

**Hochempfindlicher Spurengasnachweis in der  
Atmosphäre und im menschlichen Atem mittels  
Infrarot-Cavity-Ring-Down-Spektroskopie**

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

Hannes Dahnke

aus Bonn

Düsseldorf

im Januar 2002

Referent: Prof. Dr. P. Hering  
1. Korreferent: Prof. S. Schiller Ph.D.  
2. Korreferent: Prof. Dr. W. Demtröder

Tag der mündlichen Prüfung: 30.01.2002

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

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>1 Grundlagen der lasergestützten Spurengasanalytik</b>	<b>4</b>
1.1 Absorptionsspektroskopie . . . . .	4
1.2 Linienbreiten und Selektivität . . . . .	7
<b>2 Prinzip der Cavity-Leak-Out-Spektroskopie</b>	<b>11</b>
<b>3 Aufbau und Charakterisierung des Spektrometers</b>	<b>17</b>
3.1 Optischer Aufbau . . . . .	17
3.1.1 CO-Oberton-Laser . . . . .	19
3.1.2 Durchstimmbarkeit durch Seitenbänderzeugung . . . . .	22
3.1.3 <i>Mode-Matching</i> -Optik und CALO-Zelle . . . . .	25
3.1.4 Monochromator und Detektor . . . . .	29
3.2 Frequenzstabilisierung und Triggerung . . . . .	29
3.3 Bestimmung von Empfindlichkeit und Dynamikbereich . . . . .	35
3.4 Aufbau des Gassystems . . . . .	38
3.4.1 Druck- und Flussregelung . . . . .	38
3.4.2 Kühlfalle . . . . .	39
3.5 Bewertung und Zusammenfassung . . . . .	42
<b>4 Atmosphärische Spurengasanalyse</b>	<b>45</b>

4.1	Isotopomere selektiver Methannachweis . . . . .	47
4.1.1	Einleitung . . . . .	47
4.1.2	Überlegungen zur Linienauswahl . . . . .	48
4.1.3	Zeitauflösung und Nachweisgrenze . . . . .	52
4.1.4	Hintergrundkorrektur . . . . .	54
4.1.5	Bestimmung des Isotopenverhältnisses und Diskussion . . . . .	56
4.2	Formaldehydnachweis . . . . .	58
4.2.1	Einleitung . . . . .	58
4.2.2	Analyse einer Prüfgasmischung . . . . .	60
4.2.3	<i>Online</i> -Formaldehydnachweis in Umgebungsluft . . . . .	68
4.2.4	Diskussion und Ausblick . . . . .	70
<b>5</b>	<b>Medizinische Spurengasanalyse</b>	<b>72</b>
5.1	Ethannachweis im menschlichen Atem . . . . .	74
5.1.1	Einleitung . . . . .	74
5.1.2	Analyse einer Prüfgasmischung . . . . .	76
5.1.3	Probennahme . . . . .	78
5.1.4	Ergebnisse bei Rauchern . . . . .	80
5.1.5	Diskussion und Ausblick . . . . .	84
5.2	Kohlenmonoxidnachweis im menschlichen Atem . . . . .	86
5.2.1	Einleitung . . . . .	86
5.2.2	Experimenteller Aufbau und Linienauswahl . . . . .	87
5.2.3	CO-Atemtest Raucher/Nichtraucher . . . . .	93
5.2.4	Diskussion und Ausblick . . . . .	96
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>100</b>

# Einleitung

Der Erdatmosphäre und dem menschlichen Atem ist gemeinsam, dass sie eine große Anzahl flüchtiger Substanzen enthalten, die schon in sehr kleinen Konzentrationen deutliche Auswirkungen haben. Selbst geringste Spuren einer Substanz können die Chemie der Atmosphäre maßgeblich beeinflussen und auf den Strahlungshaushalt der Erde einwirken. Außerdem können sie, wenn sie eingeatmet werden, toxische und kanzerogene Wirkung auf den menschlichen Organismus haben. Besonderes Interesse gilt aber auch ausgeatmeten Substanzen, die vom Körper selbst produziert werden, da diese Aussagen über Stoffwechselprozesse zulassen, die zu diagnostischen Zwecken eingesetzt werden können.

Die Konzentrationen, in denen diese Gase vorliegen, bewegen sich im Bereich von wenigen ppm (parts per million  $1 : 10^6$ ) bis hin zu wenigen ppb (parts per billion  $1 : 10^9$ ) und sogar bis in den ppt-Bereich (parts per trillion  $1 : 10^{12}$ ). So ist z.B. Methan das zweitstärkste Treibhausgas, obwohl es nur in einer mittleren Konzentration von 1,75 ppm in der Atmosphäre vorliegt [IPC01]. Das Umweltgift Formaldehyd beeinflusst den menschlichen Organismus schon, wenn es in Konzentrationen von 100 ppb eingeatmet wird [Bun92]. Außerdem können Spuren des Moleküls Ethan, die in Konzentrationen von unter einem ppb ausgeatmet werden, Rückschlüsse auf die Wirkung von freien Radikalen im Körper liefern [Ris99]. Auf diese Beispiele wird im Rahmen dieser Arbeit genauer eingegangen. Sie zeigen, dass es von großem Interesse ist, Moleküle in geringsten Konzentrationen in der Gasphase nachzuweisen und dass ein Nachweissystem, welches diese Aufgabe bewältigt, für die unterschiedlichsten Aufgabenstellungen in der Medizin und in der Umweltanalytik eingesetzt werden kann.

Die Entwicklung von Spurengasdetektoren ist seit langer Zeit Gegenstand der Forschung. Es gibt unterschiedliche Ansätze, sich der Fragestellung zu nähern. Einerseits können chemische Eigenschaften der Gase untersucht werden, andererseits können physikalische Eigenschaften für einen Nachweis herangezogen werden. Das in dieser Arbeit aufgebaute System nutzt letzteres, indem die Absorption von Licht beim Durchtritt

durch eine Gasprobe gemessen wird. Moleküle absorbieren abhängig von der Frequenz elektromagnetische Strahlung. Aus der Stärke der Absorption kann auf die Anzahl der Moleküle geschlossen werden; die Frequenz bei der das Licht absorbiert wird, erlaubt Aussagen über die Molekülart. Diese Methode der Absorptionsspektroskopie wird seit langem eingesetzt, um Spurengase nachzuweisen. Sie bietet gegenüber chemischen Methoden den prinzipiellen Vorteil, dass auch Isotopomere eines Moleküls unterschieden werden können. Außerdem wird es möglich, durch einen schnellen Austausch der Gasprobe in der Nachweiszelle Konzentrationsänderungen mit einer hohen Zeitauflösung von wenigen Sekunden zu beobachten. Viele chemische Nachweisverfahren beanspruchen sehr viel längerer Zeiträume für die Konzentrationsbestimmung.

In dieser Arbeit kam eine neuartige Variante der Absorptionsspektroskopie zum Einsatz, die in dieser Form erst seit wenigen Jahren für den Spurengasnachweis genutzt wird. Hauptunterschied zur klassischen Absorptionsspektroskopie ist, dass der Gasnachweis zwischen zwei sehr hoch reflektierenden Spiegeln stattfindet, die einen optischen Resonator (*cavity*) bilden. Das Licht eines frequenzverstimmbaren Dauerstrich-Lasers wird in den Resonator eingekoppelt. Nach Abschalten des Lasers wird das Abklingen (*ring-down*) der im Resonator gespeicherten Energie beobachtet. Wird ein absorbierendes Gas zwischen die Resonatorspiegel gebracht, klingt die Energie schneller ab. Aus dieser Zeitdifferenz können sehr geringe Absorptionen bestimmt werden. Die Methode wird als *Cavity-Ring-Down-Spektroskopie* (CRDS) bezeichnet. Die Vorteile dieser Methode sind, dass der Weg, den das Licht durch die Gasprobe zurücklegt, auf mehrere Kilometer steigt. Außerdem erfolgt die Absorptionsbestimmung über eine Zeitmessung, wodurch sehr präzise Aussagen über die absolute Absorption möglich werden.

Das im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute System bietet viele Vorteile, die für einen empfindlichen Spurengasnachweis wünschenswert sind: Es wird der Wellenlängenbereich um 3  $\mu\text{m}$  genutzt, in dem viele Moleküle ein charakteristisches Fingerabdruckspektrum zeigen, da durch die resonante Absorption der Laserstrahlung Vibrations-Rotations-Übergänge angeregt werden. Durch die Erhöhung der Weglänge auf bis zu 3,6 km sind deshalb Konzentrationen in Bereich von 100 ppt messbar. Der Einsatz eines schmalbandigen frequenzverstimmbaren CO-Oberton-Seitenbandlasers erlaubt ein präzises Abtasten des molekularen Fingerabdrucks und somit eine Minimierung der Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen. Durch eine kompakte Geometrie der Nachweiszelle wird es möglich, Konzentrationsänderungen nahezu in Echtzeit zu beobachten. Die Gliederung der Arbeit wird im Folgenden beschrieben:

---

In Kap. 1 und 2 werden die physikalischen Grundlagen der Spektroskopie und der CRDS-Technik behandelt, die für das Verständnis der folgenden Kapitel notwendig sind.

In Kap. 3 werden der Aufbau und die Funktionsweise des im Rahmen dieser Arbeit entwickelten CRD-Spektrometers beschrieben. Es handelt sich um einen stationären Laboraufbau, anhand dessen die Möglichkeiten dieser Spektroskopiemethode ausgelotet werden sollen. Dabei werden die einzelnen Komponenten und ihr Zusammenspiel erläutert, so dass deutlich wird, wo die technischen Neuerungen und die Vorteile des Spektrometers liegen. Untersuchungen zur Nachweisempfindlichkeit und zum Dynamikbereich schließen dieses Kapitel ab.

