
Frequenzstabilität des Lasers	hoch	hoch
Laserleistung	$\mu\text{W}$	mW
Strahlqualität	hoch	hoch
mode matching	aufwändig	nicht aufwändig
Justage der Zelle	aufwändig	nicht aufwändig
technischer Aufwand	hoch	gering

**Tabelle 2.3.:** Vergleich der für die Spektroskopie relevanten Vor- und Nachteile von CALOS und ICOS.



Referenz	Methode	Wellenlänge	$\alpha_{min} / \text{cm}^{-1}$	Molekül	Nachweisgrenze
[Pei06]	CEAS	1,57 $\mu\text{m}$	$5,687 \cdot 10^{-7}$	CO	1,2 ppb
[Men01]	CEAS	5,2 $\mu\text{m}$	k.A.	NO	16 ppb
[Kos01]	CRDS	5,2 $\mu\text{m}$	$2,2 \cdot 10^{-8}$	NO	0,7 ppb (8 s)
[Per10]	CRDS	3,150 $\mu\text{m}$	$5 \cdot 10^{-9}$	Ethan	<25 ppb (5 min)
[Hal06]	CRDS	3 $\mu\text{m}$	$8 \cdot 10^{-9}$	Ethan	270 ppt (1 s)
[Hua10]	CRDS	1,652 $\mu\text{m}$	$4,4 \cdot 10^{-12}$	Methan	0,24 ppb (30 min)
[Bas03]	CRDS	3 $\mu\text{m}$	k.A.	Ethan	500 ppt (0,8 s)
[Bak06]	ICOS	5,45 $\mu\text{m}$	k.A.	NO	3 ppb (1 s)
[Bak06]	ICOS + WMS	5,45 $\mu\text{m}$	k.A.	NO	0,7 ppb (1 s)
[Sil05]	ICOS	5,2 $\mu\text{m}$	k.A.	NO	<1 ppb (4 s)
[Par08]	ICOS	3,34 $\mu\text{m}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$	Ethan	0,48 ppb (1 s).
[Say09]	ICOS	6,7 $\mu\text{m}$	k.A.	H <sub>2</sub> O	0,14 ppm (4s)
[Say09]	ICOS	6,7 $\mu\text{m}$	k.A.	HDO	0,1 ppb (4s)
[Say09]	ICOS	6,7 $\mu\text{m}$	k.A.	H <sub>2</sub> <sup>18</sup> O	0,16 ppb (4s)
[Mcc06]	ICOS	5,47 $\mu\text{m}$	k.A.	NO	3,6 ppb (4 s)

**Tabelle 2.4.:** Stand der Forschung der Spurengasanalyse. CEAS = cavity enhanced absorption spectroscopy, CRDS = cavity ringdown spectroscopy, ICOS = integrated cavity output spectroscopy, WMS = wavelength modulation spectroscopy,  $\alpha_{min}$ =kleinster nachweisbarer Absorptionskoeffizient

## 2.10. Laserquellen im $5\mu\text{m}$ -Bereich

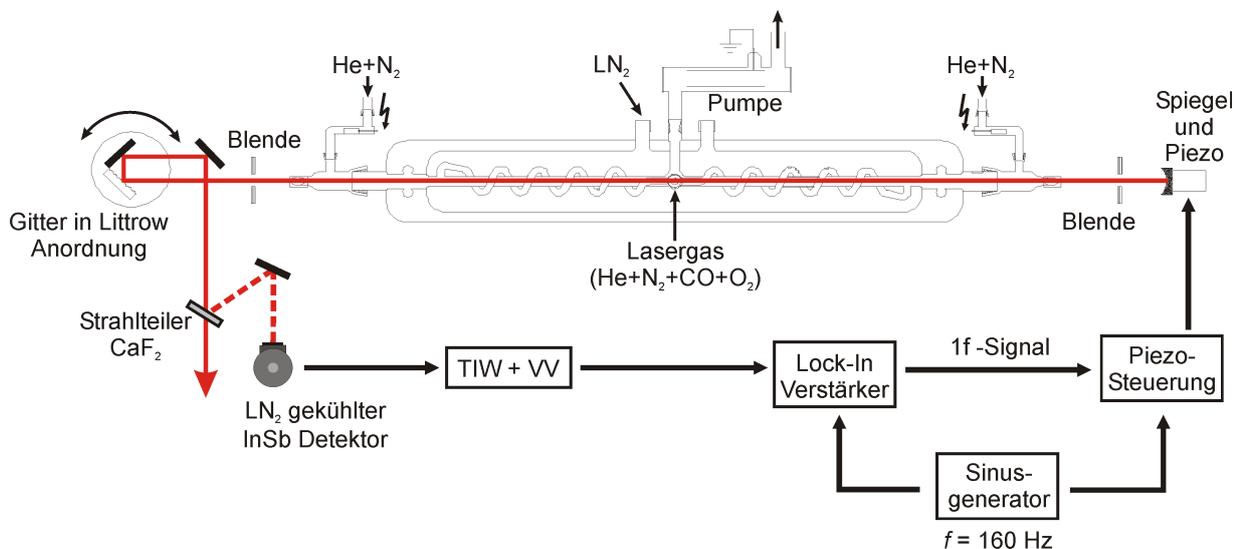
Ein wesentliches Element der Laserabsorptionsspektroskopie ist die Laserquelle. Die wichtigsten Kriterien, auf die bei der Wahl eines Lasers geachtet werden müssen, sind die Abstimbarkeit der Laserfrequenz, um diese auf die gewünschte Absorptionslinie einstellen zu können, und die Frequenzstabilität. Eine gute kurzzeitige Frequenzstabilität (Laserlinienbreite) gewährleistet eine hohe spektrale Auflösung einzelner Absorptionslinien sowie eine effiziente Einkopplung in den Resonator der Nachweiszelle. Eine hohe Langzeitstabilität garantiert durch langes Integrieren des Signals ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis und eine optimale Nachweisgrenze. Weitere Parameter, die zur Verbesserung der Spektroskopie beitragen, sind ein gutes Strahlprofil, eine hohe Ausgangsleistung, eine hohe Leistungsstabilität und eine einfache Handhabung des Lasers.

In der vorliegenden Arbeit wurden zwei Laser für die Laserspektroskopie verwendet. Zum einen wurde ein linienweise abstimmbarer CO-Gaslaser benutzt, der eine hohe Leistung mit einer geringen Linienbreite verbindet. Durch die Aufprägung von Seitenbändern kann die Abstimbarkeit dieses Lasers entscheidend verbessert werden. Zum anderen wurde die Eignung eines Lasers auf Halbleiterbasis, des Quantenkaskadenlasers, für die Spektroskopie getestet. Quantenkaskadenlaser weisen einen hohen Abstimmbereich auf, weshalb sie besonders interessant für die Absorptionsspektroskopie sind.

Im Folgenden werden beide Laser vorgestellt.

### 2.10.1. Der CO-Seitenbandlaser

Der CO-Laser ist ein cw-Molekülgaslaser, der in einem Wellenlängenbereich von  $4,75 - 6 \mu\text{m}$  emittiert. Der Laserübergang findet zwischen einzelnen Vibrations-Rotationsniveaus des elektronischen Grundzustandes des CO-Moleküls statt. Das Lasergasgemisch enthält neben Kohlenstoffmonoxid Helium, Stickstoff und Sauerstoff. Durch eine Gleichspannungsgasentladung (10 kV bei 10 mA) wird das Gasgemisch angeregt. Das Helium ist Hauptträger der Gasentladung und kühlt zudem aufgrund seiner geringen Masse das Lasergasgemisch im Innern. Der Sauerstoff unterdrückt die Dissoziation des CO. Die Besetzungsinversion wird hauptsächlich durch Stöße der CO-Moleküle mit angeregten Stickstoffmolekülen und anderen CO-Molekülen erzeugt. Da die Erzeugung dieser Besetzungsinversion nur bei sehr niedrigen Temperaturen stattfinden kann, muss der Laserresonator gekühlt werden. Hierzu befindet er sich in einem Bad aus flüssigem Stickstoff ( $\text{LN}_2$ ), welches das Gasgemisch auf eine Temperatur von ca. 83 K kühlt. Abbildung 2.7 zeigt den Aufbau des CO-Lasers. Der komplette Resonator hat eine Länge von 2 m, was zu einem hervorragendem Strahlprofil ( $M^2 \approx 1$ ) führt. Der Resonator wird auf der einen Seite durch einen Silberspiegel ( $R = 5 \text{ m}$ ) und auf der auskoppelnden Seite durch ein Gitter (320



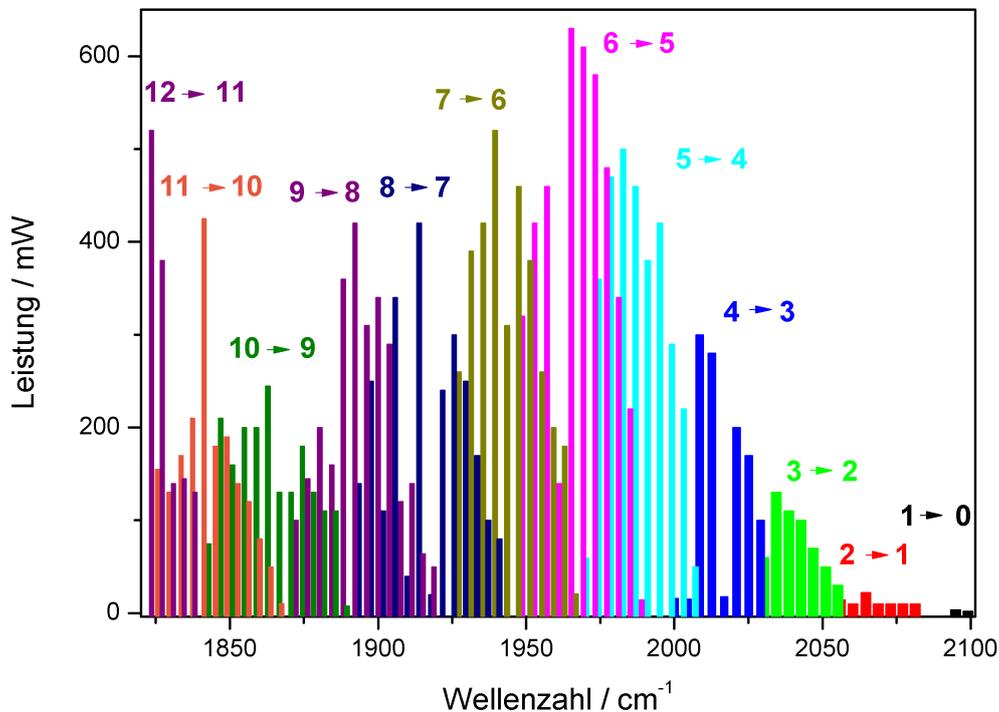
**Abbildung 2.7.:** Aufbau des CO-Lasers. Der Resonator wird durch einen Silberspiegel und ein Gitter, welches die nullte Beugungsordnung auskoppelt und gleichzeitig einen Teil der Laserstrahlung in den Resonator zurückreflektiert. Der Laser wird mittels einer  $1f$ -Lock-In-Verstärkung auf sein Leistungsmaximum stabilisiert.

Linien/mm, Blazewinkel:  $45^\circ$ ) begrenzt. Ein Teil der Laserstrahlung wird zurück in den Resonator reflektiert, während die nullte Ordnung ausgekoppelt wird und als Laserstrahlung zur Verfügung steht. Durch Verstellen des Gitters ist es möglich einzelne Laserlinien auszuwählen und so die Laserfrequenz zu verändern. So kann der Laser auf ungefähr 100 Linien betrieben werden, wobei die Leistung der einzelnen Linien stark variiert und sich daher nicht jede Linie für den Einsatz in der Spektroskopie eignet. Die Leistung des Lasers liegt je nach Laserlinie zwischen 5 und 600 mW. Abbildung 2.8 zeigt das komplette Spektrum des CO-Lasers.

Der Laser wird mittels einer  $1f$ -Lock-In-Technik auf sein Verstärkungsmaximum stabilisiert. Hierzu wird mit Hilfe eines Strahlteilers ein Teil der Laserstrahlung ausgekoppelt und als Stabilisierungssignal genutzt. Der Silberspiegel des Laserresonators ist auf einem Piezotubus montiert, um die Resonatorlänge variieren und regeln zu können. Der Piezotubus wird mit dem Referenzgang des Lock-In-Verstärkers mit einer Modulationsfrequenz von 160 Hz und einer Modulationstiefe von 50 kHz über die Laserlinie moduliert.

### Seitenbänderzeugung

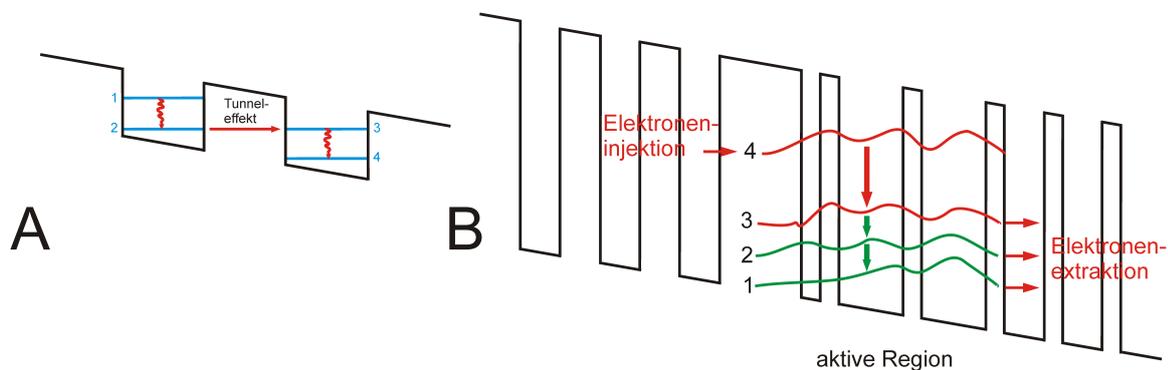
Der CO-Laser ist linienweise abstimbar. Für die Spektroskopie ist es von Vorteil, wenn die Laserwellenlänge entweder genau mit der Wellenlänge des Maximums eines Absorptionsüberganges übereinstimmt oder die Laserwellenlänge so weit kontinuierlich durchstimmbare ist, dass komplette Absorptionslinien vermessen werden können. Um die Wahr-



**Abbildung 2.8.:** Emissionsspektrum des CO-Lasers. Die einzelnen Übergänge lassen sich zu Schwingungsbanden zusammenfassen.

scheinlichkeit einer Koinzidenz von Laserfrequenz und Absorptionslinie zu erhöhen und gleichzeitig eine kontinuierliche Durchstimbarkeit zu ermöglichen, werden dem Laserstrahl in einem elektrooptischen Modulator (EOM) zwei kontinuierlich abstimmbare Seitenbänder aufgeprägt. Der EOM besteht aus einem Cadmium-Tellurid-Kristall, an den mit einem Mikrowellengenerator (R&S<sup>®</sup>SMP02, Rhode und Schwarz) ein elektrisches Feld angelegt wird. Passiert der Laserstrahl mit passender Polarisation den Kristall, so resultiert dies aufgrund des linearen elektrooptischen Effekts in einer unterschiedlichen Änderung des Brechungsindex entlang der Hauptachse des Kristalls. Bei periodischer Modulation des elektrischen Feldes wird der Laserstrahl phasenmoduliert, was zur Erzeugung von zwei Seitenbändern symmetrisch um die Laserfrequenz führt. Diese sind jeweils abstimmbare in einem Bereich von 8 - 18 GHz, was ausreichend ist, um mehrere Absorptionslinien abzutasten.

Insgesamt beträgt die spektrale Überdeckung des verfügbaren Bereiches ( $4,75 - 6\mu\text{m}$ ) ungefähr 10%. So können zahlreiche Moleküle wie CO, NO, OCS,  $\text{CO}_2$  oder  $\text{H}_2\text{O}$  detektiert werden.



**Abbildung 2.9.:** Quantentopfstruktur des QCL nach [Bec02]

### 2.10.2. Der Quantenkaskadenlaser

Eine Alternative zum CO-Gaslaser ist der wesentlich kompaktere Quantenkaskadenlaser (QCL). Die ersten Laser dieser Art wurden im Jahre 1994 von Jerome Faist in den USA entwickelt [Fai94]. Sie arbeiteten im gepulsten Betrieb und lieferten eine Leistung von bis zu 8 mW. Ein Nachteil dieser ersten Laser war jedoch, dass sie bei sehr tiefen Temperaturen betrieben und daher mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden mussten. In den letzten Jahren gelang der Durchbruch zu cw-betriebenen QCL bei Zimmertemperatur ( $5 - 30^\circ\text{C}$ ), die von einem Peltierelement gekühlt werden können.

Im Unterschied zu herkömmlichen Halbleiterlasern passiert der Laserübergang nicht vom Leitungs- ins Valenzband. Durch das abwechselnde Auftragen von unterschiedlich dotierten Halbleiterschichten mit unterschiedlicher Bandlücke wie AlInAs und GaInAs auf ein Substrat werden Quantentöpfe erzeugt, zwischen denen der Laserübergang allein im Leitungsband stattfindet. Die Elektronen können so auf ihrem Weg mehrere laseraktive Regionen durchlaufen und dabei Photonen emittieren.

Die Halbleiterschichten werden abwechselnd mit einer Dicke von nur wenigen Nanometern aufgetragen. An der Unterkante des Leitungsbandes erzeugen sie die in Abbildung 2.9 gezeigte Struktur eines elektrischen Potentials, das sich abhängig vom Material räumlich ändert. Die so entstehenden Quantenzustände der Elektronen können mit den Nachbarzuständen koppeln, wodurch diese aufspalten und sogenannte Minibänder bilden. Durch das Anlegen einer Spannung werden die Energieniveaus benachbarter Töpfe so zueinander ausgerichtet, dass Elektronen durch den Tunneleffekt von einem niedrigen Niveau des ersten Quantentopfes in ein hohes Niveau des zweiten Quantentopfes gelangen können. Der Übergang von dem hohen Niveau in ein niedrigeres passiert durch die Aussendung des Laserphotons. Das Elektron kann nun auf ein hohes Niveau des nächsten Quanten-

topfes tunneln. So können kaskadenartig mehrere Strukturen durchlaufen werden (Abbildung 2.9 A).

Senkrecht zu den Halbleiterschichten wird eine Spannung angelegt, damit die Elektronen sich durch die Halbleiterschichten bewegen. In der Schichtstruktur wechseln sich jeweils eine Injektorregion und eine aktive Region, in der der Laserübergang stattfindet, ab. Der Injektorbereich dient dabei nur zur Zwischenlagerung der Elektronen. Die aktive Region besteht meist aus vier Energieniveaus, wobei das Laserphoton beim Übergang von Niveau 4 zu Niveau 3 emittiert wird (Abbildung 2.9 B).

Zur Erzeugung des Resonators können z.B. die Kanten des Materials dienen (Fabry-Pierot-Resonator). Der in dieser Arbeit verwendete Laser ist ein sogenannter *distributed feedback laser* (DFB-Laser) [Buu98]. Seine Oberflächen sind periodisch strukturiert mit zwei Materialien unterschiedlicher Brechungsindizes. Diese periodische Brechungsindexmodulation unterstützt den single-mode-Betrieb des Lasers, da die Mode bevorzugt verstärkt wird, deren Periodizität mit der Periode der Brechungsindexmodulation übereinstimmt. Weiterhin wirkt diese Struktur als Gitter und bildet so den Resonator des Lasers. Im Gegensatz zu einem QCL, der durch einen einfachen Fabry-Pierot-Resonator gebildet wird, zeichnet sich ein DFB-Laser durch single-mode-Betrieb aus.



### 2.10.3. Vergleich zwischen CO-Gaslasers und QCL

Beide Laserarten eignen sich grundsätzlich für den Einsatz in der Laserspektroskopie. Aufgrund von verschiedenen Vor- und Nachteilen unterscheiden sich die Laser in ihrer Eignung für unterschiedliche Anwendungen. Der QCL ist sehr kompakt und einfach in der Bedienung. Darüberhinaus benötigt er keinen flüssigen Stickstoff für seinen Betrieb. Damit eignet er sich als Laserquelle eines mobilen Spektrometers, das auch außerhalb des Labors eingesetzt werden kann. Der CO-Laser ist aufgrund seiner Größe an den Einsatz im Labor gebunden. Gleichzeitig resultiert aus der Größe des Resonators ein einzigartiges Strahlprofil. Eine hohe Frequenzstabilität, sowie das gute Strahlprofil gewährleisten eine hohe Einkoppeleffizienz in die Nachweiszelle. Die verschiedenen Vor- und Nachteile der Laser für ihren Einsatz in der Spektroskopie werden im Folgenden einander gegenübergestellt:

Parameter	CO-Seitenbandlaser	QCL
Leistung	$\mu\text{W}$	mW
Strahlqualität / $M^2$	1,1	1 - 10
Linienbreite	kHz	MHz
Astigmatismus	nein	ja
Kühlung	LN <sub>2</sub>	Peltier
Abstimmbarkeit	10 GHz	6 cm <sup>-1</sup>
Kompaktheit	Laborlaser	kompakt

**Tabelle 2.5.:** Vergleich von für die Spektroskopie relevanten Parametern des CO-Seitenbandlasers und des QCL.

## 2.11. Zusammenfassung

Die Cavity-Leak-Out-Spektroskopie und die Integrated-Cavity-Output-Spektroskopie sind Weiterentwicklungen der einfachen Laserabsorptionsspektroskopie. Durch die Verwendung eines optischen Resonators erhöht sich die Wechselwirkungstrecke zwischen der zu untersuchenden Gasprobe und dem Laserstrahl von ca. 50 cm auf bis zu mehrere km. Hierdurch wird die Sensitivität erheblich gesteigert. Je nach Molekül werden Nachweisgrenzen im unteren ppb-Bereich (CO, Methan) oder ppt-Bereich (NO, Ethan) erreicht. Die Cavity-Leak-Out-Spektroskopie ist mit hohem technischen Aufwand verbunden, stellt dafür aber nur geringe Anforderungen an die Laserleistung und die Leistungsstabilität des Lasers. Die Integrated-Cavity-Output-Spektroskopie ist dagegen im Aufbau kompakter dafür ist sie anfällig für Intensitätsschwankungen des Lasers. Die Nachweisgrenzen, die mit beiden Methoden erreicht werden, sind ähnlich.

Ein Bereich, der sich besonders für den Nachweis von kleinen Molekülen, wie CO oder NO

eignet ist der mittlere Infrarotbereich. Hier besitzen diese Moleküle charakteristische Rotationsschwingungsspektren, mit denen sie sich leicht identifizieren lassen. In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Laser für die Spektroskopie eingesetzt. Ein CO-Gaslaser dient als Laserquelle für das Cavity-Leak-Out-Spektrometer. Dieser Laser zeichnet sich durch sein hervorragendes Strahlprofil ( $M^2 \approx 1$ ) und seine herausragende Linienbreite ( $< 100$  kHz) aus. Da er jedoch aufgrund seiner Dimensionen und der Tatsache, dass für seinen Betrieb  $\text{LN}_2$  notwendig ist, an den Einsatz im Labor gebunden ist, eignet dieser Laser sich nicht für den Klinikalltag. Ein kompakterer Laser, der einfach in der Bedienung ist und ohne  $\text{LN}_2$  betrieben werden kann, ist der QCL. Aufgrund seiner geringen Größe ist jedoch sowohl das Strahlprofil als auch die Linienbreite im Vergleich zum CO-Laser wesentlich schlechter. Beide Laser sind etablierte Laser für den Einsatz in der Spektroskopie.

Im Vergleich zu anderen Spurengasdetektionsmethoden erreicht die Laserabsorptionsspektroskopie gleiche oder bessere Nachweisgrenzen und hat zudem gegenüber einigen Methoden den Vorteil, dass der Nachweis in Echtzeit erfolgt und dass auch verschiedene Isotopologe unterschieden werden können.



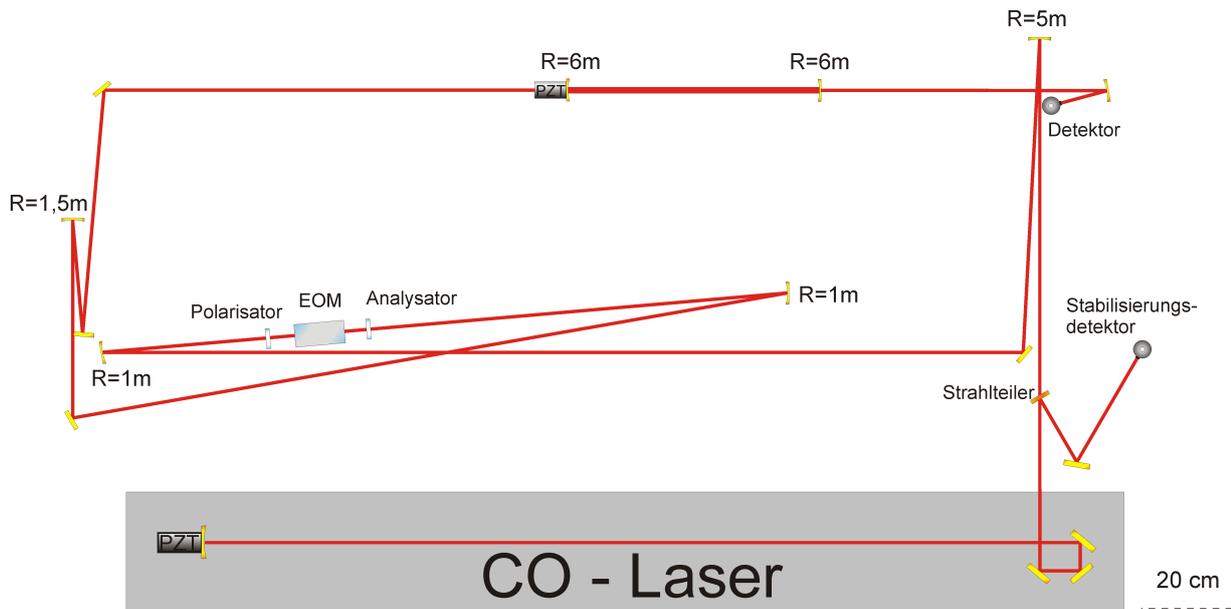
# 3. Das Cavity-Leak-Out-Spektrometer - Aufbau und Fehlerbetrachtung

In diesem Kapitel wird der momentane Aufbau des Cavity-Leak-Out-Spektrometers in seinen einzelnen Komponenten vorgestellt. Um Aussagen über die Unsicherheit einzelner Messergebnisse treffen zu können, wird eine detaillierte Analyse der Fehlerquellen durchgeführt. Zur Minimierung der Fehler wurde das Spektrometer optimiert.

## 3.1. Aufbau des Cavity-Leak-Out-Spektrometers

Abbildung 3.1 zeigt den aktuellen optischen Aufbau des Cavity-Leak-Out-Spektrometers. Als Laserquelle dient ein CO-Gaslaser. Hinter dem Laser koppelt ein Strahlteiler ca. 10 % der optischen Leistung des Laserstrahls aus, die für die Stabilisierung des Lasers auf sein Verstärkungsmaximum genutzt werden. Der Hauptteil des Laserstrahls steht dem Experiment zur Verfügung. Dieser wird im weiteren Verlauf mit Hilfe von zwei gekrümmten Spiegeln ( $R = 5\text{ m}$  und  $R = 1\text{ m}$ ) so in den EOM fokussiert, dass die Konversionseffizienz zwischen Laserstrahl und Seitenbänderzeugung optimal ist. Ein Polarisator vor dem EOM garantiert die passende Polarisation des Laserstrahls und ermöglicht so mittels des linearen optischen Effekts die Aufprägung von Seitenbändern.

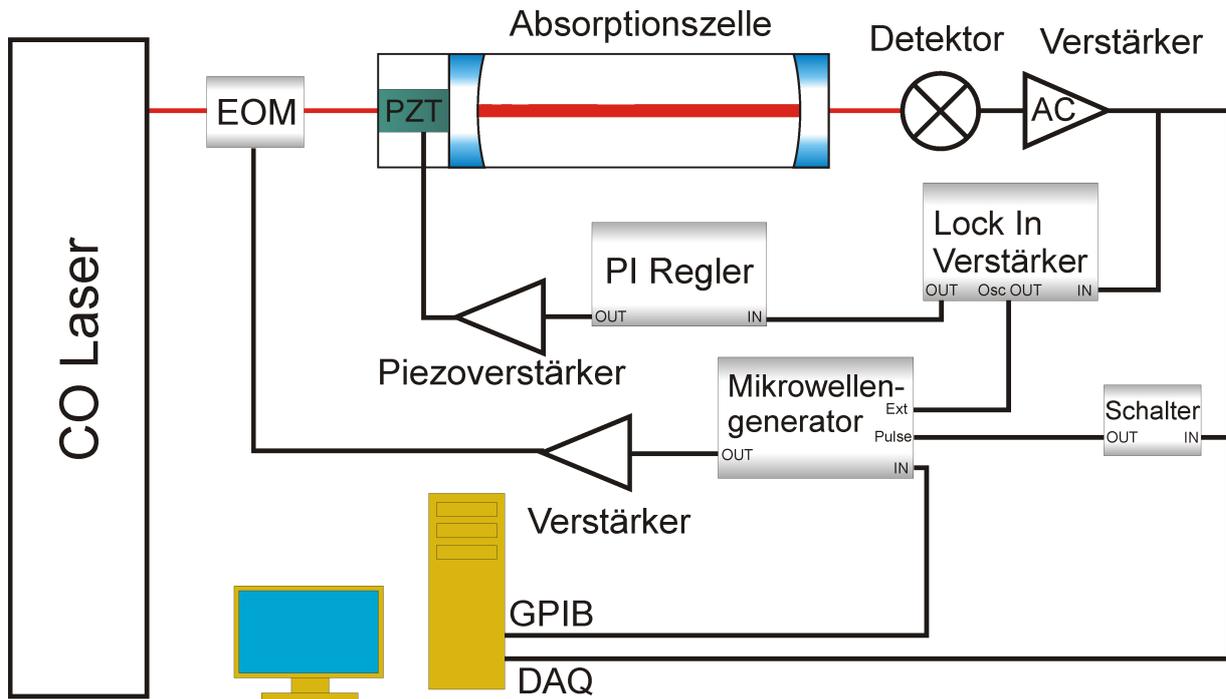
Eine Laserleistung von 100 mW zusammen mit einer Mikrowellenleistung von 20 W erzeugt eine Seitenbandleistung von ca.  $100\ \mu\text{W}$  [Mür02]. Die Seitenbänder sind orthogonal zu ihrem Träger polarisiert. Mit einem Analysator, der um  $90^\circ$  gedreht zum Polarisator steht, werden die Seitenbänder hinter dem EOM vom Laserstrahl räumlich getrennt. Im weiteren Strahlverlauf werden die Seitenbänder mittels einer Teleskop-Anordnung aus zwei gekrümmten Spiegeln ( $R = 1\text{ m}$  und  $R = 1,5\text{ m}$ ) so auf den optischen Resonator angepasst, dass der Fokus des Seitenbandes mit dem Fokus des Resonators in Größe und Position übereinstimmt. Die letzten beiden Planspiegel vor der Nachweiszelle dienen zur Justage der Einkopplung in den Resonator. Bei einer korrekten Einkopplung wird gezielt die  $\text{TEM}_{00}$ -Mode des Resonators angeregt und höhere Moden werden unterdrückt. Somit steht einer einzigen Mode die maximale Seitenbandleistung zur Verfügung. Hinter dem Resonator wird der transmittierte Strahl mit einem Toroiden auf den Detektor fokussiert,



**Abbildung 3.1.:** Maßstabgerechtes Schema des optischen Aufbaus des Cavity-Leak-Out-Spektrometers. Der vom CO-Laser emittierte Laserstrahl wird mittels einer Anordnung aus zwei gekrümmten Spiegeln ( $R = 5 \text{ m}$  und  $R = 1 \text{ m}$ ) optimal an den EOM angepasst, um die maximale Konversionseffizienz zu erhalten. Hinter dem EOM wird die orthogonale Polarisation zwischen dem Träger (CO-Laserstrahl) und den Seitenbändern ausgenutzt, um diese mittels eines Analysators, der gekreuzt zum Polarisator steht, räumlich voneinander zu trennen. Die Seitenbänder werden von zwei gekrümmten Spiegeln an die Geometrie des optischen Resonators angepasst. Mit den letzten beiden Spiegel vor der Nachweiszone werden sie so justiert, dass im Resonator nur die  $TEM_{00}$  Mode mit maximaler Seitenbandleistung anschwingt.

der das Transmissionssignal aufnimmt und weiterleitet.

Die Nachweiszone besteht aus einem Glasrohr, welches von einem Invar-Skelett gehalten wird. Der mechanische Aufbau und die Verwendung von Invar als Legierung mit besonders niedrigem Temperaturkoeffizient machen diesen Aufbau extrem stabil gegenüber mechanischen Störungen und Temperaturschwankungen. Eine genaue Beschreibung der Zelle befindet sich in [Hei07]. Die Resonatorspiegel sind plan-konkav. Auf der äußeren, planen Seite sind sie antireflexbeschichtet, um Rückreflexe zu minimieren. Die innere, konkave Seite der Spiegel besitzt einen Krümmungsradius von  $R = 6 \text{ m}$ . Die Beschichtungen sind auf einem Siliziumsubstrat aufgetragen. Die Resonatorspiegel sind auf elektrisch verstellbaren Spiegelhaltern (Intelligent Picomotors, New Focus) angebracht, die es ermöglichen den Resonator auch im evakuierten Zustand zu justieren. Ein Resonatorspiegel ist auf einem Piezotubus (HPSt 150-3, Fa. Piezomechanik) montiert, der zur Feinjustage und zur Stabilisierung des Resonators dient. Abgeschlossen wird die Nachweiszone durch zwei Edelstahlköpfe mit je einem antireflexbeschichteten Calciumfluoridfenster.

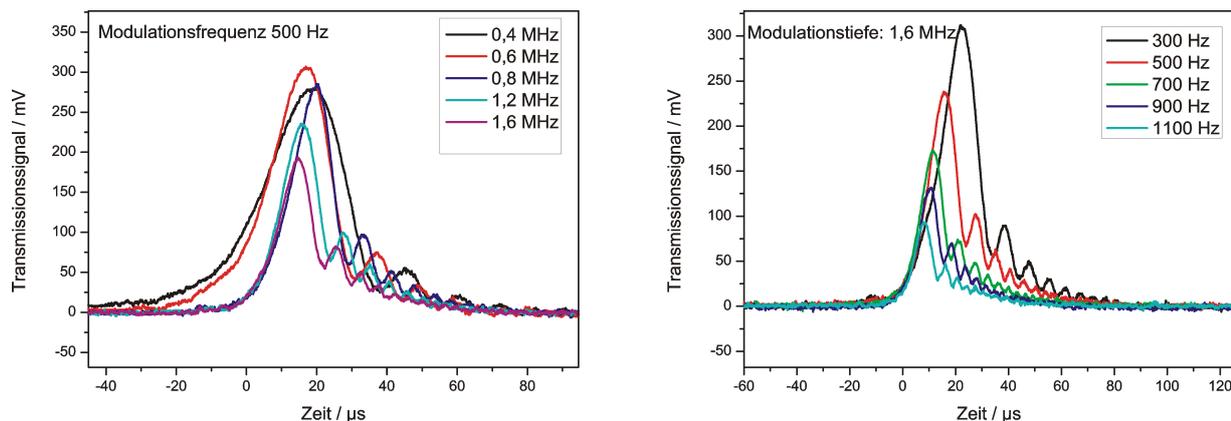


**Abbildung 3.2.:** Stabilisierungskreis der Nachweiszelle auf den Laserstrahl. Die Seitenbänder werden mit einer Frequenz von 540 MHz über die Resonanzlinie der Nachweiszelle moduliert. Ein Resonatorspiegel befindet sich auf einem Piezotubus. So kann die Nachweiszelle mit einer 1f-Lock-In-Stabilisierung auf die Laserfrequenz stabilisiert werden.

### 3.1.1. Stabilisierung der Nachweiszelle

Die Nachweiszelle wird mittels einer 1f-Lock-In-Stabilisierung auf die Laserfrequenz stabilisiert. Abbildung 3.2 zeigt den zugehörigen Aufbau. Der Lock-In-Verstärker generiert ein Referenzsignal von 540 Hz, welches dem Mikrowellengenerator zugeführt wird und so die Seitenbänder moduliert. Das Modulationssignal dient gleichzeitig als Referenz für die Auswertung des Fehlersignals. Die optimale Modulationstiefe des Mikrowellengenerators liegt bei 1,8 MHz. Hierdurch wird gewährleistet, dass während jeder Modulationsperiode die Resonanzlinie der Nachweiszelle zweimal in Koinzidenz mit der Laserfrequenz ist. Eine höhere Modulationsfrequenz führt zu einem niedrigeren Signal-zu-Rausch-Verhältnis, da die Stärke des Lichtfeldes, das sich im Resonator aufbaut, abhängig ist von der Zeit, in der Laserfrequenz und Nachweiszelle in Resonanz sind. Eine Verringerung der Modulationstiefe bewirkt eine Verschlechterung der Stabilität des Regelkreises. Abbildung 3.3 zeigt die Auswirkungen auf das Signal in Transmission bei verschiedenen Modulationsfrequenzen bzw. Modulationstiefen. Die oben genannten Werte für die Modulationsfrequenz und die Modulationstiefe haben sich als optimale Werte bezüglich der Stabilität der Messung und des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses erwiesen.

Das Detektorsignal wird zunächst an einen Vorverstärker weitergeleitet und anschließend



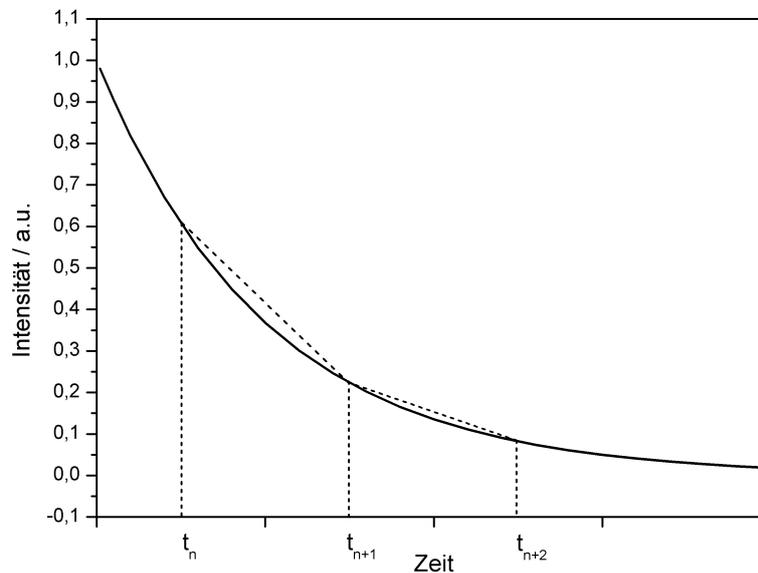
**Abbildung 3.3.:** Auswirkungen unterschiedlicher Stabilisierungsparameter auf das Transmissionsignal. Eine höhere Modulationstiefe und eine höhere Modulationsfrequenz führen zu niedrigeren Signalstärken.

dem Lock-In-Verstärker, einem Schwellwertschalter und dem Rechner zur weiteren Auswertung zugeführt. Der Lock-In-Verstärker demoduliert das Signal, d.h. er vergleicht die Phase zwischen dem Eingangssignal und dem Referenzsignal. Ist die Resonanzbedingung zwischen Laserfrequenz und Nachweiszelle erfüllt, wenn das Referenzsignal seinen Nulldurchgang besitzt, so wird mittels Phasenverschiebung am Ausgangssignal ebenfalls ein Nulldurchgang realisiert. Eine Verschiebung der Resonanzfrequenz hat eine Änderung der Phasendifferenz zwischen Transmissionsignal und Referenzsignal zur Folge, was ein von Null verschiedenes Ausgangssignal des Lock-In-Verstärkers bewirkt. Amplitude und Vorzeichen des Regelsignals richten sich nach Größe bzw. Vorzeichen der Phasendifferenz. Das Regelsignal wird an einen PI-Regler übergeben, der das Regelsignal verstärkt. Anschließend wird das Regelsignal vom Piezotreiber verstärkt und an den Piezo weitergegeben, der so die Zellenlänge dem Fehlersignal entsprechend anpasst.

Um gezielt Abklingsignale zu erzeugen, wird der Laser abgeschaltet, wenn die gemessene Intensität am Detektor einen bestimmten Schwellenwert überschreitet. Ein Schalter sendet einen Puls an den Mikrowellengenerator, was bewirkt, dass die Seitenbänder für ca.  $200 \mu\text{s}$  um den Faktor 10 000 ( $A_{\text{in}}/A_{\text{aus}}$  Verhältnis: 80 dB) abgeschwächt werden. Dieses kommt einem Abschalten des Lasers gleich.