Kap. 4 widmet sich der Anwendung des Spektrometers in der atmosphärischen Umweltanalytik. Es wird gezeigt, dass der isotopomere selektive Nachweis von Methan in Spuren von 100 ppt es ermöglicht, Quellen und Senken dieses Treibhausgases zu identifizieren. Ein Schwerpunkt liegt auf der genauen Bestimmung des Isotopenverhältnisses, woran deutlich wird, dass diese Spektroskopiemethode gut für eine zeitaufgelöste Bestimmung verschiedener Isotopomere geeignet ist, ohne dass im Vorfeld eine Gasaufbereitung erforderlich ist. Es wird gezeigt, welche Vorteile die CRD-Spektroskopie gegenüber herkömmlichen Verfahren wie der Gaschromatographie/Massenspektrometrie aufweist. Außerdem wird auf die Besonderheiten beim Nachweis polarer Moleküle eingegangen. Dies geschieht am Beispiel des Formaldehydmoleküls. Messungen bei geringem Druck und hohem Fluss ermöglichen eine zeitaufgelöste Bestimmung von Formaldehyd in atmosphärenchemisch relevanten Konzentrationen von wenigen ppb.

Kap. 5 zeigt die Einsatzmöglichkeiten der CRD-Spektroskopie in der nicht-invasiven medizinischen Diagnostik. Am Beispiel von Ethan, welches im ppb-Bereich im Atem von Rauchern nachgewiesen wird, wird verdeutlicht, welches Potential diese Methode für die Anwendung in der Medizin bietet. Nach einer Einführung in die grundlegenden Fragestellungen der Atemgasdiagnostik werden Messungen vorgestellt, die zeigen, dass Ethan im Atem von Rauchern nachweisbar ist. Durch die Messung der Ethankonzentration im Atem können Rückschlüsse auf den oxidativen Stress-Status eines Patienten gewonnen werden, der Aussagen über die Wirkung freier Radikale im Körper erlaubt. Im zweiten Teil dieses Kapitels werden Messungen von Kohlenmonoxid im Atem von Rauchern vorgestellt, die es ermöglichen, Aussagen über die Rauchgewohnheiten zu treffen. Diese Messungen wurden im Rahmen eines Auslandsaufenthaltes bei der Firma BlueLeaf Networks in Kalifornien durchgeführt. Sie zeigen, dass es auch im nahinfraroten Spektralbereich um 1,5  $\mu\text{m}$  möglich ist, medizinisch relevante Atemgasdiagnostik mittels CRD-Spektroskopie durchzuführen.

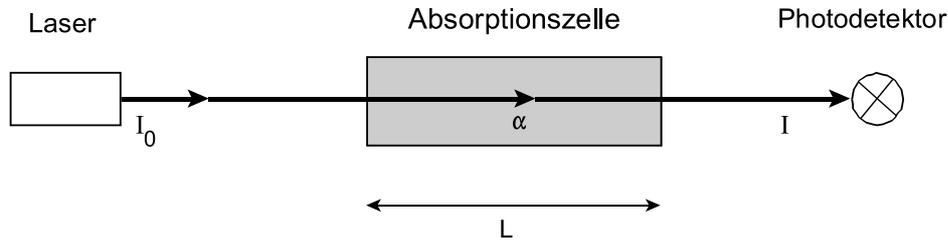
# Kapitel 1

## Grundlagen der lasergestützten Spurengasanalytik

Der Nachweis von Molekülen in der Gasphase kann mit sehr unterschiedlichen Methoden durchgeführt werden. Neben nasschemischen Verfahren sind hier auch die Massenspektrometrie und die Gaschromatographie zu nennen. Die in dieser Arbeit verwendete Methode beruht auf der Absorption von Licht durch Moleküle. Aus der Stärke der Absorption wird die Anzahl der Moleküle ermittelt; aus der Frequenz des absorbierten Lichtes werden Rückschlüsse auf die Molekülart gewonnen. In diesem Kapitel werden die grundlegenden physikalischen Prinzipien erläutert, die es ermöglichen, Moleküle in der Gasphase mit Hilfe von Laserabsorptionsspektroskopie nachzuweisen. Es werden nur die wichtigsten Grundlagen vorgestellt; für weiterführende Fragestellungen sei auf die Literatur verwiesen (z.B. [Dem00]). Die oben erwähnten nicht spektroskopischen Methoden werden innerhalb dieser Arbeit zum Vergleich herangezogen und an den entsprechenden Stellen kurz erläutert.

### 1.1 Absorptionsspektroskopie

Zum Nachweis von Spurengasen wird die Tatsache ausgenutzt, dass Moleküle elektromagnetische Strahlung abhängig von der Wellenlänge absorbieren. Fällt Licht auf ein Molekül im Energie-Zustand  $E_i$ , so kann dieses durch Absorption des Lichts in den energetisch höheren Zustand  $E_k$  angeregt werden. Diese Absorption wird messbar, wenn eine Gasprobe von einem Laser durchstrahlt und das absorbierte Licht als Abschwächung auf einem Detektor registriert wird (siehe Abb. 1.1).



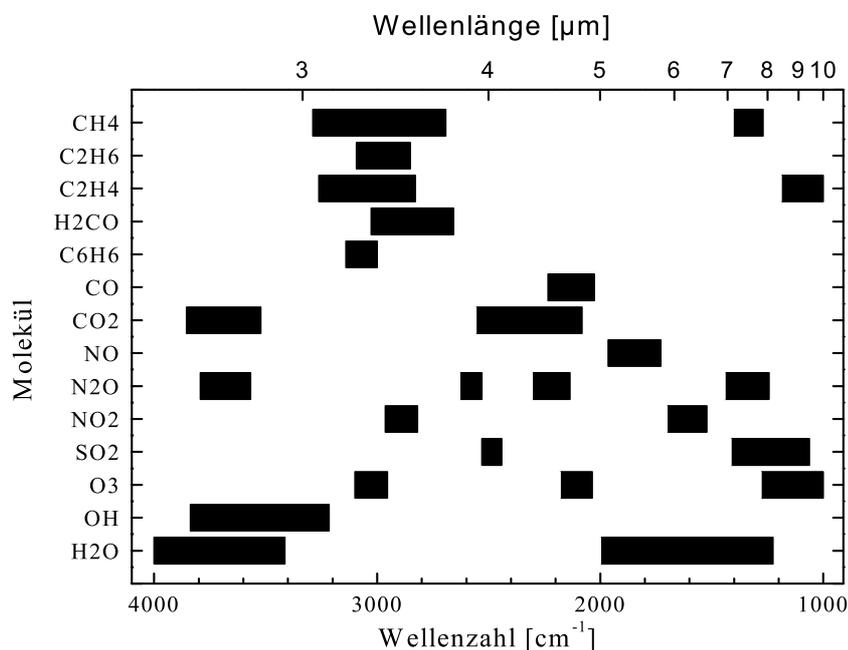
**Abbildung 1.1:** Prinzip der Laser-Absorptionsspektroskopie. Die Messzelle, welche die zu analysierende Gasprobe enthält, wird von einem Laser durchstrahlt. Die Schwächung des Laserlichts aufgrund der Absorption in der Gasprobe wird abhängig von der Laserwellenlänge gemessen. Daraus ergibt sich ein charakteristisches Spektrum von Absorptionslinien.

Besonders eignet sich der mittlere Infrarot-Bereich zwischen 3 und 10  $\mu\text{m}$  zum Spurengasnachweis, da hier viele Moleküle ein charakteristisches Absorptionsspektrum zeigen, welches als spektraler Fingerabdruck bezeichnet wird. Hierdurch lassen sie sich identifizieren und von anderen Molekülen unterscheiden. Außerdem haben die Hauptbestandteile des Gasgemisches, also bei Luft vor allem Stickstoff und Sauerstoff, in diesem Spektralbereich keine Absorptionsbanden.

Die Energie der Photonen reicht in diesem Spektralbereich aus, um Gasmoleküle in einen angeregten Schwingungszustand zu versetzen. Zwischen 3 und 4  $\mu\text{m}$  wird z.B. die C-H-Streckschwingung angeregt. Abb. 1.2 zeigt die Absorptionsbanden ausgewählter Moleküle, die als Spurengase in der Atmosphäre und im menschlichen Atem vorliegen, im Bereich 1000 - 4000 Wellenzahlen<sup>1</sup>, d.h. zwischen 2,5 und 10  $\mu\text{m}$ . Es ist zu erkennen, dass einige Spezies im selben Spektralbereich Absorptionen zeigen, wodurch die Möglichkeit besteht, diese mit derselben Laserlichtquelle nachzuweisen. Dies kann allerdings auch zu Querempfindlichkeiten führen, wenn sich die Absorptionslinien einzelner Moleküle überlappen.

Die Abschwächung des eingestrahnten Lichts für einen Übergang eines Moleküls vom Energiezustand  $|i\rangle \rightarrow |k\rangle$  wird durch den optischen Absorptionsquerschnitt  $\sigma_{ik}$  beschrieben. Der Absorptionsquerschnitt ändert sich mit der eingestrahnten Wellenlänge und ist abhängig vom elektromagnetischen Übergangsmoment, das für jedes Molekül spezifisch ist, und von der Besetzung des absorbierenden Molekülzustands, die temperaturabhängig ist. Das Integral des Absorptionsquerschnitts über die gesamte Absorptionslinie wird als Linienstärke bezeichnet:

<sup>1</sup>Die Einheit Wellenzahl  $\tilde{\nu}$  ist ein Maß für die Anzahl der Schwingungsperioden oder Wellenlängen  $\lambda$  je Längeneinheit (meist je cm):  $\tilde{\nu} = 1/\lambda$



**Abbildung 1.2:** Lage der charakteristischen Absorptionsbanden ausgewählter Spurengase im mittleren Infrarot-Bereich (aus [Kle01]).

$$S = \int_0^{\infty} \sigma(\lambda) d\lambda . \quad (1.1)$$

Die Schwächung des Laserlichts durch Absorption wird im Bereich der linearen Absorption gemäß dem Lambert-Beer-Gesetz beschrieben. Wenn keine Sättigungseffekte auftreten, gilt:

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\sigma(\lambda)NL} . \quad (1.2)$$

Hierbei ist  $I_0$  die einfallende Laserintensität,  $I(\lambda)$  die Laserintensität nach Durchqueren der Gasprobe,  $N$  die Teilchendichte und  $L$  die Länge des absorbierenden Mediums. Für viele Spezies liegen Daten über Linienstärken in der Literatur vor. Hierbei sind z.B. die Datensammlungen HITRAN und GEISA zu nennen [HIT96, GEI97]. Bei bekannter Linienstärke kann nach Gleichung 1.2 aus der Abschwächung des Lichtes die Teilchendichte (d.h. die Gaskonzentration) berechnet werden.

Das Produkt aus Absorptionsquerschnitt und Teilchendichte

$$\alpha(\lambda) = \sigma(\lambda)N, \quad (1.3)$$

heißt linearer Absorptionskoeffizient. Er beschreibt die Absorption pro Längeneinheit. Spurengaskonzentrationen im Bereich von  $10^{-9}$  (*parts per billion*, ppb) führen bei Anregung von Vibrations-Rotationsübergängen zu Absorptionskoeffizienten im Bereich von  $\alpha = 10^{-10}/\text{cm}$  bis  $10^{-8}/\text{cm}$ .

## 1.2 Linienbreiten und Selektivität

Die Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch ein Molekül geschieht nicht streng monochromatisch, sondern ist über ein Frequenzintervall verteilt. Hierbei definiert man die volle Halbwertsbreite (FWHM) als die Breite des Intervalls  $\delta\nu = |\nu_2 - \nu_1|$  zwischen den Frequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2$ , bei denen die Intensität  $I(\nu)$  auf  $I(\nu_0)/2$  abgesunken ist.  $\nu_0$  markiert die Mittenfrequenz der Linie. Bei der Analyse eines Gasgemisches kommt es, abhängig von der Linienbreite, zu Überlappung der einzelnen Spektrallinien. Um die verschiedenen Komponenten einer Gasprobe zu identifizieren, müssen die Absorptionslinien voneinander unterschieden werden können. Deshalb werden im Folgenden die verschiedenen Parameter, die die Linienbreite beeinflussen, genauer betrachtet.

Bei der Anregung eines Moleküls aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand wird die minimale Linienbreite, die als natürliche Linienbreite bezeichnet wird, durch die Lebensdauer des angeregten Zustandes bestimmt. Sie ergibt sich aus der Heisenbergschen Unschärferelation. Die natürliche Linienbreite hat ein Lorentz-Profil, spielt aber in den hier vorgestellten Untersuchungen keine Rolle, da sie von stärker verbreiternden Effekten überlagert wird. Auf diese soll im Folgenden genauer eingegangen werden.

**Druckverbreiterung** Im Druckbereich oberhalb von 100 mbar ist die Druckverbreiterung der dominierende Faktor. Bei hohem Druck steigt die Wahrscheinlichkeit für Molekülstöße an, hierbei wird durch inelastische Stöße die Lebensdauer des angeregten Zustandes verkürzt, da die Anregungsenergie an den Stoßpartner abgegeben wird. Dies führt, wie bei der natürlichen Linienbreite, zu einer Lorentz-förmigen Verbreiterung. Elastische Stöße führen zu einer Änderung der Phase der Oszillatorschwingung und bewirken somit eine Linienverschiebung und -verbreiterung. Die Druckverbreiterung

hängt von der Summe der Partialdrücke der Gase innerhalb der Messzelle und der Temperatur ab:

$$\Delta\nu_{Druck} = 2\gamma p , \quad (1.4)$$

Hierbei ist  $p$  der Gesamtdruck und  $\gamma$  der gasartabhängige Druckverbreiterungskoeffizient. Für Atmosphärendruck liegt die Druckverbreiterung im Bereich von einigen GHz, für Formaldehyd z.B. bei ca. 3 GHz. Bei Atmosphärendruck sind die Spektrallinien eines Gases oder eines Gasgemisches stark druckverbreitert und können sich überlappen. Um eine Gaskomponente anhand ihres spektralen Fingerabdrucks zu identifizieren, wird der Druck reduziert. Eine wichtige Eigenschaft der Druckverbreiterung ist, dass der maximale Absorptionskoeffizient nicht mit fallendem Druck abnimmt, sondern dass die Linie lediglich schmaler wird. Der Grund dafür ist, dass der Absorptionsquerschnitt in der Linienmitte  $\sigma(\nu_0)$  umgekehrt proportional zum Druck ist. Dies gilt, solange die Doppler-Verbreiterung (s.u.) noch keine bedeutende Rolle spielt:

$$\sigma_0 = \frac{2S}{\pi\Delta\nu_{Druck}} = \frac{S}{\pi\gamma p} . \quad (1.5)$$

Aus diesem Grund ist es vorteilhaft, den Nachweis von Spurengasen bei Unterdruck durchzuführen (siehe Abschnitt über Selektivität).

**Doppler-Verbreiterung** Im Druckbereich bis 10 mbar ist die Doppler-Verbreiterung die dominierende Ursache für die Linienbreite. Sie resultiert aus der Bewegung der Gasmoleküle. Diese verschiebt die Mittenfrequenz des absorbierten Lichtes für einen ruhenden Beobachter, was durch den Doppler-Effekt beschrieben wird. Im thermischen Gleichgewicht haben die Moleküle eines Gases eine Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung. Die Linienbreite hat die Form einer Gauß'schen Glockenkurve:

$$\Delta\nu_{Doppler} = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{M}} , \quad (1.6)$$

wobei  $\nu_0$ : Mittenfrequenz der Spektrallinie,  $T$ : Temperatur,  $M$ : Molekülmasse und  $k$ : Boltzmann-Konstante ist. Die Doppler-Breite ist also von der Temperatur und der Molekülmasse abhängig, wobei eine kleinere Molekülmasse zu steigender Doppler-Breite führt. Für Formaldehyd z.B. liegt die Doppler-Breite in der Größenordnung von 300 MHz.

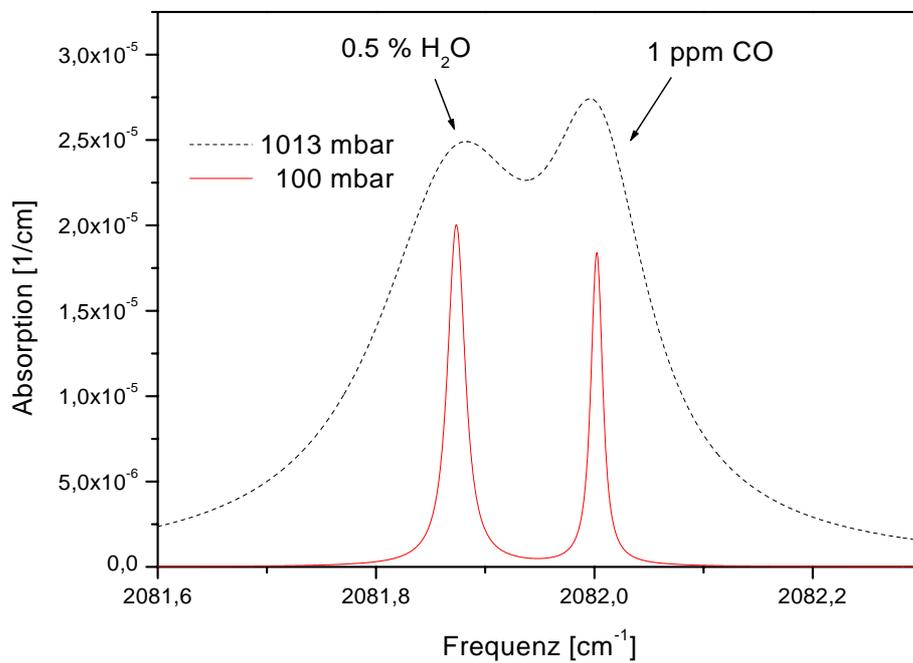
**Selektivität** Der Druckbereich zwischen 10 und 100 mbar ist für den Spurengasnachweis besonders geeignet, da sich hier die maximale Absorption  $\alpha(\nu_0)$  nur unwesentlich verringert und die Linienbreite gegenüber Atmosphärendruck um einen Faktor 5 - 10 kleiner ist. Dies führt zu einer höheren Selektivität durch eine geringere Überlappung der Linien bei nahezu gleichbleibender Nachweisempfindlichkeit durch konstantes  $\alpha(\nu_0)$ . Das Linienprofil ist in diesem Druckbereich eine Faltung aus doppler- und druckverbreiterten Linien, das als Voigt-Profil bezeichnet wird. Es kann angenähert werden durch:

$$\Delta\nu_{Voigt} = \sqrt{\Delta\nu_{Doppler}^2 + \Delta\nu_{Druck}^2} . \quad (1.7)$$

Abb. 1.3 zeigt ein mittels der Datenbank HITRAN berechnetes Beispiel<sup>2</sup> für die Reduktion der Linienbreite bei abnehmendem Druck. Ein Gasgemisch aus 0.5% Wasser und 1 ppm CO, eine typische Zusammensetzung des menschlichen Atems, kann in dem gezeigten Spektralbereich bei einem Druck von 100 mbar nachgewiesen werden; bei Atmosphärendruck sind die Linien so stark verbreitert, dass sie sich nicht getrennt vermessen lassen. Der maximale Absorptionskoeffizient bleibt auch bei diesem Druck, wie oben erwähnt, in der gleichen Größenordnung.

---

<sup>2</sup>Die Berechnung der Linienform geschieht mit den in der HITRAN-Datenbank enthaltenen Druckverbreiterungskoeffizienten und den temperaturabhängigen Linienstärkedaten. Sie wurde mit einem Programm erstellt, das aus diesen Daten die Linienform berechnet [Las00].



**Abbildung 1.3:** Beispiel für Linienseparation bei Druckreduktion: HITRAN-Simulation eines Gasgemisches aus 0.5% Wasser und 1 ppm CO bei Atmosphärendruck (gestrichelte Linie) und bei 100 mbar (durchgezogene Linie). Durch Verringerung der Druckverbreiterung können die Linien getrennt werden, ohne dass sich der maximale Absorptionskoeffizient signifikant reduziert.