Mit dieser Stabilisierungsmethode werden im Moment Aufnahmezeiten von 1,08 kHz erreicht.

Der Druck in der Zelle wird mit Hilfe eines Reglers (MKS Type 640) konstant gehalten, so dass unterschiedliche Flüsse durch die Nachweiszelle bei gleichem Druck realisiert werden können. Der Druck in der Zelle kann in einem Bereich 2,7 - 133 mbar mit einer Genauigkeit von 0,27 mbar geregelt werden. Der Bereich von 10 - 100 mbar entspricht dem optimalen Druckbereich zur Aufnahme von Absorptionslinien. Dieser Bereich ist optimal,



**Abbildung 3.4.:** Näherung des exponentiellen Abfalls durch ein Trapezintegral (nach [Hal04]).

da durch einen im Vergleich zum Raumdruck verringerten Druck die Linienbreite so weit reduziert ist, dass Überlagerungen zu anderen Molekülen weitestgehend ausgeschlossen werden können.

### 3.1.2. Messwertaufnahme

Das Transmissionssignal wird vom Detektor an den Rechner weitergeleitet, wo es mittels einer DAQ-Karte von einem LabView-Programm aufgezeichnet wird. Das Steuerungsprogramm erhält als Trigger den Puls, der an die Mikrowelle gesendet wird. Nach einer festen Zeit, die sich vor einer Messung einstellen lässt, fittet das Programm einen exponentiellen Abfall [Hal04] an die gemessene Kurve und bestimmt daraus die  $1/e$ -Zeit, die charakteristisch für jedes Abklingensignal ist. Das besondere an diesem Vorgang des Fittens ist, dass das Problem des exponentiellen Fits zurückgeführt wird auf eine lineare Regression, was den Fit extrem schnell macht und zu einer besseren Auflösung führt. Dabei wird der Signalverlauf des exponentiellen Abfalls angenähert durch ein Trapezintegral mit einem Korrekturterm, der das systematische Überschätzen der Abklingzeit korrigiert (siehe Abbildung 3.4). Aus dem Vergleich zwischen der gemessenen Abklingzeit  $\tau$  und der Grundabklingzeit  $\tau_0$  der leeren Zelle berechnet das Steuerungsprogramm die Absorption.



## 3.2. Fehlerquellen

Jeder Messprozess wird von verschiedenen Fehlerquellen überlagert, die sich entweder auf das Signal-zu-Rausch-Verhältnis, auf die absolute Konzentration oder auf die Stabilität des Gesamtsystems auswirken. Grundsätzlich ist es wünschenswert diese Fehler zu vermeiden oder sie, wenn sie sich nicht vermeiden lassen, zu korrigieren, um so den Fehler der Messung möglichst gering zu halten. Für die Messung mit CALOS sind die Hauptfehlerquellen die Folgenden:

- Temperaturschwankungen haben Auswirkungen auf die Stabilität des Systems bzw. auf den Fehler in der Konzentrationsbestimmung.
- Die Wahl ungeeigneter Fitparameter führt zu Fehlern bei der Bestimmung der Abklingzeit.
- Unsicherheiten der HITRAN-Daten haben Einfluss auf den Fehler zur Bestimmung absoluter Konzentrationen.
- Druckschwankungen, die durch die Genauigkeit der Druckregelung gegeben sind, haben Auswirkungen auf den Fehler in der Konzentrationsbestimmung.
- Ungenauigkeit in der Laserfrequenz verursachen Fehler in der Konzentrationsbestimmung.

Im Folgenden werden die für die Cavity-Leak-Out-Spektroskopie relevanten Fehlerquellen genauer vorgestellt und diskutiert und es werden Vorschläge zur möglichen Optimierung gemacht.

### 3.2.1. Messung der Temperaturvariation

Trotz des geringen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Invar haben die Temperaturschwankungen im Labor Einfluss auf die Länge der Messzelle und somit auf die Länge des Resonators. Diese Schwankungen wirken sich vor allem auf die Langzeitstabilität des Systems aus.

Um die Auswirkung der Temperaturvariation auf die Länge der Zelle zu messen, wurde die Temperatur des Invargerüsts mit einem PT1000 gemessen. Hierbei ergab sich innerhalb von 1,5 Stunden eine Temperaturänderung eines Invarstabes von maximal 0,5 °C. Mit einem Längenausdehnungskoeffizienten von  $2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  folgt daraus eine Längenausdehnung der Nachweiszelle von 1  $\mu\text{m}$ . Längenänderungen des Resonators bewirken einen Drift der Resonanzlinie der Nachweiszelle. Für die Stabilisierung bedeuten große Drifts, dass die Modulationstiefe, mit der der Laser über die Resonanzlinie der Nachweiszelle gefahren wird,

möglichst groß ( $>1,6$  MHz) sein muss, damit bei jeder Modulationsperiode Laser- und Resonatorlinie zweimal in Koinzidenz sind. Bei den oben genannten Raumtemperaturschwankungen wird zur Stabilisierung an den Piezoverstärker eine Spannung von  $0,101 \pm 0,064$  V weitergeleitet. Dies entspricht bei maximaler Verstärkung des Piezoverstärkers von 30 dB einer Spannung von  $3,19 \pm 2$  V. Der Frequenzhub des Piezos beträgt  $7,86$  MHz/V [Bön09]. Aus der Veränderung der Resonatorlänge resultiert eine Verschiebung der Resonanzlinie der Nachweiszelle um  $25,1 \pm 15,7$  MHz.

Da Temperaturschwankungen sehr langsame Variationen sind, können sie durch die Piezostabilisierung herausgeregelt werden. Die Variation in der Länge der Zelle hat jedoch Auswirkungen auf die Stabilität des Systems. Ein Kriterium zur Bewertung der Stabilität der Nachweiszelle, ist die ideale Integrationszeit der gemessenen Absorption, die durch die Messung der Allan-Varianz bestimmt wird. Hierzu wird das Rauschen einer evakuierten Zelle über einen längeren Zeitraum gemessen. Die Allan-Varianz ist eine Zweiwertvarianz, wobei über die Differenz benachbarter Messwerte gemittelt wird:

$$\sigma^2(\tau) = \frac{1}{2} \langle (y_{n+1} - y_n)^2 \rangle \quad (3.1)$$

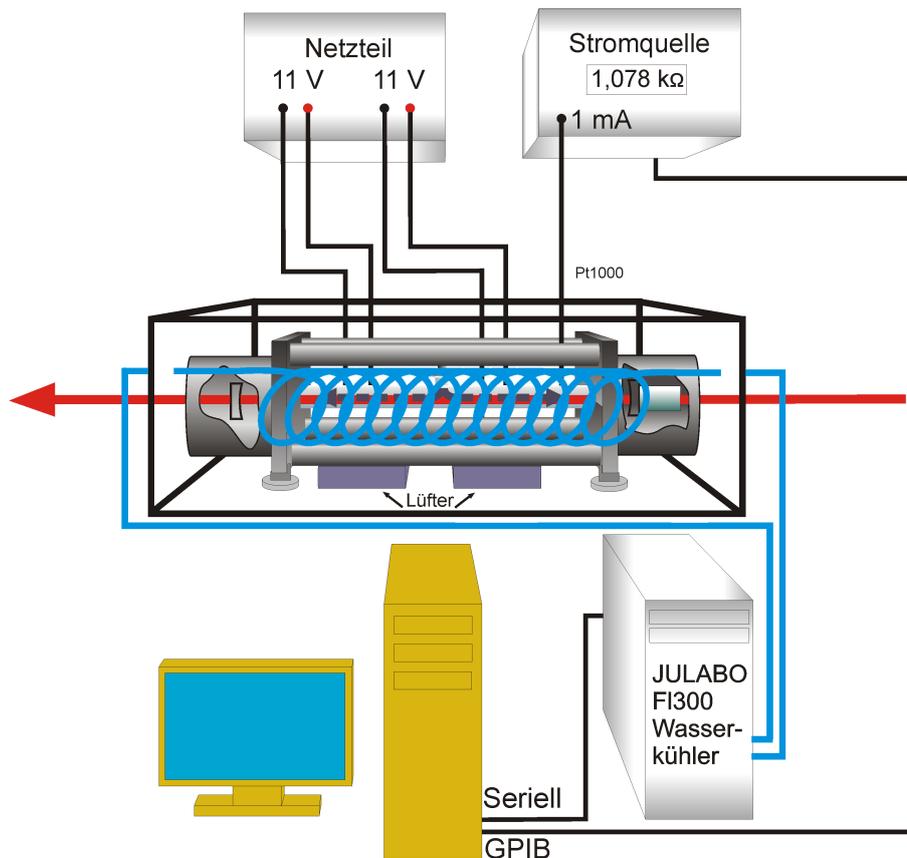
Das Minimum der Allan-Varianz liegt bei der idealen Integrationszeit des Systems. Für die Nachweiszelle liegt diese ideale Integrationszeit bei ca. 70 s [Fri08a].

Neben einer Längenänderung der Nachweiszelle führt eine Temperaturänderung auch zu einem Fehler bei der Bestimmung der Konzentration mit Hilfe der HITRAN-Daten, da die Temperatur Einfluss auf die Linienstärke nimmt. Die Temperaturvariation eines Gases von  $1^\circ\text{C}$  führt zu einem Fehler in der gemessenen Absorption von ca. 2% (abhängig vom gemessenen Molekül).

Um diese Fehler zu minimieren, wurde eine Temperaturstabilisierung aufgebaut, die es ermöglicht, die Temperatur der Nachweiszelle über einen längeren Zeitraum (3 Stunden) mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,15^\circ\text{C}$  zu regeln.

### Aufbau einer Temperaturstabilisierung

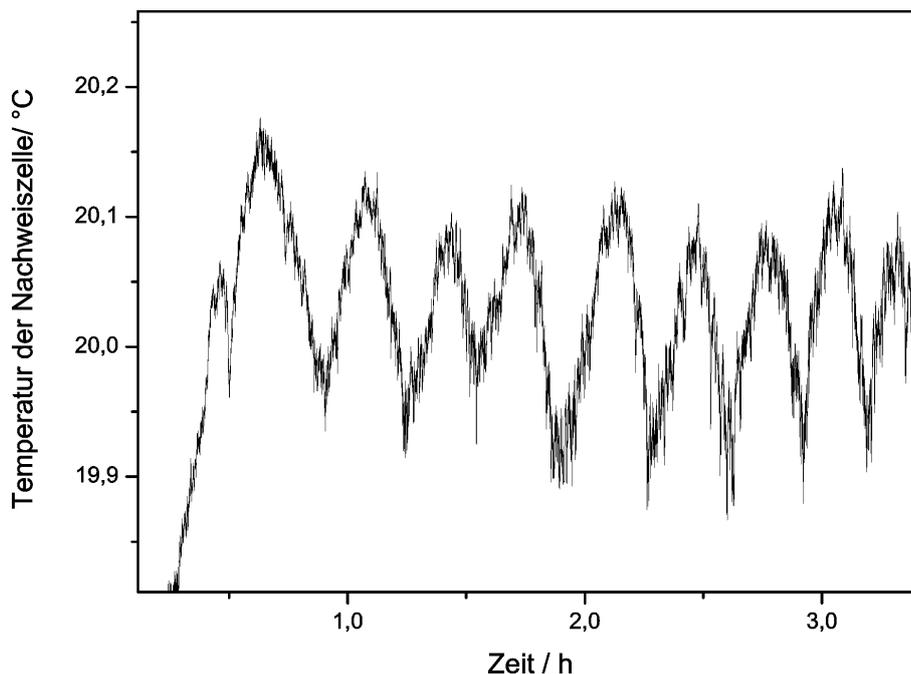
Abbildung 3.5 zeigt den Aufbau der Temperaturstabilisierung. Um die Nachweiszelle von den Temperaturschwankungen im Labor zu entkoppeln, wurde sie mit einer Plexiglashaube, und einer Hülle aus Styropor umschlossen. Mit einer Wasserkühlung (Julabo FL300), die in einem Bereich von  $-20^\circ\text{C}$  bis  $+40^\circ\text{C}$  arbeitet, kann die Temperatur unter der Plexiglashaube geregelt werden. Eine Umwälzung der Luft unter der Haube wird durch zwei Ventilatoren erreicht. So verhindern die Lüfter die Entstehung eines Wärmegradienten. Mit einem PT1000 wird die Temperatur unter der Plexiglashaube und an einem Invarstab gemessen. Zur Regelung wurde ein LabView-Programm (siehe Anhang A) entworfen,



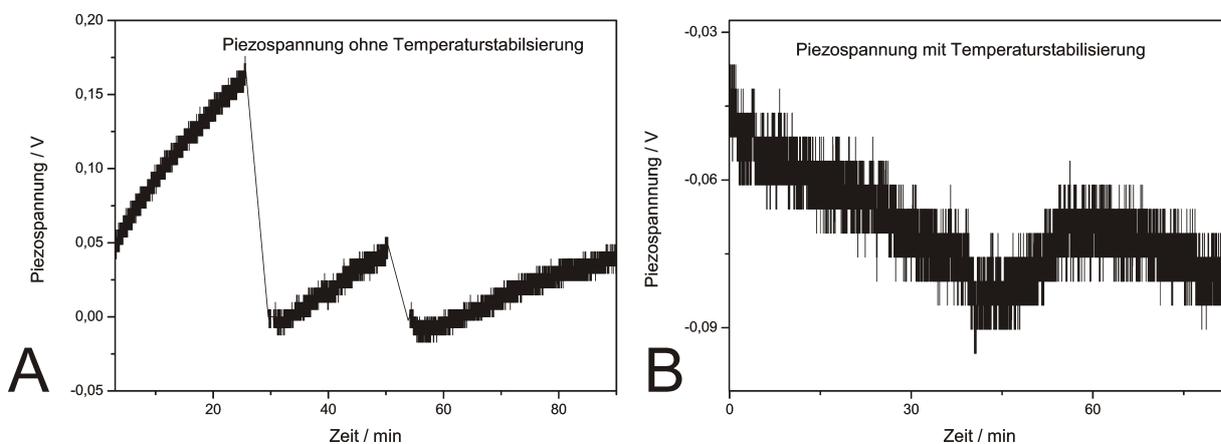
**Abbildung 3.5.:** Aufbau der Temperaturstabilisierung. Eine Wasserkühlung, die von einem LabView-Programm gesteuert wird, sorgt für eine konstante Temperatur unter der Haube. Ventilatoren dienen zur Umwälzung der Luft unter der Haube und verhindern so die Entstehung eines Wärmegradienten.

welches die aktuelle Temperatur des PT1000 erhält und dementsprechend die Temperatur der Wasserkühlung anpasst, um eine konstante Temperatur unter der Haube zu garantieren. Abbildung 3.6 zeigt den Verlauf der Umgebungstemperatur der Nachweiszelle im stabilisierten Zustand. Die Messung zeigt, dass eine Temperaturstabilität von  $\pm 0,15\text{ }^{\circ}\text{C}$  über einen Zeitraum von mindestens 3 Stunden gewährleistet werden kann, sobald die gewünschte Temperatur erreicht ist.

Abbildung 3.7 zeigt zwei exemplarische Messungen des Regelsignals, welches ohne Temperaturstabilisierung (Abb. A) bzw. mit Temperaturstabilisierung (Abb. B) an den Piezoverstärker angelegt wird. Die Spannung, die unter dem Einfluss der Temperaturstabilisierung an den Piezoverstärker angelegt wird, beträgt im Mittel  $0,035 \pm 0,009\text{ V}$ . Dies entspricht mit den oben genannten Parametern einer Verschiebung der Resonanzlinie um  $8,7 \pm 2,2\text{ MHz}$ . Ein Vergleich der Allan-Varianz vor und nach dem Aufbau der Temperaturstabilisierung zeigt, dass die ideale Integrationszeit von 51 s auf 109 s (4P9-Linie des Lasers) gestiegen ist (siehe Abbildung 3.8). Die minimale rauschäquivalente Absorption



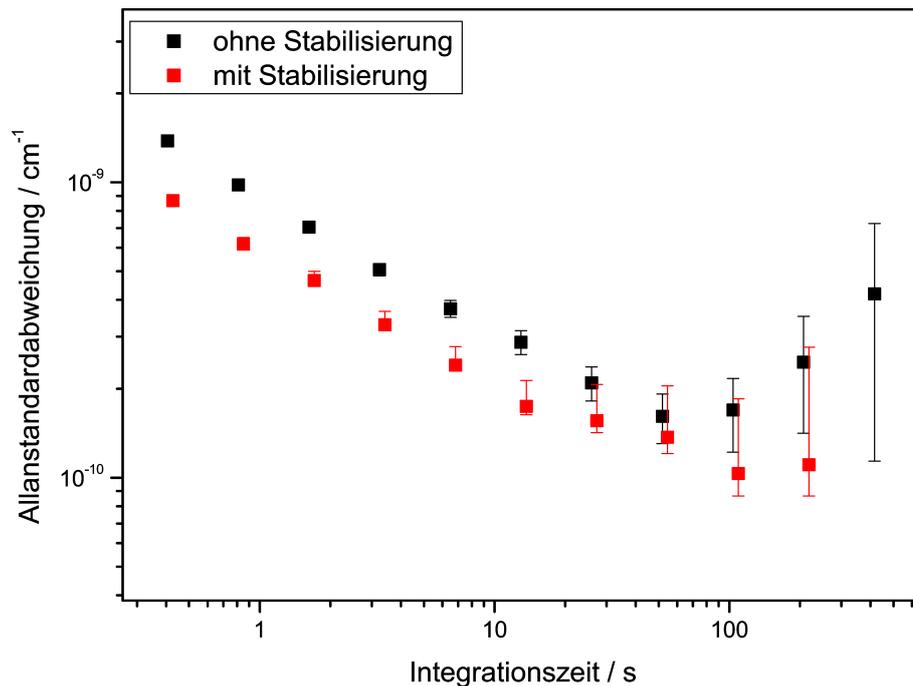
**Abbildung 3.6.:** Temperaturverlauf unter der Haube mit Temperaturstabilisierung. Eine Stabilität von  $\pm 0,15\text{ °C}$  kann über einen Zeitraum von 3 Stunden gewährleistet werden.



**Abbildung 3.7.:** Vergleich der Piezospännung mit und ohne Temperaturstabilisierung.

wurde von  $1,61 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  (51 s) auf  $1,03 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  (109 s) optimiert. Die Modulationsfrequenz der Mikrowelle konnte auf 800 Hz erhöht werden bei einer Modulationstiefe von 1,4 MHz. Hierdurch wurde eine Optimierung der Datenaufnahmerate von 1,08 auf 1,6 kHz erreicht.

Durch die Verringerung der Temperaturdrifts verringert sich gleichzeitig der Fehler in der Bestimmung der Konzentration beim Vergleich mit den HITRAN-Daten. Bei einer Temperaturschwankung von  $\pm 0,15\text{ °C}$  beträgt der Fehler von Langzeitmessungen im Durchschnitt ca. 0,2%.

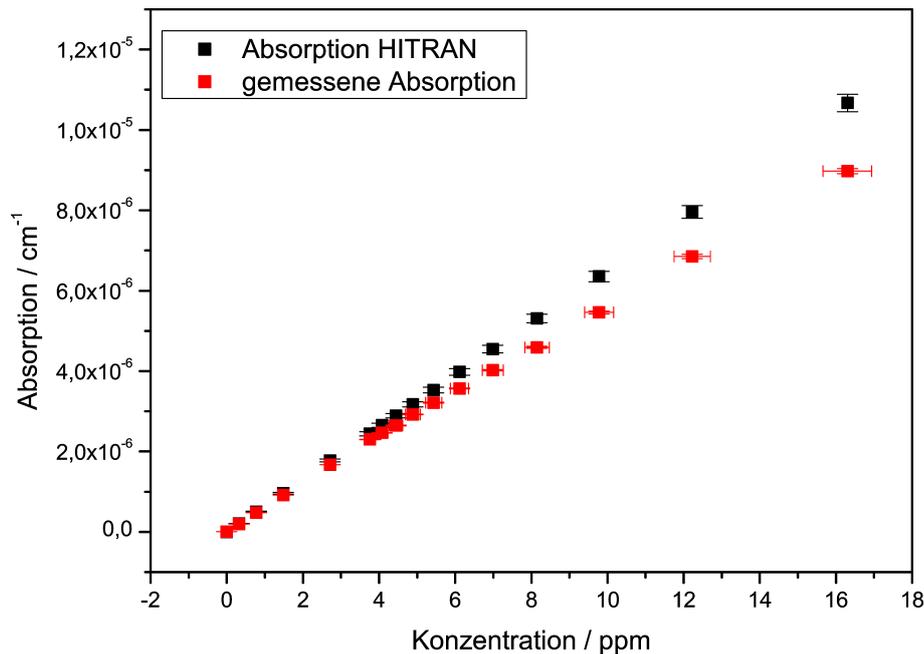


**Abbildung 3.8.:** Vergleich der Allanvarianzmessung mit und ohne Temperaturstabilisierung der 4P9-Laserlinie.

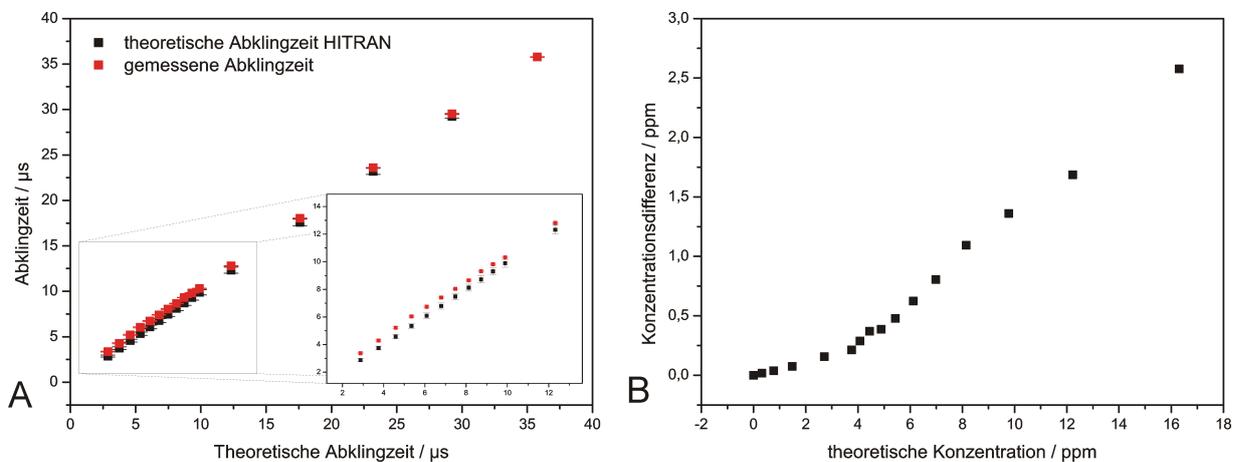
### 3.2.2. Messung sehr kurzer Abklingzeiten

Bei der Vermessung eines Gases in unterschiedlichen Verdünnungsstufen beobachtet man, dass ab einer Abklingzeit von  $10 \mu\text{s}$  das Spektrometer von dem linearen Zusammenhang zwischen Absorptionskoeffizient und Konzentration abweicht. Die durch den Fit angegebene Abklingzeit ist in diesem Bereich zu groß und die Absorption bzw. Konzentration somit zu klein. Abbildung 3.9 zeigt einen Vergleich zwischen der gemessenen Absorption und der theoretisch berechneten Absorption auf Basis der HITRAN-Daten eines Prüfgases ( $15 \text{ ppm } ^{13}\text{CO}$  in  $\text{N}_2$ ) in unterschiedlichen Verdünnungsstufen. Die Fehlerbalken der HITRAN-Daten ergeben sich aus dem Fehler in der Linienstärke (1-2%). Die Fehler in x-Richtung der gemessenen Daten beruhen auf Ungenauigkeiten des Prüfgasgemisches und auf dem Fehler der Massenflussregler. Die Fehler in y-Richtung der gemessenen Absorption sind Fehler aufgrund von Druck- und Temperaturungenauigkeiten.

Abbildung 3.10A zeigt den Vergleich von theoretisch ermittelter Abklingzeit auf Basis der HITRAN-Daten und gemessener Abklingzeit. Die Abbildung zeigt, dass die Differenz hin zu kleineren Abklingzeiten größer wird. Die Differenz beträgt  $0,2 \mu\text{s}$  bei einer Abklingzeit von  $29 \mu\text{s}$  und  $0,6 \mu\text{s}$  bei einer Abklingzeit von  $4,5 \mu\text{s}$ . Abbildung 3.10B zeigt die Umrechnung dieser Differenz in eine Konzentration von  $^{13}\text{CO}$ . Es ergeben sich bei großen Konzentrationen, also kleinen Abklingzeiten, Fehler von bis zu  $2,5 \text{ ppm } ^{13}\text{CO}$ .



**Abbildung 3.9.:** Vergleich zwischen gemessener Absorption eines Prüfgases unterschiedlicher Verdünnungsstufen und theoretisch berechneter Absorption mit Hilfe der HITRAN Datenbank. Die Messung zeigt eine Abweichung des idealen Verlaufes im Vergleich zu den theoretischen HITRAN Daten.

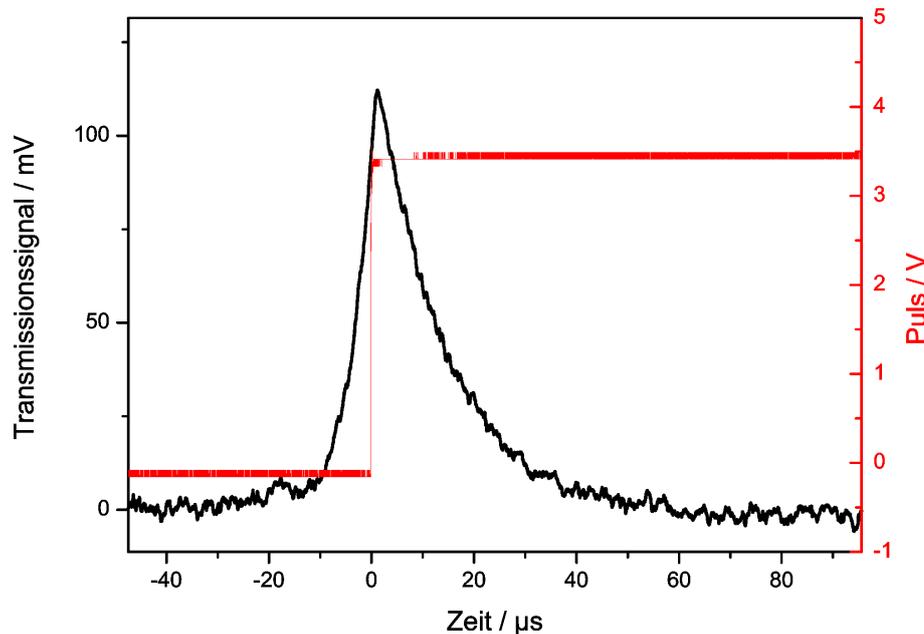


**Abbildung 3.10.:** A: Vergleich von theoretischer und gemessener Abklingzeit. B: Fehler in der Konzentration in Abhängigkeit von der gemessenen Konzentration

### Wahl des Fitstartpunktes

Zunächst wird untersucht, welchen Einfluss der Fitstartpunkt auf die gemessene Abklingzeit bzw. Absorption hat.

Laut Herstellerangaben beträgt die Zeit, die für den Abschaltvorgang des Mikrowellengenerators benötigt wird weniger als  $10 \text{ ns}$ . Trotzdem lässt sich nach dem Abschalten für weitere  $1,5 \mu\text{s}$  ein Anstieg des Detektorsignals beobachten. Dieser Verlauf lässt sich ma-

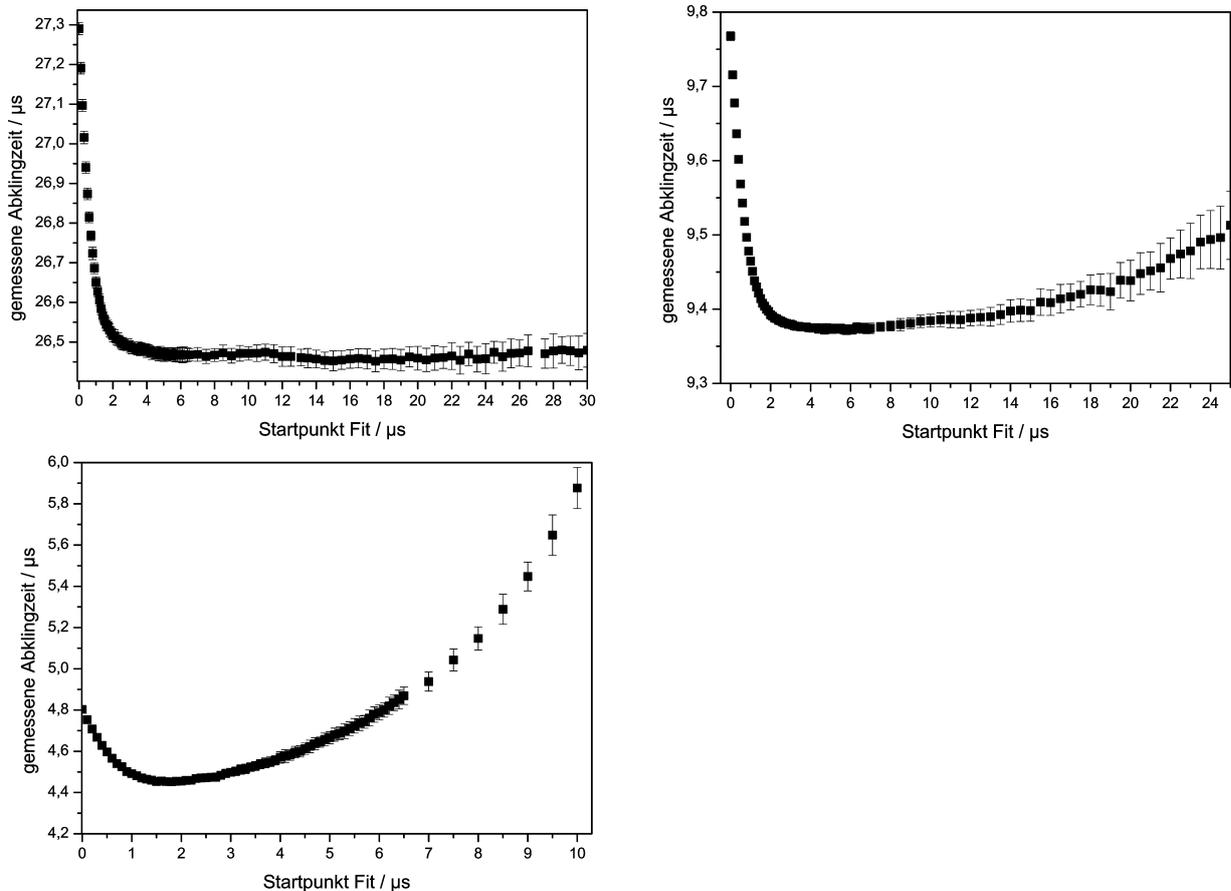


**Abbildung 3.11.:** Abklingsignal am Detektor in Transmission zusammen mit dem Pulssignal, das die Mikrowelle abschaltet.

thematisch begründen und hat seine Ursache nicht in der Dauer des Abschaltvorgangs. Abbildung 3.11 zeigt ein gemessenes Abklingsignal, zusammen mit dem Puls, der an den Mikrowellengenerator gesendet wird, um diesen abzuschalten. Um den Einfluss des Startpunktes für den Fit bei unterschiedlichen Abklingzeiten zu bestimmen, wurde die Abklingzeit für unterschiedliche Startpunkte bei drei typischen Abklingsignalen gemessen. Abbildung 3.12 zeigt die gemessene  $1/e$ -Zeit der Abklingsignale mit  $\tau \approx 26,5 \mu\text{s}$ ,  $\tau \approx 9,4 \mu\text{s}$  und  $\tau \approx 4,5 \mu\text{s}$  in Abhängigkeit vom Startzeitpunkt des Fits. Die Länge des Fits beträgt  $150 \mu\text{s}$  bei einer Datenübertragungsrate von 10 MHz.

Bei einer Abklingzeit von  $26,5 \mu\text{s}$  stellt sich nach einer Totzeit von ca.  $6 \mu\text{s}$  eine konstante Abklingzeit ein. Die Standardabweichung wird mit späteren Fitstartpunkten größer. Bei einer Abklingzeiten von  $9,4 \mu\text{s}$  ist die  $1/e$ -Zeit bei Startpunkten von  $4 \mu\text{s}$  bis ca.  $8 \mu\text{s}$  konstant, danach beobachtet man ein systematisches Ansteigen der Abklingzeit sowie deren Standardabweichung. Bei kurzen Abklingzeiten von ca.  $4,5 \mu\text{s}$  beobachtet man ein Minimum der Abklingzeit bei Startpunkten von ca.  $1,5$  bis  $2 \mu\text{s}$ , danach steigt die Abklingzeit systematisch an, ähnlich wie bei einem Signal mit  $\tau=9,4 \mu\text{s}$ .

Diese Beobachtungen zeigen, dass der Anfang des Abklings nicht genau dem exponentiellen Abfall des Feldes in der Nachweiszelle entspricht. Desweiteren eignet sich jedoch auch das Ende des Abklingsignals nicht, um die Abklingzeit des Feldes in der Zelle zu bestimmen. Zusammenfassend eignet sich nur ein bestimmter Teil des exponentiell abfallenden Signals, um die  $1/e$ -Zeit des Intensitätsabfalls des Feldes in der Nachweiszelle zu



**Abbildung 3.12.:** Gemessene Abklingzeit in Abhängigkeit vom Startpunkt der Fitroutine bei unterschiedlichen Abklingsignalen. Jedes Abklingsignal wird ca  $150 \mu\text{s}$  lang gemessen.

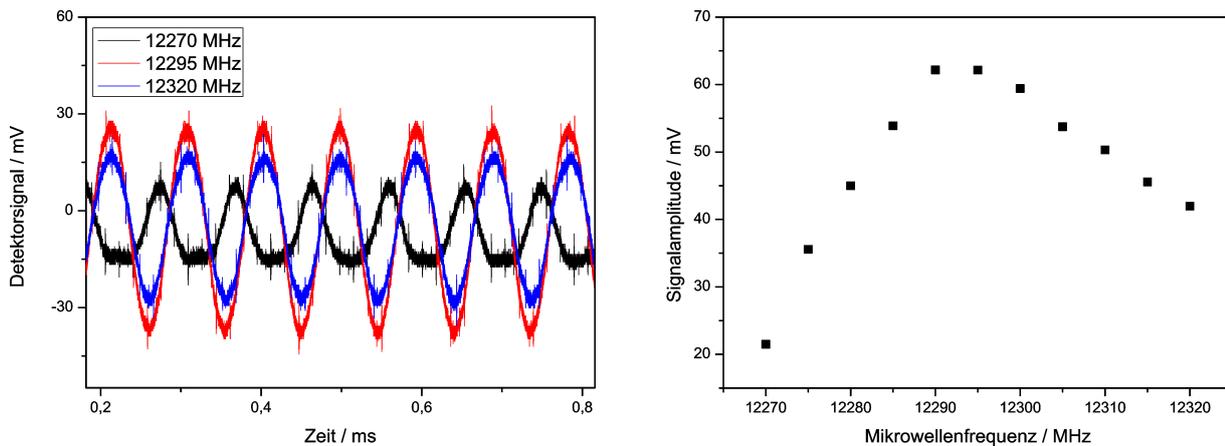
bestimmen. Dieses Zeitfenster ist umso kürzer, je geringer die  $1/e$ -Zeit ist.

### 3.2.3. Bandbreiteneffekte

Die Verzögerung des exponentiellen Abfalls nach dem Abschalten des Mikrowellengenerators kann durch den Einfluss der Bandbreite der Detektor-Verstärker-Kombination auf das Signal erklärt werden.

Eine niedrige Bandbreite hat zum einen zur Folge, dass bei der Aufnahme von kleinen Abklingzeiten Phasenverschiebungen zwischen dem wahren Abklingsignal des Feldes in der Nachweiszone und dem Signal, welches an den Rechner weitergeleitet wird, auftreten können. Auf der anderen Seite ermöglicht eine niedrige Bandbreite aber auch eine hohe Verstärkung, wodurch auch auf Laserlinien mit geringer Transmission durch die Nachweiszone gemessen werden.

Um die Auswirkung der begrenzten Bandbreite der Detektor-Verstärker-Kombination auf das gemessene Abklingsignal zu untersuchen, betrachtet man diese Kombination als Tief-

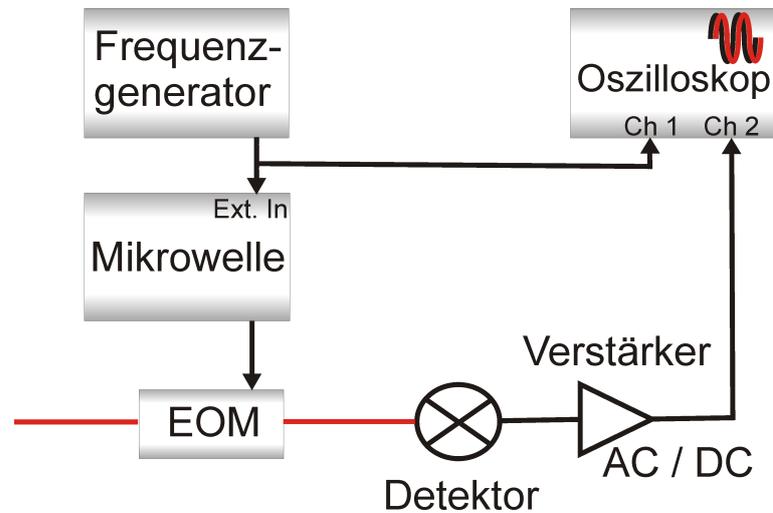


**Abbildung 3.13.:** Auswirkung der Modulation des Mikrowellengenerators bei einer maximalen Modulationstiefe von 10 MHz. Bei einer Mikrowellenfrequenz von 12295 MHz liegt die maximale Modulationsamplitude.

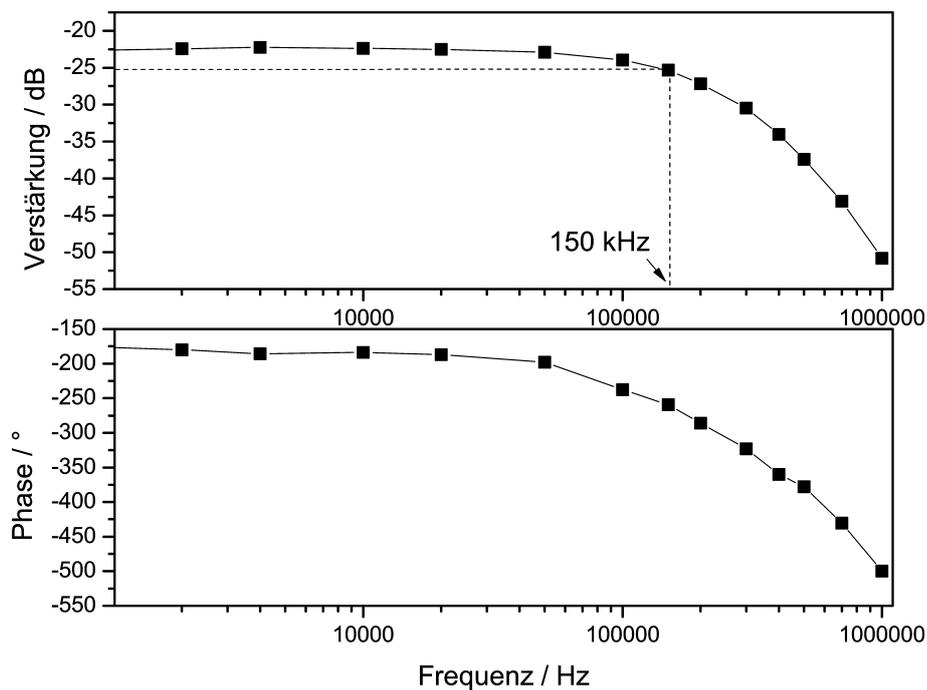
pass. Das gemessene Abklingsignal entspricht einer Faltung aus dem Abklingsignal des Feldes innerhalb der Nachweiszelle und der Filterfunktion des Tiefpasses. Das gemessene Signal wird bis zu einer für den Tiefpass charakteristischen Grenzfrequenz  $f_0$  konstant verstärkt, danach beträgt der Abfall der Verstärkung 6 dB/Oktave (20 dB/Dekade) für einen Tiefpass 1. Ordnung bzw. 12 dB/Oktave (20 dB/Dekade) für einen Tiefpass 2. Ordnung. Die Grenzfrequenz  $f_0$  ist erreicht, wenn das Verhältnis von Ausgangssignal zu Eingangssignal  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  beträgt und somit die Verstärkung um 3 dB abgenommen hat. Die Phasenverschiebung beträgt bei diesem Punkt  $45^\circ$ .

Zur Vermessung der Bandbreite der Detektor-Verstärker-Kombination werden die Seitenbänder frequenzmoduliert und direkt vom Detektor registriert. Aufgrund der Frequenzabhängigkeit der Konversion des EOM bewirkt die Frequenzmodulation des Mikrowellengenerators am Detektor eine Intensitätsmodulation. Die Modulationstiefe beträgt 10 MHz. Die Mikrowellenfrequenz wird mit 12295 MHz so gewählt, dass der Intensitätsunterschied während der Modulation um 10 MHz maximal ist (siehe Abbildung 3.13). Der Mikrowellengenerator wurde mit Frequenzen zwischen 100 Hz und 1 MHz moduliert. Abbildung 3.14 zeigt den Aufbau zur Bestimmung der Bandbreite der Detektor-Verstärker-Kombination. Die Bestimmung der Bandbreite wurde sowohl für den AC als auch für den DC-Ausgang des Verstärkers durchgeführt.

Abbildung 3.15 zeigt das Bodediagramm des Detektors mit AC-gekoppeltem Verstärker. Die obere Abbildung zeigt die Verstärkung in Abhängigkeit von der Frequenz, mit der der Mikrowellengenerator moduliert wurde. Da die Amplitude der Modulation größer ( $2V_{pp}$ ) ist als die Amplitude der vom Detektor gemessenen Modulation, ist die Verstärkung negativ. Die gemessene Signalstärke ist abhängig von der Laserleistung. Die Eigenschaften des Tiefpassfilters können daher bei beliebiger konstanter Laserleistung vermessen wer-

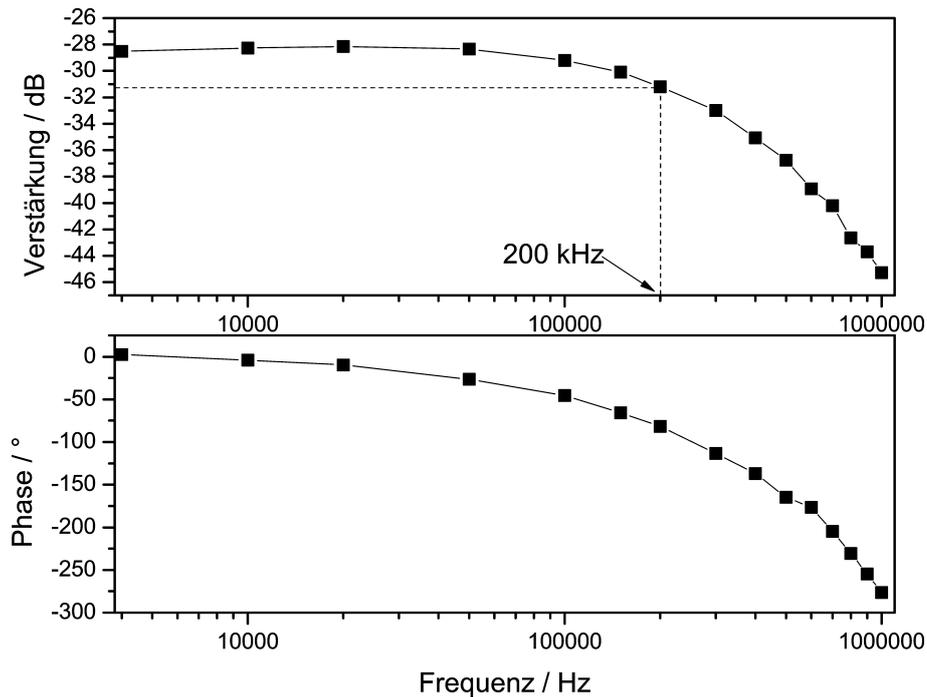


**Abbildung 3.14.:** Aufbau zur Vermessung der Bandbreite der Detektor-Verstärker-Kombination. Der Mikrowellengenerator wird mit einem Frequenzgenerator mit einer Modulationstiefe von 10 MHz frequenzmoduliert. Aufgrund der frequenzabhängigen Konversion des EOM bewirkt die Frequenzmodulation eine Intensitätsmodulation des Seitenbandes, die mit dem Detektor nachgewiesen werden kann.



**Abbildung 3.15.:** Bodediagramm des Detektor-Verstärker-Systems (AC-gekoppelt) in Transmission.

den. Die Grafik zeigt, dass die Bandbreite der Detektor-Verstärker-Kombination bei ca. 150 kHz liegt. Der Abfall der Verstärkung beträgt nach dem 3 dB Punkt 12 dB/Oktave. Die Detektor-Verstärker-Kombination bildet damit einen Tiefpass zweiter Ordnung. Die untere Grafik von Abbildung 3.15 zeigt die Phasenverschiebung der Detektor-



**Abbildung 3.16.:** Bodediagramm des Detektor-Verstärker-Systems (DC-gekoppelt) in Transmission.

Verstärker-Kombination in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz. Die Phasenverschiebung von  $180^\circ$  bei niedrigen Frequenzen resultiert aus der Invertierung durch den AC-Ausgang des Verstärkers.

Abbildung 3.16 zeigt das Bodediagramm des Detektor-Verstärker-Systems mit DC-gekoppeltem Verstärker. Für den DC-Ausgang ergibt sich eine höhere Bandbreite von ca. 200 kHz. Dieser Ausgang kann jedoch nur bei Laserlinien mit hohen Signalstärken hinter der Zelle genutzt werden, da seine Verstärkung geringer ist, als die des AC-Ausganges. Diese Messungen zeigen, dass die Bandbreite der Detektor-Verstärker-Kombination sehr beschränkt ist. Die Verstärkung dieser Kombination ist so hoch, dass auch auf Linien gemessen werden kann, die geringe Transmission durch die Nachweiszelle aufgrund von einer geringen Laserleistung oder durch hohe Reflektivität der Spiegel aufweisen. Ein Detektor mit höherer Bandbreite bietet dem System nur dann Vorteile, wenn gleichzeitig die Verstärkung entsprechend hoch ist.

### Theoretische Betrachtung der Bandbreiteneffekte

Wichtig für eine korrekte Messung der  $1/e$ -Zeit des Ursprungssignals ist die Kenntnis darüber, wie der Tiefpassfilter Einfluss auf das Signal nimmt und wann das vom Filter verstärkte Signal einem Signal mit derselben  $1/e$ -Zeit wie der des ursprünglichen Signals entspricht.

Im Folgenden wird die Beeinflussung des Verlaufs des exponentiell abfallenden Signals durch einen Tiefpassfilter 2. Ordnung theoretisch betrachtet. Das Abklingen des Stehwellenfeldes in der Nachweiszelle entspricht nach Lambert-Beer folgendem exponentiellen Abfall:

$$I_{cavity}(t) = I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (3.2)$$

wobei  $I_0$  die eingestrahelte Intensität und  $\tau$  die 1/e-Zeit des Stehwellenfeldes nach Abschalten des Lasers ist. Auf diesen Abfall wirkt ein Tiefpassfilter 2. Ordnung, der von der Detektor-Verstärker-Kombination gebildet wird. Der Filter lässt sich nach Tietze-Schenk [Tie] mathematisch folgendermaßen beschreiben:

$$I_{Filter}(f) = \frac{1}{1 + i \cdot \sqrt{2} \frac{f}{f_0} - \frac{f^2}{f_0^2}} \quad (3.3)$$

wobei  $f_0$  der Bandbreite des gesamten Tiefpasses entspricht.

Die Wirkung des Filters kann auf zwei mathematisch äquivalente Weisen erfolgen. Einerseits lässt sich die Wirkung des Filters als gewichtetes, gleitendes Mittel in Form einer Faltung betrachten. Der Faltungskern entspricht der Fourierrücktransformierten der Filterfunktion im Frequenzraum. Dieser gewichtet die Zeitpunkte zu denen die Signale zur Bildung des Mittels herangezogen werden. Andererseits wirkt der Filter als Begrenzung im Fourierraum. Je nach Bandbreite des Filters wird ab einer bestimmten Frequenz das Signal nicht mehr übertragen.

Es lässt sich zeigen, dass das gefilterte Signal  $\tilde{I}$  einem exponentiellen Abfall mit der 1/e-Zeit des Ursprungssignals entspricht:

$$I = I_0 e^{-t/\tau} \Leftrightarrow I \text{ ist Lösung von } y' = -\frac{1}{\tau} y \text{ mit } y(0) = I_0 \quad (3.4)$$

$\tilde{I}$  entspricht der Rücktransformation des fouriertransformierten Signals  $I$  multipliziert mit der Filterfunktion  $I_{Filter}$ . Voraussetzung für diese Betrachtungsweise ist die Integrierbarkeit des Filters im Fourierraum sowie die Integrierbarkeit der Fourierrücktransformation im Zeitraum.  $I_{Filter}$  lässt sich somit darstellen als Fouriertransformierte einer Funktion  $g$  im Zeitraum:

$$\begin{aligned} \tilde{I} &= F^{-1}(F(I) \cdot I_{Filter}) \\ I_{Filter} &= F(g) \\ \tilde{I} &= F^{-1}(F(I) \cdot F(g)) = F^{-1}(F(I * g)) = I * g \end{aligned} \quad (3.5)$$

$\tilde{I}$  entspricht also einer Faltung zweier Funktionen im Zeitraum. Betrachtet man die Ab-



leitung von  $\tilde{I}$ , so gilt unter Anwendung der Ableitungsregel für die Faltung:

$$\begin{aligned}\tilde{I}' &= (I * g)' = I' * g = -\frac{1}{\tau} I * g \\ &= -\frac{1}{\tau} (I * g) = -\frac{1}{\tau} \tilde{I}\end{aligned}\quad (3.6)$$

Somit löst  $\tilde{I}$  dieselbe Differentialgleichung wie  $I$  und entspricht daher wieder einem exponentiellem Abfall mit derselben Abklingzeit.

Um den Verlauf von  $\tilde{I}$  zu bestimmen wird der Filter im Fourierraum auf die Signalfunktion angewendet. Dazu wird das Abklingsignal der Zelle mittels einer Fouriertransformation in den Frequenzraum transformiert. Zugunsten der Berechenbarkeit wird das Signal für  $t < 0$  auf 0 gesetzt. Damit wird zunächst in der Umgebung von 0 ein Fehler toleriert. Da dieser Teil ( $t < 0$ ) aber ohnehin nach endlicher Zeit keine Auswirkungen mehr auf das gefilterte Abklingsignal hat, kann man ihn vernachlässigen. Unter der Voraussetzung  $\tau > 0$  erhält man für die Fouriertransformation von I:

$$\hat{I}_{cavity}(\omega) = \int_0^{\infty} I_0 \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \cdot e^{-i\omega t} dt = I_0 \cdot \frac{1}{\frac{1}{\tau} + i \cdot \omega} \quad (3.7)$$

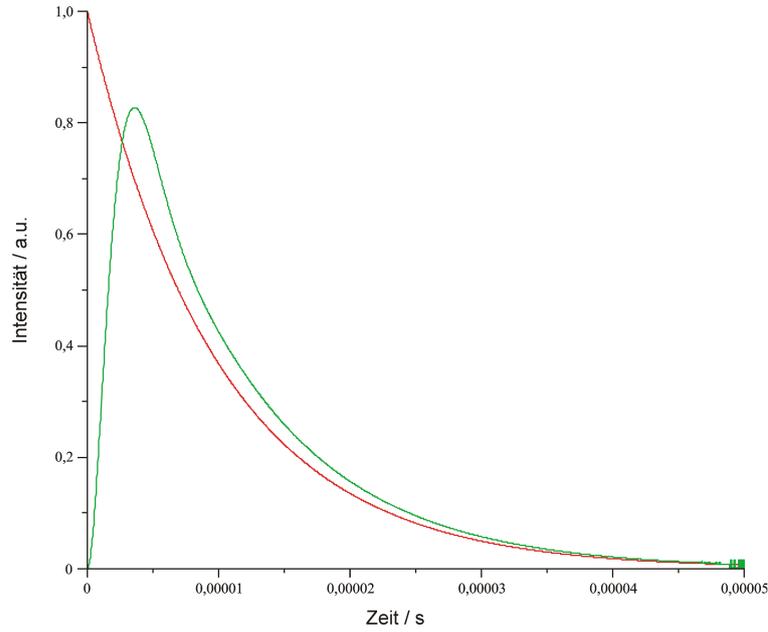
Die Filterfunktion 3.3 wird mit  $\omega = 2\pi f$  im Frequenzraum mit dem fouriertransformierten Signal multipliziert und anschließend in den Zeitraum zurücktransformiert. Man erhält:

$$\begin{aligned}\tilde{I} &= \\ & -(\sin(1/2 \sqrt{2} t \omega_0) \sqrt{2} e^{\frac{t}{\tau}} - \tau \omega_0 \sin(1/2 \sqrt{2} t \omega_0) e^{\frac{t}{\tau}} + \omega_0 \tau e^{1/2 \sqrt{2} t \omega_0} - \\ & \tau \omega_0 \cos(1/2 \sqrt{2} t \omega_0) e^{\frac{t}{\tau}}) \omega_0 I_0 \tau e^{-1/2 \frac{t(\sqrt{2} \omega_0 \tau + 2)}{\tau}} \left( \sqrt{2} \omega_0 \tau - \tau^2 \omega_0^2 - 1 \right)^{-1}\end{aligned}\quad (3.8)$$

Abbildung 3.17 zeigt den Graphen des ursprünglichen Abklingsignals und des gefilterten Signals für eine Abklingzeit von  $10 \mu\text{s}$  und eine Bandbreite von  $150 \text{ kHz}$ . Das gefilterte Signal  $\tilde{I}$  steigt zunächst an und nähert sich dann einem exponentiellen Abfall mit derselben Halbwertszeit wie der des Ursprungsignals.

Sobald der Einfluss des aufsteigenden Signals ( $t < 0$ ) auf die gefilterte Funktion vernachlässigt werden kann, gilt  $\tilde{I}/I = \text{konstant}$ . Fittet man ab diesem Zeitpunkt oder später, so hat das gefilterte Signal dieselbe  $1/e$ -Zeit wie das ursprüngliche Signal.

Für  $\tilde{I}/I = \text{konstant}$  ist auch der Abstand in x-Richtung konstant, wodurch auf die Phasenverschiebung des gemessenen Signals zum ursprünglichen geschlossen werden kann. Um diese zeitliche Differenz zu bestimmen, betrachtet man zunächst  $\tilde{I}/I$ . Da die Wirkung des Filters theoretisch nicht abbricht (siehe Gleichung 3.11), bildet man den Grenzwert für



**Abbildung 3.17.:** Ursprüngliches Abklingensignal  $I$  (rot) und gefiltertes Signal  $\tilde{I}$  (grün).

$t \rightarrow \infty$  von  $\tilde{I}/I$ . Unter der Bedingung  $\sqrt{2} < \omega_0\tau$  ist der Grenzwert für  $t \rightarrow \infty$  von  $\tilde{I}/I$ :

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \left( \frac{\tilde{I}}{I} \right) = -\frac{\tau^2 \omega_0^2}{\sqrt{2} \omega_0 \tau - \tau^2 \omega_0^2 - 1} \quad (3.9)$$

Aus dem Verhältnis  $\tilde{I}/I$  lässt sich nun folgendermaßen der zeitliche Versatz berechnen:

$$\frac{\tilde{I}}{I} = \text{konstant} \Leftrightarrow \tilde{I}(t) = \tilde{I}_0 e^{-t/\tau}$$

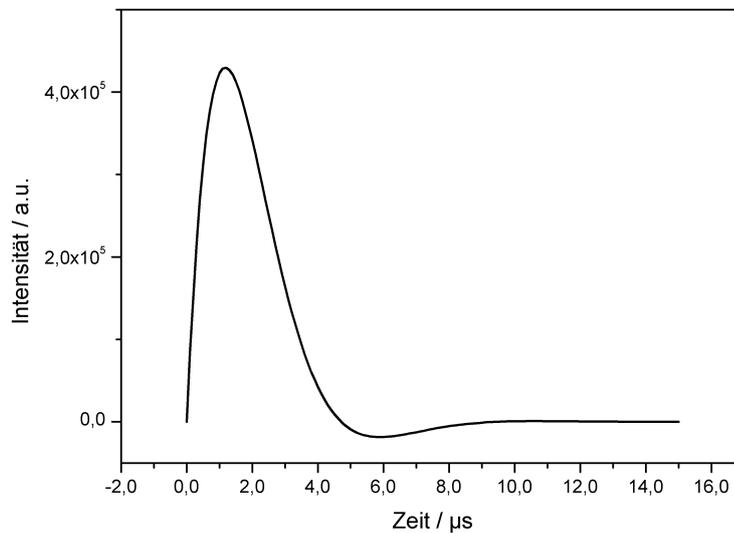
$$\begin{aligned} \tilde{I}_0 \exp(-t/\tau) &= \frac{\tilde{I}_0}{I_0} I_0 \exp(-t/\tau) = I_0 \exp((1/\tau)\tau \ln(\tilde{I}_0/I_0)) \exp(-t/\tau) \\ &= I_0 \exp(-1/\tau(t - \tau \ln(\tilde{I}_0/I_0))) = I_0 \exp(-1/\tau(t - \Delta)) \end{aligned}$$

Die Phasenverschiebung  $\Delta$  des gemessenen zum ursprünglichen Signal beträgt damit:

$$\begin{aligned} \Delta &= \tau \ln\left(\frac{\tilde{I}_0}{I_0}\right) \\ &= \tau \cdot \ln\left(-\frac{\tau^2 \omega_0^2}{\sqrt{2} \omega_0 \tau - \tau^2 \omega_0^2 - 1}\right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

Bei einer Bandbreite von 150 kHz und einer Abklingzeit von 10  $\mu\text{s}$  entspricht das einem zeitlichen Versatz von 1,49  $\mu\text{s}$ .

Man erhält für  $\tilde{I}$  dasselbe Ergebnis, wenn man die Filterfunktion in den Zeitraum trans-



**Abbildung 3.18.:** Verlauf des Filters im Zeitraum für eine Bandbreite von 150 kHz

formiert und dann mit der ursprünglichen Signalfunktion faltet (siehe Anhang B).

Die Transformation des Filters in den Zeitraum zeigt, wie lange der Signalverlauf vor dem Abschalten ( $t < 0$ ) den Signalverlauf nach dem Abschalten beeinflusst.

Für den Tiefpassfilter im Zeitraum erhält man:

$$\begin{aligned}
 F &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_{Filter}(f) \cdot e^{i\omega t} d\omega \\
 &= \sqrt{2}\omega_0 e^{-1/2\omega_0 t \sqrt{2}} \sin(1/2\omega_0 t \sqrt{2})
 \end{aligned}
 \tag{3.11}$$

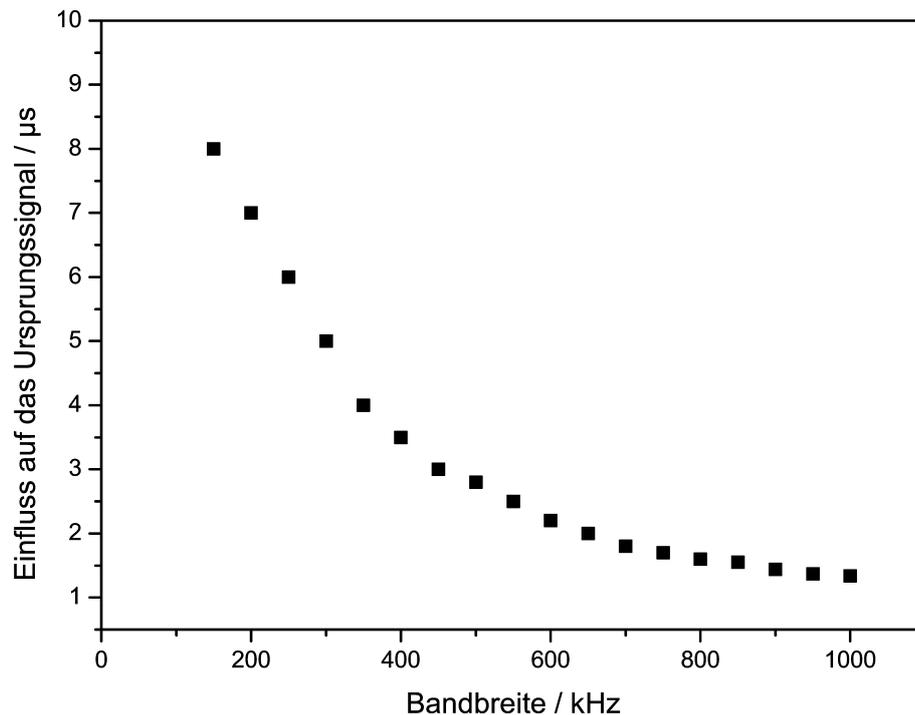
Aufgrund der stark abklingenden Amplitude ist die Auswirkung des Filters nach wenigen Mikrosekunden so gering, dass sie vernachlässigt werden kann. Abbildung 3.18 zeigt den Verlauf des Filters für  $t > 0$ . Um den Verlauf für  $t < 0$  zu betrachten, ersetzt man vor dem Integrieren  $t$  durch  $-t$ :

$$\frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} I_{Filter}(f) \cdot e^{-i\omega t} d\omega = 0
 \tag{3.12}$$

Anschaulich lässt sich das gefilterte Signal zum Zeitpunkt  $t$  als gewichtete Glättung des Ursprungssignals nahe  $t$  anhand der Faltung von  $I$  mit der Filterfunktion im Zeitraum  $F$  beschreiben:

$$\tilde{I}(t) = \int_{-\infty}^{\infty} I(t-x)F(x) dx$$

Für alle Punkte  $x < t$  gilt, dass die Differenz  $t - x > 0$  ist. Auf alle Punkte  $x < t$  wird die



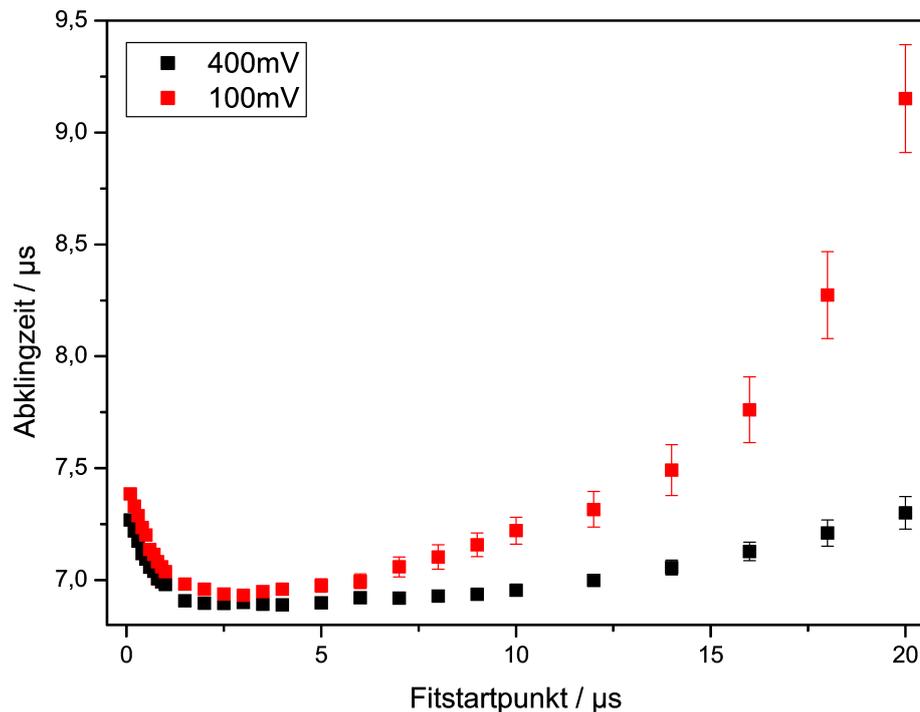
**Abbildung 3.19.:** Länge des Einflusses des Signalverlaufs für  $t < 0$  auf das gemessene Signal in Abhängigkeit von der Bandbreite des Tiefpassfilters.

Filterfunktion  $F$  für  $x > 0$  angewendet. Der Filter berücksichtigt bei einer Bandbreite von 150 kHz alles, was ca.  $8 \mu\text{s}$  vor dem Betrachtungszeitpunkt geschehen ist. Für alle Punkte  $x > t$  gilt, dass die Differenz  $t - x < 0$  ist. Da der Filter in diesem Bereich null ist, hat der Bereich mit  $x > t$  keine Auswirkung auf das gefilterte Signal. Dies entspricht den Erwartungen, da der Filter den weiteren Signalverlauf nicht vorhersehen kann.

Um die Länge des Einflusses des Signalverlaufs für  $t < 0$  auf das gemessene Signal zu minimieren, muss die Bandbreite des Filters erhöht werden. Abbildung 3.19 zeigt den Zusammenhang zwischen der Länge des Einflusses von dem Signalverlauf für  $t < 0$  auf das gemessene Signal und der Bandbreite des Tiefpasses. Um eine Beeinflussung des Signals von weniger als  $1 \mu\text{s}$  zu erhalten, benötigt der Filter mindestens eine Bandbreite von 1 MHz bei einer Verstärkung von  $10^4 \text{ V/W}$ .

### 3.2.4. Quantifizierung des Fits

Abbildung 3.20 zeigt die Messung der Abklingzeit bei unterschiedlichen Fitstartpunkten für zwei Signale mit verschiedenen Signalstärken. Bei einer Signalstärke von 100 mV beginnt ab einem Fitstartpunkt von  $7 \mu\text{s}$  das systematische Ansteigen der  $1/e$ -Zeit. Im Gegensatz zu dem Fehler bei einer Signalstärke von 400 mV werden der Fehler und die

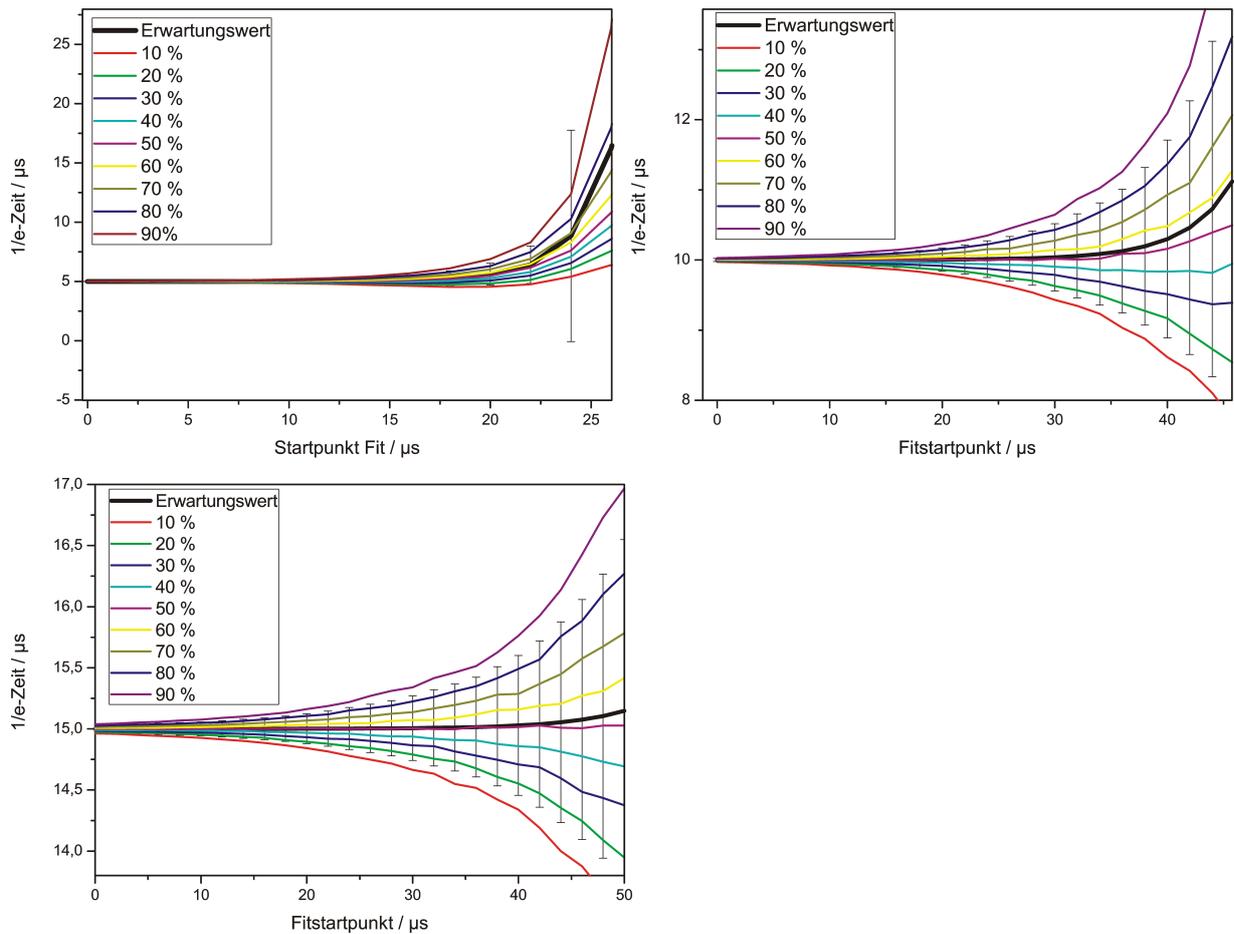


**Abbildung 3.20.:** Gemessene Abklingzeit bei unterschiedlichen Fitstartpunkten für eine Signalstärke von 100 mV und 400 mV. Die Datenübertragungsrate beträgt 10 MHz, die Länge des Fittes 100  $\mu\text{s}$ .

Standardabweichung bei niedrigen Signalstärken schnell sehr groß. Offensichtlich haben neben dem Fitstartpunkt auch die Signalhöhe bzw. das Signal-zu-Rausch-Verhältnis Einfluss auf das gemessene  $\tau$ .

Im Folgenden wird die Verlässlichkeit des Fits in Abhängigkeit von Fitstartpunkt,  $\tau$  und dem Rauschen in Extremsituationen quantifiziert. Hierzu wurden in Anlehnung an [Hal04] 1000 Signale eines exponentiellen Abfalls mit einem Rauschen von 10 mV,  $I_0 = 1\text{ V}$  und  $\tau = 5, 10$  und  $15\ \mu\text{s}$  mit einer Datenaufnahmerate von 25 MHz simuliert. Diese Werte entsprechen realistischen experimentellen Parametern. Der Fitalgorithmus wurde auf die simulierten Signale angewendet, d.h. es wurde ein exponentieller Abfall der Form  $I = I_0 e^{-t/\tau} + b$  an die simulierten Signale gefittet. Der Fitstartpunkt wurde bei jedem Signal in Schritten von  $2\ \mu\text{s}$  variiert.

Abbildung 3.21 zeigt die  $1/e$ -Zeit in Abhängigkeit vom Fitstartpunkt für Signale mit  $\tau = 5 - 15\ \mu\text{s}$ . Gefittet wurde jeweils bis  $100\ \mu\text{s}$ . Die Abbildung zeigt den Erwartungswert sowie die 10 bis 90 %-Perzentile. Bei späten Fitstartpunkten fällt auf, dass Abweichungen zu größeren Abklingzeiten hin wesentlich häufiger auftreten. Das führt dazu, dass der Erwartungswert der Abklingzeit, genau wie in Abbildung 3.12, systematisch ansteigt. Dieser Effekt tritt bei kurzen Signalen ( $\tau = 5\ \mu\text{s}$ ) stärker auf als bei Signalen mit längeren Abklingzeiten. Bei einer Abklingzeit von  $\tau = 15\ \mu\text{s}$  entspricht der Erwartungswert auch



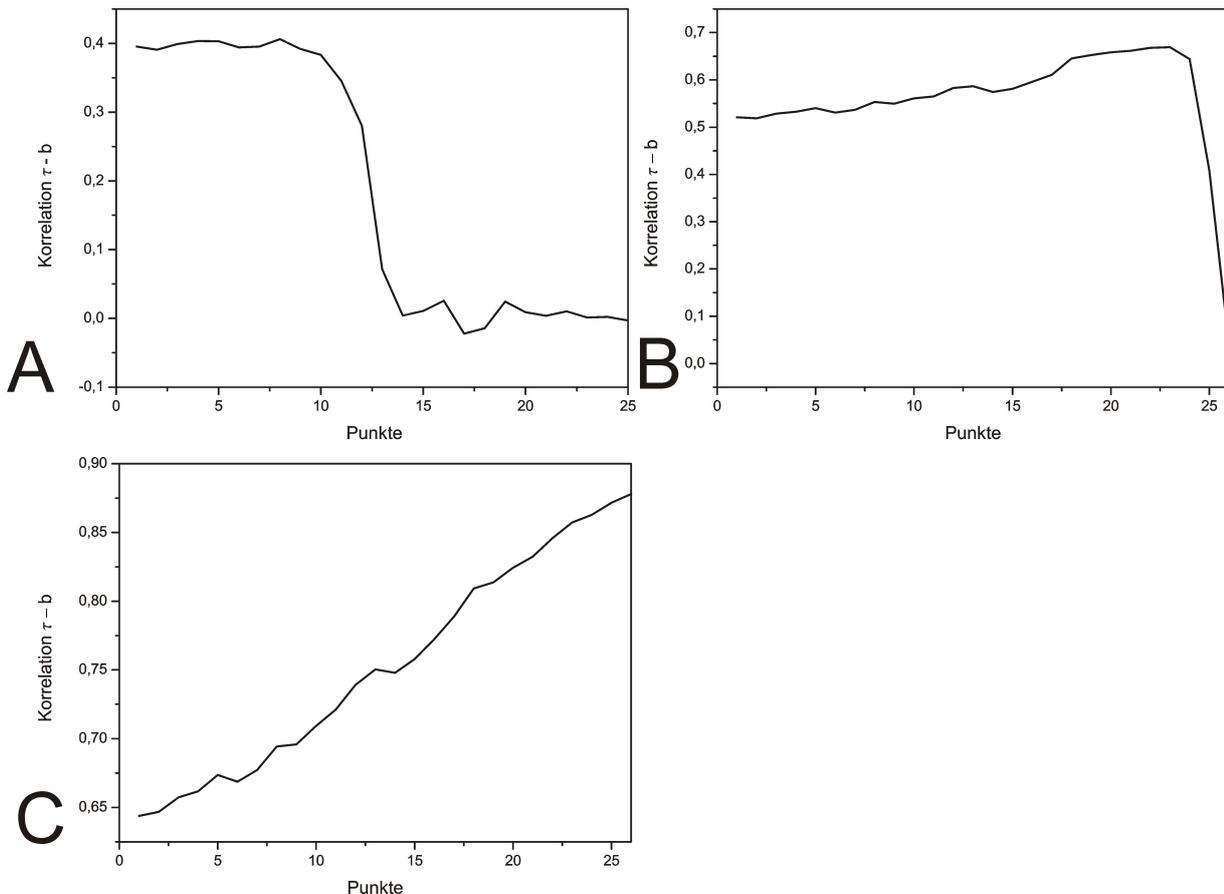
**Abbildung 3.21.:** 1/e-Zeit in Abhängigkeit vom Fitstartpunkt für ein Signal mit  $\tau = 5, 10, 15 \mu\text{s}$ .

bei späten Fitstartpunkten fast dem 50%-Perzentil. Hier sind somit Abweichungen zu größeren und zu kleineren Abklingzeiten gleich häufig, die Standardabweichung wird jedoch bei späten Fitstartpunkten größer. Die Simulation stimmt somit mit den Messungen überein.

Weiterhin zeigt das Simulationsmodell eine positive Korrelation zwischen dem gefitteten Offset  $b$  und der Abklingzeit  $\tau$ . Abbildung 3.22 zeigt die Korrelation für die Abklingsignale mit  $\tau = 5, 10$  und  $15 \mu\text{s}$ . Für die Signale mit  $\tau = 5 \mu\text{s}$  besteht die Korrelation nur bis zu einem Fitstartpunkt von  $20 \mu\text{s}$ . Danach wird das Signal-zu-Rausch-Verhältnis so klein, dass sich keine aussagekräftigen Werte für  $\tau$  mehr ermitteln lassen. Ebenso besteht die Korrelation für  $\tau = 10 \mu\text{s}$  nur bis zu einem Fitstartpunkt von  $40 \mu\text{s}$ . Im Anhang C befinden sich Beispiele für den Verlauf von  $\tau$  und  $b$  für alle drei Signale.

Die positive Korrelation zwischen  $\tau$  und  $b$  zeigt, dass diese beiden Parameter nicht unabhängig voneinander bestimmt werden.

Aus der Korrelation kann man nun folgende Überlegungen für das Überschätzen von  $\tau$  ableiten: Bei langen Fitlängen und späten Fitstartpunkten existiert ein großer Bereich



**Abbildung 3.22.:** Korrelation zwischen  $\tau$  und  $b$  für Signale mit  $\tau = 5 \mu\text{s}$  (Abb. A),  $\tau = 10 \mu\text{s}$  (Abb. B),  $\tau = 15 \mu\text{s}$  (Abb. C).

mit einem sehr kleinen Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Offensichtlich neigt der Algorithmus dazu diesen Bereich stark zu gewichten und damit eine zu flache Kurve an die Simulation bzw. die Messung anzufitten was zu einer systematischen Überschätzung von  $\tau$  führt, die zur Minimierung der Fehlerquadrate durch die Wahl von  $b$  korrigiert wird. Ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu klein, so weist die Messkurve nicht mehr die Form eines exponentiellen Abfalls auf und die Werte für  $\tau$  werden willkürlich.

Als Ergebnis lässt sich festhalten, dass ein zu später Fitstartpunkt und ein kleines Signal-zu-Rausch-Verhältnis sich nicht eignen, um die „wahre“ Abklingzeit des Stehwellenfeldes innerhalb der Zelle zu bestimmen.

### 3.2.5. Resumé

Um den Fehler des Fits an die gemessenen Daten zu minimieren, werden im Folgenden die optimalen Fitparameter für verschiedene Abklingzeiten zusammengefasst. Bei langen Abklingzeiten ( $> 10 \mu\text{s}$ ) sollte der Startzeitpunkt des Fits im Bereich zwischen 8 und  $20 \mu\text{s}$

liegen. In diesem Bereich kann der Einfluss des Tiefpassfilters vollkommen ausgeschlossen werden. Ebenso ist die Standardabweichung der Abklingzeit noch nicht vergrößert durch ein zu kleines Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Im Bereich kurzer Signale ( $\tau < 10 \mu\text{s}$ ) sollte der Fitstartpunkt bei genügend großer Signalstärke ( $> 400 \text{ mV}$ ) zwischen 4 und  $10 \mu\text{s}$  liegen. Bei kleinen Signalstärken ( $< 100 \text{ mV}$ ) sollte der Startpunkt des Fits an das gemessene Signal zwischen 2,5 und  $5 \mu\text{s}$  gewählt werden, um einen Wert zu erhalten, der möglichst nah an der Abklingzeit des Feldes in der Nachweiszelle ist.

### 3.2.6. Weitere Fehlerquellen

Zu den weiteren Fehlerquellen zählen die Fehler, auf die kein Einfluss genommen werden kann. Ihre Auswirkung auf die Messergebnisse soll im Folgenden kurz diskutiert werden. Die Druckregelung der Nachweiszelle regelt mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,27 \text{ mbar}$ . Dies bewirkt einen Fehler in der Bestimmung der Konzentration, der für die in dieser Arbeit verwendeten Linien zwischen 0,3 und 0,7 % liegt.

Eine weitere Fehlerquelle sind Frequenzungenauigkeiten des Lasers. Nimmt man eine komplette Absorptionslinie eines Moleküls auf, so kann die Verschiebung in der Frequenz leicht sichtbar gemacht und korrigiert werden. Bei Messungen auf einer Frequenz muss stets vorher überprüft werden, wie weit der Laser neben der Frequenz liegt. Der Laser liegt maximal um  $(17,5 \pm 10) \text{ MHz}$  daneben.

Ein letzter Fehler auf den kein Einfluss genommen werden kann, ist der Fehler der Linienstärken bzw. der Linienverbreiterung der HITRAN-Daten. Da die HITRAN-Daten auf Messungen bzw. Interpolationen beruhen, sind sie fehlerbehaftet, was sich in der Bestimmung der absoluten Konzentration von gemessenen Absorptionen widerspiegelt. Für die Messung von Konzentrationsänderungen ist dieser Fehler nicht relevant und kann als konstanter Offset angesehen werden. Die Fehler der HITRAN-Daten sind für jede Linie tabelliert und können sogar über 20 % betragen [HIT10]. Die in dieser Arbeit betrachteten Linien weisen jedoch höchstens einen Fehler von 10 % auf.