# Kapitel 2

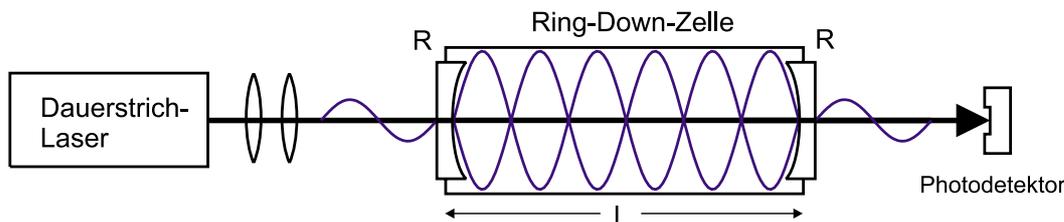
## Prinzip der Cavity-Leak-Out-Spektroskopie

Dieses Kapitel behandelt die Methode, die zum Nachweis der im vorigen Kapitel besprochenen Absorptionslinien eingesetzt wird. Die klassische Absorptionsspektroskopie bestimmt den Absorptionskoeffizienten aus der Abschwächung der Laserintensität hinter der Absorptionszelle. Dies ist nur bis zu einer gewissen Verdünnung des Gases möglich, da eine Abschwächung des Lichtes von unter  $10^{-6}/\text{cm}$  sehr lange Weglängen erforderlich macht, die mit den üblichen Vielfachreflexionszellen nur schwer erreichbar sind. Außerdem stellen Schwankungen der Laserintensität eine Fehlerquelle dar.

### Cavity-Ring-Down-Spektroskopie

Die hier verwendete Spektroskopie geht einen anderen Weg: 1988 wurde von [O’K88] die bis dahin zur Reflexionsmessung verwendete Technik erstmals für die hochempfindliche Spektroskopie eingesetzt. Durch die Verwendung eines optischen Resonators (*cavity*), der aus einer Anordnung von mindestens zwei Spiegeln besteht, wird die Vergrößerung der Weglänge erreicht. Das Licht eines gepulsten Lasers wird in den Resonator eingekoppelt. Innerhalb dieses Resonators wird das Licht hin und her reflektiert, wobei jedesmal ein kleiner Teil den Resonator verlässt, da die hochreflektierenden Spiegel einen Bruchteil des Lichts durchlassen. Das austretende Licht wird von einem Detektor gemessen. Dabei wird die Zeit bestimmt, in der die Pulsintensität auf  $1/e$  der Ausgangsintensität abgefallen ist. Dieses Verfahren ist als Cavity-Ring-Down-Spektroskopie (CRDS) bekannt.

Ein Vorteil gegenüber der konventionellen Absorptionsspektroskopie ist die größere Weglänge. In Abhängigkeit von der Spiegelreflektivität legt das Licht Wegstrecken von



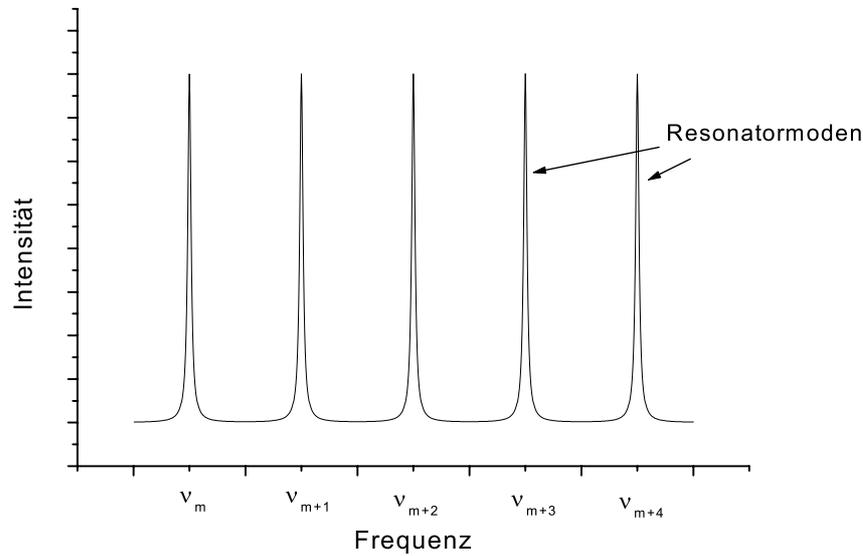
**Abbildung 2.1:** Prinzip eines CALO-Spektrometers. Ein cw-Laser wird in Resonanz mit einer Eigenmode der *cavity* gebracht. Durch konstruktive Interferenz bildet sich zwischen den Spiegeln eine Stehwelle aus. Nach dem Abschalten des Lasers wird mit dem Photodetektor das Abklingen der im Stehwellenfeld gespeicherten Energie beobachtet.

über 10 km in der *cavity* zurück. Der Hauptunterschied zur konventionellen Absorptionsspektroskopie besteht in der Tatsache, dass nicht die Laserintensität die Information über die Absorption enthält, sondern die Zeit, die das Licht im Resonator verbleibt: Je höher die Reflektivität, desto länger die Zeit, bis die Intensität auf  $1/e$  abgefallen ist (Abklingzeit). Wenn zusätzlich ein absorbierendes Medium in den Resonator gebracht wird, stellt dies einen weiteren Verlustkanal dar und verkürzt die Abklingzeit. Aus dem Vergleich der Abklingzeit der leeren *cavity* und der z.B. mit einer Luftprobe gefüllten *cavity* kann der Absorptionskoeffizient direkt bestimmt werden, wie weiter unten gezeigt wird. Da die Absorptionsbestimmung über eine Zeitmessung erfolgt, ist sie von Schwankungen der Laserintensität unabhängig. Mittels CRDS wurden verschiedene spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Eine Auswahl findet sich in [Rom93, Rom95, Mei94, Sch95, Zal95b, Zal95a, Jon95, Eng96, Leh97, Eng97, Rom97b, Pal98]

### Cavity Leak-Out Spektroskopie

In unterschiedlichen Veröffentlichungen wurde später gezeigt, dass auch cw-Laser zur resonanten Anregung der *cavity* einsetzbar sind [Rom97a, Yab98, Mü99, Pal00]. In dieser Arbeit kommt ein Dauerstrichlaser (cw-Laser) im mittleren Infrarot-Bereich zum Einsatz. Um die Methode von der gepulsten Variante abzugrenzen, wird die in dieser Arbeit verwendete spezielle Variante der CRDS, bei der schmalbandige infrarot cw-Laser zum Einsatz kommen, als Cavity-Leak-Out-Spektroskopie bezeichnet (CALOS). In der Literatur wird die CRDS, die mit cw-Lasern betrieben wird, auch oft cw-CRDS genannt.

In Abb. 2.1 ist der schematische Aufbau eines CALO-Spektrometers gezeigt. Die *cavity* kann dann mit dem einfallenden cw-Laserlicht in Resonanz gebracht werden, wenn eine Eigenschwingung (Mode) angeregt wird. Das ist bei folgenden Frequenzen der Fall:



**Abbildung 2.2:** Frequenzabhängigkeit der Transmission durch die *cavity* bei Anregung mit einem cw-Laser, aus [Mü01].

$$\nu = n \frac{c}{2L} \quad \text{mit } n = 0, 1, 2, \dots \quad (2.1)$$

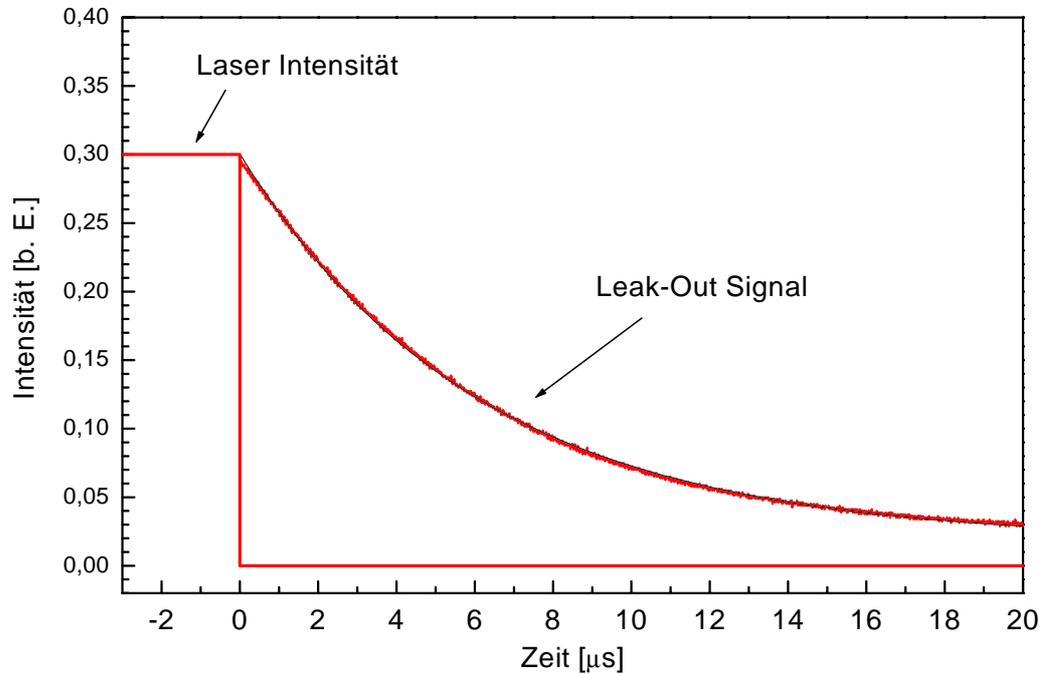
Hierbei bezeichnet  $c$  die Lichtgeschwindigkeit und  $L$  die Zellenlänge. Diese Moden werden transversale Grundmoden oder  $\text{TEM}_{00}$ -Moden genannt. Ihr Abstand heißt freier Spektralbereich oder *free spectral range* (FSR) und beträgt:

$$\Delta\nu = \frac{c}{2L} . \quad (2.2)$$

Die Frequenzabhängigkeit der Modenverteilung ist schematisch in Abb. 2.2 dargestellt.

Um einen möglichst großen Teil des Lichtes in die  $\text{TEM}_{00}$ -Mode einzukoppeln, muss der einfallende Strahl an das Profil der Grundmode angepasst werden (*mode matching*). Dies geschieht z.B. mit Hilfe von Linsen. Ein optimales *mode matching* ist eine Voraussetzung für die CALO-Spektroskopie, da sich sonst die Anregungsenergie auf weitere unerwünschte höhere Transversalmoden verteilt, was zu Verlusten in der Grundmode führt.