## 3.3. Zusammenfassung

Zur Optimierung des Spektrometers wurde es einer genauen Fehleranalyse unterzogen. Die Parameter, die die Genauigkeit, die Nachweisgrenze und die Stabilität des Systems beeinflussen sind:



- Temperaturschwankungen
- Startzeitpunkt des Fits an das gemessene Abklingsignal
- Bandbreite der Detektor-Verstärker-Kombination
- Genauigkeit der Druckregelung in der Nachweiszelle
- Frequenzungenauigkeiten des Lasers
- Fehler in Linienstärke und Linienverbreiterung der HITRAN-Daten

Mit Hilfe einer externen Temperaturstabilisierung konnte die Temperatur der Umgebungsluft der Zelle über einen Zeitraum von 3 Stunden um  $\pm 0,15^\circ\text{C}$  stabilisiert werden. Dies führt zu einem geringeren Regelungssignal des Piezokristalls, der die Zelle im stabilisierten Zustand hält, und damit zu einer geringeren Verschiebung der Resonanzlinie. Ohne Temperaturstabilisierung verschiebt sich die Resonanzlinie um  $25,1 \pm 15,7$  MHz, im stabilisierten Zustand dagegen nur um  $8,7 \pm 2,2$  MHz. Außerdem hat die Temperaturstabilisierung Auswirkungen auf den Fehler in der Bestimmung der Konzentration. Eine Ungenauigkeit von  $\pm 0,5^\circ\text{C}$  bewirkt einen Fehler von ca. 2 % in der Konzentration. Dieser Fehler verringert sich auf 0,2 % bei einer Temperaturgenauigkeit von  $\pm 0,15^\circ\text{C}$ .

Der Zeitpunkt, zu dem der exponentielle Abfall an das gemessene Signal gefittet wird, hat Auswirkungen auf die gemessene Abklingzeit. Aufgrund der begrenzten Bandbreite der Detektor-Verstärker-Kombination von 150 kHz geht in die Berechnung des gefilterten Signals alles ein, was  $8\ \mu\text{s}$  vor dem Betrachtungszeitpunkt passiert. Das bewirkt, dass das Ansteigen der Intensität den Verlauf des gefilterten Signals  $8\ \mu\text{s}$  lang beeinflusst. Ein zu kleines Signal-zu-Rausch-Verhältnis führt zu einer Überschätzung der Abklingzeit. Um den exponentiellen Abfall des Feldes innerhalb der Nachweiszelle möglichst gut wiederzugeben, sollte der Fitstartpunkt bei langen Abklingsignalen zwischen 8 und  $20\ \mu\text{s}$  liegen, bei kurzen Signalen und niedrigen Signalstärken zwischen  $2,5$  und  $5\ \mu\text{s}$ .

Die Druckregelung arbeitet mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,27$  mbar. Dies bewirkt bei den in dieser Arbeit betrachteten Absorptionslinien und Konzentrationen einen Fehler zwischen 0,3 und 0,7 %.

Die Ungenauigkeiten in der Frequenz des Lasers betragen maximal  $17,5 \pm 10$  MHz. Dies entspricht einem Fehler in der Absorption von ca. 2 %. Durch die Aufnahme von kompletten Absorptionslinien kann dieser Fehler jedoch leicht korrigiert werden. Gleichzeitig wird so der Fehler in der Position der Absorptionslinie aufgrund der HITRAN-Daten korrigiert. Schließlich geht in die Bestimmung der Konzentration durch den Vergleich der gemessenen und der mit HITRAN simulierten Absorption der Fehler der Linienstärke und der Linienverbreiterung der HITRAN-Daten ein. In Kapitel 2 wurde bereits ein Verfahren vorgestellt,

mit dem man den Fehler in der Linienverbreiterung bei der Konzentrationsbestimmung umgehen kann.



## 4. Vergleich des Spektrometers mit HITRAN

Um die Genauigkeit des Spektrometers bezüglich der HITRAN-Daten zu bestimmen, wurden Linienstärken von  $^{12}\text{CO}$  mit dem CALO-Spektrometer vermessen und mit den Linienstärken der HITRAN-Datenbank verglichen.

### 4.1. Vermessung von Linienstärken

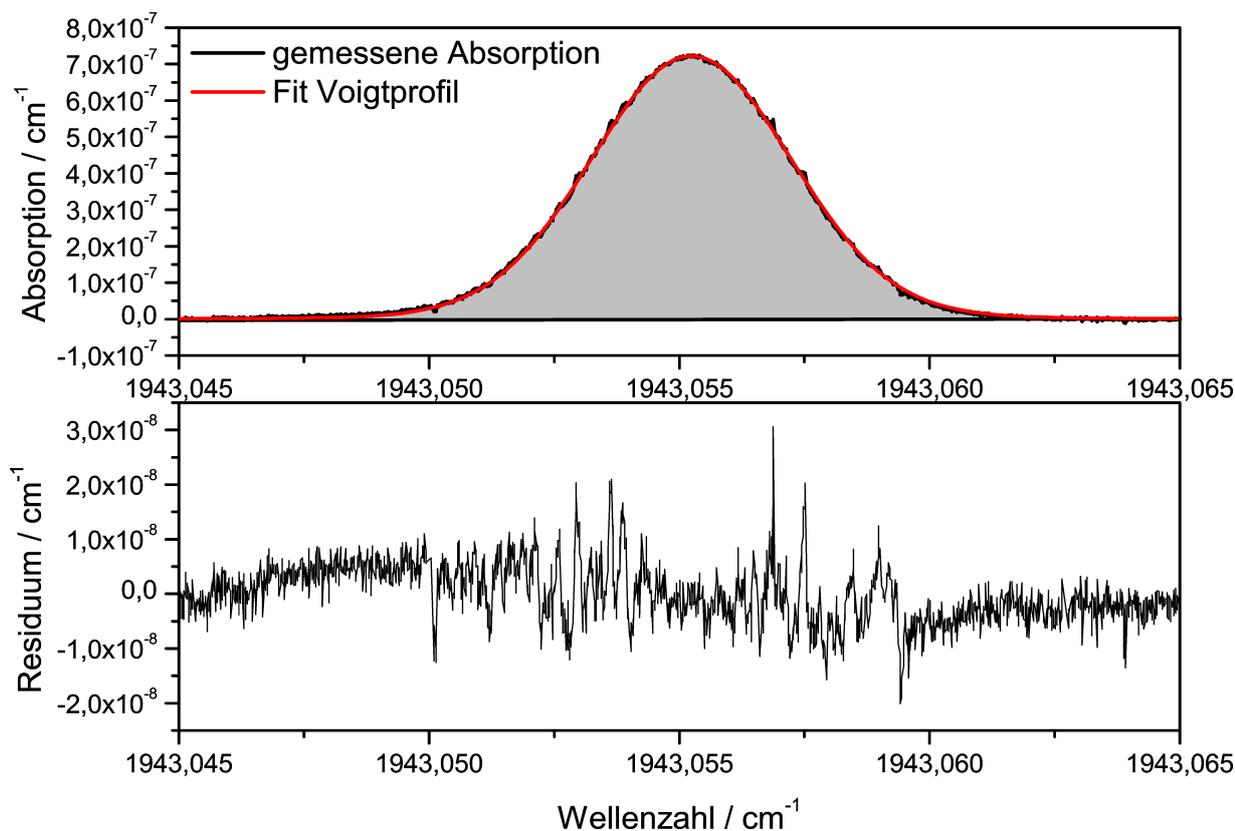
Neben dem Nachweis im Spurengasbereich ist es mit dem CALO-Spektrometer auf geeigneten Linien auch möglich z.B. reines CO zu vermessen. Dies lässt sich dazu nutzen Linienstärken zu vermessen.

Bei der Auswahl des Absorptionsüberganges muss beachtet werden, dass die Höhe der Absorptionslinie bei der Absorption von reinem CO in einem für das CALO-Spektrometer messbaren Bereich liegt ( $< 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ). Diese Anforderung erfüllt der P44-Übergang von  $^{12}\text{CO}$  bei einer Wellenzahl von  $1943,05429 \text{ cm}^{-1}$  und der P31-Übergang von  $^{12}\text{CO}$  bei einer Wellenzahl von  $1983,1315 \text{ cm}^{-1}$ . Der P44-Übergang liegt in dem Frequenzfenster, das vom oberen Seitenband der 6P11-Laserlinie überdeckt wird. Der P31-Übergang liegt im Bereich des unteren Seitenbandes der 4P14-Laserlinie.

Zur Vermessung der einzelnen Übergänge wurde reines CO (Reinheitsgrad 4.7) bei einem niedrigen Druck durch die Zelle geleitet. Anschließend wurde der zu vermessende Übergang in Schritten von 1 MHz abgetastet. Mit Hilfe von Gleichung 2.14 lässt sich aus der gemessenen Fläche unter dem Absorptionsprofil, dem Druck und der Temperatur die Linienstärke des vermessenen Überganges bestimmen.

Die Vermessung des P44-Überganges wurde bei einem Druck von  $4 \pm 0,27 \text{ mbar}$  und einer Temperatur von  $295,7 \pm 0,1 \text{ K}$  durchgeführt. Abbildung 4.1 zeigt das gemessene Absorptionsprofil von 100% CO zusammen mit dem Fit eines Voigtprofils an die gemessenen Daten. Das Residuum zeigt, dass die Messung und der Fit sehr gut übereinstimmen.

Die Vermessung des P31-Überganges erfolgte bei einem Druck von  $5 \pm 0,27 \text{ mbar}$  und einer Temperatur von  $295,5 \pm 0,1 \text{ K}$ . Tabelle 4.1 zeigt den Vergleich zwischen den gemessenen und den in HITRAN tabellierten Linienstärken. Die mit dem CALO-Spektrometer gemess-



**Abbildung 4.1.:** Vergleich von Messung und Fit des Voigtprofils an den P44-Übergang von  $^{12}\text{CO}$  bei einer Konzentration von 100 % CO.

CO-Übergang	gemessene Linienstärke	HITRAN-Linienstärke
P31	$1,59973 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^{-1} \pm 5,7 \%$	$1,623 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^{-1} \pm 5 \%$
P44	$3,8035 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^{-1} \pm 7 \%$	$3,846 \cdot 10^{-26} \text{ cm}^{-1} \pm 5 \%$

**Tabelle 4.1.:** Vergleich der gemessenen Linienstärken mit den in HITRAN tabellierten Werten.

senen Linienstärken stimmen sehr gut mit den in HITRAN tabellierten Werten überein. Die Abweichungen betragen 1,5 % für den P31-Übergang bzw. 1,1 % für den P44-Übergang. Auch die Fehler der Linienstärken sind nur geringfügig größer als die von HITRAN angegebenen Fehler.

## 4.2. Zusammenfassung

Neben dem hochsensitiven Nachweis von kleinsten Konzentrationen eignet sich das CALO-Spektrometer auch für die Messung von reinem CO. So kann die Genauigkeit des Spektrometers bezüglich der HITRAN-Daten durch die Vermessung von Linienstärken bestimmt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde der P31-Übergang und der P44-Übergang von

$^{12}\text{CO}$  vermessen. Bei einem Vergleich der gemessenen Linienstärken mit den in HITRAN tabellierten zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung. Die Abweichung auf dem P31-Übergang beträgt 1,5 %, die Abweichung auf dem P44-Übergang 1,1 %. Die Fehler der Linienstärken sind bei der Messung mit dem CALO-System nur geringfügig größer als die in HITRAN angegebenen Fehler.

## 5. Messungen an technischem Atem

Als externer Partner der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) hat das Institut für Lasermedizin (ILM) an einer Studie im Rahmen des iMERA-plus-Projektes (T2.J02) [iME10] teilgenommen. Ein Ziel dieses Projektes ist die Evaluation des Protokolls TILSAM, das eine Standardisierung der Durchführung von Messungen absoluter Konzentrationen mit IR-Laserspektroskopie anstrebt.

Zur Evaluation hat das Instituto Português de Qualidade (IPQ) in Portugal ein technisches Atemgemisch ( $x_{CO} = 100$  ppm,  $x_{CO_2} = 5\%$ ,  $x_{O_2} = 15\%$  in  $N_2$ ) hergestellt, das zur Vermessung an verschiedene Institute versendet wurde.

Das künstliche Atemgemisch ( $x_{CO} = 100$  ppm,  $x_{CO_2} = 5\%$ ,  $x_{O_2} = 15\%$  in  $N_2$ ) wurde am Instituto Português de Qualidade (IPQ) in Portugal hergestellt. Im Folgenden werden die am ILM durchgeführten Messungen der CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentration vorgestellt. Die Auswertung dieser Messung erfolgt sowohl durch den Fit einer mit den HITRAN-Daten simulierten Linie (mit fester Lorentz- und Gaussbreite) an die gemessene Absorptionslinie als auch durch die Methode, die im TILSAM-Protokoll vorgegeben wird. Anschließend werden die Auswertungen miteinander verglichen.

### 5.1. Das TILSAM-Protokoll

Das TILSAM-Protokoll [TIL10] (TILSAM = **t**raceable **i**nfrared **l**aser-**s**pectrometric **a**mount **f**raction **m**easurement) ist ein erster Schritt für die Standardisierung der Vermessung gasförmiger Proben mit Hilfe der Laserspektroskopie. Hierzu definiert dieses Protokoll Parameter für die Beschreibung des Messprozesses und gibt Empfehlungen für die Auswertung der Rohdaten und die Fehleranalyse. In seiner ursprünglichen Form wurde das TILSAM-Protokoll für die Vermessung von CO<sub>2</sub> mit einfacher Laserabsorptionsspektroskopie verfasst und anschließend für die Messung mit anderen Spektroskopietechniken, wie der Cavity-Ringdown-Spektroskopie, erweitert.

Die Auswertung der Daten erfolgt durch die Vermessung der Flächen unter dem Absorptionsprofil, wie in Kapitel 2.6.1 beschrieben. Die Größen, die den Messprozess beeinflussen und in die Fehlerbetrachtung eingehen, sind: Die Gastemperatur, der Druck in der Nachweiszelle und die Linienstärke. Aus statistischen Gründen sollte die Vermessung einer

Molekülkonzentration auf mehreren Messungen beruhen. Hierzu wird der experimentelle Parameter  $\Gamma$  z.B. durch den Druck oder die Temperatur variiert. Der entgültige Messwert ergibt sich aus dem Mittelwert der Einzelmessungen zusammen mit der Standardabweichung. Eine alternative Gesamtauswertung ist die Verwendung des linearen Zusammenhangs  $A = \Gamma \cdot x$ . Zur Auswertung werden die gemessenen Flächen gegen  $\Gamma$  aufgetragen. Die Konzentration ergibt sich aus der Steigung des linearen Fittes an die Flächen. Nach dem Lambert-Beerschen Modell liegt der y-Achsenabschnitt dieses Fits im Ursprung. Ein Achsenabschnitt abweichend vom Ursprung ist also ein Indikator dafür, dass bei der Messung Probleme vorliegen.

Zusammenfassend sollten nach dem TILSAM-Protokoll folgende drei Konzentrationen bestimmt werden:

- Das Mittel der Einzelmessungen zusammen mit der Standardabweichung
- Die Konzentration aus der Steigung zusammen mit dem y-Achsenabschnitt und seiner Unsicherheit
- Die Konzentration aus der Steigung bei erzwungenem Nulldurchgang.

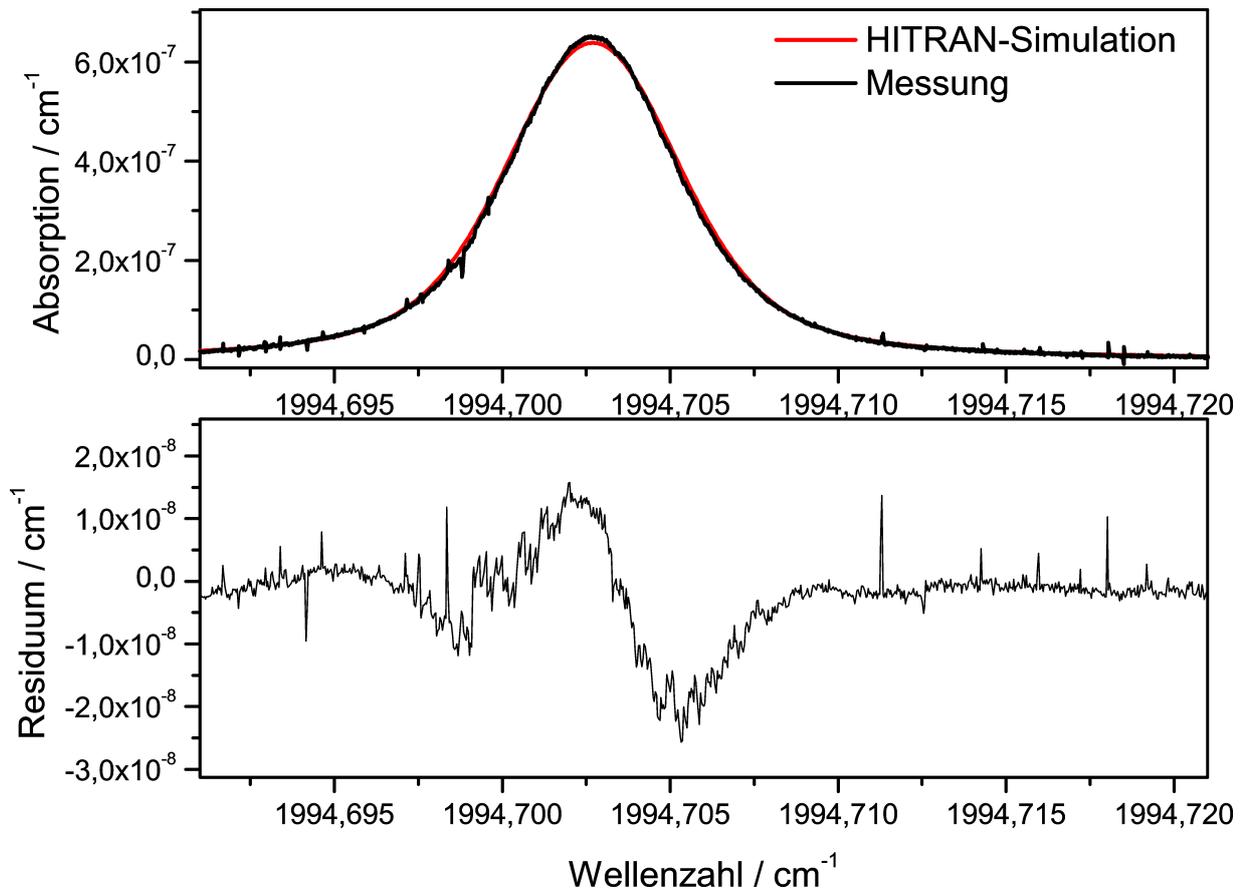
Die Angabe der Unsicherheiten entspricht dem Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement [Sta08].

## 5.2. CO-Messung

Zur Bestimmung der CO-Konzentration des Gasgemisches wurde der P25-Übergang von  $^{13}\text{CO}$  bei einer Wellenzahl von  $1994,7027 \text{ cm}^{-1}$  betrachtet. Eine Konzentration von 1 ppm  $^{13}\text{CO}$  entspricht hier einem Absorptionsmaximum von  $6,86 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  bei einem Druck von 40 mbar. Der Anteil von  $^{13}\text{CO}$  an natürlichem CO beträgt 0,0110836. Nach der Vermessung der  $^{13}\text{CO}$ -Linie kann durch Kenntnis der  $^{13}\text{CO}$ -Konzentration auf die gesamte CO-Konzentration im Prüfgas geschlossen werden. Für das Auswerteprotokoll wurde die Linie bei Drücken von 30 bis 70 mbar vermessen.

### Auswertung

Zur Auswertung wurde zunächst ein Voigtprofil auf Basis der Messparameter und der HITRAN-Daten erzeugt, das anschließend an die gemessene Absorptionskurve mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate [Fri08a] angefitet wurde. Abbildung 5.1 zeigt die gemessene Absorptionslinie zusammen mit dem Fit, der auf der HITRAN-Simulation beruht bei einem Druck von 30 mbar. Die Linienform der Simulation stimmt sehr gut mit



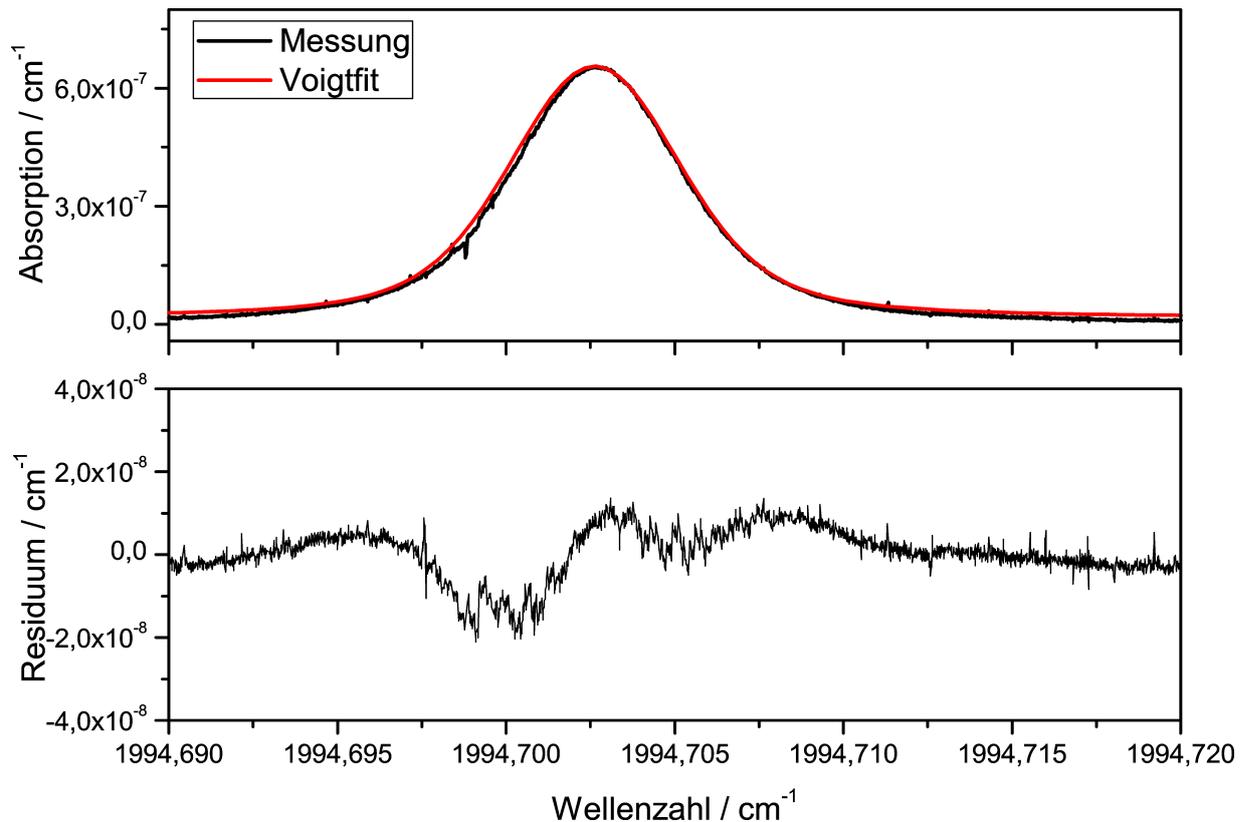
**Abbildung 5.1.:** Linienscan über die <sup>13</sup>CO Linie. Die gemessene Absorption entspricht einer Konzentration von  $1,17 \pm 6,5 \cdot 10^{-4}$  ppm <sup>13</sup>CO bei einem Druck von 30 mbar

den Messdaten überein, Differenzen ergeben sich jedoch in der Höhe der Linie. Tabelle 5.1 enthält die gemessenen CO-Konzentrationen für unterschiedliche Drücke. Die Fehler ergeben sich aus der Wurzel der Fehlerquadrate der einzelnen Fehlerterme. Aus der Messung bei unterschiedlichen Drücken ergibt sich eine gemittelte Konzentration von  $103,74 \pm 2$  ppm CO.

Bei der Bestimmung der Konzentration durch die Messung der Flächen unter dem Absorptionsprofil wird aus der Messtemperatur eine feste Gaussbreite errechnet, die zusammen mit der Position des Linienmaximums beim Fit an die Messung festgehalten wird.

Druck / mbar	Konzentration / ppm	Fehler / ppm
30	105,73	5,395
40	103,76	5,295
70	101,72	5,196

**Tabelle 5.1.:** Gemessene CO-Konzentrationen, auf Basis des mit HITRAN simulierten Voigtprofils ausgewertet.

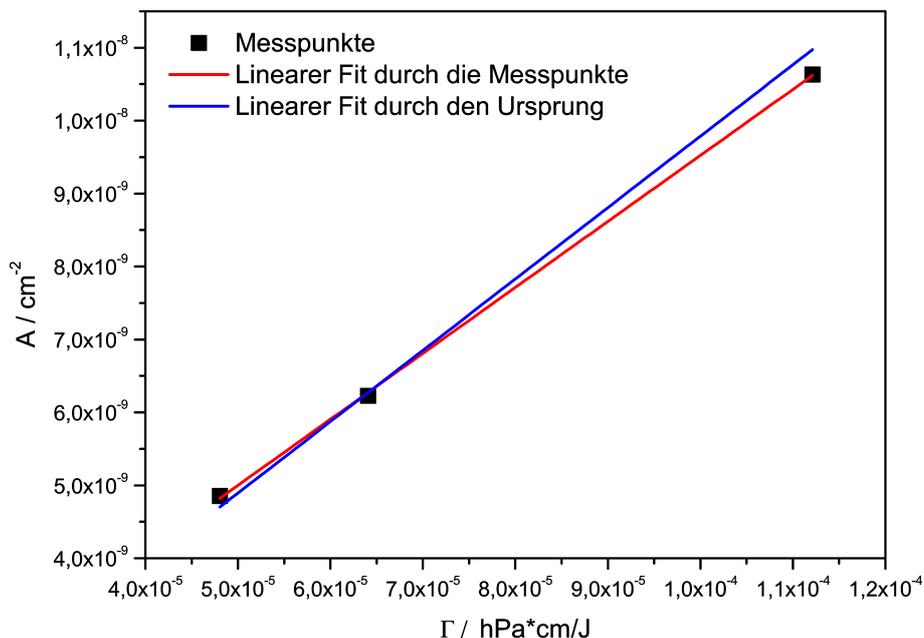


**Abbildung 5.2.:** Voigtfit an die  $^{13}\text{CO}$ -Linie mit variabler Lorentzbreite bei einem Druck von 30 mbar.

Abbildung 5.2 zeigt die gemessene Absorption zusammen mit dem gefitteten Voigtprofil. Das Residuum zeigt, dass der Fit besser in der Höhe passt, jedoch Differenzen am Rand der Linie aufweist. Tabelle 5.2 enthält die gemessenen Konzentrationen für verschiedene Drücke. Insgesamt ergibt sich eine CO-Konzentration von  $97,7 \pm 3,2$  ppm. Zusätzlich wurden die Einzelauswertungen des Voigtfits mit variabler Lorentzbreite der im TILSAM-Protokoll vorgegeben Gesamtauswertung unterzogen. Abbildung 5.3 zeigt den linearen Fit an die gemessenen Flächen. Die Steigung des Fits beträgt  $9,05 \cdot 10^{-5} \pm 1,24 \cdot 10^{-6}$ , der y-Achsen-Abschnitt ist  $4,75 \cdot 10^{-10} \pm 9,84 \cdot 10^{-11}$ . Inklusive der Fehlerbetrachtung beträgt die gemessene Konzentration bei der Auswertung auf diesem Weg  $90,1 \pm 6,78$  ppm. Das Lambert-Beersche Gesetz verlangt jedoch, dass die gefittete Gerade durch den Ursprung

Druck / mbar	Konzentration / ppm	Fehler / ppm
30	101,1	5
40	97,2	5
70	94,9	4,7

**Tabelle 5.2.:** Gemessene CO-Konzentrationen mit einem Voigtfit mit fester Gaussbreite aber variabler Lorentzbreite ausgewertet.



**Abbildung 5.3.:** Linearer Fit an die gemessenen Flächen, aufgetragen gegen den experimentellen Parameter  $\Gamma$ .

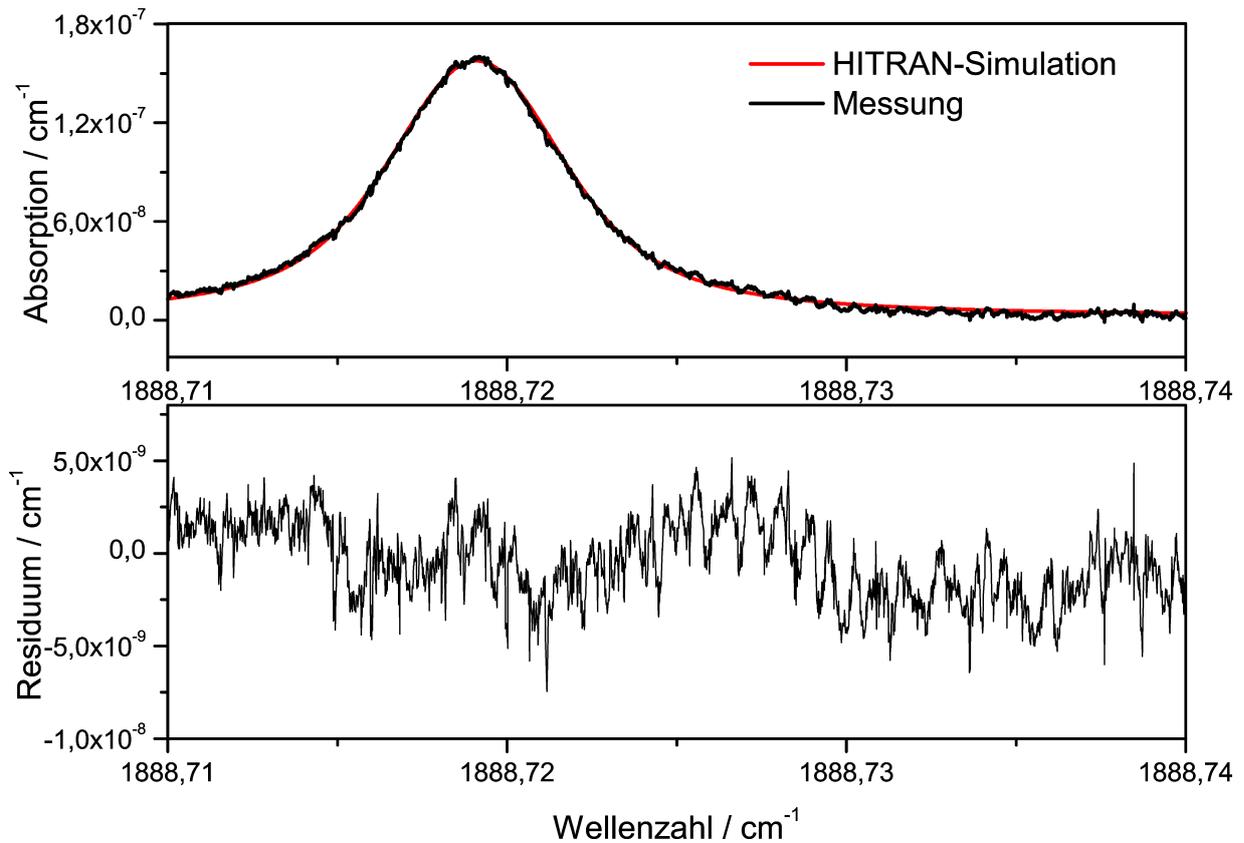
verläuft. Bei einem erzwungenen Nulldurchgang beträgt die gemessene Konzentration  $97,9 \pm 12,17$  ppm.

### 5.3. CO<sub>2</sub>-Messung

Zur Bestimmung der CO<sub>2</sub>-Konzentration des Gasgemisches wurde der P22-Übergang von <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> bei einer Wellenlänge von  $1888,71909 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Eine Konzentration von 1 % <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> entspricht einem Absorptionsmaximum von  $3,8 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$  bei einem Druck von 40 mbar. Der Anteil von <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> an natürlichem CO<sub>2</sub> beträgt 0,984204. Durch die Kenntnis der <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>-Konzentration kann auf die gesamte CO<sub>2</sub>-Konzentration geschlossen werden. Analog zur CO-Messung erfolgt die Vermessung der Linie bei Drücken von 30 bis 70 mbar.

#### Auswertung

Analog zur Auswertung des vermessenen CO-Überganges wird zunächst an die gemessenen Daten ein Voigtprofil gefittet, welches sich aus den HITRAN-Daten und den Messparametern (Druck und Temperatur) ergibt. Abbildung 5.4 zeigt den Vergleich der Simulation mit den gemessenen Absorptionskoeffizienten bei einem Druck von 30 mbar. Sowohl in der Höhe als auch in der Form der Linie zeigt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung. Tabelle 5.3 enthält die gemessenen Konzentrationen der Auswertung.



**Abbildung 5.4.:** Vergleich des HITRAN-Fits an die gemessene Absorption bei einem Druck von 30 mbar.

Insgesamt ergibt sich aus der Messung bei verschiedenen Drücken eine gemittelte CO<sub>2</sub>-Konzentration von  $(5,18 \pm 0,12) \%$ . Alternativ wurde ein Voigtprofil mit fester Gaussbreite an die gemessene Kurve gefittet. Tabelle 5.4 enthält die gemessenen Konzentrationen, die sich aus den Flächen unter dem Absorptionsprofil ergeben. Aus der Messung bei verschiedenen Drücken ergibt sich eine gemittelte CO<sub>2</sub>-Konzentration von  $(5,231 \pm 0,397) \%$ . Schließlich wurde auch diese Auswertung der im TILSAM-Protokoll vorgegeben Gesamtauswertung unterzogen.

Abbildung 5.5 zeigt den linearen Fit an die gemessenen Flächen. Man erhält für den Fit durch alle drei Messpunkte eine Steigung von  $0,0598 \pm 2,42 \cdot 10^{-4}$  und einen y-Achsen Ab-

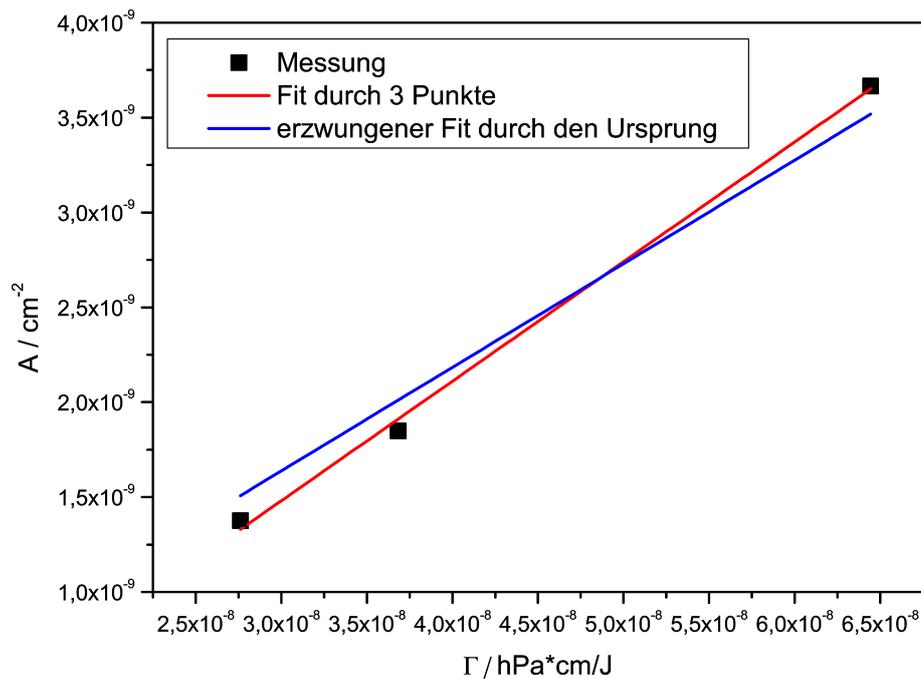
Druck / mbar	Konzentration / %	Fehler / %
30	4,949	0,36
40	5,01	0,36
70	5,182	0,37

**Tabelle 5.3.:** Gemessene CO<sub>2</sub>-Konzentrationen, auf Basis des mit HITRAN simulierten Voigtprofils ausgewertet.



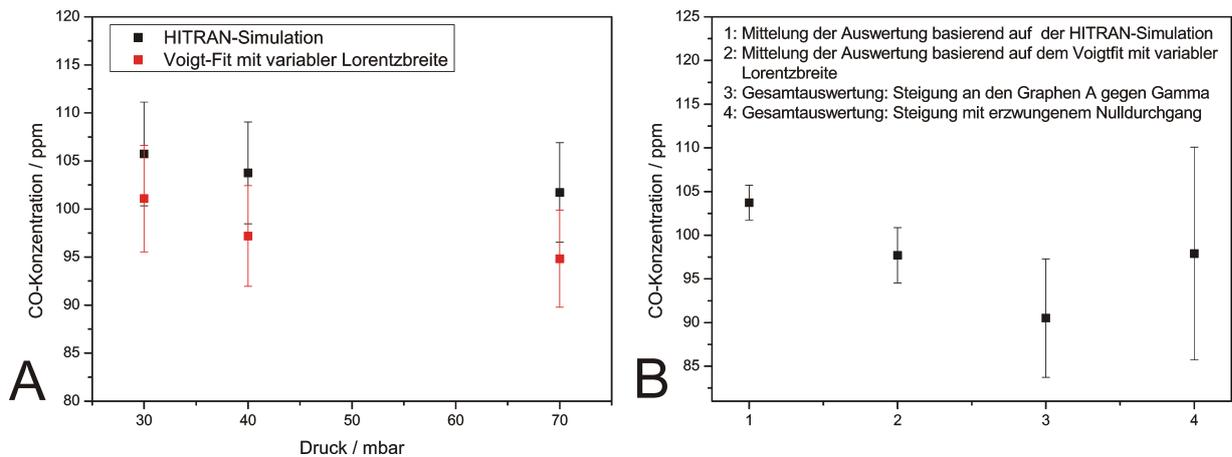
Druck / mbar	Konzentration / %	Fehler / %
30	4,98	0,26
40	5,02	0,26
70	5,69	0,29

**Tabelle 5.4.:** Gemessene CO<sub>2</sub>-Konzentration mit einem Voigtfit mit fester Gaussbreite aber variabler Lorentzbreite ausgewertet.



**Abbildung 5.5.:** Linearer Fit an die gemessene Flächen bei variablem Druck.

schnitt von  $-2,91 \cdot 10^{-10} \pm 7,73 \cdot 10^{-12}$ . Dies widerspricht dem Lambert-Beerschen-Modell, welches einen y-Achsenabschnitt von 0 vorschreibt. Bei einem erzwungenen Nulldurchgang beträgt die Steigung des Fits  $0,055 \pm 0,00228$  und damit die gemessene Konzentration  $(5,5 \pm 0,23) \%$ .

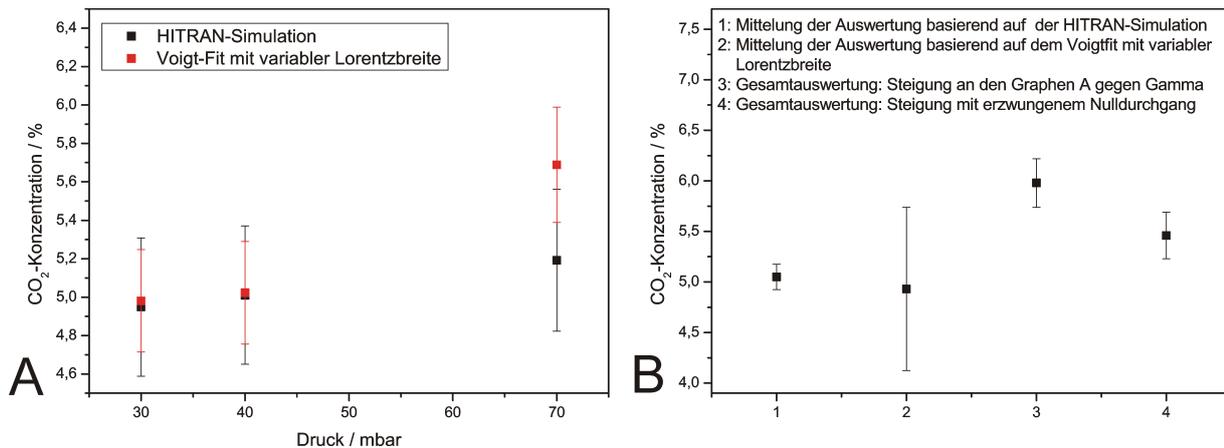


**Abbildung 5.6.:** Vergleich der gemessenen CO-Konzentrationen mit verschiedenen Auswertemethoden.

## 5.4. Diskussion

Abbildung 5.6 zeigt eine Zusammenfassung der gemessenen CO-Konzentrationen mit den verschiedenen Auswertemethoden. Abbildung A zeigt, dass bei jedem Druck die gemessenen Konzentrationen im Rahmen der Messfehler übereinstimmen, wobei die Konzentration, die mit der simulierten HITRAN-Linie ausgewertet wurde (im Folgenden Methode 1), jeweils über der Konzentration liegt, die sich aus der Fläche unter dem Absorptionsprofil ergibt (im Folgenden Methode 2). Die Messfehler beider Methoden sind ungefähr gleich groß. Abbildung B zeigt die gemittelten Konzentrationen der Einzelauswertungen im Vergleich zu der Gesamtauswertung auf Basis des TILSAM-Protokolls. Die Mittelung der Einzelauswertung mit Methode 1 liegt höher als die Mittelung über die Konzentrationen, die mit Methode 2 bestimmt werden. Die Standardabweichungen der Mittelungen sind jeweils kleiner als die Fehler der einzelnen Auswertungen. Die Gesamtauswertung (Punkt 3 auf der x-Achse) stimmt im Rahmen der Messgenauigkeiten mit der Mittelung über die Einzelmessungen (Punkt 2) überein. Die Konzentration, die sich durch einen erzwungenen Nulldurchgang des linearen Fits an die gemessenen Flächen ergibt (Punkt 4), stimmt aufgrund des großen Fehlers im Rahmen der Fehlerbetrachtung mit allen anderen ausgewerteten Konzentrationen überein.

Abbildung 5.7 zeigt eine Zusammenfassung der gemessenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen. Abbildung A zeigt, dass die gemessenen Konzentrationen der Einzelauswertungen im Rahmen der Messgenauigkeiten bei jedem Druck übereinstimmen. Bei einem Druck von 70 mbar liegt der Wert, der sich mit der Auswertung der Flächen unter dem Absorptionsprofil ergibt, deutlich höher als der Wert, der sich mit dem simulierten HITRAN-Profil ergibt. Dies führt dazu, dass die Standardabweichung der Mittelung höher ist als die Mittelung über die Auswertungen auf Basis der HITRAN-Simulation (siehe Abbildung B Punkt 1



**Abbildung 5.7.:** Vergleich der gemessenen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen mit verschiedenen Auswertemethoden.

und 2). Die Gesamtauswertungen stimmen im Rahmen der Messungenauigkeiten mit der Mittelung über die Einzelmessungen mit Methode 2 überein. Da der Offset des linearen Fits nicht durch den Ursprung geht sondern im negativen liegt, ist diese Auswertung nicht konform mit Lambert-Beerschen Modell.

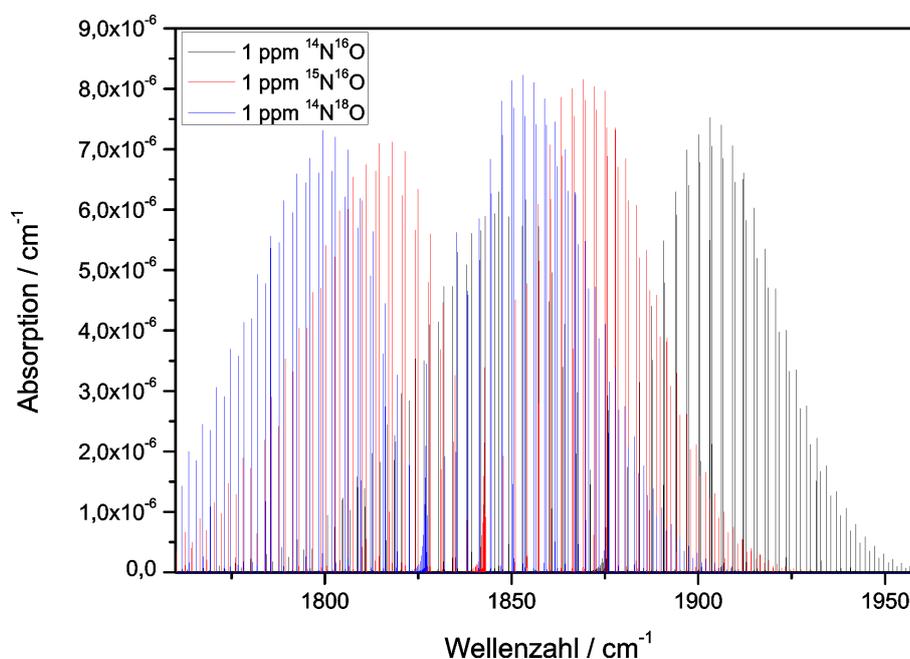
## 5.5. Zusammenfassung

Um die Vergleichbarkeit der Messung verschiedener Institute herzustellen, wird im Rahmen des iMERA-plus-Projektes (T2.J02) das Protokoll TILSAM zur Messung absoluter Konzentrationen evaluiert.

Hierzu wurde ein technisches Atemgemisch auf seine CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentration vermessen. Auf Basis des TILSAM-Protokolls ergibt sich eine CO-Konzentration von  $90,5 \pm 6,78$  ppm CO bzw.  $97,9 \pm 12,17$  ppm bei einem erzwungenen Nulldurchgang und eine CO<sub>2</sub>-Konzentration von  $(5,98 \pm 0,02)$  % CO<sub>2</sub> bzw.  $(5,5 \pm 0,23)$  % CO<sub>2</sub> bei einem erzwungenen Nulldurchgang. Der Vergleich mit anderen Instituten steht noch aus. Eine Publikation ist in Arbeit.

## 6. Isotopologenselektiver Nachweis mit CALOS

Ein großer Vorteil der Cavity-Leak-Out-Spektroskopie gegenüber anderen Nachweismethoden von Spurengasen ist die Möglichkeit, verschiedene Isotopologe zu unterscheiden. Aufgrund eines Versatzes im Absorptionsspektrum, der aus der unterschiedlichen Masse der verschiedenen Isotopologe resultiert, lässt sich z.B.  $^{15}\text{NO}$  von  $^{14}\text{NO}$  bei genügend kleinem Druck eindeutig differenzieren. Abbildung 6.1 zeigt den Versatz im Absorptionsspektrum der drei stabilen NO-Isotopologe in einem Verhältnis von 1:1:1. Im natürlichen Isotopenverhältnis ist das Hauptisotopolog  $^{14}\text{NO}$  dominanter (99,3974 %) vertreten, was besondere Anforderungen bezüglich der Sensitivität und der Genauigkeit an den Nachweis der seltenen Isotopologe stellt. Eine Voraussetzung für den simultanen isotopologenselektiven Nachweis eines Moleküls mit CALOS ist, dass beide Isotopologe Absorptionslinien innerhalb des Bereiches eines Mikrowellenseitenbandes aufweisen.



**Abbildung 6.1.:** Absorptionsspektrum der drei Hauptisotopologe von NO im Verhältnis 1:1:1. Eine unterschiedliche Masse resultiert in einem leicht verschobenen Absorptionsspektrum.

Die Absorptionslinien sollten idealerweise im natürlichen Isotopenverhältnis dieselbe Stärke besitzen, um ein ähnliches Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu garantieren. Tabelle 6.1 fasst die Moleküle, die diese Anforderungen erfüllen, mit den für den Nachweis benötigten Laserparametern zusammen.

Laserlinie	Seitenband	Molekül
9P9	oben	$^{15}\text{NO}/^{14}\text{NO}$
4P9	oben	$^{12}\text{CO}/^{13}\text{CO}$
8P12	oben	$^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$
3P14	unten	$\text{H}_2^{16}\text{O}/\text{H}_2^{18}\text{O}$

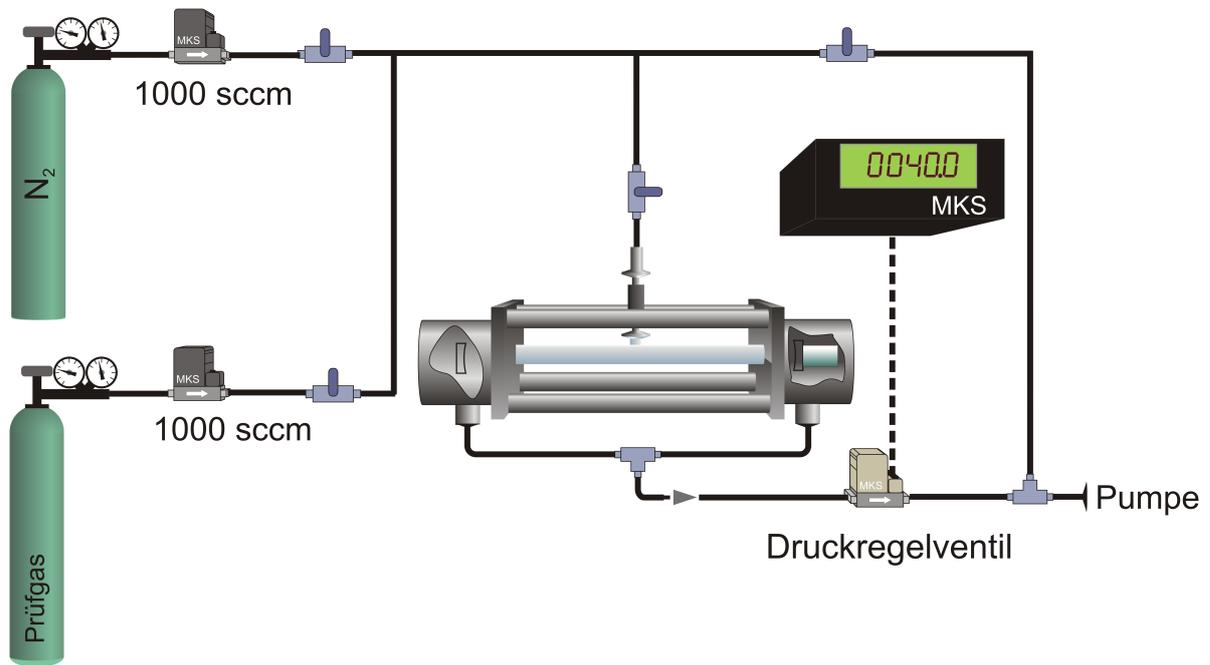
**Tabelle 6.1.:** Moleküle, die sich mit dem CALO-System isotopologenselektiv nachweisen lassen.

Um die Eignung des Spektrometers für den isotopologenselektiven Nachweis der verschiedenen Moleküle zu bewerten, wurden Absorptionslinien von jeweils zwei zusammengehörigen Isotopologen (z.B.  $^{14}\text{NO}$  und  $^{15}\text{NO}$ ) in Frequenzschritten von 1 MHz aufgenommen. Zur Bestimmung der Konzentration wurde ein mit HITRAN simuliertes Voigtprofil an die Daten gefittet, wobei der Fit die Überlagerung verschiedener Absorptionslinien berücksichtigt. Die Messung des Isotopologenverhältnisses erfolgte für jedes Molekül mit Prüfgas (siehe Abbildung 6.2) bzw. mit Raumluft für die Bestimmung des Isotopologenverhältnisses von Wasser.

Die gemessenen Isotopologenverhältnisse werden mit molekülspezifischen, internationalen Standards verglichen. Die Bewertung der Messung des Isotopologenverhältnisses erfolgt durch die Angabe des  $\delta$ -Wertes. Dieser Wert beschreibt die Abweichung des gemessenen Isotopologenverhältnisses zum Standard. Er ist folgendermaßen definiert:

$$\delta[\text{‰}] = \left( \frac{R_{\text{gemessen}}}{R_{\text{Standard}}} - 1 \right) \cdot 1000 \quad (6.1)$$

Im natürlichen Vorkommen sollte sich das gemessene nicht vom natürlichen Isotopologenverhältnis unterscheiden. Da jedoch auch die Linienstärke sowie die Linienverbreiterung der HITRAN-Daten mit Ungenauigkeiten, die sich auf die Bestimmung der Konzentration auswirken, behaftet sind, kann es bei der Bestimmung des Isotopologenverhältnisses zu Abweichungen vom natürlichen Verhältnis kommen.

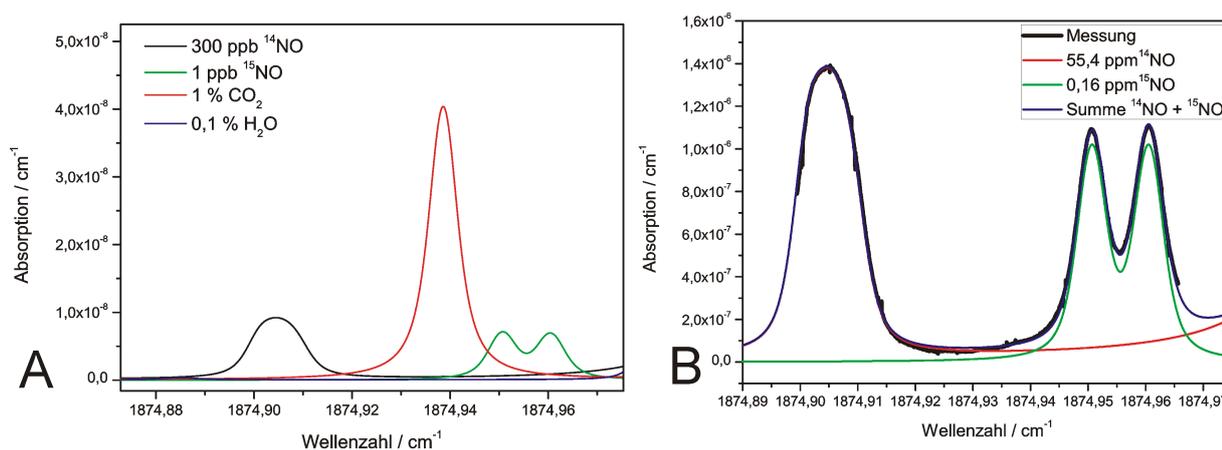


**Abbildung 6.2.:** Aufbau für die Messung von Isotopologenverhältnissen unterschiedlicher Moleküle. Zur Bestimmung der Genauigkeit des Nachweises wurde Prüfgas gemischt mit N<sub>2</sub> durch die Nachweiszelle geleitet.

Für viele Anwendung sind jedoch nur Änderungen im Isotopologenverhältnis relevant. Der im natürlichen Verhältnis gemessene  $\delta$ -Wert kann dann als konstanter Offset angesehen werden und ist für die Qualität der Messung nicht relevant. Wichtig dagegen für den Nachweis von Änderungen ist die Genauigkeit, d.h. der Fehler des  $\delta$ -Wertes. Dieser kann als entscheidender Parameter für die Tauglichkeit des Spektrometers für den isotopologenselektiven Nachweis angesehen werden.

## 6.1. Charakterisierung des Cavity-Leak-Out-Spektrometers

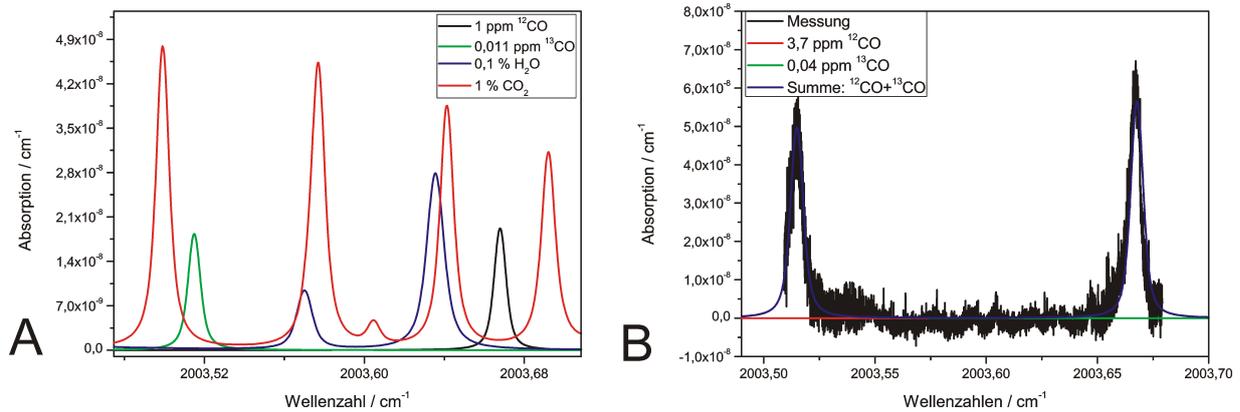
### 6.1.1. Isotopologenselektiver NO-Nachweis



**Abbildung 6.3.:** A: HITRAN-Simulation der Absorptionslinien von  $^{14}\text{NO}$ ,  $^{15}\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  im Bereich der 9P9-Linie bei einem Druck von 40 mbar. B: Linienscan von Prüfgas über die  $^{14}\text{NO}$  und  $^{15}\text{NO}$  Linie mit passendem Fit basierend auf den HITRAN-Daten.

Für den isotopologenselektiven Nachweis von NO eignet sich das obere Seitenband der 9P9-Linie des Lasers. In diesem Frequenzbereich befinden sich der Q7,5f-Übergang (nicht auflösbarer Dreifachübergang  $1874,901304 \text{ cm}^{-1} - 1874,908765 \text{ cm}^{-1}$ ) von  $^{14}\text{NO}$  und der R9,5e- und R9,5f-Übergang von  $^{15}\text{NO}$  bei  $1874,95065 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1874,96055 \text{ cm}^{-1}$ . Der  $^{15}\text{NO}$ -Übergang entspricht bei einem Druck von 40 mbar einer Doppellinie. Die minimale rauschäquivalente Absorption dieser Linie beträgt  $2,1 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$ . Dies entspricht einer rauschäquivalenten Konzentration von  $29,3 \text{ ppt}/\text{Hz}^{1/2}$  für  $^{15}\text{NO}$  und  $6,8 \text{ ppb}/\text{Hz}^{1/2}$  für  $^{14}\text{NO}$ .

Ein großer Nachteil dieser Laserlinie ist die Überlagerung der  $^{15}\text{NO}$ -Linie mit einer starken  $\text{CO}_2$ -Linie. Bei Messungen von Gasgemischen wie z.B. dem menschlichen Atem muss der  $\text{CO}_2$ -Gehalt stets mitgemessen werden, um die korrekte Konzentration von  $^{15}\text{NO}$  zu messen. Desweiteren muss der Einfluss der  $^{14}\text{NO}$ -Linie auf die Stärke der Absorption im Frequenzbereich der  $^{15}\text{NO}$ -Linie und damit bei der Bestimmung der Konzentration von  $^{15}\text{NO}$  beachtet werden. Abbildung 6.3 A zeigt eine HITRAN-Simulation der Absorptionslinien von  $^{14}\text{NO}$ ,  $^{15}\text{NO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  für den Frequenzbereich des oberen Seitenbandes der 9P9-Laserlinie.  $^{14}\text{NO}$  und  $^{15}\text{NO}$  sind im natürlichen Isotopologenverhältnis aufgetragen, in dem sie ungefähr dieselbe Linienstärke besitzen. Das natürliche Isotopenverhältnis von NO beträgt  $\frac{^{15}\text{NO}}{^{14}\text{NO}} = \frac{1}{372} = 0,00365431$  [DB84].



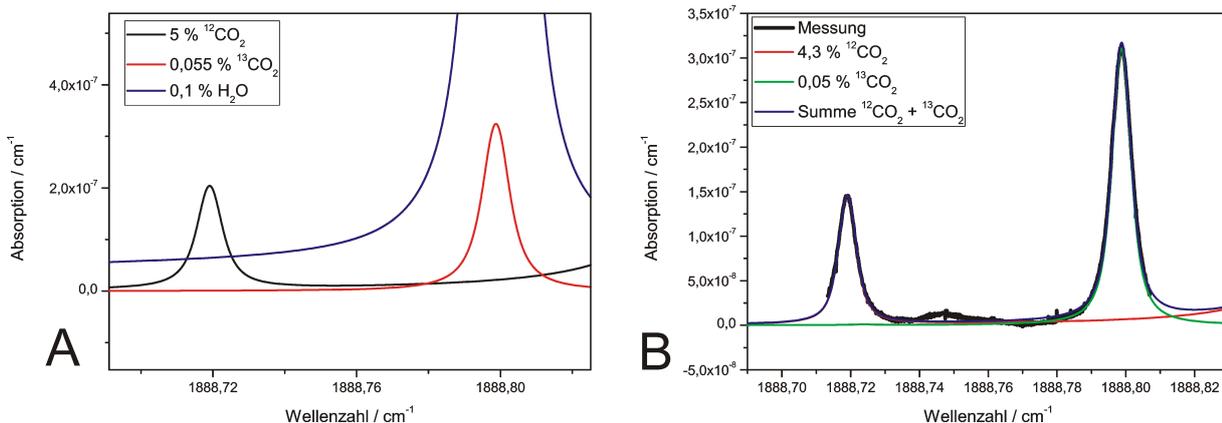
**Abbildung 6.4.:** A: HITRAN-Simulation der Absorptionslinien von  $^{12}\text{CO}$ ,  $^{13}\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  im Bereich der 4P9-Linie bei einem Druck von 40 mbar. B: Linienscan der  $^{12}\text{CO}$ - und  $^{13}\text{CO}$ -Linie von Prüfgas

Um das Isotopologeverhältnis zu bestimmen, wurde NO-Prüfgas ( $125 \pm 2$  ppm in  $\text{N}_2$ ) zusammen mit  $\text{N}_2$  durch die Zelle geleitet und anschließend ein mit HITRAN simuliertes Spektrum zur Bestimmung der Konzentration an die Daten gefittet (siehe Abbildung 6.3 B).

Bezieht man alle Messfehler des Systems (Druck, Temperatur, Fehler des Fits) in die Fehlerbetrachtung ein, so ergibt sich ein  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von  $-198,7 \pm 7,4$  ‰. Der HITRAN-Fehler beträgt 5 - 10 % in der Linienstärke der  $^{14}\text{NO}$ -Linie, der Fehler in der Linienstärke der  $^{15}\text{NO}$ -Linie ist nicht tabelliert. Der Fehler in der Linienverbreiterung ist 5 - 10 % in der Linienverbreiterung der  $^{14}\text{NO}$ -Linie und 5 - 10 % in der Linienverbreiterung der  $^{15}\text{NO}$ -Linie. Bezieht man zusätzlich die HITRAN-Fehler in die Fehlerbetrachtung des  $\delta$ -Wertes mit ein, so erhält man eine Genauigkeit von  $-198,7 \pm 108,9$  ‰. Der  $\delta$ -Wert ist inklusive der HITRAN-Fehler in der Fehlerbetrachtung kleiner 0. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass der HITRAN-Fehler der Linienstärke der  $^{15}\text{NO}$  Linie, der nicht tabelliert ist, zu dem aufgeführten Fehler hinzugerechnet werden muss.

### 6.1.2. Isotopologenselektiver CO-Nachweis

Zum isotopologenselektiven Nachweis von  $^{12}\text{CO}$  und  $^{13}\text{CO}$  eignet sich das obere Seitenband der 4P9-Laserlinie. In diesem Frequenzfenster befinden sich der P32-Übergang von  $^{12}\text{CO}$  bei  $2003,667762 \text{ cm}^{-1}$  und der P23-Übergang von  $^{13}\text{CO}$  bei  $2003,5149 \text{ cm}^{-1}$ . Abbildung 6.4 A zeigt, dass die beiden Absorptionslinien von  $^{12}\text{CO}$  und  $^{13}\text{CO}$  im natürlichen Isotopenverhältnis ungefähr die gleiche Linienstärke besitzen. Das natürliche Vorkommen beträgt  $\frac{^{13}\text{CO}}{^{12}\text{CO}} = \frac{1}{90}$  [DB84]. Auch bei dieser Linie muss bei der Messung von Gasgemischen die Überlagerung der beiden Linien mit  $\text{CO}_2$  beachtet werden, um Fehler in der Bestimmung der Konzentration zu vermeiden. Das Vorhandensein von Wasser in der Gasprobe



**Abbildung 6.5.:** A: HITRAN-Simulation der Absorptionslinien von  $^{12}\text{CO}_2$ ,  $^{13}\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  im Bereich der 8P12-Laserlinie bei einem Druck von 40 mbar. B: Vergleich der Messung von Prüfgas und dem zugehörigen HITRAN-Fit.

stellt jedoch auch hier kein Problem dar. Die rauschäquivalente Absorption dieser Linie beträgt  $4,65 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$ . Dies entspricht einer Nachweisgrenze von 27,7 ppb/ $\text{Hz}^{1/2}$   $^{12}\text{CO}$  bzw. 0,32 ppb/ $\text{Hz}^{1/2}$   $^{13}\text{CO}$ .

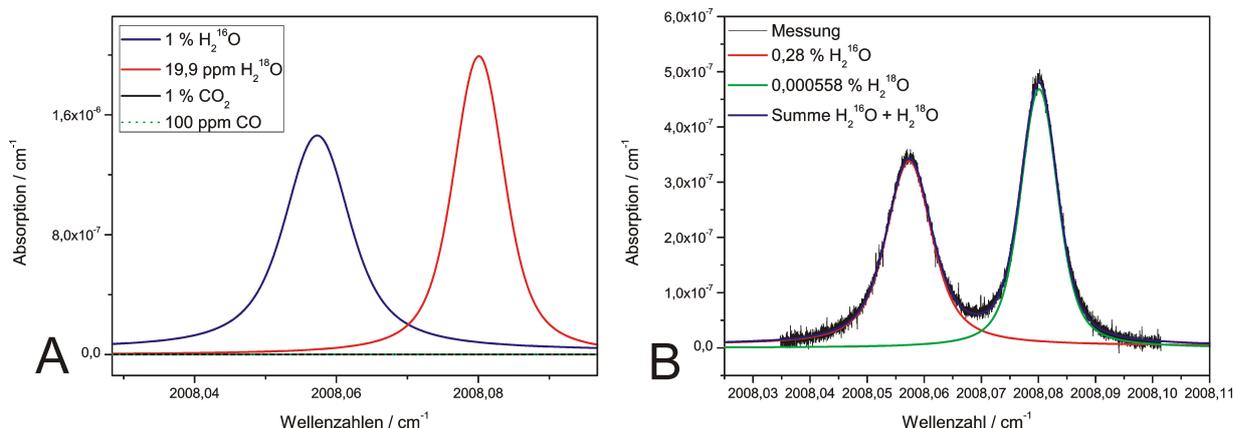
Zur Bestimmung des  $\delta$ -Wertes wurde  $\text{CO}$ -Prüfgas ( $10 \text{ ppm} \pm 5 \%$  in  $\text{N}_2$ ) zusammen mit  $\text{N}_2$  vermessen und anschließend mit Hilfe der HITRAN-Daten das Isotopologienverhältnis bestimmt. Die vermessene Konzentration entspricht der  $\text{CO}$ -Konzentration im menschlichen Atem.

Bezieht man alle Messfehler des Systems in die Fehlerbetrachtung ein, so ergibt sich ein  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von  $-24,6 \pm 10,5 \text{ ‰}$ . Die HITRAN-Fehler dieser Linien betragen 2 - 5 % in der Linienstärke der  $^{12}\text{CO}$ -Linie und 2 - 5 % in der Linienstärke der  $^{13}\text{CO}$ -Linie bzw. 2 - 5 % in der Linienverbreiterung der  $^{12}\text{CO}$ -Linie und 1 - 2 % in der Linienverbreiterung der  $^{13}\text{CO}$ -Linie. Bezieht man zusätzlich die HITRAN-Fehler in die Fehlerbetrachtung des  $\delta$ -Wertes mit ein, so erhält man eine Genauigkeit von  $-24,6 \pm 69,4 \text{ ‰}$ .

### 6.1.3. Isotopologenselektiver $\text{CO}_2$ -Nachweis

Zum isotopologenselektiven Nachweis von  $^{12}\text{CO}_2$  und  $^{13}\text{CO}_2$  eignet sich das obere Seitenband der 8P12-Laserlinie. Die nachweisbaren Übergänge sind der P22e-Übergang ( $1888,719095 \text{ cm}^{-1}$ ) von  $^{12}\text{CO}_2$  und der P10e-Übergang ( $1888,798765 \text{ cm}^{-1}$ ) von  $^{13}\text{CO}_2$ . Die minimale rauschäquivalente Absorption dieser Linie beträgt  $5,57 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}/\text{Hz}^{1/2}$ . Dies entspricht einer rauschäquivalenten Konzentration von 994 ppb  $^{13}\text{CO}_2$  und 145 ppm  $^{12}\text{CO}_2$  bei einem Druck von 40 mbar.

Abbildung 6.5 A zeigt eine HITRAN-Simulation des Frequenzbereiches des oberen Seitenbandes der 8P12-Laserlinie. Ein großer Nachteil dieser Linie ist die Überlagerung der



**Abbildung 6.6.:** A: HITRAN-Simulation der Absorptionslinien von  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  im natürlichen Isotopenverhältnis und  $\text{CO}_2$  und  $\text{CO}$  im Bereich der 3P14-Linie bei einem Druck von 40 mbar. B: Vermessung der Wasserlinien von Raumluft mit dem passenden HITRAN-Fit.

$^{13}\text{CO}_2$ -Linien mit Wasser. Beim Vorhandensein von Wasser in der zu untersuchenden Probe muss dieses z.B. durch eine Kühlfalle entfernt werden.

Das natürliche Isotopologenverhältnis beträgt  $\frac{^{13}\text{CO}_2}{^{12}\text{CO}_2} = \frac{1}{90,4} = 0,0110574$  [DB84].

Die Bestimmung der Genauigkeit der Messung des Isotopologenverhältnisses erfolgt mit einem Prüfgasgemisch ( $(5 \pm 0,1) \% \text{CO}_2$  in  $\text{N}_2$ ) zusammen mit  $\text{N}_2$ . Die vermessene Konzentration entspricht der  $\text{CO}_2$ -Konzentration im menschlichen Atem. Abbildung 6.5 B zeigt die vermessenen  $\text{CO}_2$ -Absorptionslinien zusammen mit dem HITRAN-Fit zur Bestimmung der Konzentration. Bezieht man alle vom System abhängigen Messfehler in die Fehlerbetrachtung mit ein, so erhält man einen  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert von  $51,6 \pm 7,3 \%$ . Die HITRAN-Fehler in der Linienstärke betragen jeweils 2 - 5 % für  $^{12}\text{CO}_2$  und  $^{13}\text{CO}_2$  sowie jeweils 5 - 10 % in der Linienverbreiterung. Bezieht man die HITRAN-Fehler in die Fehlerberechnung mit ein, so erhält man  $\delta^{13}\text{C} = 51,6 \pm 105,97 \%$ .

#### 6.1.4. Isotopologenselektiver $\text{H}_2\text{O}$ -Nachweis

Für den isotopologenselektiven Nachweis von  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  eignet sich das untere Seitenband der 3P14-Laserlinie. Abbildung 6.6 A zeigt, dass der Nachweis vollkommen frei von Querempfindlichkeiten geschieht. Desweiteren weisen die Absorptionslinien von  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  und  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  im natürlichen Vorkommen ( $\frac{\text{H}_2^{18}\text{O}}{\text{H}_2^{16}\text{O}} = \frac{1}{500} = 0,00199983$  [DB84]) ungefähr dieselbe Höhe auf. Die Nachweisgrenzen liegen für  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  bei  $7,2 \text{ ppm}/\text{Hz}^{1/2}$ , für  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  bei  $11 \text{ ppb}/\text{Hz}^{1/2}$ .

Zur Bestimmung des Isotopologenverhältnisses wurde Raumluft zusammen mit Stickstoff bei konstantem Druck durch die Zelle geleitet. Abbildung 6.6 B zeigt die vermessenen Absorptionslinien zusammen mit dem HITRAN-Fit zur Bestimmung der Konzentration. Be-



zieht man alle Messfehler in die Fehlerbetrachtung ein, so erhält man  $\delta^{18}\text{O} = -3,5 \pm 7,5 \text{‰}$ . Die HITRAN-Fehler in der Linienstärke betragen jeweils zwischen 5 und 10 % für beide Isotopologe, sowie 5 - 10 % in der Linienverbreiterung von  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  bzw. 2 - 5 % in der Linienverbreiterung von  $\text{H}_2^{18}\text{O}$ . Hieraus resultiert ein Gesamtfehler von  $-3,5 \pm 145,6 \text{‰}$ .

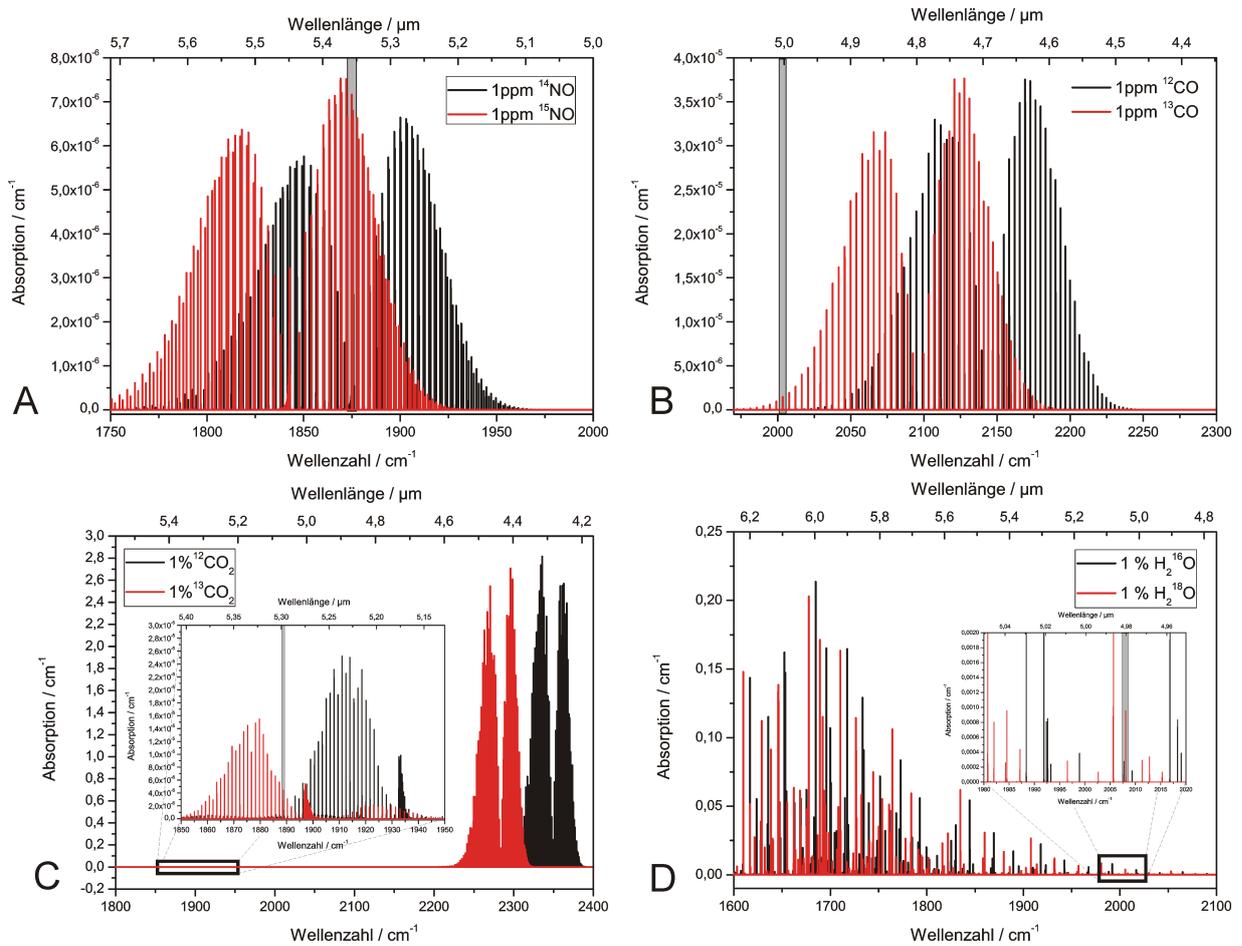
### 6.1.5. Diskussion

Molekül	$\delta$ -Wert / ‰	Fehler / ‰
$^{15}\text{NO}/^{14}\text{NO}$	-198,7	7,4
$^{13}\text{CO}/^{12}\text{CO}$	-24,6	10,5
$^{13}\text{CO}_2/^{12}\text{CO}_2$	51,6	7,3
$\text{H}_2^{18}\text{O}/\text{H}_2^{16}\text{O}$	-3,5	7,5

**Tabelle 6.2.:** Instrumentelle Unsicherheit der Messung des Isotopologenverhältnisses mit CALOS.

Tabelle 6.2 fasst die mit dem CALO-Spektrometer gemessenen  $\delta$ -Werte mit ihren Genauigkeiten zusammen. Der Fehler der mit dem CALO-Spektrometer gemessenen  $\delta$ -Werte liegt je nach Molekül zwischen 7 und 10 ‰. Dabei hat die Genauigkeit der Druckregelung den größten Anteil am Fehler. Für NO beträgt dieser Fehler des  $\delta$ -Wertes 6,9 ‰, für CO beträgt er 4,4 ‰, für  $\text{CO}_2$  4,4 ‰ und für  $\text{H}_2\text{O}$  6,1 ‰. Der Fehler des  $\delta^{13}\text{C}$ -Wertes ist aufgrund des niedrigen Signal-zu-Rausch-Verhältnisses zusätzlich erhöht. Durch eine Druckregelung mit höherer Genauigkeit kann die Unsicherheit der Bestimmung des  $\delta$ -Wertes minimiert werden.

Entscheidend für die Qualität der Bestimmung des Isotopologenverhältnisses sind experimentelle Gegebenheiten wie die Linienstärke der Übergänge, die gemessene Konzentration und der Druck in der Nachweiszelle. Die Anforderung, dass zwei Absorptionslinien innerhalb eines Seitenbandes des CO-Lasers liegen sollten, schränkt die Auswahl an Absorptionsübergängen ungemein ein. Abbildung 6.7 zeigt durch die graue Hinterlegung für jedes Molekül die Stelle im Absorptionsspektrum, bei der der isotopologenselektive Nachweis stattfindet. Der Nachweis von NO (Abbildung 6.7 A) findet auf den Linien mit der größten Linienstärke von  $^{15}\text{NO}$  statt. Dies garantiert maximale Sensitivität für den Nachweis von  $^{15}\text{NO}$ . Der isotopologenselektive Nachweis von CO (Abbildung 6.7 B) findet auf Linien mit schwachen Linienstärken statt. Durch einen Laser, der die Absorptionslinien im Bereich um  $4,75 \mu\text{m}$  trifft, kann der Nachweis weiter optimiert werden. Auch der isotopologenselektive Nachweis von  $\text{CO}_2$  (Abbildung 6.7 C) findet nicht auf den Linien mit der stärksten Linienstärke statt. Ein Laser, der bei einer Wellenlänge von  $4,3 \mu\text{m}$  arbeitet, kann den Nachweis weiter optimieren. Der isotopologenselektive Nachweis von  $\text{H}_2\text{O}$  (Abbildung 6.7 D) kann ebenfalls durch einen Laser, der bei  $6 \mu\text{m}$  emittiert, optimiert werden.



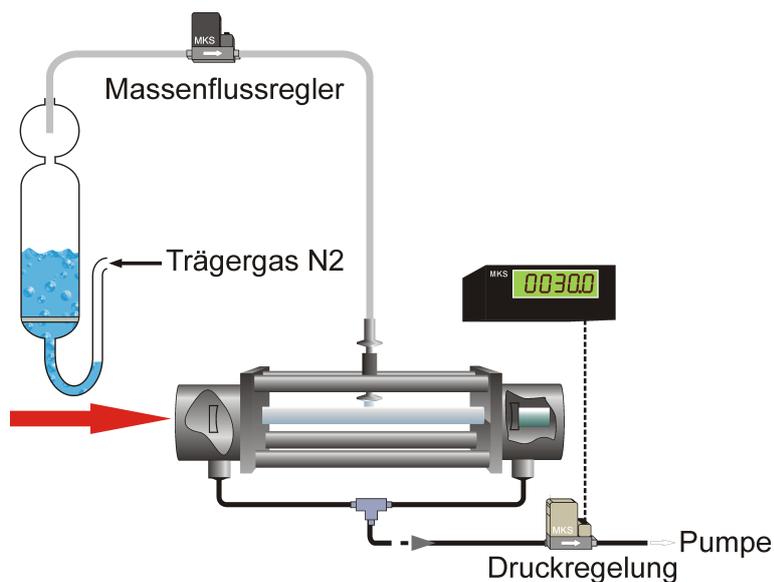
**Abbildung 6.7.:** Absorptionslinien für den isotopologenselektiven Nachweis mit CALOS.

Nelson et al [Nel08] haben das Isotopologenhverhältnis von  $\text{CO}_2$  bei einer Wellenlänge von  $4,3 \mu\text{m}$  mit einer Unsicherheit von  $0,1 \text{‰}$  bestimmt. Wu et al. [Wu10] haben mit einer Unsicherheit von  $2,7 \text{‰}$  (in 1 s) den  $\delta^{18}\text{O}$ -Wert von  $\text{H}_2\text{O}$  bei der Wellenlänge  $2,73 \mu\text{m}$  bestimmt.