Bei Anregung der Grundmode kommt es durch konstruktive Interferenz zu einer Resonanzüberhöhung der Strahlungsleistung innerhalb der *cavity* (*power build-up*). Nachdem ein stationärer Zustand erreicht ist, wird der Laserstrahl abgeschaltet oder un-



**Abbildung 2.3:** Gemessene Abklingkurve nach Abschalten der Laserintensität.

terbrochen. Dies muss in einer Zeitspanne geschehen, die sehr viel kleiner als die Abklingzeit ist. Das Strahlungsfeld in der *cavity* zerfällt exponentiell (*power decay*). Die aus der Zelle austretende Laserstrahlung wird mit einem Detektor gemessen. Abb. 2.3 zeigt eine gemessene Abklingkurve nach Abschalten der Laserintensität.

### Bestimmung des Absorptionskoeffizienten aus den Abklingzeiten

Die in einer Resonatormode gespeicherte Energie  $W$  lässt sich durch folgende Differentialgleichung beschreiben (siehe [Dem00]):

$$dW = -\beta W dt . \quad (2.3)$$

D.h. nach Abschalten des Lasers nimmt die Energie exponentiell ab, denn aus Gl. 2.3 folgt:

$$W(t) = W(0) \cdot e^{-\beta t} . \quad (2.4)$$

Bei einer Reflektivität der beiden Spiegel von  $R_1 = R_2 = R$  geht bei jeder Reflexion der Bruchteil  $(1 - R)$  der Intensität verloren. Nach einem Resonatorumlauf ist daher die Intensität auf den Wert

$$I = I_0 R^2 = I_0 e^{\ln R^2} . \quad (2.5)$$

abgesunken. Die Umlaufzeit im Resonator ist  $t_r = 2L/c$ . Ein Vergleich mit Gl 2.4 zeigt, dass  $\beta = -\ln R^2/t_r$  ist. Damit ergibt sich für die Abklingzeit ( $1/e$ -Zeit) des leeren Resonators  $\tau_0$  :

$$\tau_0 = \frac{2L}{c \ln R^2} = \frac{t_r}{\ln R^2} . \quad (2.6)$$

Da die Reflektivität sehr hoch ist, gilt:  $\ln(R) \approx (1 - R)$ , damit ergibt sich:

$$\tau_0 = \frac{t_r}{2(1 - R)} . \quad (2.7)$$

Enthält der Resonator ein absorbierendes Medium der Länge  $L$  mit dem Absorptionskoeffizienten  $\alpha$ , verkürzt sich die Zeit  $\tau$  auf:

$$\tau_1 = \frac{t_r}{2(1 - R + \alpha L)} . \quad (2.8)$$

Durch Umstellen von Gl. 2.7 nach  $t_r$  und Einsetzen in Gl. 2.8, wird deutlich, dass sich die Absorptionskoeffizienten direkt aus der Differenz der Abklingzeiten berechnen lassen:

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

Diese Herleitung zeigt, dass es sich bei der CALO-Spektroskopie um eine absolute Messmethode für Absorptionskoeffizienten  $\alpha$  handelt. Aus  $\alpha$  kann, bei bekannter Linienstärke  $\sigma$ , nach Gl. 1.3 die Teilchendichte  $N$  berechnet werden. Wodurch die Spurengaskonzentration in der Gasprobe ermittelt werden kann.

**Transmission durch die *cavity*** Die Intensität, die vom Detektor hinter dem Resonator gemessen wird, kann durch die zeitabhängige Transmission  $T$  beschrieben werden [Leh96]:

$$I(t) = I_0 \frac{T^2}{(1-R)^2} \left[ 1 - R \cdot e^{(-t/2\tau)} \right]^2 . \quad (2.10)$$

Nach einer Zeitspanne  $t \gg \tau_0$  baut sich eine stationäre Feldverteilung im Resonator auf, d.h. für die transmittierte Intensität ergibt sich für  $t \rightarrow \infty$ :

$$I_t = I_0 \frac{T^2}{(1-R)^2} . \quad (2.11)$$

Das bedeutet, dass theoretisch die eingestrahelte Intensität gleich der transmittierten Intensität wird. Dies gilt nur, wenn keine Absorptionsverluste oder Streuung auftreten, d.h. wenn gilt:  $T + R = 1$ . Da aber die Spiegel immer einen geringen Teil der Laserintensität absorbieren, wird dieser Idealfall nie erreicht. Wenn z.B. 50% des Wertes  $(1 - R)$  nicht transmittiert, sondern absorbiert werden, verringert sich die transmittierte Intensität auf nur noch 25% der eingestrahelten Intensität. Im realen Experiment werden Transmissionen von 3-5% erreicht, da zusätzlich die Einkopplung in die Zelle nicht mit 100%iger Effizienz erfolgt.

**Linienbreite der Resonatormoden** Da im Resonator nur eine Longitudinalmode angeregt wird, sollte die spektrale Breite des anregenden Lasers kleiner sein als der Abstand zweier Moden (FSR). Außerdem wird nur der Bruchteil des Laserlichts eingekoppelt, der innerhalb der Linienbreite der Resonatormoden liegt; diese Bedingung ist sehr viel schärfer, da der FSR in der Größenordnung von 300 MHz ist, die Linienbreite des eingesetzten Resonators aber um vier Größenordnungen darunter liegt, wie unten gezeigt wird. Ist die Bandbreite des Lasers also größer als die der *cavity*, geht ein Teil des Lichtes verloren. Um abzuschätzen, welche Größenordnung die Laserbandbreite haben sollte, wird die Halbwertsbreite der Resonanzen  $\Delta\nu$  eines Resonators berechnet, der aus zwei Spiegeln mit  $R_1 = R_2$  gebildet wird [Dem00]:

$$\Delta\nu = \frac{c}{2L} \frac{1-R}{\pi R^{1/2}} \quad (2.12)$$

Bei einer Reflektivität von 99,98% und einer Länge von  $L = 50$  cm ergibt sich für  $\Delta\nu \approx 20$  kHz. Die Finesse, definiert als der Quotient aus freiem Spektralbereich ( $c/2L = 300$  MHz) und der Halbwertsbreite der Resonanzen, beträgt also 15.000. Das Ergebnis zeigt, dass für die CALO-Spektroskopie mit hochreflektierenden Spiegeln nur sehr schmalbandige Laser geeignet sind. Der in dieser Arbeit eingesetzte CO-Oberton-Laser erfüllt dieses Kriterium; darauf wird in Kap. 3.1.1 genauer eingegangen.

# Kapitel 3

## Aufbau und Charakterisierung des Spektrometers

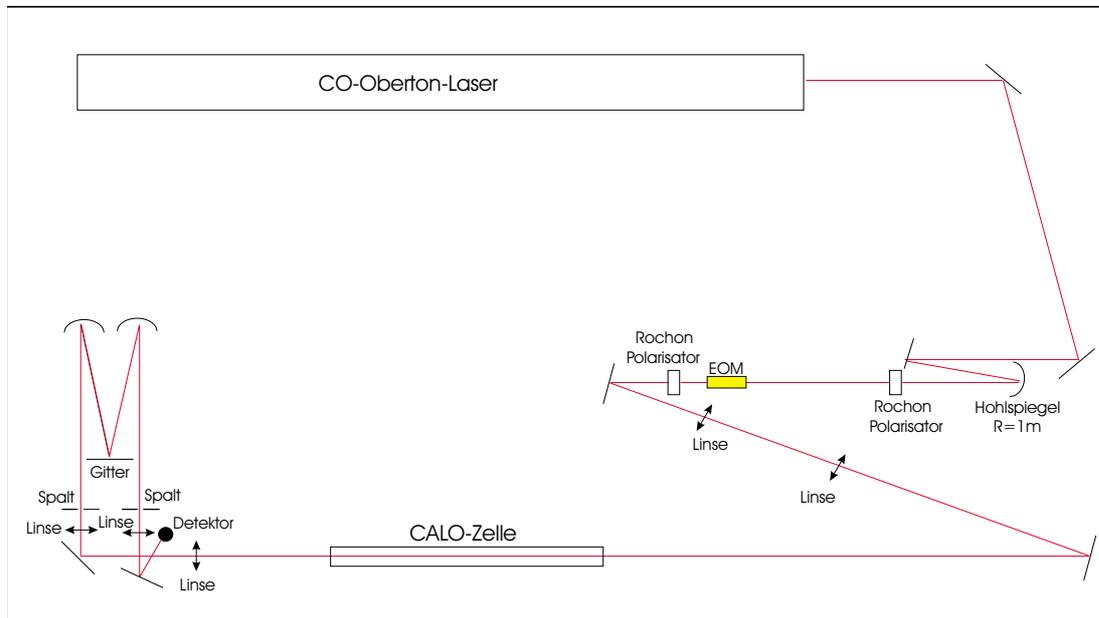
Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Spektrometer basierend auf der CALOS-Technik aufgebaut. Hierbei konnte auf bereits existierende Komponenten zurückgegriffen werden. Dazu gehören ein CO-Oberton-Laser, der als schmalbandige Lichtquelle dient, und die Komponenten zur Seitenbänderzeugung durch Mischung der Laserstrahlung mit Mikrowellen. Das Design für die CALO-Zelle wurde im Rahmen einer Diplomarbeit entworfen [Kay99].

In diesem Kapitel wird die experimentelle Realisierung des CALO-Spektrometers beschrieben. Es handelt sich um ein weltweit einmaliges System, da die Schmalbandigkeit und die Strahlgüte eines Gaslasers für die CALO-Spektroskopie genutzt werden können und gleichzeitig durch Seitenbänderzeugung eine Frequenzverstimmung ermöglicht wird. Diese Lichtquelle im mittleren Infrarot-Bereich bietet die Voraussetzungen für einen hochempfindlichen Spurengasnachweis mittels CALO-Spektroskopie.

Das Kapitel gliedert sich in drei Teile: Zuerst wird auf den optischen Aufbau des CALO-Spektrometers eingegangen. Die Funktionsweise der Regelelektronik und der Datenaufnahme wird im zweiten Abschnitt näher beschrieben. Der dritte Teil widmet sich der Erläuterung des Gassystems, das für die Spurengasanalytik benötigt wird.