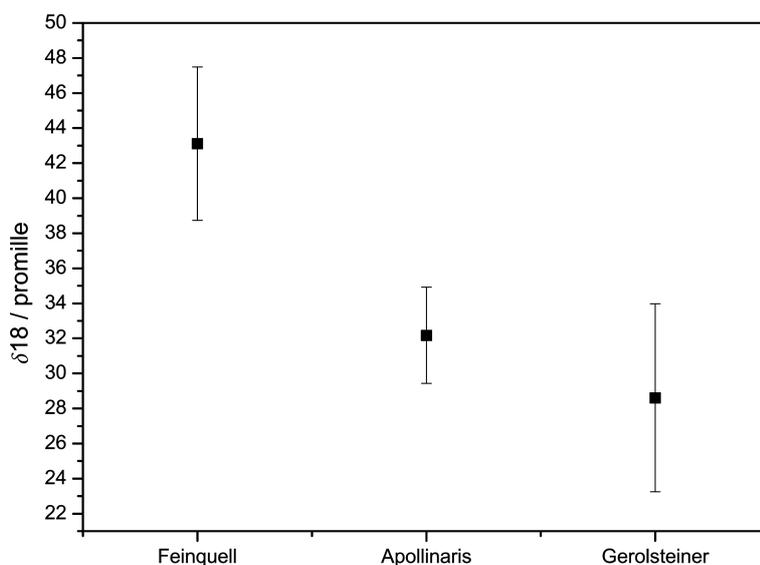
## 6.2. Bestimmung des Isotopologenhverhältnisses als regionaler Marker

Aufbauend auf Kapitel 6.1 wird im Folgenden die Messung des Isotopologenhverhältnisses von Wasser dazu genutzt, Trinkwasser aus verschiedenen Regionen voneinander zu unterscheiden.

Hierzu wurde Wasser aus Duisburg (Feinquell), aus Gerolstein (Gerolsteiner) und aus Bad Neuenahr (Apollinaris) mittels eines Trägergases ( $\text{N}_2$ ) durch die Zelle geleitet. Jede Probe wurde dreimal vermessen und ihr Isotopenhverhältnis wurde bestimmt. Hierbei spielt



**Abbildung 6.8.:** Aufbau zur Vermessung des Isotopologenverhältnisses von Trinkwasser verschiedener Herkunft. Das Wasser wird mittels eines Trägergases ( $N_2$ ) durch die Nachweiszelle geleitet.



**Abbildung 6.9.:** Vergleich der  $\delta^{18}O$ -Werte für Wassersorten unterschiedlicher Herkunft.

der konstante Offset aufgrund der Fehler der HITRAN-Daten keine Rolle und wird im Folgenden nicht betrachtet.

Abbildung 6.8 zeigt den Aufbau zur Vermessung des Isotopologenverhältnisses verschiedener Trinkwassersorten. Das Wasser wird mittels eines Trägergases durch einen Massenflussregler mit 300 sccm und einem Druck von 30 mbar durch die Zelle geleitet. Anschließend wird das Isotopologenverhältnis wie in Kapitel 6.1 bestimmt.

Abbildung 6.9 zeigt den Vergleich der  $\delta^{18}O$ -Werte der vermessenen Proben. Die ange-

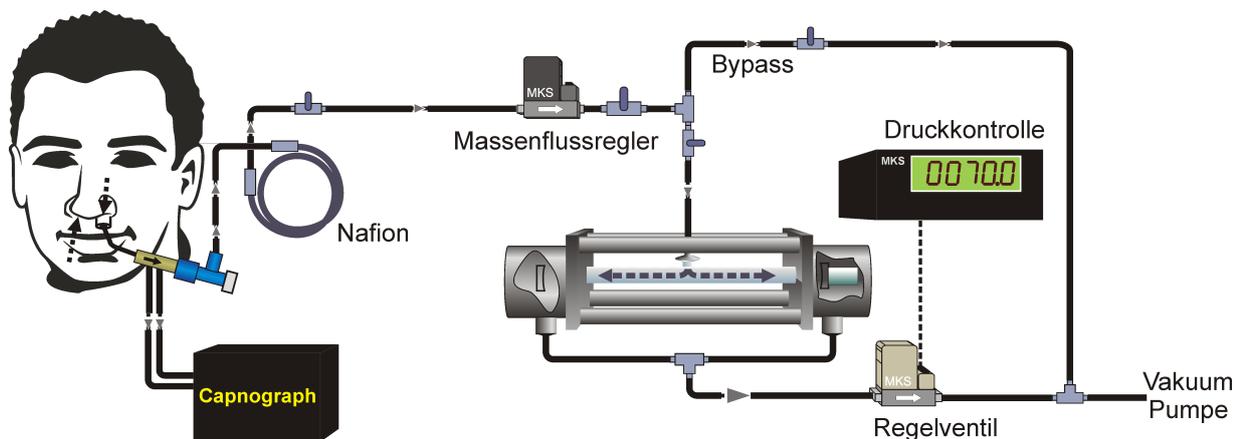
gegebenen Werte entsprechen den Mittelwerten aus drei Messungen, die Fehlerbalken sind ihre Standardabweichungen. Die Fehler entsprechen somit der Präzision des Spektrometers für den isotopologenselektiven  $\text{H}_2\text{O}$ -Nachweis. Die Präzision entspricht  $3,8 \pm 1 \text{ ‰}$  bei einer Mittelung über drei Messungen. Abbildung 6.9 zeigt, dass Wassersorten unterschiedlicher Herkunft unterschiedliche  $\delta$ -Werte aufweisen. Dabei sinkt der  $\delta$ -Wert, je weiter man ins Landesinnere vordringt, da sich die leichten Isotopologe eher in der Gasphase anlagern [AGR10]. Der höchste  $\delta$ -Wert wurde im Trinkwasser aus Duisburg gemessen. Die  $\delta$ -Werte von Gerolsteiner und Apollinaris stimmen im Rahmen der Messfehler überein und sind niedriger als der im Duisburger Trinkwasser gemessene  $\delta$ -Wert. Dies entspricht auch der Erwartung, da Bad Neuenahr und Gerolstein sehr nah beieinander südlich von Duisburg liegen. Die gemessenen Werte entsprechen den aufgrund der Lage der Städte erwarteten Ergebnissen.

### 6.3. Simultaner Echtzeitnachweis von $^{14}\text{NO}$ und $^{15}\text{NO}$

Neben dem Scan über eine Absorptionslinie ist es mit CALOS auch möglich Konzentrationsänderungen in Echtzeit nachzuweisen. Hierzu wird die Absorption auf einer einzigen Frequenz, dem Maximum einer Absorptionslinie, gemessen. Um zwei Moleküle quasi simultan zu messen, wechselt die Mikrowellenfrequenz mit einer Frequenz von 3 Hz zwischen den Maxima der beiden Absorptionslinien. Damit die Nachweiszelle im stabilisierten Zustand bleibt, muss der Abstand der beiden Maxima einem Vielfachen des freien Spektralbereiches entsprechen. Die Nachweiszelle wurde in ihrer Länge so konstruiert, dass der Abstand zwischen dem Q7,5f-Übergang von  $^{14}\text{NO}$  und dem R(9,5)e-Übergang der  $^{15}\text{NO}$ -Linie, der 1380 MHz beträgt, einem Vielfachen des freien Spektralbereiches (276 MHz) entspricht. Die Aufnahme eines Datensatzes und das Wechseln der Frequenz dauert ca 150 ms, wobei jeder Datenpunkt einer Mittelung von 100 Datenpunkten entspricht. Die Konzentration wird aus dem Vergleich der gemessenen Absorption mit dem entsprechenden Absorptionskoeffizienten der HITRAN-Daten berechnet, wobei der Einfluss der  $^{14}\text{NO}$ -Linie zur Berechnung der  $^{15}\text{NO}$ -Konzentration berücksichtigt wird. Die Messung des Isotopologenverhältnisses in Echtzeit wird dazu genutzt, das Isotopologenverhältnis des menschlichen Atems zu bestimmen.

#### 6.3.1. Nachweis von $^{14}\text{NO}$ und $^{15}\text{NO}$ im menschlichen Atem

Im Bereich der oberen Atemwege liegen die NO-Konzentrationen bei bis zu einem ppm. Daher eignet sich die Messung von  $^{14}\text{NO}$  und  $^{15}\text{NO}$  aus dem Nasenraum zur Bestimmung des Isotopologenverhältnisses des menschlichen Atems. Ein weiterer Vorteil bei der Mes-

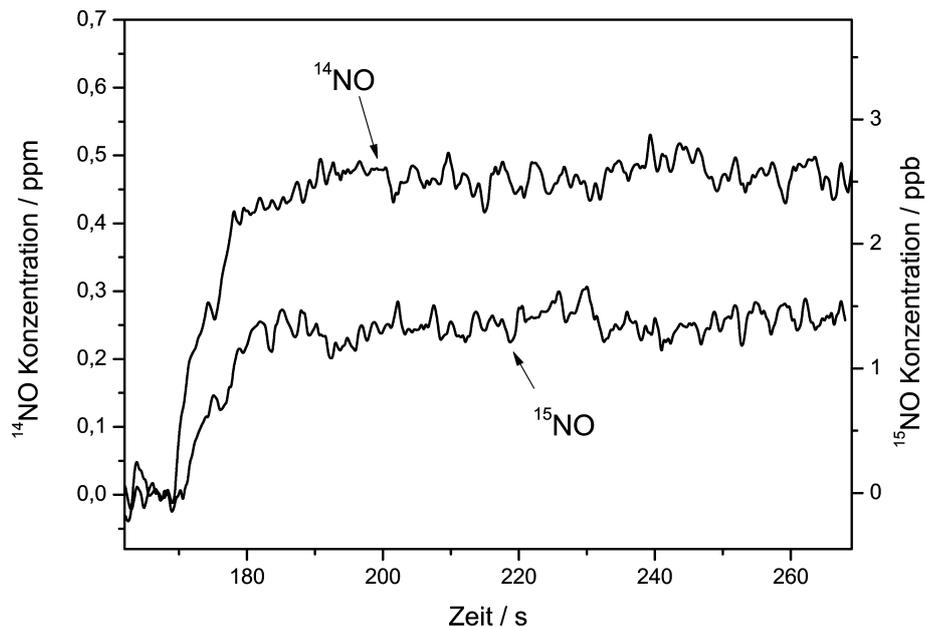


**Abbildung 6.10.:** Aufbau des Gassystems zur Probenentnahme der nasalen Atemprobe. Die Atemprobe wird mit einer Pumpe um die Nasenscheidewand durch einen Massenflussregler zur Nachweiszelle geleitet.

sung von Molekülen aus dem Nasenraum ist, dass im oberen Atemtrakt kein bzw. kaum  $\text{CO}_2$  produziert wird, sodass für die NO-Messung eine Fehlerquelle ausgeschlossen werden kann. Im Folgenden wird die isotopologenselektive Messung von  $^{14}\text{NO}$  und  $^{15}\text{NO}$  aus der Nasenhöhle vorgestellt.

### Aufbau des Gassystems

Abbildung 6.10 zeigt den Aufbau des Gassystems zur Probenentnahme von nasalem Atem. Nach den Empfehlungen der ATS/ETS [Soc05] wird ein transnasaler Fluss entweder parallel oder in Serie um die Nasenscheidewand (Septum) benötigt. Um den Fluss in Serie zu realisieren, wurde durch ein Nasenloch mit einer Pumpe Raumluft um das Septum geleitet. Ein Capnograph misst direkt hinter dem Mundstück die  $\text{CO}_2$ -Konzentration des Atems, um zu verifizieren, dass die Verbindung zwischen den oberen und den unteren Atemwegen unterbrochen ist. Bei geschlossener Verbindung beträgt die  $\text{CO}_2$ -Konzentration ca. 0,2%. Gleichzeitig misst der Capnograph den Fluss durch die Nase. Die gemessene NO-Konzentration ist aufgrund der konstanten Freisetzungsrates flussabhängig, daher muss der Atemfluss konstant gehalten werden. Ein Nafionschlauch (ansyco) entfernt Wasserrückstände und trocknet so die Gasprobe. Der Nafionschlauch hat keinen Einfluss auf die NO-Konzentration. Ein Gasflussregler garantiert einen konstanten Fluss durch die Nachweiszelle und verhindert so Druckschwankungen in der Zelle. Der Druck innerhalb der Zelle wird konstant auf 70 mbar gehalten.



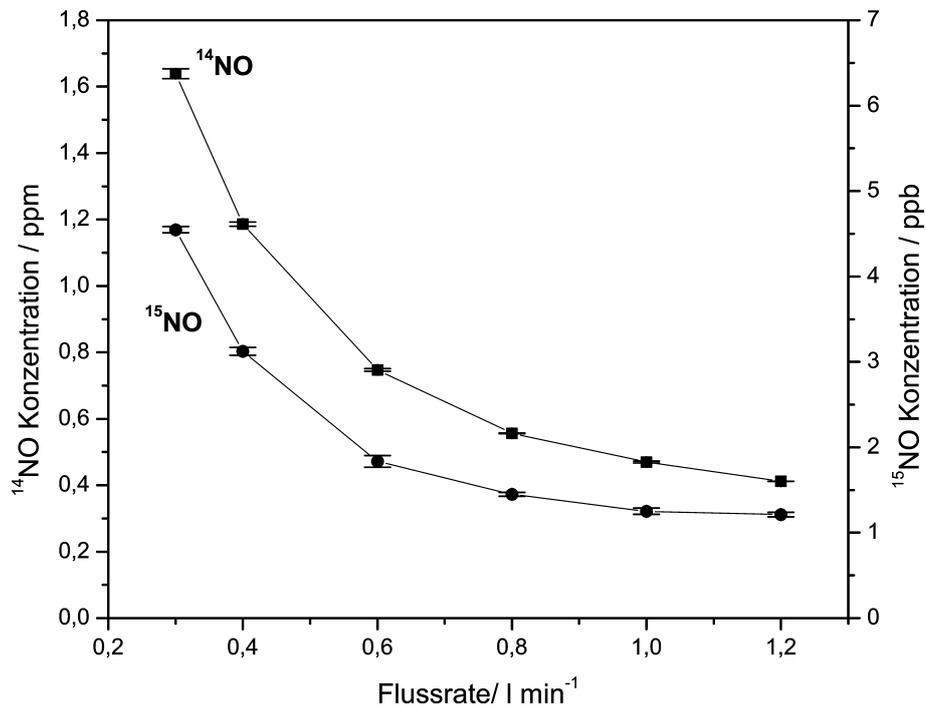
**Abbildung 6.11.:** Simultane Messung von  $^{14}\text{NO}$  und  $^{15}\text{NO}$  aus der Nasenhöhle.

### Durchführung der Messung

Zunächst wurde sichergestellt, dass die NO-Konzentration der Raumluft unterhalb der Nachweisgrenze des Spektrometers liegt und so keinen Einfluss auf die Messung nimmt. Der 32-jährige Proband war ein gesunder Nichtraucher. Um äußere Einflüsse auf seinen NO-Gehalt im Atem zu vermeiden, hatte er zwei Stunden vor der Messung weder gegessen noch getrunken. Zur Atemmessung nahm er eine bequeme Sitzposition ein. Er schloss sein Velum, um einen NO-Verlust an die unteren Atemwege zu vermeiden, und atmete während der ganzen Messung nur durch den Mund. Anschließend führte er den Nasenadapter ein, so dass Raumluft um das Septum zirkulieren konnte, die dann durch die Zelle geleitet wurde. Ein konstanter Fluss durch die Nase erzeugt nach Einführen des Adapters zunächst einen Konzentrationsanstieg und anschließend ein konstantes NO-Plateau, welches die aktuelle NO-Konzentration der Nasenhöhle repräsentiert. Für Atemgasmessungen wird von der ATS/ERS [Soc05] eine Flussrate zwischen 0,25 und 3 l/min empfohlen. Niedrigere Flussraten führen aufgrund der konstanten Freisetzung zu höheren NO Konzentrationen.

### Ergebnisse

Abbildung 6.11 zeigt die simultane Messung von  $^{14}\text{NO}$  und  $^{15}\text{NO}$  aus der Nasenhöhle. Die Flussrate beträgt 1,2 l/min. Die  $^{14}\text{NO}$ -Konzentration beträgt gemittelt über 70 s  $470,45 \pm 19,8$  ppb, die  $^{15}\text{NO}$ -Konzentration beträgt gemittelt über 70 s  $1,38 \pm 0,096$  ppb. Die Fehler sind die  $1\sigma$ -Standardabweichung der Absorption. Das Isotopopolgenverhältnis



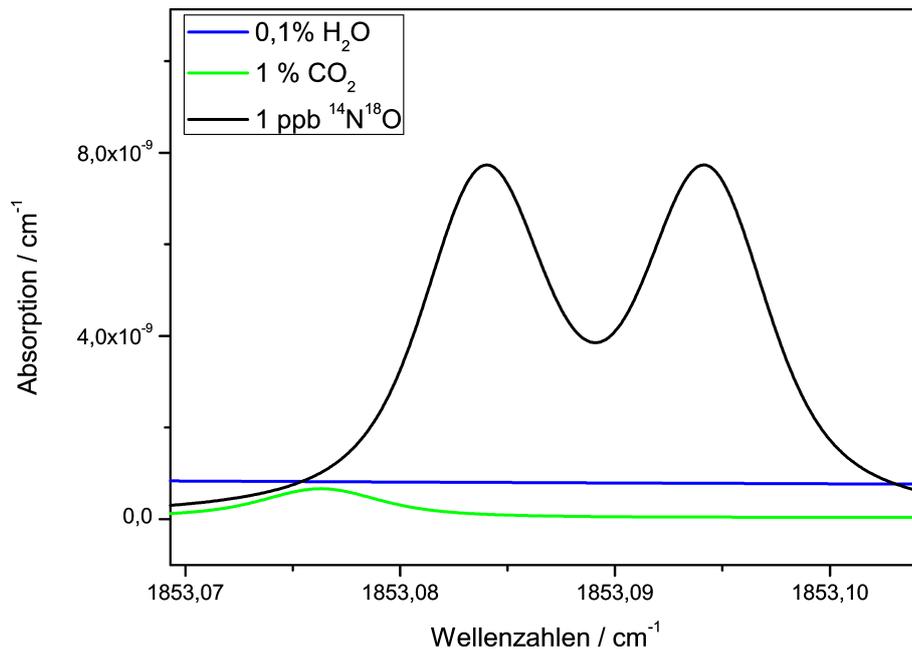
**Abbildung 6.12.:** Simultane Messung von  $^{14}\text{NO}$  und  $^{15}\text{NO}$  aus der Nasenhöhle bei verschiedenen Flussraten. Aufgrund der konstanten NO-Freisetzung steigt die NO-Konzentration bei niedrigen Flüssen auf bis zu 1,6 ppm  $^{14}\text{NO}$  an, bei hohen Flussraten sinkt die gemessene NO-Konzentration.

beträgt  $0,00293 \pm 2,385 \cdot 10^{-4}$ , was einem  $\delta^{15}\text{N}$ -Wert von  $(-197 \pm 66) \text{‰}$  entspricht. Dieser Wert stimmt mit den Abweichungen vom Isotopenverhältnis der Prüfgasgemische sehr gut überein. Aufgrund des Frequenzspringens reduziert sich die Nachweisgrenze und damit auch die Genauigkeit für den isotopologenselektiven Nachweis.

Anschließend wurde die Flussabhängigkeit der nasalen NO-Konzentration aufgrund der konstanten NO-Freisetzungsrates untersucht und die Freisetzungsrates bestimmt. Abbildung 6.12 zeigt die gemessenen Konzentrationen in Abhängigkeit von verschiedenen Flussraten. Jeder Punkt entspricht einer Mittelung über 70 s, die Fehlerbalken sind die  $1\sigma$ -Standardabweichung des Mittelwertes. Für niedrige Flussraten steigt die Konzentration auf bis zu 1,6 ppm  $^{14}\text{NO}$  und 4,5 ppb  $^{15}\text{NO}$  an. Die Konzentration steht in hyperbolischer Beziehung zu der Flussrate. Die NO-Freisetzungsrates lässt sich folgendermaßen berechnen:

$$\text{NO-Freisetzung} = \dot{V}_{^{14}\text{NO}} = [^{14}\text{NO}] \cdot \dot{V}_{\text{nasal}} = \text{const.} \quad (6.2)$$

Die so ermittelte Freisetzungsrates von  $^{14}\text{NO}$  aus den Daten aus Abbildung 6.12 beträgt  $(471 \pm 21) \text{ nl/min}$ . Dieser Wert stimmt sowohl mit den physiologischen Erwartungen als auch mit vorhergehenden Messungen überein [Ima96][Dju99]. Diese Ergebnisse wurde in [Hei09] veröffentlicht.

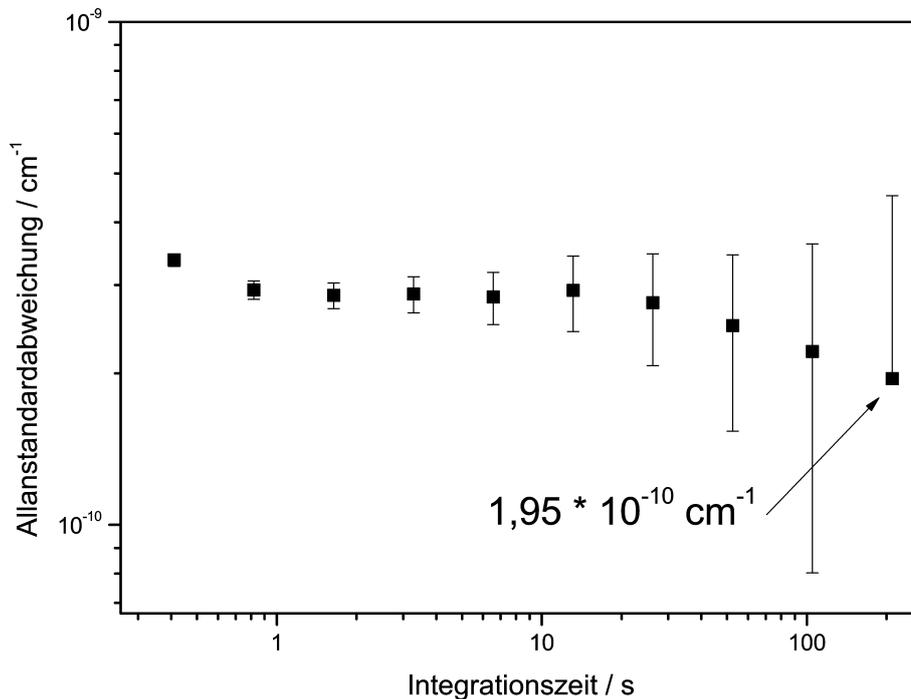


**Abbildung 6.13.:** HITRAN-Simulation des Frequenzbereiches des oberen Seitenbandes der 10P8-Laserlinie bei einem Druck von 70 mbar. Dieser Frequenzbereich überdeckt den R0,5f-Übergang von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ . Die Absorptionslinie zeigt keine Querempfindlichkeit zu  $\text{CO}_2$ . Die Querempfindlichkeiten zu  $\text{H}_2\text{O}$  sind geringer als das Rauschen und können daher vernachlässigt werden.

## 6.4. Nachweis von $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$

Das zweite stabile Stickstoffmonoxidisotop ist  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  mit einem Isotopenverhältnis von  $\frac{^{14}\text{N}^{16}\text{O}}{^{14}\text{N}^{18}\text{O}} = \frac{501}{1}$  [DB84]. Das obere Seitenband der 10P8 Laserlinie überdeckt die höchste  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  Linie des R-Zweiges im Absorptionsspektrum. Die Absorptionslinie ist eine Doppellinie, wobei die Peaks dieselbe Höhe aufweisen. Der Nachweis erfolgt auf dem R0,5f-Übergang ( $1852,909066 \text{ cm}^{-1}$ ). Die HITRAN-Fehler dieser Linie betragen 5 - 10 % in der Linienstärke und 10 - 20 % in der Linienbreite. Diese Absorptionslinie hat weiterhin den Vorteil, dass sie von  $\text{CO}_2$  nicht überdeckt wird. Abbildung 6.13 zeigt eine HITRAN-Simulation des Frequenzbereiches des oberen Seitenbandes der 10P8-Laserlinie. Die Überdeckung der Absorptionslinie mit Wasser ist geringer als das Rauschen und muss daher nicht berücksichtigt werden.

Abbildung 6.14 zeigt eine Allan-Varianz-Messung der 10P8-Linie. Die minimal nachweisbare rauschäquivalente Absorption beträgt  $2,86 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  bei einer Integrationszeit von 1 s. Dies entspricht einer Nachweisgrenze für  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  von  $30 \text{ ppt}/\text{Hz}^{1/2}$ . Das Minimum der Allanvarianz liegt bei einer Integrationszeit von 200 s mit einer rauschäquivalenten Absorption von  $1,95 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht einer Nachweisgrenze von 20 ppt.

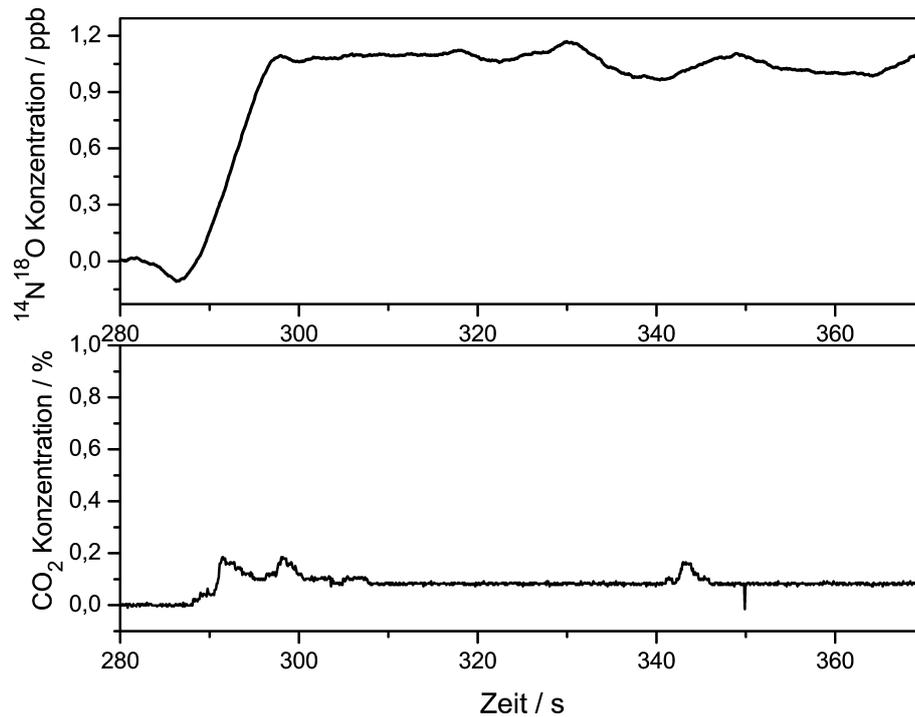


**Abbildung 6.14.:** Stabilitätsmessung des CALO-Systems auf der 10P8-Linie des CO-Lasers. Das Minimum der Allanstandardabweichung von  $1,95 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$  liegt bei einer Integrationszeit von ca. 200 s

### 6.4.1. Nachweis von $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ im Atem

Da es sich bei  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  um ein seltenes Isotopolog handelt und die Konzentration somit sehr gering ist, erfolgt der Nachweis aus dem Atem erneut durch die Nase. Der Aufbau der Probenentnahme sowie der Proband entsprechen Kapitel 5.3. Abbildung 6.15 zeigt den Verlauf der Konzentration nach Einführen des Nasenadapters. Die Konzentration im nasalen Atem des Probanden beträgt  $(1,06 \pm 0,05) \text{ ppb } ^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  bei einem Fluss von 0,8 l/min und einer Mittelung über 50 s. Der angegebene Fehler entspricht der  $1\sigma$ -Standardabweichung der Konzentration. Diese Konzentration entspricht einer  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Konzentration von  $531 \pm 25 \text{ ppb}$ . In Kapitel 5.3 wurde bei dem Probanden eine  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ -Konzentration von  $556 \pm 1,4 \text{ ppb}$  gemessen. Im Rahmen der Messfehler stimmen die gemessenen Konzentrationen überein. Geringe Unterschiede in der NO-Konzentration sind auch auf eventuelle Tagesabhängigkeiten des NO-Gehaltes zurückzuführen. Die Möglichkeit, neben  $^{15}\text{NO}$  auch das seltenere Isotopolog  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  nachweisen zu können, eröffnet neue Möglichkeiten Stoffe gezielt zu markieren.

Der Nachweis von  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  im Atem wurde erstmalig mit Laserabsorptionsspektroskopie erbracht.


 Abbildung 6.15.:  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ -Konzentration aus nasalem Atem.

## 6.5. Zusammenfassung

Mit dem Cavity-Leak-Out-Spektrometer lassen sich verschiedene Isotopologe aufgrund ihrer spezifischen Absorptionsfrequenzen unterscheiden und getrennt messen. Befinden sich im Frequenzbereich eines Seitenbandes Absorptionslinien von zwei Isotopologen, so lässt sich das Isotopologenverhältnis sehr schnell bestimmen.

Das CO-Laser-basierte Cavity-Leak-Out-Spektrometer eignet sich zur isotopologenselektiven Vermessung von NO, CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O. Als Maß für die Qualität der Messung wird der Fehler des  $\delta$ -Wertes angenommen. Dabei gehen in die Fehlerrechnung nur die Messfehler des CALO-Systems mit ein, die HITRAN-Fehler werden als konstanter Offset betrachtet. Tabelle 6.3 enthält die  $\delta$ -Werte mit ihren Fehlern für die verschiedenen Moleküle.

Moleküle	$\delta$ Wert	Fehler $\delta$ Wert
NO	-198,7	7,4
CO	-24,6	10,5
CO <sub>2</sub>	51,6	7,3
H <sub>2</sub> O	-3,5	7,5

Tabelle 6.3.: Gemessene Abweichungen vom natürlichen Isotopologenverhältnis.



Eine Anwendung für die Messung des Isotopologenverhältnisses ist die Bestimmung des  $\delta$ -Wertes verschiedener Trinkwassersorten zur Bestimmung ihrer lokalen Herkunft. Bei dieser Messung zeigt sich erwartungsgemäß die Tendenz, dass der Anteil der schweren Isotopologe in Deutschland im Verlauf von Norden nach Süden abnimmt. Weiterhin zeigen Trinkwassersorten, deren Quellen nicht weit voneinander entfernt liegen, im Rahmen der Messgenauigkeit dieselben Isotopologenverhältnisse.

Ein weiteres Anwendungsfeld von isotopologenselektiven Messungen ist der Einsatz von Markern im menschlichen Körper, um durch Änderungen im Isotopologenverhältnis z.B. verschiedene Stoffwechselvorgänge zu verfolgen. Eine Voraussetzung für diese Messungen ist die Möglichkeit der Bestimmung des Isotopologenverhältnisses im menschlichen Atem. In der vorliegenden Arbeit konnte erstmalig mit der Laserabsorptionsspektroskopie das NO-Isotopologenverhältnis von nasalem Atem bestimmt werden. Das gemessene Verhältnis von  $0,00293 \pm 2,385 \cdot 10^{-4}$  stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit der Vermessung von Prüfgas überein. Die simultane Messung von  $^{14}\text{NO}$  und  $^{15}\text{NO}$  zeigt eine konstante NO-Freisetzungsrate von  $471 \pm 21$  nl/min. Abschließend wurde erstmalig mit der Laserabsorptionsspektroskopie das seltene Isotopolog  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  aus nasalem Atem nachgewiesen. Die gemessene Konzentration von  $1,06 \pm 0,05$  ppb  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  entspricht einer  $^{14}\text{NO}$ -Konzentration  $531 \pm 25$  ppb. Diese stimmt im Rahmen der Fehlerbetrachtung mit der Konzentration, die bei Simultanmessung von  $^{14}\text{NO}$  und  $^{15}\text{NO}$  bei gleichem Fluss gemessen wurde, überein.

Die Messungen dieses Kapitels zeigen, dass die Laserabsorptionsspektroskopie eine sehr gute Alternative zu der Standardmethode zur Vermessung von Isotopologenverhältnissen, der Isotopenmassenspektrometrie, ist. Zudem hat sie den Vorteil, das Isotopologenverhältnis in Echtzeit messen zu können. Die Empfindlichkeit des Spektrometers ist ausreichend für die gezeigten Anwendungen. Durch eine bessere Druckstabilisierung oder durch den Einsatz von Lasern anderer Wellenlänge kann der Nachweis weiter optimiert werden.

# 7. NO-Nachweis mit einem Integrated-Cavity-Output-Spektrometer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Quantenkaskadenlaser auf seine Tauglichkeit für den Einsatz in der Laserspektroskopie getestet. Hierzu wurde der Laser zunächst grundlegend charakterisiert und für den Einsatz in der Laserspektroskopie optimiert. Anschließend wurde mit diesem Laser ein off-axis-Integrated-Cavity-Output-Spektrometer für den Nachweis von NO aufgebaut.

## 7.1. Optimierung und Charakterisierung des Quantenkaskadenlasers

Der in dieser Arbeit verwendete QCL stammt von der Firma Maxion Technologies [MAX10]. Er arbeitet in einem Temperaturbereich von 15 bis 35 °C. Bei einer Temperatur von 25 °C ist er in einem Wellenzahlbereich von 1871,4 - 1876,1 cm<sup>-1</sup> (5,344 - 5,330 μm) abstimmbar.



**Abbildung 7.1.:** QCL der Firma Maxion. Das Lasersystem besteht aus dem Lasergehäuse mit Peltierkühler, der Steuerungseinheit zur Regelung der Betriebstemperatur und Betriebsspannung und dem Netzteil zur Versorgung des Lasers mit einer Gleichspannung.



In diesem Frequenzbereich eignet er sich zur Messung von  $^{14}\text{NO}$  und  $^{15}\text{NO}$ . Abbildung 7.2 zeigt eine HITRAN-Simulation dieses Frequenzfensters.

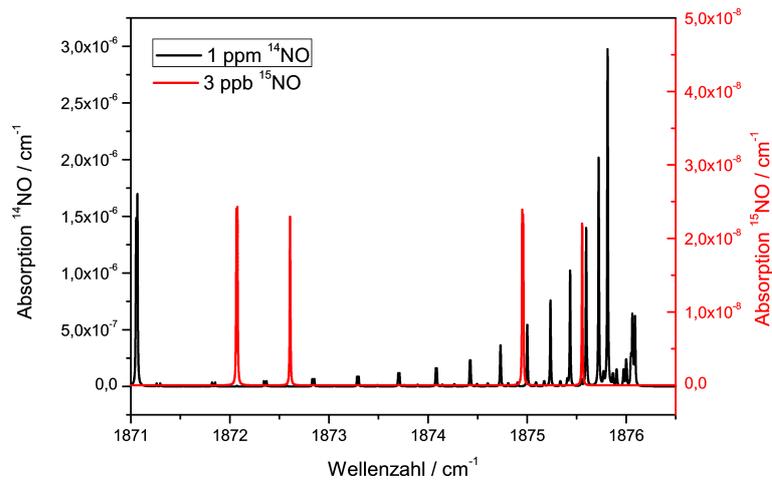
Der Laser wird durch ein Peltierelement gekühlt. Die entstehende Abwärme wird durch einen Lüfter, der in das Lasergehäuse eingebaut ist, abgeführt. Es stellte sich heraus, dass die Vibrationen des Lüfters auf den Laser übertragen werden. In der Folge waren periodische Schwankungen in der Linienbreite des Lasers zu beobachten. Die Periodizität von 200 Hz und höheren Harmonischen konnte eindeutig dem Lüfter zugeordnet werden. Eine weitere unerwünschte Modulation der Laserlinie mit einer Frequenz von 65 kHz konnte auf das Netzteil des Lasers zurückgeführt werden. Beide Störgrößen führten zu einer derart großen Verbreiterung der Laserlinie, dass die Auflösung einer 500 MHz Etalonstruktur nicht möglich war. In diesem Zustand war der Laser somit ungeeignet für die Spektroskopie. Dies zeigt, wie wichtig es ist, dass der Laser eine möglichst störungsfreie Gleichspannung erhält, damit er für den Einsatz in der Spektroskopie geeignet ist.

Um die Linienbreite des Lasers zu optimieren, wurde zunächst der Lüfter vom Gehäuse entkoppelt, so dass keine mechanischen Vibrationen mehr an den Laser übertragen werden konnten. Weiterhin wurde die Spannungsversorgung der Steuerungseinheit und des Lasers auf einen Batteriebetrieb umgestellt, um so eine störungsfreie Gleichspannung für den Laserbetrieb zu gewährleisten. Hierzu wurde ein Linearregler gebaut, der aus drei in Reihe geschalteten 6 V-Batterien eine Gleichspannung von 15 V erzeugt. Mit diesem Aufbau war es nun möglich sowohl die Etalonstruktur als auch einzelne Absorptionslinien aufzulösen. Da die Temperatur des Lasers seine Wellenlänge beeinflusst, nimmt die Temperaturregelung direkten Einfluss auf langsame Frequenzschwankungen des Lasers. Die Temperatur des Lasers kann mit einer Genauigkeit von  $\leq 0,1\text{ }^\circ\text{C}$  geregelt und stabilisiert werden. Dies entspricht laut Herstellerangaben einer Genauigkeit von  $\leq 0,0136\text{ cm}^{-1}$  bzw. 408 MHz. Die Breite einer Absorptionslinie beträgt bei einem Druck von 100 mbar ca. 520 MHz. Unter der Bedingung, dass der Druck während einer Messung oberhalb von 100 mbar liegt, eignet sich dieser Laser somit zur querempfindlichkeitsfreien Messung von NO.

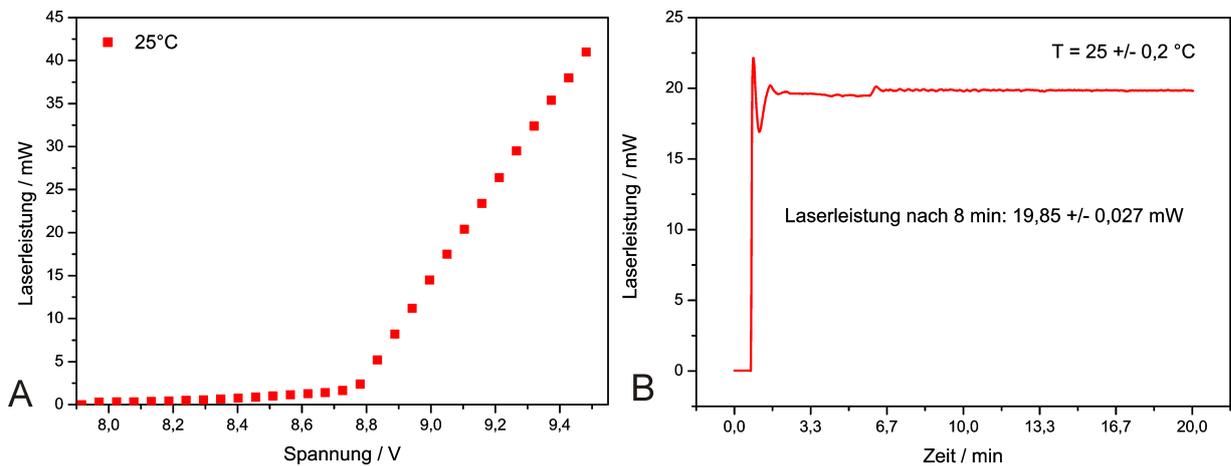
Im Folgenden wird die Charakterisierung des Lasers bei einer Temperatur von  $25\text{ }^\circ\text{C}$  vorgestellt.

Die Laserschwelle für den Betrieb liegt bei 8,78 V. Der Laser emittiert mit steigender Spannung eine Leistung von bis zu 40 mW bei einer Spannung von 9,48 V (siehe Abbildung 7.3 A). Neben der absoluten Leistung ist bei Integrated-Cavity-Output-Spektroskopie die Leistungsstabilität eine direkte Fehlerquelle. Abbildung 7.3 B zeigt, dass die Laserleistung nach 8 min um 0,1 % schwankt.

Aufgrund des sehr kurzen Resonators (Breite:  $5,8\text{ }\mu\text{m}$  Länge: 3 mm) ist die Strahlqualität eines QCL schlechter als die des CO-Lasers. Zur Vermessung der Strahlqualität des Lasers wurde die Rasierklingenmethode mit einem Chopper benutzt. Abbildung 7.4 zeigt das



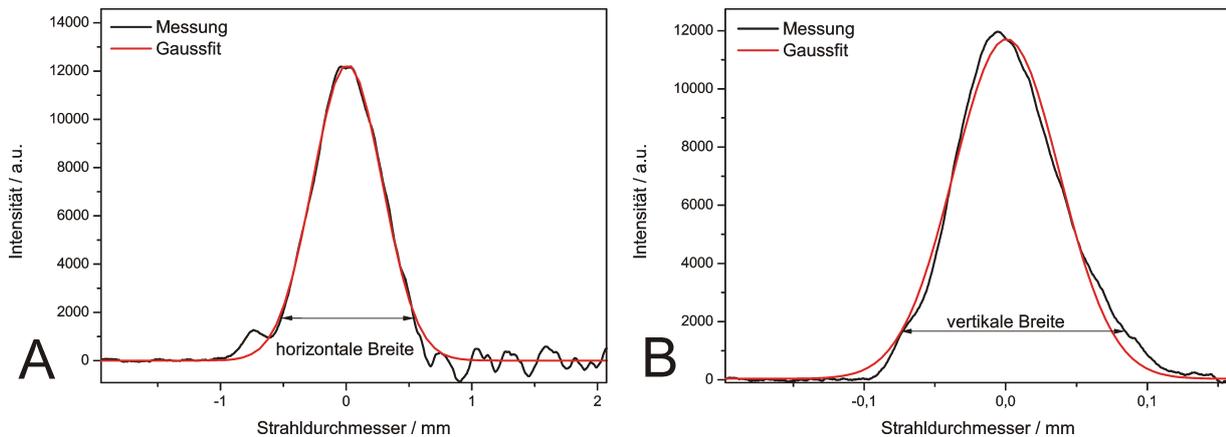
**Abbildung 7.2.:** Hitran-Simulation der erreichbaren Absorptionslinien mit dem QCL bei einer Betriebstemperatur von 25 °C.



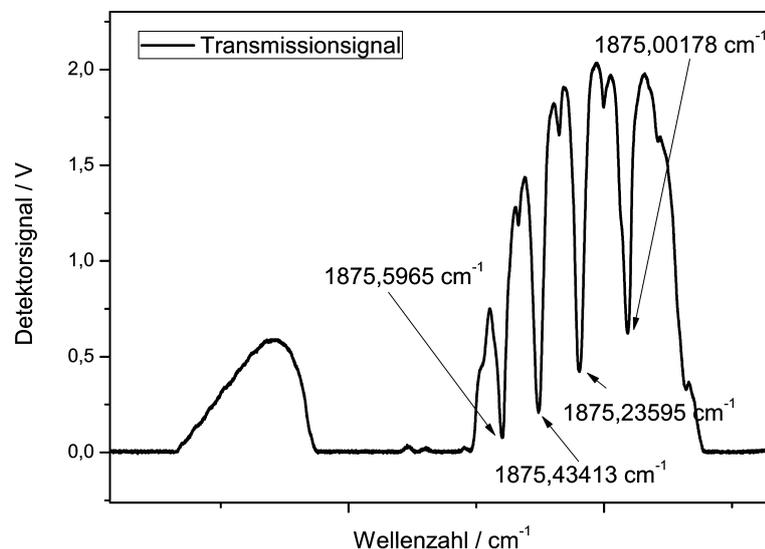
**Abbildung 7.3.:** A: Abhängigkeit der Laserleistung von der angelegten Spannung. Der QCL emittiert bei 25 °C eine Leistung von bis zu 40 mW bei einer Spannung von 9,48 V B: Leistungsstabilität des QCL. Nach 8 min beträgt die Leistungsschwankung 0,1 %

horizontale und vertikale Strahlprofil des Lasers in einem Abstand von 4,5 cm. Die Strahlvermessung zeigt, dass der Strahl astigmatisch ist. Der horizontale Strahldurchmesser beträgt ca. 1 mm, der vertikale Strahldurchmesser beträgt 0,16 mm. Bei einer longitudinalen Vermessung des Strahls ergibt sich ein  $M^2$  von 1,03. Weiterhin zeigt die Messung, dass der Strahl aufgrund seiner Größe vor dem Eintritt in die Nachweiszelle geformt werden muss, damit der Strahldurchmesser bei der Einkopplung möglichst klein ist.

Die Laserfrequenz lässt sich durch die an den Laser angelegte Temperatur bzw. Spannung abstimmen. Die Spannung am Laser kann mit der Steuerungseinheit in Schritten von 0,054 V, die Temperatur in Schritten von 0,1 °C variiert werden. Dabei erhöht sich die Frequenz des Lasers laut Herstellerangaben um  $0,23 \text{ cm}^{-1} / 0,054 \text{ V}$  bzw. sie sinkt um  $0,0136 \text{ cm}^{-1}$  bei einem Temperaturanstieg von 0,1 °C.



**Abbildung 7.4.:** Horizontales und vertikales Strahlprofil des QCL in einem Abstand von 4,5 cm.



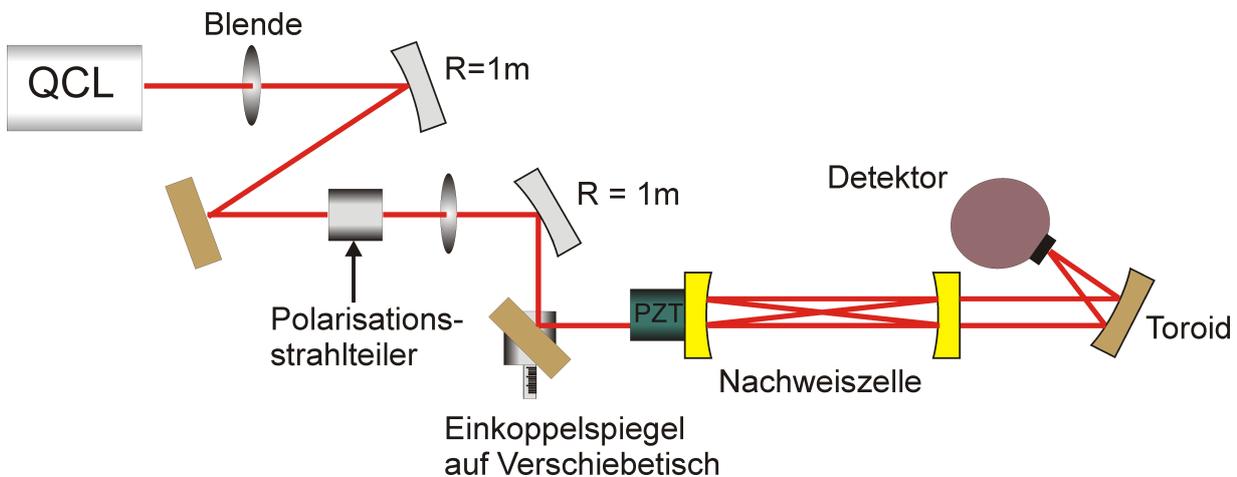
**Abbildung 7.5.:** Transmissionssignal durch eine Absorptionszelle, die mit einem Gasgemisch von 50 %  $^{14}\text{NO}$  und 50 %  $^{15}\text{NO}$  bei einem Druck von ca. 100 mbar gefüllt ist. Der Laser wurde mit einer Frequenz von 200 Hz und einer Amplitude von 400 mV<sub>pp</sub> moduliert. Durch einen Vergleich mit den HITRAN-Daten können die einzelnen Übergänge bestimmt werden.

Zur Bestimmung der idealen Parameter für die Messung von NO wurde eine einfache Absorptionszelle mit einem Gasgemisch von 50 %  $^{14}\text{NO}$  und 50 %  $^{15}\text{NO}$  in den Strahlengang gestellt. Nach einer groben Voreinstellung der Temperatur und der Laserspannung, die sich an einer Vorgabe des Zusammenhangs von Spannung und Laserwellenlänge des Herstellers orientierte, wurden die Temperatur und die Spannung in kleinen Schritten durchgestimmt. In jeder Einstellung wurde über die Absorptionslinie moduliert. Die höchsten erreichbaren NO-Linien liegen bei einer Laserspannung von 9,482 V und einer Temperatur von 24,6 °C. Abbildung 7.5 zeigt die Transmission bei den idealen Parametern bei einer Lasermodulation von 200 Hz und 400 mV<sub>pp</sub>. Durch einen Vergleich der Transmission mit

den HITRAN-Daten kann die Wellenlänge des Lasers bei verschiedenen Einstellungen bestimmt werden. Tabelle 7.1 fasst die Parameter zusammen, mit denen die höchsten  $^{14}\text{NO}$ - und  $^{15}\text{NO}$ -Übergänge erreicht werden.

Laserspannung / V	Wellenzahl / $\text{cm}^{-1}$	Molekülübergang
9,482	1875,722589	$^{14}\text{NO}$ : Q2,5f
9,496	1875,596239	$^{14}\text{NO}$ : Q3,5f
9,529	1875,434149	$^{14}\text{NO}$ : Q4,5e
9,551	1875,235639	$^{14}\text{NO}$ : Q5,5f
9,578	1875,003072	$^{14}\text{NO}$ : Q6,5e
9,648	1874,950700	$^{15}\text{NO}$ : R9,5e

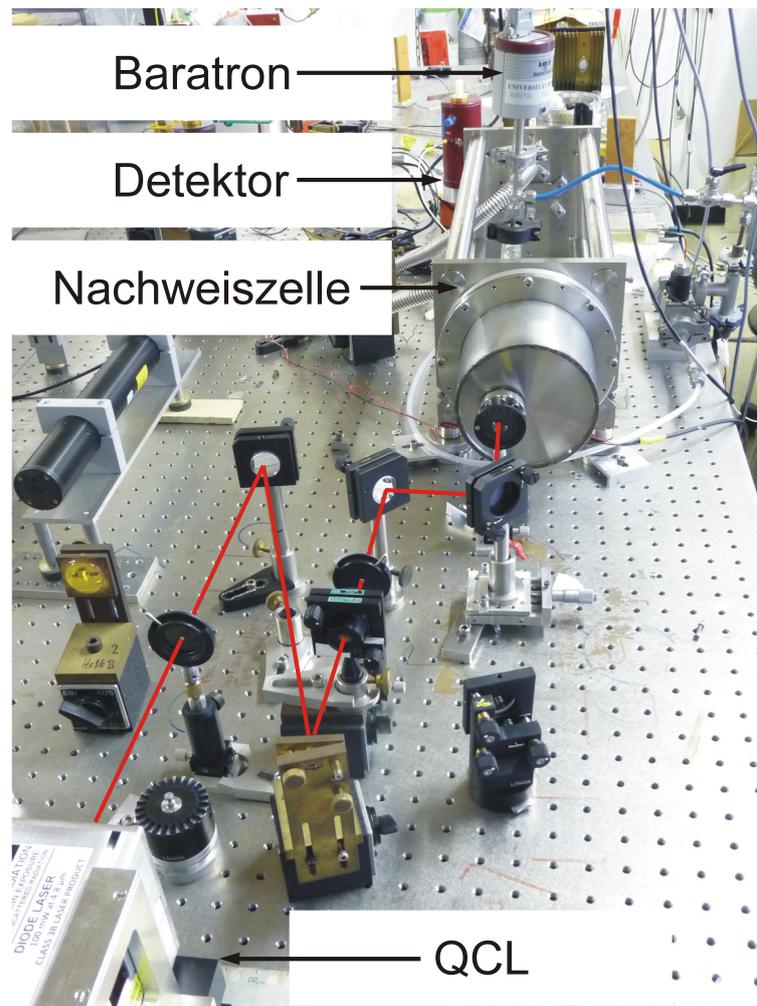
**Tabelle 7.1.:** Laserparameter zur NO Messung



**Abbildung 7.6.:** Aufbau des Integrated-Cavity-Output-Spektrometers. Der Laserstrahl wird in einer off-axis-Anordnung in die Nachweiszelle eingekoppelt. Die transmittierte Laserstrahlung wird mit einem Toroiden auf den Detektor fokussiert.

## 7.2. Aufbau eines Integrated-Cavity-Output-Spektrometers

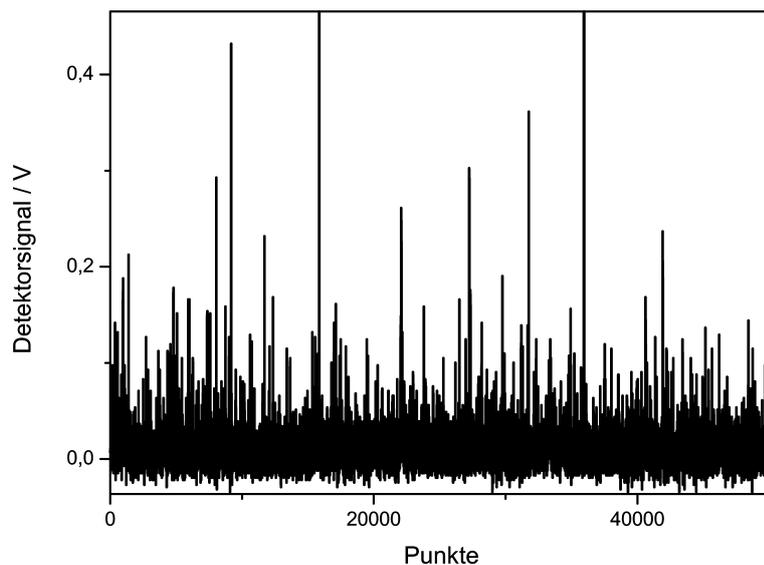
Abbildung 7.6 zeigt den optischen Aufbau des Spektrometers. Die Länge des Strahlenganges zwischen Laser und Nachweiszelle beträgt 1,23 m. Im Strahlengang stehen zwei Blenden, die den Strahldurchmesser reduzieren, so dass dieser bei der Einkopplung in die Nachweiszelle möglichst klein ist. Weitere fokussierende Elemente sind zwei Silberspiegel mit einem Krümmungsradius von jeweils  $R = 1\text{ m}$ . Der Strahldurchmesser beim Eintritt in die Nachweiszelle beträgt  $840\ \mu\text{m}$  in vertikaler Richtung und  $984\ \mu\text{m}$  in horizontaler Richtung. Ein Polarisationsstrahlteiler minimiert eventuelle Rückreflexe der Nachweiszelle in den Laser, die seinen Betrieb stören. Die Nachweiszelle besteht wie die CALO-Zelle aus einem Glasrohr, das von einem Invar-Gerüst gehalten wird und zwei hochreflektierenden Spiegeln mit einem Krümmungsradius von 6 m. Die für  $5\ \mu\text{m}$  hochreflektierende Beschichtung ( $R > 99,98\%$ ) ist auf ein für IR-Strahlung durchlässiges ZnSe-Substrat aufgebracht. Ein Resonatorspiegel ist auf einem Piezotubus montiert, mit dem die Länge der Nachweiszelle variiert werden kann. Der Druck innerhalb der Zelle wird mit einer Druckregelschleife (Baratron Type 626, MKS Type 250E) mit einer Genauigkeit von 0,25 % stabilisiert. Hinter der Nachweiszelle fokussiert ein Toroid die transmittierte Strahlung auf einen  $\text{LN}_2$ -gekühlten InSb-Detektor. Die Transmission durch die Nachweiszelle beträgt ca. 3,25 %. Der gesamte Aufbau ist im Gegensatz zu dem des Cavity-Leak-Out-Spektrometers sehr kompakt. Abbildung 7.7 zeigt ein Foto des optischen Aufbaus des Spektrometers.



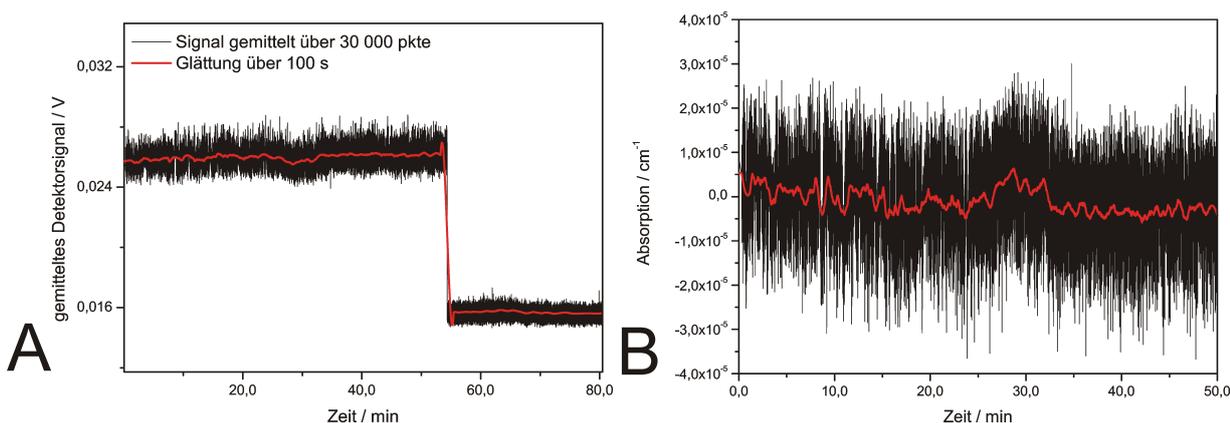
**Abbildung 7.7.:** Optischer Aufbau des Integrated-Cavity-Output-Spektrometers.

### 7.2.1. Das mode matching

Ein großer Vorteil der ICO-Spektroskopie gegenüber dem CALO-Spektrometer ist der sehr kurze Strahlweg zwischen Laser und Nachweiszelle. Der Laserstrahl muss nicht auf die Nachweiszelle angepasst werden, es sollte lediglich gewährleistet sein, dass der Strahldurchmesser bei der Einkopplung in die Nachweiszelle möglichst klein im Vergleich zum Durchmesser des Resonatorspiegels ist, um eine frühe Überlagerung des Laserstrahls mit sich selber während eines Umlaufs und daraus resultierende Schwebungen zu vermeiden. Vor der Nachweiszelle dienen zwei Spiegel der Einkopplung des Laserstrahls in die Nachweiszelle, wobei der letzte Einkoppelspiegel auf einem Verschiebetisch montiert ist. Nach der Justage entlang der optischen Achse des Resonators wird der Laserstrahl mit dem letzten Einkoppelspiegel aus der Achse herausgedreht und leicht verkippt. Abbildung 7.8 zeigt das Modenbild, das sich aus dieser Justage ergibt.



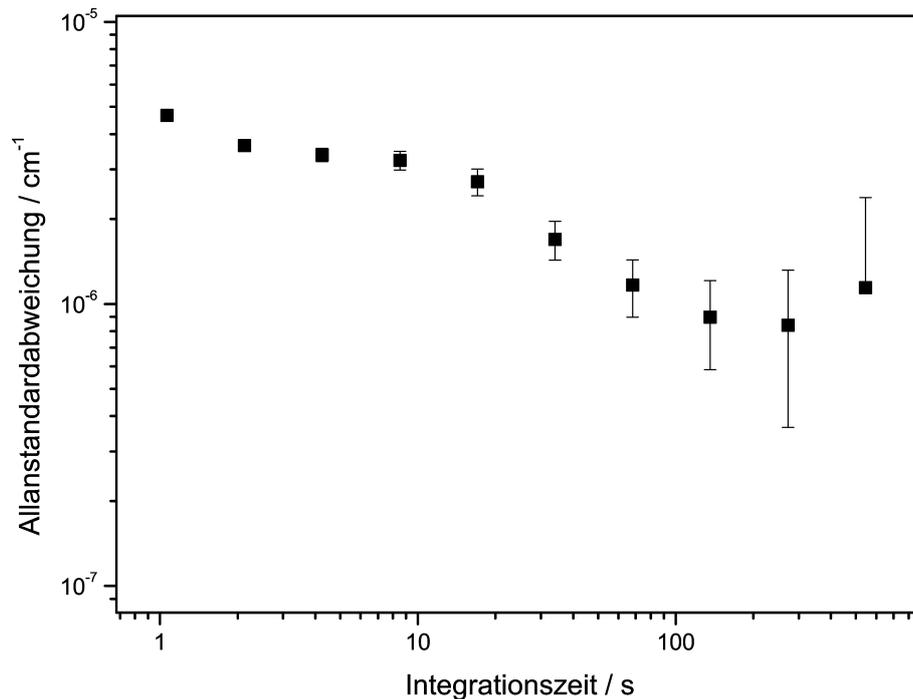
**Abbildung 7.8.:** Modenbild in Transmission bei einer Piezomodulation von 75 Hz und 200 mV<sub>pp</sub>.



**Abbildung 7.9.:** Abbildung A: Gemitteltes Detektorsignal mit einer Mittelung über 30 000 Punkte. Die rote Linie entspricht einer Mittelung über 100 s des Signals. Abbildung B: Absorption einer mit N<sub>2</sub> gefüllten Zelle. Die rote Kurve entspricht einer Glättung über 100 s.

## 7.3. Charakterisierung des Systems

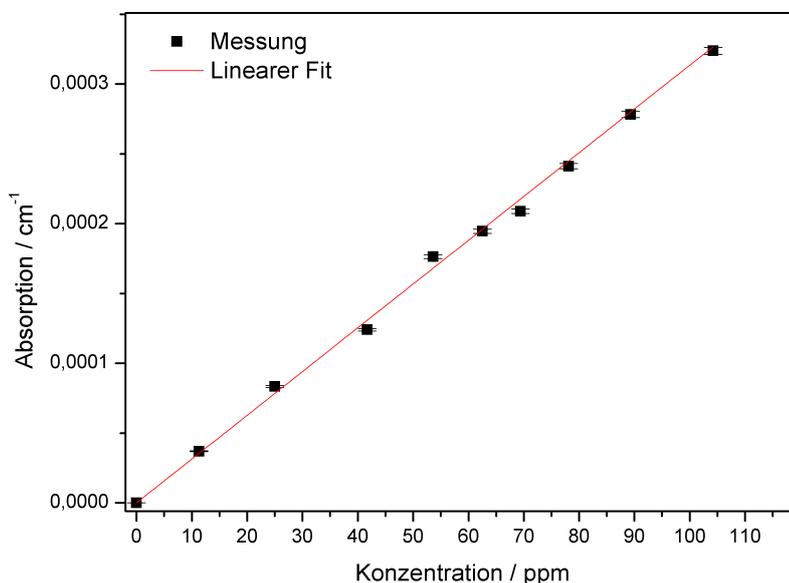
Nachdem die idealen Laserparameter zur Messung von NO bestimmt worden sind, kann das Spektrometer im Hinblick auf seine Nachweisgrenze und seine Stabilität charakterisiert werden. Abbildung 7.8 zeigt das Modenbild in Transmission hinter der Nachweiszelle bei einer Piezomodulation von 75 Hz und einer Amplitude von 200 mV<sub>pp</sub>. Zur Auswertung des Signals wird über das Modenbild gemittelt. Abbildung 7.9 A zeigt die Mittelung des Modenbildes über 30 000 Punkte. Die Mittelung entspricht einer Spannung von  $0,02599 \pm 6,6686 \cdot 10^{-4}$  V. Nach ca. 55 min wurde der Laserstrahl geblockt. Da auch der Detektor ein Grundrauschen von ca 10 mV aufweist, ist die Mittelung über dieses Grundrauschen >0. Da es bei der Messung der Absorption nur um Unterschiede im gemittelten



**Abbildung 7.10.:** Allan-Varianz-Messung der rauschäquivalenten Absorption des QCL-basierten Integrated-Cavity-Output-Spektrometers .

Detektorsignal geht, kann der Offset vernachlässigt werden. Die rote Kurve in Abbildung 7.9 entspricht einer Glättung über 100 s. Zur Bestimmung der Nachweisgrenze des Spektrometers wurde das Rauschen nach Gleichung 2.20 in eine Absorption umgewandelt (siehe Abbildung 7.9 B).

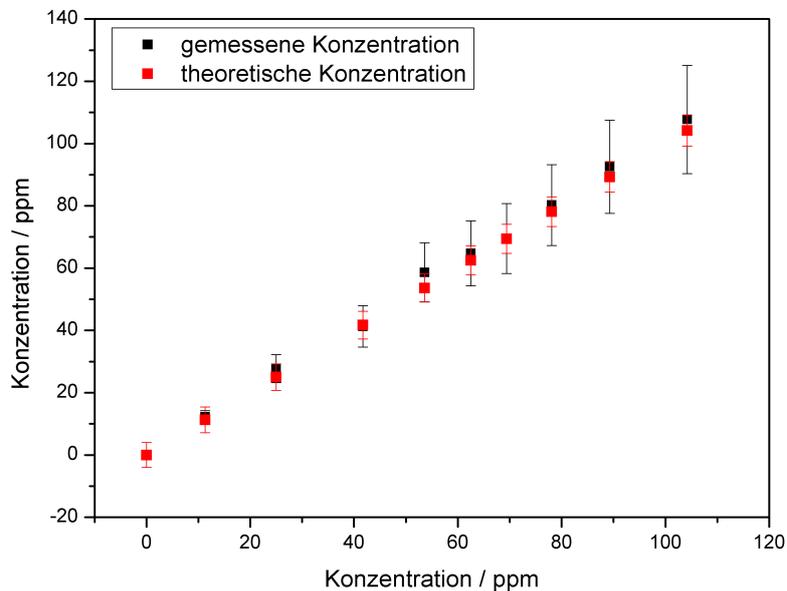
Eine Allan-Varianz-Messung auf Basis dieser Absorption zeigt, dass die ideale Integrationszeit des Spektrometers bei ca 270 s liegt. Die rauschäquivalente Absorption beträgt hier  $8,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ . Dies entspricht einer rauschäquivalenten Konzentration von 355,9 ppb  $^{14}\text{NO}$  bei einem Druck von 100 mbar auf dem Q2,5f-Übergang. Das Spektrometer liegt damit deutlich oberhalb der Nachweisgrenze des Cavity-Leak-Out-Spektrometers und eignet sich noch nicht für den Nachweis von NO im Atem. Der technische Aufwand dagegen ist wesentlich geringer. Mit der Verwendung eines kommerziellen *external cavity quantum cascade laser* lässt sich das Spektrometer weiter optimieren und so auch für die Atemanalytik einsetzen. Dieser Laser gewährleistet eine hohe Frequenzstabilität durch die Verwendung eines externen Resonators. Dies führt gleichzeitig zu einem besseren Strahlprofil, was die Effizienz der Einkopplung in die Nachweiszelle erhöht. Dieser kommerzielle Laser war jedoch nicht finanzierbar.



**Abbildung 7.11.:** Messung von unterschiedlichen Verdünnungsstufen eines Prüfgases. Die Abbildung zeigt den linearen Zusammenhang zwischen Absorption und Konzentration.

## 7.4. NO-Absorptionsmessung

Zur Bestimmung der Genauigkeit und der Linearität des Spektrometers wurde bei einem Druck von 400 mbar Prüfgas ( $125 \pm 2$  ppm NO in N<sub>2</sub>) gemischt mit N<sub>2</sub> in unterschiedlichen Verdünnungsstufen durch die Nachweiszelle geleitet. Abbildung 7.11 zeigt in Form einer Stufenmessung den linearen Zusammenhang von gemessener Absorption und Konzentration. Die Fehlerbalken der Messung ergeben sich aus dem Fehler der Druckregelung, dem Fehler der Temperaturungenauigkeit und dem Fehler aufgrund von Laserleistungsschwankungen. Der Fehler aufgrund von Laserleistungsschwankungen beträgt 0,1 %, der Fehler aufgrund von Temperaturungenauigkeiten 0,4 % und der Fehler aufgrund der Druckregelung 0,04 %. Aus dem Vergleich mit den HITRAN-Daten wird die Absorption in eine Konzentration umgerechnet. Abbildung 7.12 zeigt einen Vergleich der gemessenen mit der theoretischen Konzentration. Die Abbildung zeigt, dass die gemessene Konzentration oberhalb der theoretischen liegt, im Rahmen der Fehlerbetrachtung stimmen die Konzentrationen sehr gut überein. Die Fehler der theoretischen Daten ergeben sich aus der Ungenauigkeit des Prüfgasgemisches und den Ungenauigkeiten der Massenflussregler. Die Fehler der gemessenen Konzentrationen ergeben sich aus den Fehlern der Messparameter und den Fehlern der HITRAN-Daten. Sowohl der Fehler der Linienstärke als auch der Fehler der Linienverbreiterung betragen für diese Linie 10 %.



**Abbildung 7.12.:** Vergleich von theoretischer und gemessener Konzentration. Im Rahmen der Fehlerbetrachtung stimmen die gemessenen Konzentrationen mit den theoretischen überein.

## 7.5. Zusammenfassung

Ein Ziel der Infrarot-Spektroskopie ist der Bau eines kompakten, kliniktauglichen Sensors, der einfach in der Handhabung und trotzdem sensitiv genug ist, um im Spurengasbereich querempfindlichkeitsfrei zu messen. Eine Voraussetzung hierfür ist die Kompaktheit aller Komponenten des Gassensors.

Im Gegensatz zum CO-Laser zeichnet sich der QCL durch seine Kompaktheit und seine einfache Bedienung aus. Seine geringe Größe hat jedoch auch negative Auswirkungen auf die Strahlqualität des Lasers. Um die Tauglichkeit eines QCL für den Einsatz in der Spurengasanalytik zu testen, wurde ein QCL-basiertes Integrated-Cavity-Output-Spektrometer für den Nachweis von NO aufgebaut.

Nachdem der Laser auf Batteriebetrieb umgestellt wurde, konnte eine Linienbreite von unter 400 MHz garantiert werden, so dass sich der Laser nun für den Nachweis von NO bei Drücken >100 mbar eignet. Bei einer Betriebstemperatur von 24,6 °C und einer Spannung von 9,482 V erreicht der Laser den Q2,5f-Übergang von  $^{14}\text{NO}$ .

Mit diesem Laser wurde eine minimale rauschäquivalente Absorption von  $8,4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$  bei einer Integrationszeit von 270 s gemessen. Dies entspricht einer rauschäquivalenten Konzentration von 355,9 ppb  $^{14}\text{NO}$ . Die Linearität des Spektrometers wurde mit einer Messung von unterschiedlichen Konzentrationen von NO-Prüfgas nachgewiesen. Es erga-



ben sich dabei gute Übereinstimmungen zwischen der theoretischen und der gemessenen Konzentration.

Die Ergebnisse zeigen, dass sich das Spektrometer bereits mit minimalem technischen Aufwand und maximaler Kompaktheit für den Nachweis im Spurengasbereich eignet.

Eine Optimierung kann durch den Einsatz eines frequenzstabilen external cavity quantum cascade laser erreicht werden.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Im Verlauf dieser Arbeit wurde ein Cavity-Leak-Out-Spektrometer für den hochempfindlichen, isotopologenselektiven Nachweis von Spurengasen optimiert und in konkreten Anwendungen eingesetzt.

Durch den Aufbau einer Temperaturstabilisierung konnte die Temperatur der Nachweiszelle des Spektrometers über einen Zeitraum von mindestens 3 Stunden mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,15^\circ\text{C}$  stabilisiert werden. Die Langzeitstabilität des Spektrometers konnte um den Faktor 2 auf 110 s verbessert werden.

Weiterhin wurde der optimale Bereich für den Startpunkt des Fits an den exponentiellen Abfall so bestimmt, dass weder die Bandbreite der Detektor-Verstärker-Kombination noch ein zu niedriges Signal-zu-Rausch-Verhältnis Auswirkungen auf die gemessene 1/e-Zeit haben. So konnte sichergestellt werden, dass die gemessene Abklingzeit der wahren Abklingzeit des Stehwellenfeldes innerhalb des Resonators entspricht.

Um die Genauigkeit des Spektrometers hinsichtlich der HITRAN-Daten zu bestimmen, wurden Linienstärken der HITRAN-Datenbank, die als Standard verwendet werden, vermessen. Die Abweichung im absoluten Wert beträgt  $<1,5\%$  und auch der Fehler entspricht mit  $<7\%$  ungefähr dem Fehler, der in der Datenbank angegeben ist.

In Zusammenarbeit mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt wurde ein technisches Atemgemisch hinsichtlich seiner CO- und CO<sub>2</sub>-Konzentration vermessen. Das Ziel dieser Messung ist die Evaluation des Protokolls TILSAM, das eine Vorgabe für die Durchführung der Messung absoluter Konzentrationen mit der IR-Spektroskopie beinhaltet. Hierdurch soll ein erster Schritt zur Standardisierung der Beschreibung und Auswertung von Messergebnissen erfolgen, um Vergleichbarkeit der Ergebnisse verschiedener Forschungsgruppen herzustellen. Der Vergleich der Messergebnisse mit anderen Instituten steht noch aus.

Neben der Bestimmung absoluter Konzentrationen eignet sich das Spektrometer auch dazu, isotopologenselektiv in Echtzeit zu messen. Die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zeigen, dass das Cavity-Leak-Out-System eine sehr gute Alternative zu der Standardmethode der Isotopenmassenspektrometrie für die Messung von Isotopogenverhältnissen darstellt. Das Spektrometer eignet sich zur Bestimmung des Isotopogenverhältnisses von  $\frac{^{14}\text{NO}}{^{15}\text{NO}}$ ,  $\frac{^{12}\text{CO}}{^{13}\text{CO}}$ ,  $\frac{^{12}\text{CO}_2}{^{13}\text{CO}_2}$  und  $\frac{\text{H}_2^{16}\text{O}}{\text{H}_2^{18}\text{O}}$ . Die Empfindlichkeit des Nachweises ist so hoch, dass Unterschiede im Isotopogenverhältnis von Trinkwassersorten verschiede-

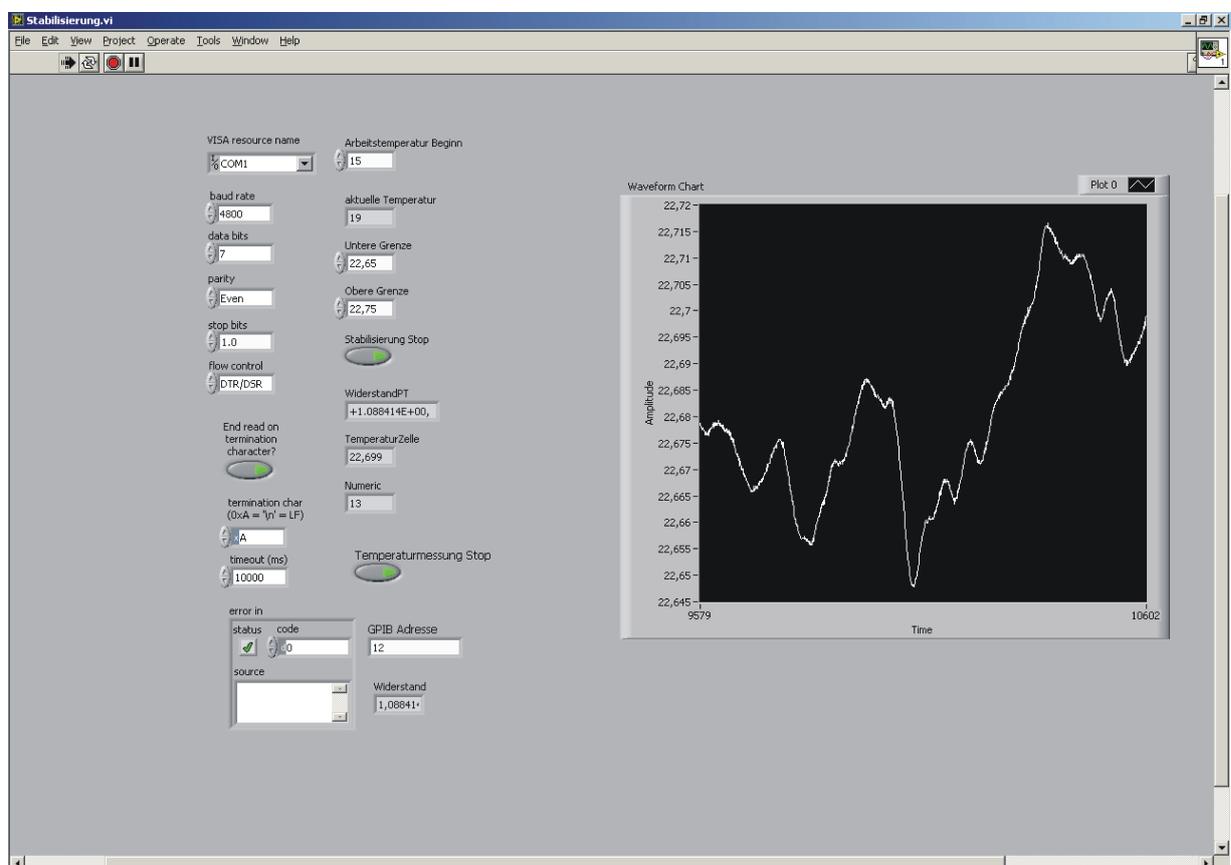
ner Regionen gemessen werden können. Weiterhin konnte das Isotopologenverhältnis von  $\frac{^{14}\text{NO}}{^{15}\text{NO}}$  des menschlichen Atems in Echtzeit bestimmt werden. Neben dem Nachweis von  $^{15}\text{NO}$  konnte auch der Nachweis von dem selteneren Isotopolog  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  im Atem erbracht werden. Dieser Nachweis basierend auf Laserabsorptionsspektroskopie ist bislang einzigartig.

Abschließend wurde ein Integrated-Cavity-Output-Spektrometer aufgebaut, das als Laserquelle einen QCL verwendet. Nach der Optimierung des Lasers konnte der NO-Nachweis im Spurengasbereich erfolgreich erbracht werden.

Der Vergleich mit anderen Forschergruppen zeigt, dass das Cavity-Leak-Out-Spektrometer weltweit eins der empfindlichsten Spektrometer ist. Durch die Verwendung von Lasern anderer Wellenlänge, die höhere Absorptionslinien treffen, können die experimentellen Gegebenheiten noch weiter verbessert werden. Dies führt zu einer Optimierung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und damit zu höheren Nachweisgrenzen. Weiterhin kann so die Unsicherheit des isotopologenselektiven Nachweises verringert werden.

Durch die Verwendung eines Frequenzkamms kann die Selektivität des Spektrometers deutlich verbessert werden [Ude98] [Tho07]. Durch die schnelle Aufnahme eines großen Spektralbereichs wird der Nachweis einer Vielzahl an Molekülen mit einem einzigen Spektrometer mit hoher Genauigkeit ermöglicht.

# A. LabView-Steuerung der Temperaturstabilisierung



**Abbildung A.1.:** Bedienoberfläche des Programmes zur Stabilisierung der Temperatur um die Nachweiszelle.

Abbildung A.1 zeigt die Bedienoberfläche der Steuerung der Temperaturstabilisierung. Der Rechner kommuniziert über die serielle Schnittstelle mit dem Wasserkühler. Vor dem Starten des Kühlers wird die Anfangstemperatur des Wasserkühlers eingestellt (Arbeits temperatur Beginn). Nach dem Start wartet das Steuerungsprogramm 5 min, bis der Kühler das Wasser auf die gewünschte Temperatur gekühlt hat. Danach beginnt der Regelkreislauf. Für die Regelung wird eine obere und eine untere Temperaturgrenze eingegeben. Der

Rechner nimmt kontinuierlich die vom PT1000 gemessene Temperatur auf und vergleicht alle 30 s die aktuelle Temperatur des PT1000 mit den eingestellten Grenzwerten. Ist die Temperatur zu niedrig, so wird die Wassertemperatur um 1°C nach oben korrigiert, ist die Temperatur zu hoch, so wird die Wassertemperatur um 1°C nach unten korrigiert.