### 3.1 Optischer Aufbau

Abb. 3.1 zeigt eine maßstabsgetreue Zeichnung des Strahlengangs. Hieran werden die Hauptkomponenten des Spektrometers deutlich:



**Abbildung 3.1:** Maßstabsgetreue Zeichnung des optischen Aufbaus für das CALO-Spektrometer

Lichtquelle ist ein CO-Ober-ton-Gaslaser, der im Spektralbereich um  $3 \mu\text{m}$  Strahlung emittiert und der linienweise abstimmbar ist. In einem elektro-optischen Modulator wird die Laserstrahlung mit einer Mikrowelle gemischt, dies führt zur Erzeugung von Seitenbändern. Die Mikrowelle ist durchstimmbar, so dass sich die Seitenbänder spektral verstimmen lassen. Außerdem wird der EOM zum Abschalten der Laserintensität genutzt. Der Strahl tritt dann durch zwei *mode-matching* Linsen, um optimal in die  $\text{TEM}_{00}$ -Grundmode des Resonators der CALO-Zelle eingekoppelt zu werden. Diese enthält zwei hochreflektierende Spiegel, von denen einer auf einem Piezotubus montiert ist, um die *cavity*-Länge an die Resonanzbedingung anzupassen. Hinter der CALO-Zelle werden die beiden Seitenbänder mittels eines Monochromators getrennt; danach misst ein mit flüssigem Stickstoff ( $\text{LN}_2$ ) gekühlter InSb-Detektor das Abklingsignal. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Komponenten genauer beschrieben.

### 3.1.1 CO-Oberton-Laser

**Funktionsprinzip** Beim CO-Laser handelt es sich wie beim bekannteren CO<sub>2</sub>-Laser um einen Gaslaser. Der Pumpmechanismus unterscheidet sich jedoch sehr von dem des CO<sub>2</sub>-Lasers. Der Pumpprozess verläuft in zwei Schritten: Die unteren Vibrationsniveaus des CO-Moleküls werden durch Stöße mit Stickstoffmolekülen oder direkten Elektronenstoß bis ca.  $v \leq 8$  angeregt. Jetzt setzt der Pumpmechanismus ein, der auf der Anharmonizität des Potentials beruht, d.h. die Abstände zwischen den Vibrationsniveaus nehmen mit zunehmender Quantenzahl  $v$  ab. Das führt dazu, dass bei einem Vibrations-Vibrations-Übergang der höhere Zustand bevorzugt wird. Durch CO-CO-Vibrationsanregung werden die Niveaus von  $v = 10$  bis 40 gleichmäßig besetzt. Höhere Zustände zerfallen aufgrund der dann überhand nehmenden Vibrations-Translations-Relaxation. Der Pumpprozess wurde erstmal von Treanor et al. beschrieben und wird auch als Treanor-Pumping oder anharmonisches VV-Pumpen bezeichnet. Näheres findet sich in [Urb95].

Die Inversion, durch die Lasertätigkeit erzeugt werden kann, entsteht durch die unterschiedliche Besetzung von Vibrations- und Rotationsniveaus. Der Vibrationsfreiheitsgrad ist durch das VV-Pumpen hochgradig nicht-thermisch besetzt, der Rotationsfreiheitsgrad ist im thermischen Gleichgewicht mit der Umgebung. Das ist möglich, da die Rotations-Translations (RT)-Relaxation bei fast jedem Stoßvorgang stattfindet, die Vibrations-Translations (VT)-Relaxation hingegen nur bei ca. jedem 50. Stoß erfolgt. Dies führt bei Kühlung des Laserplasmas zu einer partiellen Besetzungsinversion zwischen den CO-Vibrations-Rotationsniveaus  $\langle v', J' \rangle$  und  $\langle v'', J'' \rangle$ , wenn  $v' = v'' + 1$  und  $J' = J'' - 1$ .

Der Pumpprozess findet in einer Gleichspannungs-Gasentladung statt. Das Entladungsrohr wird in einem Bad aus flüssigem Stickstoff (LN<sub>2</sub>) gekühlt. Es enthält eine Mischung aus CO, He, N<sub>2</sub> und Luft im Verhältnis (0.5 – 4) : 10 : 2 : 0,2 bei einem Gesamtdruck von 10 mbar. Helium ist der Träger der Gasentladung und dient außerdem zur Wärmeabfuhr des Gasgemisches über die Wände des Entladungsrohres. Der Stickstoff dient zur erwähnten Vibrationsanregung der CO-Moleküle, und der Sauerstoff der zugegebenen Luft verhindert eine zu starke Dissoziation des CO-Moleküls.

Beim CO-Oberton-Laser (OTL) werden Übergänge von  $\Delta v = 2$  durch die optischen Komponenten des Lasers begünstigt; deshalb werden Übergänge zwischen den Vibrations-Rotationsniveaus  $\langle v', J' \rangle$  und  $\langle v'', J'' \rangle$  beobachtet, für die gilt:  $v' = v'' + 2$  und  $J' = J'' - 1$ . Die daraus resultierenden Laserlinien werden mit  $v''P J''$  bezeichnet. Die Energieabstände der Vibrationsübergänge sind so beschaffen, dass die resultierende Strahlung im Wellenlängenbereich von 2,8 bis 4  $\mu\text{m}$  liegt.

Der CO-Oberton-Laser wurde in der Arbeitsgruppe von Prof. Urban entwickelt. 1988 gelang erstmals der Betrieb des Oberton-Lasers im Dauerstrichmodus [GB88, GB89]. Seitdem fand der OTL Anwendung in der Molekülspektroskopie und im Spurengasnachweis [Urb90, Mar98, Dah00].

**Aufbau** Abb. 3.2 zeigt den Aufbau des CO-Oberton-Lasers. Der Laserresonator (Länge: 2m) wird aus einem Beugungsgitter (450 Linien/mm, *Blaze*-Winkel: 45°) und einem Endspiegel (Reflektivität: 98%, Krümmungsradius: 10m) gebildet. Die Linienauswahl erfolgt durch Änderung des Gitterwinkels, wobei das Gitter in Littrow-Anordnung eingebaut ist. Der Endspiegel ist auf einem Piezotubus befestigt, so dass die Resonatorlänge mittels einer Steuerspannung verändert werden kann. Diese Piezokeramik bildet das Stellglied für einen Regelkreis, der den Laser im Betrieb immer auf dem Maximum des Verstärkungsprofils hält (siehe Kap. 3.2).

Das Laserrohr besteht aus Pyrexglas und gliedert sich in mehrere Teile: Im Innern befindet sich das Entladungsrohr, welches von zwei CaF<sub>2</sub>-Fenstern im *Brewster*-Winkel abgeschlossen wird. Ca. 80% des Entladungsrohres werden von einem Glasdewar, welcher mit flüssigem Stickstoff gefüllt ist, umschlossen. Das Lasergasgemisch wird vor dem Eintritt in das Entladungsrohr in Kühlwendeln, die spiralförmig um das Entladungsrohr herum angeordnet sind, vorgekühlt. Um den Wärmeaustausch mit dem LN<sub>2</sub> zu optimieren, bewirken Rippen im Entladungsrohr eine Verwirbelung des Lasergases [Bü97]. Der Glasdewar fasst ungefähr 10 Liter flüssigen Stickstoff. Er wird wegen der Verdunstung des Stickstoffs alle 40 min nachgefüllt.

Sämtliche Komponenten des Lasers sind in ein Gerüst aus vier Invarstäben eingebaut, um die Änderungen der Resonatorlänge bei Temperaturänderung zu minimieren.

Der gesamte Laseraufbau wird von einer Plexiglashaube umschlossen, die so segmentiert ist, dass der Bereich, in dem LN<sub>2</sub>-Kühlung zum Tragen kommt, vom Rest des Resonators getrennt ist. Dadurch lassen sich temperaturbedingte Änderungen des Brechungsindex der Umgebungsluft minimieren. Außerdem dient die Plexiglasabdeckung zur Schallisolierung.

**Optische Eigenschaften** Durch Schließen der Laserblenden wird die TEM<sub>00</sub>-Grundmode des Laserresonators bevorzugt, wodurch ein *single-mode*-Betrieb des Lasers ermöglicht wird. Es wird Lasertätigkeit auf ca. 350 Linien erzielt; das Spektrum des verwendeten OTL ist in Abb. 3.3 dargestellt. Die wellenlängenabhängige Intensitätsverteilung wird durch die spektralen Eigenschaften des Gitters und zum größten Teil des Auskoppelspiegels beeinflusst. Eine Zuordnung der rotationsaufgelösten Banden geschieht

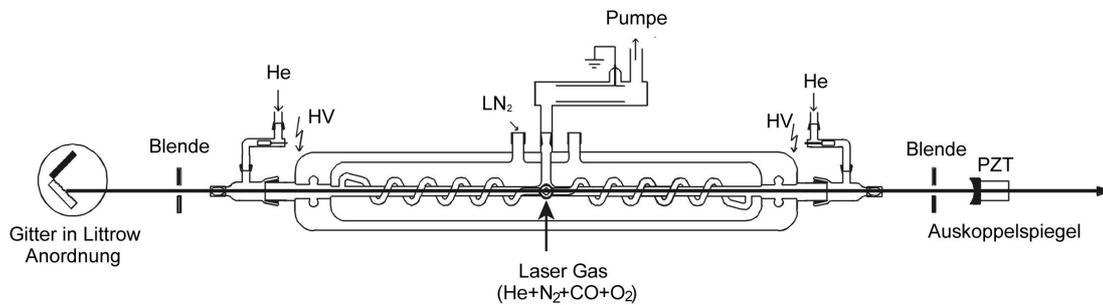


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des CO-Oberton-Lasers.