## B. Mathematische Beschreibung des Filters

```
> restart;
```

```
> interface(imaginaryunit=i);
```

Das Signal  $I$  der Cavity Zelle für  $t \geq 0$ :

```
> I := I0*exp(-t/tau);
```

$$I := I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1)$$

Transformation von  $I$  in den Frequenzraum, wobei zur Berechenbarkeit  $I(t) = 0$  für  $t < 0$  angenommen wird:

```
> `I^` := int(I*exp(-i*omega*t), t=0..infinity) assuming tau > 0;
```

$$I^ := \frac{I_0 \tau}{1 + \omega \tau I} \quad (2)$$

```
> 'Re'(`I^`) = evalc(Re(`I^`));
```

```
> 'Im'(`I^`) = evalc(Im(`I^`));
```

$$\Re\left(\frac{I_0 \tau}{1 + \omega \tau I}\right) = \frac{I_0 \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3)$$

$$\Im\left(\frac{I_0 \tau}{1 + \omega \tau I}\right) = -\frac{I_0 \tau^2 \omega}{1 + \omega^2 \tau^2}$$

Der Filter  $F$  im Frequenzraum:

```
> F := 1/(1+i*sqrt(2)*omega/omega0-(omega/omega0)^2);
```

$$F := \frac{1}{1 + \frac{\sqrt{2} \omega I}{\omega_0} - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}} \quad (4)$$

```
> 'Re'(F) = normal(evalc(Re(F)));
```

```
> 'Im'(F) = normal(evalc(Im(F)));
```

$$\Re\left(\frac{1}{1 + \frac{\sqrt{2} \omega I}{\omega_0} - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}\right) = \frac{(\omega_0^2 - \omega^2) \omega_0^2}{\omega_0^4 + \omega^4} \quad (5)$$

$$\Im\left(\frac{1}{1 + \frac{\sqrt{2} \omega I}{\omega_0} - \frac{\omega^2}{\omega_0^2}}\right) = -\frac{\sqrt{2} \omega \omega_0^3}{\omega_0^4 + \omega^4}$$

Rücktransformation  $I_{\sim}(t)$ ,  $t > 0$ , des gefilterten Signals  
in den Zeitraum:

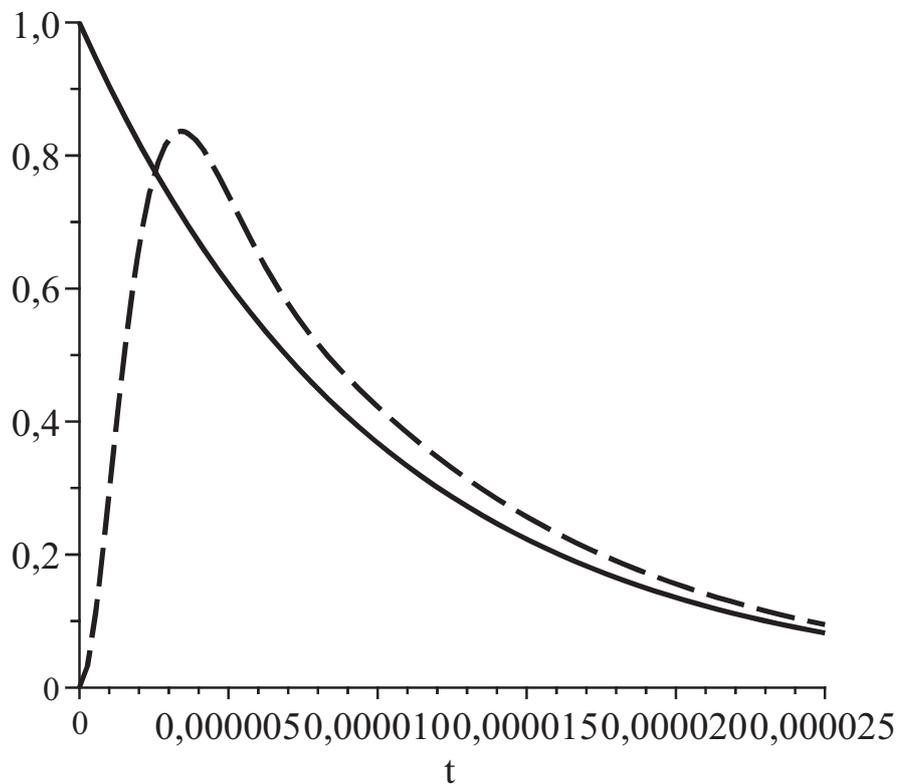
```
> `I~` := simplify(evalc(
    int(`I^`*F*exp(i*omega*t)/(2*Pi),
        omega=-infinity..infinity))
    assuming tau>0, omega0>0, t>0, sqrt(2)<tau*omega0;
```

$$I_{\sim} := -\frac{1}{\sqrt{2} \omega_0 \tau - \tau^2 \omega_0^2 - 1} \left( \left( \sin\left(\frac{\sqrt{2} t \omega_0}{2}\right) \sqrt{2} e^{\frac{t}{\tau}} - \tau \omega_0 \sin\left(\frac{\sqrt{2} t \omega_0}{2}\right) e^{\frac{t}{\tau}} \right. \right. \quad (6)$$

$$\left. \left. + \omega_0 \tau e^{\frac{\sqrt{2} t \omega_0}{2}} - \tau \omega_0 \cos\left(\frac{\sqrt{2} t \omega_0}{2}\right) e^{\frac{t}{\tau}} \right) \omega_0 I_0 \tau e^{-\frac{t(\sqrt{2} \omega_0 \tau + 2)}{2\tau}} \right)$$

Beispiel:

```
> plot(subs({I0=1, tau=10E-6, omega0=1E6}, [I, `I~`]), t=0..25E-6,
    color=black, thickness=2, linestyle=[SOLID, DASH]);
```



Berechnung des zeitlichen Versatzes des verstärkten gegenüber dem originalen Signal unter Berücksichtigung der Modifikation für  $t < 0$ , deren Einfluss für  $t \rightarrow \infty$  verschwindet:

```
> normal(`I~`/I, expanded);
```

$$\frac{1}{-\sqrt{2} \omega \tau + \tau^2 \omega^2 + 1} \left( \omega \tau e^{-\frac{\sqrt{2} t \omega}{2}} \sin\left(\frac{\sqrt{2} t \omega}{2}\right) \sqrt{2} e^{\frac{t}{\tau}} \right. \\ \left. - \omega^2 \tau^2 e^{-\frac{\sqrt{2} t \omega}{2}} \sin\left(\frac{\sqrt{2} t \omega}{2}\right) e^{\frac{t}{\tau}} + \omega^2 \tau^2 e^{-\frac{\sqrt{2} t \omega}{2}} e^{\frac{\sqrt{2} t \omega}{2}} \right. \\ \left. - \omega^2 \tau^2 e^{-\frac{\sqrt{2} t \omega}{2}} \cos\left(\frac{\sqrt{2} t \omega}{2}\right) e^{\frac{t}{\tau}} \right) \quad (7)$$

```
> limit(%, t=infinity)
```

```
assuming tau>0, omega0>0, sqrt(2)<tau*omega0;
```

$$-\frac{\tau^2 \omega^2}{-\tau^2 \omega^2 + \sqrt{2} \tau \omega - 1} \quad (8)$$

```
> Delta = tau*log(%);
```

$$\Delta = \tau \ln\left(-\frac{\tau^2 \omega^2}{-\tau^2 \omega^2 + \sqrt{2} \tau \omega - 1}\right) \quad (9)$$

Alternative: Transformation der Filterfunktion in den Zeitraum und Faltung mit dem originalen Signal.

```
> k := evalc(int(F*exp(i*omega*t)/(2*Pi),
omega=-infinity..infinity) )
assuming omega0>0, t>0; # für t>0
```

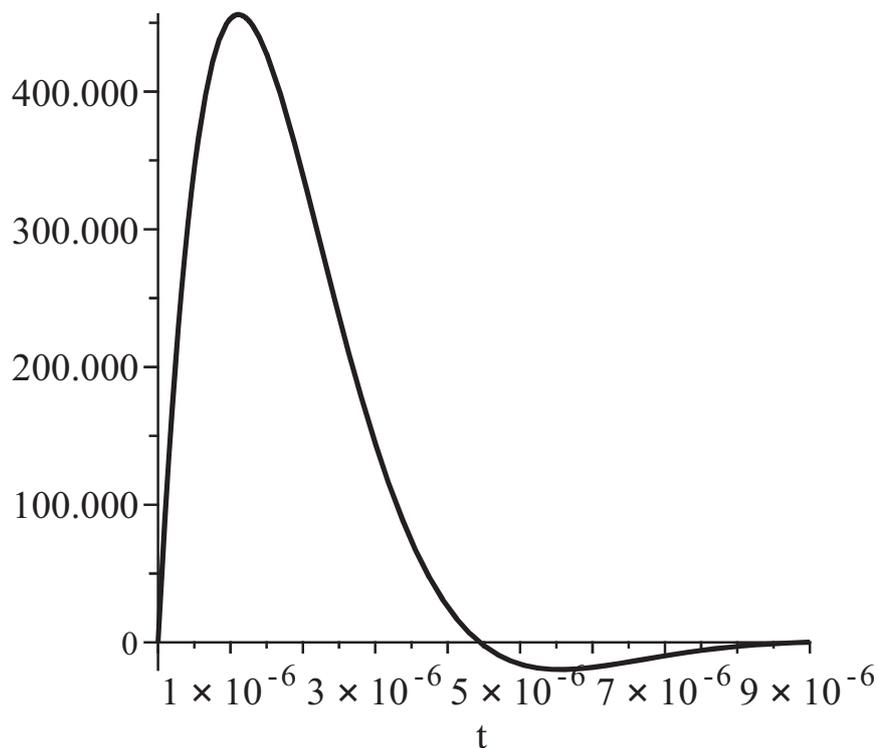
$$k := \frac{\sqrt{2} \omega \sin\left(\frac{\sqrt{2} t \omega}{2}\right)}{e^{\frac{\sqrt{2} t \omega}{2}}} \quad (10)$$

```
> evalc(int(F*exp(-i*omega*t)/(2*Pi),omega=-infinity..infinity) )
      assuming omega0>0, t>0; # für t<0
      0
```

(11)

Beispiel für den Faltungskern:

```
> plot(subs(omega0=1E6,k), t=0..9E-6, color=black, thickness=2);
```



Faltung mit dem unveränderten Signal und Berechnung des zeitlichen Versatzes:

```
> `I~` := int(subs(t=t-s,I)*subs(t=s,k), s=0..infinity)
      assuming omega>0, tau>0, sqrt(2)<omega0*tau;
```

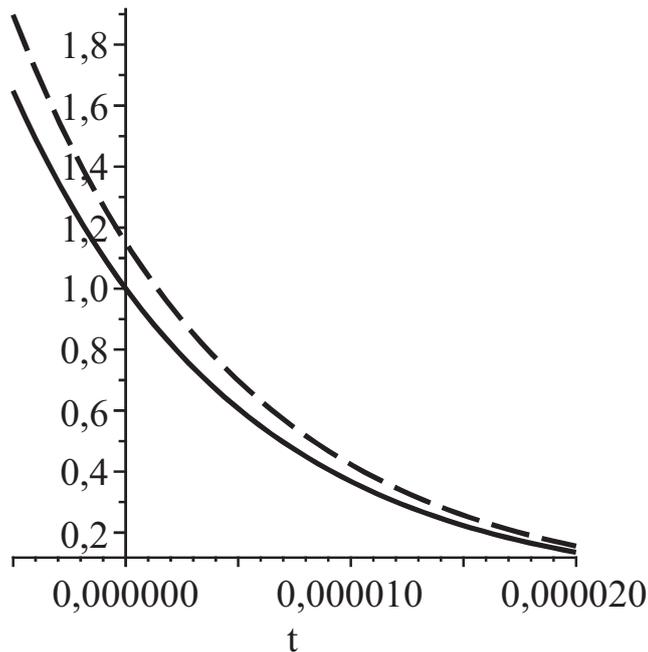
$$I_{\sim} := \frac{\tau^2 \omega^2 I_0}{e^{\frac{t}{\tau}} (\tau^2 \omega^2 - \sqrt{2} \tau \omega + 1)}$$

(12)

```
> Delta = simplify( tau*log(`I~~`/I) );
```

$$\Delta = \tau \ln \left( \frac{\tau^2 \omega^2}{\tau^2 \omega^2 - \sqrt{2} \tau \omega + 1} \right) \quad (13)$$

```
> plot(subs({I0=1,tau=10E-6,omega0=1E6},[I,`I~~`]),t=-5E-6..20E-6,
color=black,thickness=2,linestyle=[SOLID,DASH]);
```



Faltung mit dem modifizierten Signal und Vergleich zu oben:

```
> J := simplify( int(subs(t=t-s,I)*subs(t=s,k), s=0..t) )
      assuming omega>0, tau>0, sqrt(2)<omega0*tau;
```

$$J := - \frac{1}{-\tau^2 \omega^2 + \sqrt{2} \tau \omega - 1} \left( \left( -e^{-\frac{t(-2 + \sqrt{2} \tau \omega)}{2\tau}} \tau \omega \cos\left(\frac{\sqrt{2} t \omega}{2}\right) \right. \right. \quad (14)$$

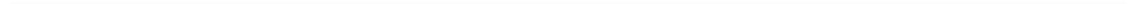
$$+ e^{-\frac{t(-2 + \sqrt{2} \tau \omega)}{2\tau}} \sin\left(\frac{\sqrt{2} t \omega}{2}\right) \sqrt{2} - e^{-\frac{t(-2 + \sqrt{2} \tau \omega)}{2\tau}} \tau \omega \sin\left(\frac{\sqrt{2} t \omega}{2}\right)$$

$$\left. \left. + \omega \tau \right) \tau I_0 \omega e^{-\frac{t}{\tau}} \right)$$

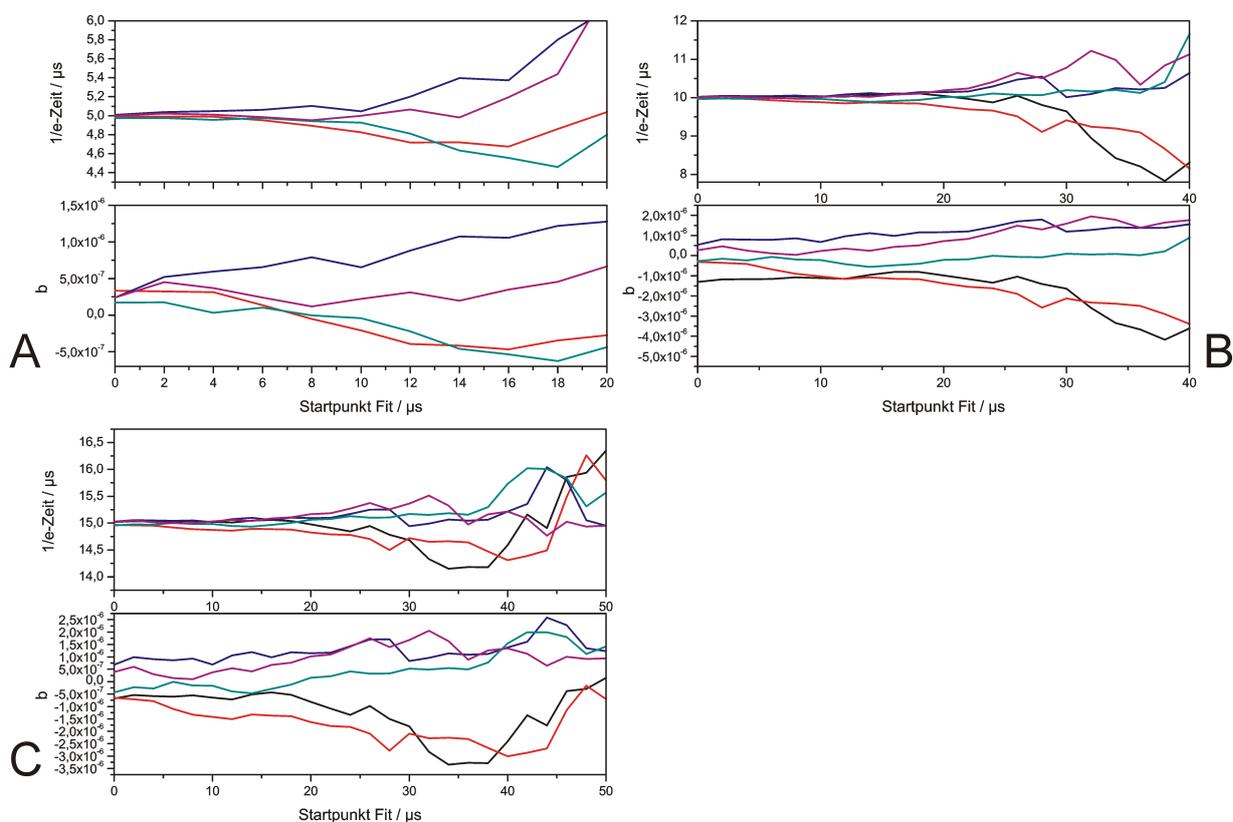
```
> simplify( J-`I~~` );
```

$$0 \quad (15)$$

```
>
```



## C. Simulation - Beispiele



**Abbildung C.1.:** Beispiele für den Verlauf der gefitteten Abklingzeiten  $\tau$  zusammen mit dem jeweiligen Offset  $b$  für Signale mit  $\tau = 5, 10$  und  $15 \mu\text{s}$ .

Abbildung C.1 zeigt einzelne Beispiele für die gefitteten Werte von  $\tau$  und  $b$  bei unterschiedlichen Fitstartpunkten. Der Verlauf ist für drei verschiedene Signale ( $\tau=5 \mu\text{s}$ ,  $\tau=10 \mu\text{s}$ ,  $\tau=15 \mu\text{s}$ ) dargestellt. Bei allen drei Signalen ist eine Korrelation zwischen  $\tau$  und  $b$  einer Messung zu erkennen.

# Literaturverzeichnis

- [AGI10] <http://www.agilent.com> (Zugriff: 11.09.2010).
- [AGR10] [http://www.agroisolab.de/de/wasser\\_als\\_regionaler\\_faktor.html](http://www.agroisolab.de/de/wasser_als_regionaler_faktor.html) (Zugriff: 01.10.2010).
- [Bak06] Y. BAKHIRKIN, A. KOSTEREV, R. CURL, F. TITTEL, D. YAREKHA, L. HVOZDARA, M. GIOVANNINI UND J. FAIST, Sub-ppbv nitric oxide concentration measurements using cw thermoelectrically cooled quantum cascade laser-based integrated cavity output spectroscopy, *Applied Physics B-Lasers and Optics* **82**, 149–154 (2006).
- [Bas03] G. VON BASUM, H. DAHNKE, D. HALMER, P. HERING UND M. MÜRTZ, Online recording of ethane traces in human breath via infrared laser spectroscopy, *J.Appl.Physiol.* **95**, 2583–2590 (2003).
- [Bec02] D. BECK, M. HOFSTETTER, T. AELLEN, J. FAIST, U. OESTERLE, M. ILEGEMS, E. GINI UND H. MELCHIOR, Continuous Wave Operation of a Mid-Infrared Semiconductor Laser at Room Temperature, *Science* **295**, 301–305 (2002).
- [Bön09] M. Böning, Frequenzstabilisierung eines optischen Resonators für die hochempfindliche Spurengasanalytik, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2009).
- [BR02] J. BECK-RIPP, M. GRIESE, S. ARENZ, C. KORING, B. PASQUALONI UND P. BUFLER, Changes of exhaled nitric oxide during steroid treatment of childhood asthma, *European Respiratory Journal* **19**, 1015–1019 (2002).
- [Bra04] W. BRAND, Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques, P.A. de Groot (2004).
- [Buu98] J. BUUS UND M. AMANN, Tunable laser diodes, *Artech House London*, (1998).
- [Dah01a] H. DAHNKE, D. KLEINE, W. URBAN, P. HERING UND M. MÜRTZ, Isotopic ratio measurement of methane in ambient air using mid-infrared cavity leak-out spectroscopy, *Appl. Phys. B* **72**, 121–125 (2001).
- [Dah01b] H. DAHNKE, D. KLEINE, W. URBAN, P. HERING UND M. MÜRTZ, Real-time monitoring of ethane in human breath using mid-infrared cavity leak-out spectroscopy, *Appl. Phys. B* **72**, 971–975 (2001).
- [DB84] P. DE BIÉVRE, M. GALLET, N. HOLDEN UND I. BARNES, Isotopic Abundances and Atomic Weights of the Elements, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **13**, 809–891 (1984).
- [Dju99] P. DJUPESLAND, J. CHATKIN, W. QIAN, P. COLE, N. ZAMEL, P. MCCLEAN, H. FURLOTT UND J. HAIGHT, Aerodynamics influences on nasal nitric oxide output measurements, *Acta Oto-Laryngol* **119**, 479–485 (1999).
- [DL09] F. DE LUCIA, J. GOTTFRIED, C. MUNSON UND A. MIZIOLEK, Current Status of Standoff LIBS Security Applications at the United States Army Research Laboratory, *Spectroscopy* **24**,(6) 32–38 (2009).

- [ECO10] [www.ecophysics.de](http://www.ecophysics.de) (25.01.2010).
- [Fai94] J. FAIST, F. CAPASSO, D. L. SIVCO, C. SIRTORI, A. HUTCHINSON UND A. CHO, Quantum Cascade Laser, *Science* **264**, 553–556 (1994).
- [Fri07] T. FRITSCH, P. HERING UND M. MÜRTZ, Infrared laser spectroscopy for online recording of exhaled carbon monoxide - a progress report, *J. Breath Res.* **1**, (2007).
- [Fri08a] T. Fritsch, Infrarot Laserspektroskopie zum hochempfindlichen Nachweis von CO und NO in biomedizinischen Anwendungen, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2008).
- [Fri08b] T. FRITSCH, P. BROUZOS, K. HEINRICH, M. KELM, T. RASSAF, P. HERING, P. KLEINBONGARD UND M. MÜRTZ, NO detection in biological samples: Differentiation of  $^{14}\text{NO}$  and  $^{15}\text{NO}$  using infrared laser spectroscopy, *Nitric Oxide* **19**, 50–56 (2008).
- [GEI] <http://ether.ipsl.jussieu.fr>.
- [Hal04] D. HALMER, G. VON BASUM, P. HERING UND M. MÜRTZ, Fast exponential fitting algorithm for real-time instrumental use, *Review of scientific instruments* **75**,(6) 2187–2191 (2004).
- [Hal06] D. HALMER, S. THELEN, P. HERING UND M. MÜRTZ, Online monitoring of ethane traces in exhaled breath with a difference frequency generation spectrometer, *Appl. Phys. B* **85**, 437–443 (2006).
- [Ham93] Q. HAMID, D. R. SPRINGALL UND V. E. A. RIVEROSMORENO, Induction of Nitric-Oxide Synthase in Asthma, *Lancet* **342**, 1510–1513 (1993).
- [Hei07] K. Heinrich, Aufbau und Charakterisierung einer temperaturstabilen Cavity-Leak-Out Zelle, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2007).
- [Hei09] K. HEINRICH, T. FRITSCH, P. HERING UND M. MÜRTZ, Infrared laser-spectroscopic analysis of  $^{14}\text{NO}$  and  $^{15}\text{NO}$  in human breath, *Appl Phys B* **95**, 281–286 (2009).
- [Her64] D. HERRIOTT, R. KOMPFFNER UND H. KOGELNIK, Off-Axis Paths in Spherical Mirror Interferometers, *Applied Optics* **3**, 523 (1964).
- [HIT10] <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/> (Zugriff: 10.08.2010).
- [Hor04] C. HORITA UND J. KENDALL, Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques, P.A. de Groot (2004).
- [Hor05] M. Horstjann, Spektrale Eigenschaften des Quantenkaskadenlasers und seine Eignung für die hochauflösende Molekülspektroskopie, Dissertation, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2005).
- [Hua10] H. HUANG UND K. K. LEHMANN, Long-term stability in continuous wave cavity ringdown spectroscopy experiments, *Applied Optics* **49**, 1378 – 1387 (2010).
- [Ima96] M. IMADA, J. IWAMOTO, S. NONAKA, Y. KOBAYASHI UND T. UNNO, Measurement of nitric oxide in human nasal airway, *European Respiratory Journal* **9**, 556–559 (1996).
- [iME10] <http://www.euramet.org/index.php?id=1011> (Zugriff: 01.11.2010).



- [Kha94] S. A. KHARITONOV, D. YATES, R. A. ROBBINS, R. LOGANSINCLAIR, E. A. SHINEBOURNE UND P. J. BARNES, Increased Nitric-Oxide in Exhaled Air of Asthmatic-Patients, *Lancet* **343**, 133–135 (1994).
- [Kha01] S. A. KHARITONOV UND P. J. BARNES, Exhaled markers of pulmonary disease, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **163**, 1693–1722 (2001).
- [Kle00] D. KLEINE, H. DAHNKE, W. URBAN, P. HERING UND M. MÜRTZ, Real-time detection of  $^{13}\text{CH}_4$  in ambient air using mid-infrared cavity leak-out spectroscopy, *Opt. Lett.* **25**, 1606–1608 (2000).
- [Kol95] S. KOLETZKO, M. HAISCH, T. SEEBOTH, B. BRADEN, K. HENGELS, B. KOLETZKO UND P. HERING, Isotope-selective non-dispersive infrared spectrometry for detection of *Helicobacter pylori* infection with  $^{13}\text{C}$ -urea breath test, *The Lancet* **345**, 961–962 (1995).
- [Kos01] A. A. KOSTEREV, A. MALINOVSKY, F. TITTEL, C. GMACHL, F. CAPASSO, D. L. SIVCO, J. N. BAILLARGEON, A. L. HUTCHINSON UND A. CHO, Cavity Ringdown Spectroscopic Detection of Nitric Oxide with a Continuous-Wave Quantum-Cascade Laser, *Applied Optics* **40**, 5522–5529 (2001).
- [LGL10] <http://www.lgl.bayern.de/lebensmittel/produktuebergreifend/authentizitaet.htm> (Zugriff: 14.08.2010).
- [Lui03] Y. C. LUIKING UND N. E. DEUTZ, Isotopic investigation of nitric oxide metabolism in disease, *Current Opinion in Clinical Nutrition and Metabolic Care* **6**, 103 – 108 (2003).
- [Lun95] J. O. N. LUNDBERG, T. FARKASSZALLASI UND E. E. A. WEITZBERG, High Nitric-Oxide Production in Human Paranasal Sinuses, *Nature Medicine* **1**, 370–373 (1995).
- [Lun96] J. O. N. LUNDBERG, E. WEITZBERG, J. M. LUNDBERG UND K. ALVING, Nitric oxide in exhaled air, *European Respiratory Journal* **9**, 2671–2680 (1996).
- [Mas95] A. F. MASSARO, B. GASTON, D. KITA, C. FANTA, J. S. STAMLER UND J. M. DRAZEN, Expired Nitric-Oxide Levels During Treatment of Acute Asthma, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **152**, 800–803 (1995).
- [MAX10] [www.maxion.com](http://www.maxion.com) (Zugriff: 08.06.2010).
- [Mcc06] M. MCCURDY, Y. BAKHIRKIN UND F. TITTEL, Quantum cascade laser-based integrated cavity output spectroscopy of exhaled nitric oxide, *Appl. Phys. B* **85**, 445–452 (2006).
- [Men01] L. MENZEL, A. KOSTEREV, R. CURL, F. TITTEL, C. GMACHL, F. CAPASSO, D. SIVCO, J. BAILLARGEON, A. HUTCHINSON, A. CHO UND W. URBAN, Spectroscopic detection of biological NO with quantum cascade laser, *Appl. Phys. B* **72**, 859–863 (2001).
- [Mit09a] C. MITSCHERLING, C. MAUL UND K.-H. GERICKE, Ultra-sensitive detection of nitric oxide isotopologues, *Phys. Scr.* **80**, (2009).
- [Mit09b] C. MITSCHERLING, C. MAUL, A. VESELOV UND K.-H. GERICKE, Laser-induced fluorescence spectroscopy of  $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$  and its application to breath analysis, *Isotopes in Environmental and Health Studies* **45**, 59–67 (2009).

- [Mla] C. Mladek und R. Voemel. *GC für Neueinsteiger*. Novia Chromatographie- und Messverfahren GmbH, Frankfurt am Main.
- [Mür99] M. MÜRTZ, B. FRECH UND W. URBAN, High-resolution cavity leak-out absorption spectroscopy in the 10  $\mu\text{m}$  region, *Appl. Phys. B* **68**, 243–249 (1999).
- [Mür02] M. MÜRTZ, *Höchstempfindliche Laseranalytik von Spurengasen im menschlichen Atem und in atmosphärischer Luft*, Shaker Verlag (2002).
- [Nel08] D. NELSON, J. MCMANUS, S. HERNDON, M. ZAHNISER, B. TUZSON UND L. EMME-NEGGER, New method for isotopic ratio measurements of atmospheric carbon dioxide using a 4.3  $\mu\text{m}$  pulsed quantum cascade laser, *Appl. Phys* **90**, 301–309 (2008).
- [NOS10] <http://www.nitricoxide.ws/> (Zugriff: 12.09.2010).
- [NP110] [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/medicine/laureates/1998/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1998/) (Zugriff: 20.09.2010).
- [O’K88] A. O’KEEFE UND D. D.A.G., Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources, *Rev. Sci.Instrum* **59**, 2544–2551 (1988).
- [O’K98] A. O’KEEFE, Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption, *Chemical Physics Letters* **293**, 331 (1998).
- [Opl09] C. Opländer, Biologische Aspekte der nicht-enzymatischen Stickstoffmonoxid-Generierung durch UVA-induzierten Nitritzerfall in humanen Hautfibroblasten, Dissertation, RWTH Aachen (2009).
- [Par08] K. PARAMESWARAN, D. ROSEN, M. ALLEN, A. GANZ UND T. RISBY, Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy with a Mid-Infrared Interband Cascade Laser for Real-Time Breath Ethane Measurements, *Applied Optics* **48**, B73–B79 (2008).
- [Pau71] L. PAULING, A. B. ROBINSON, R. TERANISHI UND P. CARY, Quantitative Analysis of Urine Vapor and Breath by Gas-Liquid Partition Chromatography, *Proc. Nat. Acad. Sci USA* **68**, 2374–2376 (1971).
- [Pau01] J. B. PAUL, L. LAPSON UND J. ANDERSON, Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment, *Applied Optics* **40**, 4904–4910 (2001).
- [Pei06] S. PEI, F. CUI, X. GAO, W. ZHAO, Y. YANG, T. HUANG, W. HUANG UND W. ZHANG, The detection of carbon monoxide by cavity enhanced absorption spectroscopy with a DFB diode laser, *Vibrational Spectroscopy* **40**, 192–196 (2006).
- [Per94] M. G. PERSSON, O. ZETTERSTROM, V. AGRENIUS, E. IHRE UND L. E. GUSTAFSSON, Single-Breath Nitric-Oxide Measurements in Asthmatic-Patients and Smokers, *Lancet* **343**, 146–147 (1994).
- [Per10] S. PERSIJN, F. HARREN UND A. VAN DER VEEN, Quantitative gas measurements using a versatile OPO-based cavity ringdown spectrometer and the comparison with spectroscopic databases, *Appl Phys B* **100**, 383–390 (2010).
- [Pin10] <http://pinestreetfoundation.org/2010/05/03/can-dogs-detect-cancer> (Zugriff: 09.11.2010).



- [Ris06] T. RISBY UND S. SOLGA, Current status of clinical breath analysis, *Appl. Phys. B* **85**, 421–426 (2006).
- [Rot08] L. ROTHMAN UND ET AL., The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **110**, 533–572 (2008).
- [Say09] D. SAYRES, E. MOYER, T. HANISCO, J. ST. CLAIR, F. KEUTSCH, A. O'BRIEN, N. ALLEN, L. LAPSON, J. DEMUSZ, M. RIVERO, T. MARTIN, M. GREENBERG, C. TUOZZOLO, G. ENGEL, J. KROLL, J. PAUL UND J. ANDERSON, A new cavity based absorption instrument for detection of water isotopologues in the upper troposphere and lower stratosphere, *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS* **80**, 044,102 (2009).
- [Sch95] J. SCHERER, D. VOELKEL, D. RAKESTRAW, J. PAUL, C. COLLIER, R. SAYKALY UND A. O'KEEFE, Infrared Cavity Ringdown Laser-Absorption Spectroscopy (Ir-Crlas), *Chemical Physics Letters* **245**, 273–280 (1995).
- [Sil05] M. SILVA, D. SONNENFROH, D. ROSEN, M. ALLEN UND A. O'KEEFE, Integrated cavity output spectroscopy measurements of nitric oxide levels in breath with a pulsed room-temperature quantum cascade laser, *Appl Phys B* **81**, 705–710 (2005).
- [Soc05] A. T. SOCIETY UND THE EUROPEAN RESPIRATORY SOCIETY., ATS/ERS recommendations for standardized procedures for the online and offline measurement of exhaled lower respiratory nitric oxide and nasal nitric oxide, 2005, *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine* **171**, 912–930 (2005).
- [Sow08] M. SOWA, Laserspektroskopische Messung von Kohlenmonoxid in menschlicher Atemluft, Diplomarbeit, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf (2008).
- [Sta08] . I. O. FOR STANDARDIZATION, *Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement*, ISO Guide 98-3, Geneva (2008).
- [Str02] S. STRY, P. HERING UND M. MÜRTZ, Portable difference-frequency laser-based cavity leak-out spectrometer for trace gas analysis, *Appl. Phys. B* **75**, 297–303 (2002).
- [Tho07] M. THORPE, D. HUDSON, K. MOLL, J. LASRI UND J. YE, Cavity-ringdown molecular spectroscopy based on an optical frequency comb at 1.45-1.65  $\mu\text{m}$ , *Optics Letters* **32**, 307–309 (2007).
- [Tie] U. TIETZE UND C. SCHENK, *Halbleiterschaltungstechnik*, vol. 12. Auflage, Springer Verlag, kapitel 13.
- [TIL10] <http://www.euramet.org>, Projekt Nr. 934 (Zugriff: 09.10.2010).
- [Ude98] T. UDEM, J. REICHERT, T. HÄNSCH UND M. KOUROGI, Accuracy of optical frequency comb generators and optical frequency interval divider chains, *Optics Letters* **23**, 1397–1389 (1998).
- [Wes05] M. WESTHOFF, P. L. L. FREITAG, V. RUZSANYI, S. BADER, W. URFER UND J. I. BAUMBACH, Ion mobility spectrometry: A new method for the detection of lung cancer and airway infection in exhaled air? First results of a pilot study, *Chest* **128**, 155S–155S (2005).

- [Wes09] M. WESTHOFF, P. LITTERST, L. FREITAG, W. URFER, S. BADER UND J. I. BAUMBACH, Ion mobility spectrometry for the detection of volatile organic compounds in exhaled breath of patients with lung cancer: results of a pilot study, *Thorax* **64**, 744–748 (2009).
- [Wu10] T. WU, W. CHEN, E. KERSTEL, E. FERTEIN, X. GAO, J. KOETH, K. RÖSSNER UND D. BRÜCKNER, Kalman filtering real-time measurements of H<sub>2</sub>O isotopologue ratios by laser absorption spectroscopy at 2,73  $\mu\text{m}$ , *Optics Letters* **35**, 634–636 (2010).



## Kurzfassung

Die Erkenntnis, dass Krankheiten nicht nur Änderungen im Blutbild einer Person verursachen, sondern auch die Zusammensetzung des menschlichen Atems verändern können, gewinnt in der modernen Medizin zunehmend an Bedeutung. So hat sich bereits der NO-Atemtest zur Diagnose von Asthma und zur Überwachung des Heilungsverlaufs erfolgreich etabliert. Der Nachweis der Konzentrationsänderungen dieser sogenannten Marker erfordert schnelle Sensoren mit hoher Selektivität und Empfindlichkeit.

Diese Arbeit befasst sich mit zwei Laserspektrometern, die sich für den Nachweis von Molekülen in kleinsten Konzentrationen eignen.

Das Cavity-Leak-Out-Spektrometer wurde zunächst optimiert und anschließend in konkreten Anwendungen getestet.

Hierzu wurde eine Temperaturstabilisierung aufgebaut, welche die Langzeitstabilität des Spektrometers um den Faktor 2 erhöht. Weiterhin wurde die Auswirkung der Bandbreite der Detektor-Verstärker-Kombination auf das gemessene Signal simuliert und so der optimale Startpunkt der Messung in Abhängigkeit von der Signalform bestimmt.

Zur Bestimmung der Genauigkeit des Spektrometers bezüglich der HITRAN-Daten wurde die Linienstärke von HITRAN-Linien vermessen. Hierbei ergab sich eine Abweichung der gemessenen zu den theoretischen HITRAN-Linienstärken von  $<1,5\%$ .

In Zusammenarbeit mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt haben wir an einer Studie teilgenommen, die zum Ziel hat, die Auswertung von Messungen absoluter Konzentrationen mittels IR-Laserspektroskopie zu standardisieren und so die Vergleichbarkeit von Ergebnissen verschiedener Forschungsgruppen herzustellen. Ein Vergleich mit den anderen Forschergruppen steht noch aus.

Das Laserspektrometer eignet sich außer für den hochsensitiven Nachweis bestimmter Moleküle auch zur Bestimmung des Isotopologenverhältnisses dieser Moleküle. Eine Charakterisierung des Systems bezüglich der Unsicherheit der Bestimmung des Isotopologenverhältnisses von NO, CO, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zeigt, dass das Laserspektrometer eine sehr gute Alternative zur Isotopenmassenspektrometrie (IMS), der Standardmethode zur Messung von Isotopologenverhältnissen, ist. Darüber hinaus zeichnet es sich durch die Möglichkeit aus, das Isotopologengemisch in Echtzeit nachzuweisen.

Die Empfindlichkeit des Spektrometers ist so hoch, dass erstmalig mit Laserabsorptionsspektroskopie das Isotopologenverhältnis von NO im nasalen Atem bestimmt werden konnte. Neben dem Nachweis des Isotopologs <sup>15</sup>NO konnte erstmalig das seltenere Isotopolog <sup>14</sup>N<sup>18</sup>O mithilfe der Laserabsorptionsspektroskopie im menschlichen Atem bestimmt werden. Dies eröffnet neue Möglichkeiten für die Forschung mit markierten Substanzen.

Der Vergleich mit anderen Forschergruppen zeigt, dass die mit dem Cavity-Leak-Out-Spektrometer erzielten Ergebnisse die Ergebnisse anderer Forschergruppen übertreffen. Somit ist das Spektrometer eins der empfindlichsten überhaupt.

Schließlich wurde ein neues Integrated-Cavity-Output-Spektrometer für den Nachweis von NO mit einem QCL aufgebaut. Der Nachweis im Spurengasbereich konnte erfolgreich erbracht werden.



## Abstract

The scientific finding that diseases not only cause changes in the blood count of a person but also change the composition of a person's breath becomes more and more important. The NO breath test is already established for the diagnosis of asthma and for monitoring the recovery process. The detection of the changes of the concentration requires a fast sensor with high selectivity and sensitivity.

This thesis deals with tracegas detection with two different laser spectrometers.

At first, the cavity leak-out spectrometer was optimized. Afterwards it was tested for specific applications.

For this the long-term stability was optimized by a factor of two with a temperature stabilization of the detection cell. Furthermore, the effect of the bandwidth of the detector-amplifier combination on the measured signal was simulated. In this way the optimal startpoint for the fitting routine depending on the form of the signal was determined.

To determine the accuracy of the spectrometer, line intensities of the HITRAN database were measured. The difference between the measured and the theoretical data were  $<1,5\%$ . In cooperation with the Physikalisch-Technische Bundesanstalt, we participated in a study to standardize the evaluation of measurements with the aim of increasing comparability between different groups. A comparison with other groups follows.

Beside the highly sensitive detection of several molecules, the laser spectrometer suits the determination of the isotope ratio of these molecules. A characterization of the system with respect to the uncertainty in the determination of the isotope ratio of NO, CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O shows that the laser spectrometer is a good alternative to the gold standard of measuring isotope ratios, the isotope mass spectrometry. Apart from this, it is possible to detect the isotope ratio with the spectrometer in real time.

The sensitivity of the spectrometer is so high that we were able to determine the isotope ratio of NO in the nasal cavity with laser absorption spectroscopy for the first time. Beside the detection of the rare isotope <sup>15</sup>NO, the laser absorption spectroscopy based detection of the rare isotope <sup>14</sup>N<sup>18</sup>O in human breath was successful for the first time.

The comparison with other research groups shows that the results achieved with the cavity leak-out spectrometer exceed the results of other research groups. Hence the spectrometer is one of the most sensitive that exist.

Finally a new integrated cavity output spectrometer based on a QCL for NO detection was built. The NO detection in the range of trace gases was carried out successfully.

# Danksagung

Hiermit möchte ich allen Menschen danken, die zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben.

Herrn Professor Dr. Peter Hering danke ich für die Möglichkeit, meine Arbeit am Institut für Lasermedizin anfertigen zu können und für die ständige konstruktive Unterstützung während der gesamten Arbeit.

Herrn Professor Dr. Karl Kleinermands danke ich für die Bereitschaft diese Arbeit als Koreferent zu bewerten.

Herrn Professor Dr. Manfred Mürtz gilt mein Dank für die Unterstützung und viele gute Ratschläge.

Marcus Sowa, Markus Böning und Thomas Fritsch danke ich für viele anregende Diskussionen, die diese Arbeit stets ein Stück voran gebracht haben.

Markus Böning danke ich besonders für die aufmunternden, diskussionsreichen Kaffeepausen.

Für viele lustige und kulturell bereichernde Stunden im Büro möchte ich mich bei meinen Kollegen Marcus Sowa, Philipp Seidel und Lars Czerwinski bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meinem Bruder Tobias Heinrich für viele mathematische Gedanken und für die große Hilfe in der Endphase des Zusammenschreibens dieser Arbeit.

Herrn Dr. Olav Werhahn danke ich für die erfolgreiche Kooperation mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt, bei der ich einiges lernen konnte.

Weiterhin möchte ich mich für die stets gute Zusammenarbeit bei Herrn Münstermann und Herrn Stürmer von der Werkstatt der Lasermedizin und bei Herrn Rood bedanken.

Mein besonderer Dank gilt meiner Familie für die Unterstützung jeglicher Art während der gesamten Arbeit.

Mein größter Dank geht an Anselm und Antonia, die mein Leben jeden Tag aufs Neue bereichern.

# Erklärung

Hiermit erkläre ich, die vorliegende Dissertation eigenhändig und ohne unerlaubte Hilfen angefertigt und diese in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch keiner anderen Institution eingereicht zu haben.

Düsseldorf, den 15. November 2010