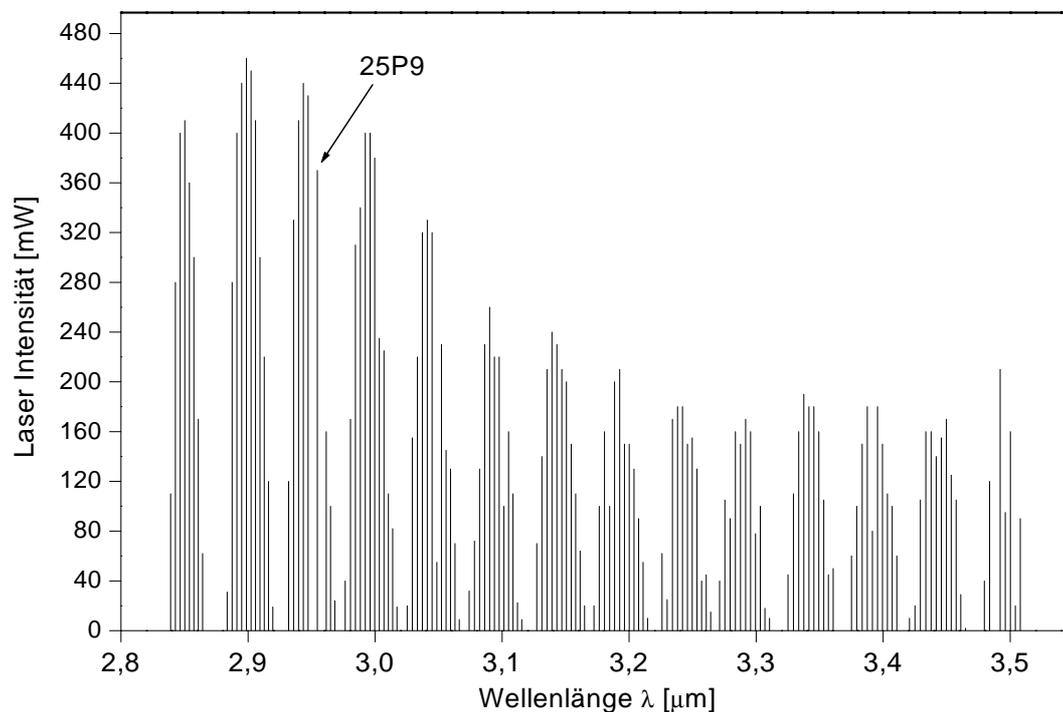


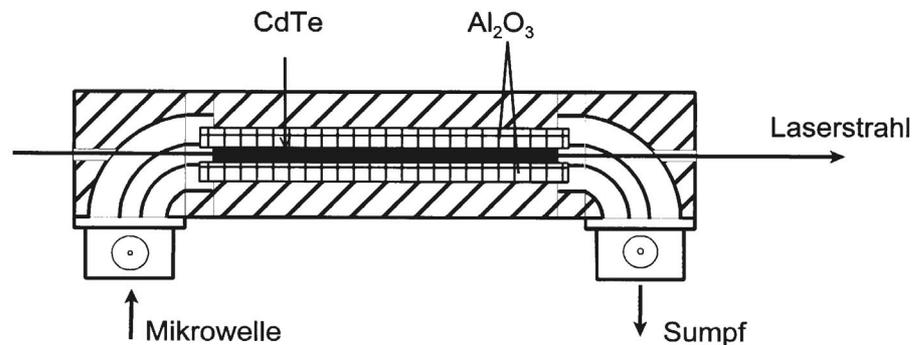
Abbildung 3.3: Ausschnitt aus dem Linienspektrum des CO-Oberton-Lasers. Bei Aufnahme des Spektrums waren die Laserblenden maximal geöffnet, so dass der Laser zwar im *single-line*-, aber nicht *single-mode*-Betrieb lief. Im  $TEM_{00}$  *single-mode*-Betrieb ist die Leistung um ca. 50% geringer.

durch Identifikation der Linie 25P9. Diese ist charakteristisch, da die beiden benachbarten Linien 25P10 und 25P8 durch Selbstabsorption im Lasergas keine Lasertätigkeit zeigen: sie ist in Abb. 3.3 markiert. Die Laserleistung liegt im *single-mode*-Betrieb in den Banden 23P bis 27P zwischen 80 und 150 mW.

Die spektrale Bandbreite des OTL wurde in einem *beat*-Experiment bestimmt. Hierbei wurde der OTL mit zwei sehr frequenzstabilen CO<sub>2</sub>-Lasern auf einer nichtlinearen MIM-Diode gemischt. Aus der Differenzfrequenz konnte die Linienbreite des OTL in einer Größenordnung von 100 kHz bestimmt werden in einem Mittelungszeitraum von 1 s. Nähere Details finden sich in [Mü98]. Die Linienbreite der *cavity* beträgt, wie in Kap. 2 berechnet, 20 kHz. Wenn der OTL in einer Zeit, die in der Größenordnung der Abklingzeit (im  $\mu$ s-Bereich) liegt, eine Linienbreite aufweist, die kleiner als 20 kHz ist, ist eine optimale Einkopplung gewährleistet. Für so kurze Zeiten liegen keine Daten über die Linienbreite vor, es ist aber realistisch anzunehmen, dass bei 100 kHz in 1 s ein Wert von 20 kHz in 12  $\mu$ s erreicht wird. Diese Betrachtung zeigt, dass der OTL eine Schmalbandigkeit aufweist, die ihn für die CALO-Spektroskopie prädestiniert.

### 3.1.2 Durchstimrbarkeit durch Seitenbänderzeugung

Beim OTL handelt es sich wie erwähnt um einen linienweise abstimmbaren Laser. Zur Spurengasdetektion können deswegen nur zufällige Koinzidenzen der CO-Obertonübergänge mit Absorptionslinien des nachzuweisenden Moleküls herangezogen werden. Solange es sich um Untersuchungen handelt, die bei Atmosphärendruck durchgeführt werden, sind solche Koinzidenzen wegen der großen Linienbreite der Absorptionslinien vorhanden. Durch Messungen auf mehreren Laserlinien kann ein Fingerabdruck abgetastet werden. Dieses Verfahren wurde in der resonanten photoakustischen Spektroskopie, die methodenbedingt immer bei Atmosphärendruck Druck messen muss, erfolgreich zur Spurengasdetektion eingesetzt [Dah00]. Um die Überlappung der Spektrallinien zu verringern und somit die Selektivität des Nachweises zu erhöhen, muss der Druck in der Nachweiszelle verringert werden. Dabei werden die Linien schmaler und zufällige Koinzidenzen seltener. Deshalb wurde der OTL mit einem System zur Erzeugung von verstimmbaren Seitenbändern gekoppelt, die es erlauben, Absorptionslinien der Spurengase gezielt abzutasten, um den spektralen Fingerabdruck zu identifizieren. Dieses Verfahren wird im Folgenden beschrieben. Die genaue Funktionsweise der Seitenbänderzeugung ist in [Mey95, Fre96, Sau98] beschrieben. Deshalb wird in dieser Arbeit weniger ausführlich darauf eingegangen.

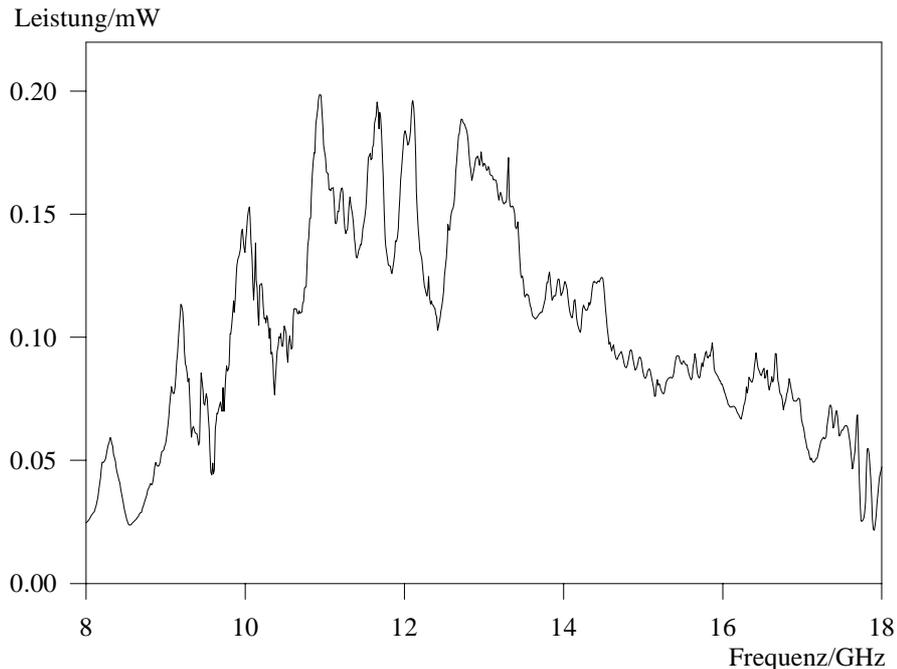


**Abbildung 3.4:** Aufbau des EOM. Der CdTe-Kristall wird von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stäben im Mikrowellenhohlleiter gehalten. Die Mikrowellen und der Laserstrahl durchlaufen den Kristall kollinear mit zueinander senkrechter Polarisation. Nach [Sau98].

**Der elektro-optische Modulator** Der Laserstrahl wird über einen Hohlspiegel mit Krümmungsradius  $R = 1$  m in den elektro-optischen Modulator (EOM) fokussiert. Mittels eines Rochon-Polarisators wird das im Laser schon horizontal polarisierte Licht noch einmal nachpolarisiert. Das Herzstück des EOM ist ein Cadmium-Tellurid-Kristall (CdTe), der ohne Einwirken eines elektrischen Feldes einen isotropen Brechungsindex aufweist und für infrarote Strahlung transparent ist. Der CdTe-Kristall ist in einen Mikrowellenhohlleiter eingebettet, der durch seine Geometrie eine Anpassung der Phasengeschwindigkeiten von optischer Strahlung und Mikrowelle erlaubt. Der Kristall wird von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Stäben gehalten, die im Frequenzbereich der Mikrowelle denselben Brechungsindex wie CdTe aufweisen. Ein Mikrowellenfeld, welches senkrecht zur Polarisation des Laserstrahls angelegt wird, bewirkt über den linearen elektro-optischen Effekt eine unterschiedliche Änderung der Brechungsindizes entlang der Hauptachsen des Kristalls. Der Laserstrahl wird entsprechend der Brechungsindexänderung mit der Frequenz der Mikrowelle  $\nu_m$  amplitudenmoduliert. Dies führt zur Aufprägung von Seitenbändern, die mit den Frequenzen  $\nu_0 \pm \nu_m$  symmetrisch um die Laserfrequenz  $\nu_0$  liegen. Der Kristall ist für Mikrowellenfrequenzen von 8 bis 18 GHz optimiert. Die Seitenbänder sind orthogonal zum Träger polarisiert. Dies ermöglicht eine weitgehende Trennung des horizontal polarisierten Trägers und der Seitenbänder mittels eines vertikalen Rochon-Polarisators hinter dem EOM, der nur für die vertikal polarisierten Seitenbänder transparent ist.

Die Mikrowellen werden mit einem Synthesizer (Rhode-Schwarz SMP02) erzeugt und in einem Wanderwellenverstärker (Hughes Typ: 8000H) auf eine Leistung von 20 W

verstärkt. Hinter dem EOM laufen sie in einen Mikrowellensumpf. Abb. 3.4 zeigt den schematischen Aufbau des EOM. Ein Beschreibung der Konstruktion findet sich in [Hsu88].



**Abbildung 3.5:** Seitenbandintensität abhängig von der Mikrowellenfrequenz. Die Einkopplung der Mikrowelle in den Kristall ist von der Mikrowellenfrequenz abhängig. Die Effizienz der Seitenbänderzeugung liegt im Promille-Bereich. Aus [Fre96].

**Eigenschaften des Seitenband-Laser-Systems** Durch die Mischung von linienabstimmbarem CO-Oberton-Laser und der verstimmbaren Mikrowelle steht eine Lichtquelle zur Verfügung, die eine spektrale Überdeckung von 14% zwischen 2,8 und 4  $\mu\text{m}$  liefert. Abb. 3.5 zeigt die spektrale Verteilung der Seitenbandeffizienz zwischen 8 und 18 GHz. Die unterschiedliche Einkopplung der Mikrowelle in den Kristall liefert eine spektral abhängige Seitenbandintensität von 40 bis 200  $\mu\text{W}$  bei einer Laserleistung von 150 mW. Obwohl die Effizienz der Seitenbänderzeugung im Promillebereich liegt, ist die Leistung für den empfindlichen Spurengasnachweis ausreichend. Denn bei der CALO-Spektroskopie handelt es sich um eine Methode, die geringe Anforderungen an die Laserintensität stellt, da das Licht resonant in die *cavity* eingekoppelt wird.

Ein großer Vorteil des Seitenbandlasersystems ist die Kenntnis der absoluten Laser-

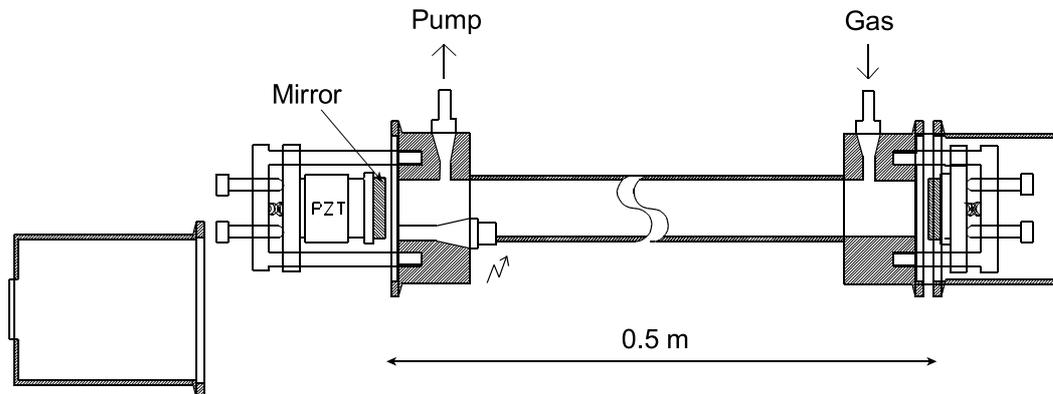
frequenz: Die Übergänge des CO-Moleküls sind auf 100 kHz genau tabelliert und die eingestellte Mikrowellenfrequenz ist nur von der Präzision des Mikrowellen-Synthesizers (kHz-Bereich) abhängig.

### 3.1.3 *Mode-Matching-Optik* und CALO-Zelle

**Modenanpassung** Um die Seitenbandstrahlung in den CALO-Resonator einzukoppeln, muss das Strahlprofil an die TEM<sub>00</sub>-Grundmode der *cavity* angepasst werden. Hierzu dient ein Teleskop aus zwei Linsen der Brennweiten  $f_1=108,6$  mm,  $f_2=215,5$  mm. Der Seitenbandstrahl muss am Einkoppelspiegel der *cavity* den gleichen Durchmesser und die gleiche Lage der Wellenfronten aufweisen wie das Stehwellenfeld im Inneren der Zelle. Durch die bekannte Geometrie des Resonators der CALO-Zelle lassen sich die Strahlparameter des Resonators berechnen. Der Gauß'sche Strahl des OTL, dessen Parameter durch die Geometrie des OTL-Resonators ebenfalls bekannt sind, kann nun mit Hilfe der Linsen so angepasst werden, dass er optimal in den CALO-Resonator eingekoppelt wird. Bei der Berechnung werden die Brechungsindizes und Krümmungsradien aller im Strahlengang vorhandenen optischen Elemente berücksichtigt. Die Anpassung geschieht mit Hilfe eines bereits existierenden Pascal-Programms zur Gauß'schen Strahloptik.

**Aufbau der Cavity-Leak-Out-Zelle** Abb. 3.6 zeigt den schematischen Aufbau der CALO-Zelle. Sie besteht aus einem zylindrischen Edelstahlrohr (Länge: 50 cm, Wanddurchmesser 3 mm), an dessen Enden Vakuumflansche aufgeschweißt sind. In die Vakuumflansche eingeschraubte Stahlstifte halten eine Justierplatte, in der die Spiegel befestigt sind und die eine optische Justierung des Resonators ermöglicht. Einer der Spiegel ist auf einen Piezotubus montiert, um die Resonatorlänge aktiv zu stabilisieren (siehe Kap. 3.2). Zum Vakuumabschluss der Zelle dienen zwei Stahlzylinder, die auf die Flansche gesetzt werden. Saphir-Fenster in den Stahlzylindern erlauben den Durchtritt des Laserstrahls. Durch diese Konstruktion wurden die Spiegel in den evakuierten Raum integriert, so dass keine Kräfte auf sie wirken, wenn die Zelle evakuiert wird [Kay99].

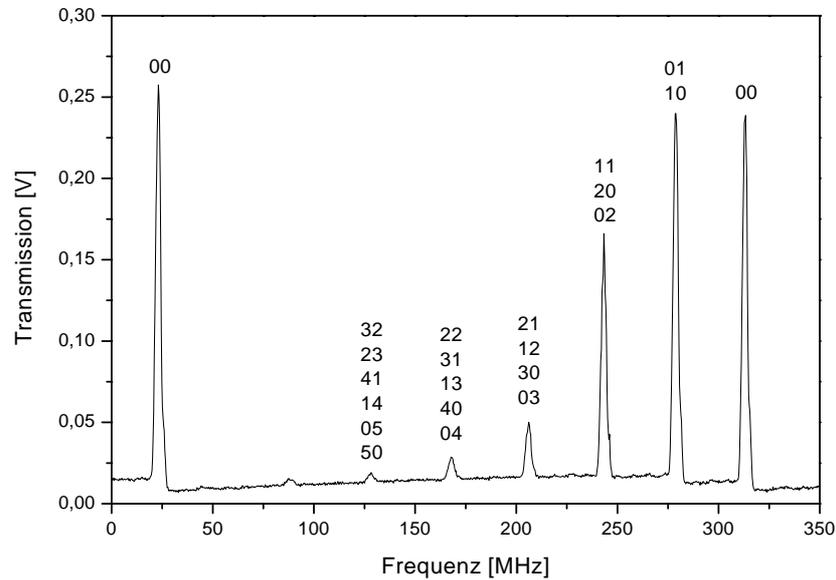
An den Enden des Rohres befinden sich Gasaus- und Gaseinlassflansche. In der Mitte des Rohres ist - ebenfalls über einen Vakuumflansch - ein Kapazitätsdruckaufnehmer angebracht (MKS Baratron, 0-1100 mbar), der eine direkte Druckkontrolle in der Zelle erlaubt (siehe Kap. 3.4). Die Zelle lässt sich bis auf einen Druck von  $10^{-5}$  mbar evakuieren und weist eine Leckrate von  $1,6 \times 10^{-2}$  mbar/min auf.



**Abbildung 3.6:** Skizze der CALO-Zelle. Die vakuumdichte Zelle besteht aus Edelstahl. Aus- und Einlass der Gasprobe befinden sich an gegenüberliegenden Enden. Zur aktiven Stabilisierung ist ein Spiegel auf einem Piezotubus (PZT) montiert. Beide Endstücke sind abnehmbar [Kay99].

**Der CALO-Resonator** Bei den CALO-Spiegeln handelt es sich um dielektrisch beschichtete Spiegel mit einem Reflektivitätsmaximum im Bereich von  $\lambda = 3,3 \mu\text{m}$ . Sie werden von der Firma LosGatos Research aus Kalifornien vertrieben. Eine Beschreibung der Funktionsweise findet sich in [Kle01]. Aus dem gemessenen FSR von 290 MHz ergibt sich für die verwendete Nachweiszelle nach Gl. 2.2 ein Spiegelabstand von 51,72 cm. Die typische Abklingzeit des Resonators liegt bei  $12 \mu\text{s}$ , daraus lässt sich nach Gl. 2.6 für die Spiegelreflektivität ein Wert von  $R = 99,987\%$  berechnen. Aus der transmittierten Intensität hinter der Zelle von 3-4% und der Spiegelreflektivität lässt sich die Resonanzüberhöhung innerhalb des Resonators auf einen Faktor 100 abschätzen. Die hohe Reflektivität der Spiegel ist für die Empfindlichkeit des Spektrometers maßgeblich. Außerdem ist die transmittierte Intensität dann maximal, wenn die Absorption in den Spiegeln gegenüber der Transmission minimal ist (siehe Kap 2). Deshalb sind Verunreinigungen auf den Spiegeln sowohl für die Abklingzeiten als auch für die Signalintensität von Belang. Um die Tauglichkeit der Spiegel für den Routineeinsatz zu untersuchen, wurde folgender Test durchgeführt: Es wurde sechs Tage lang Außenluft bei einem Druck von 50 mbar und einem Fluss von 20 sccm durch die Nachweiszelle geleitet. Nach dieser Zeit konnte keine Änderung in der Abklingzeit und der Signalintensität beobachtet werden. Dies lässt darauf schließen, dass die Spiegel auch während längere Messzeiten ihre optischen Eigenschaften nicht signifikant verändern.

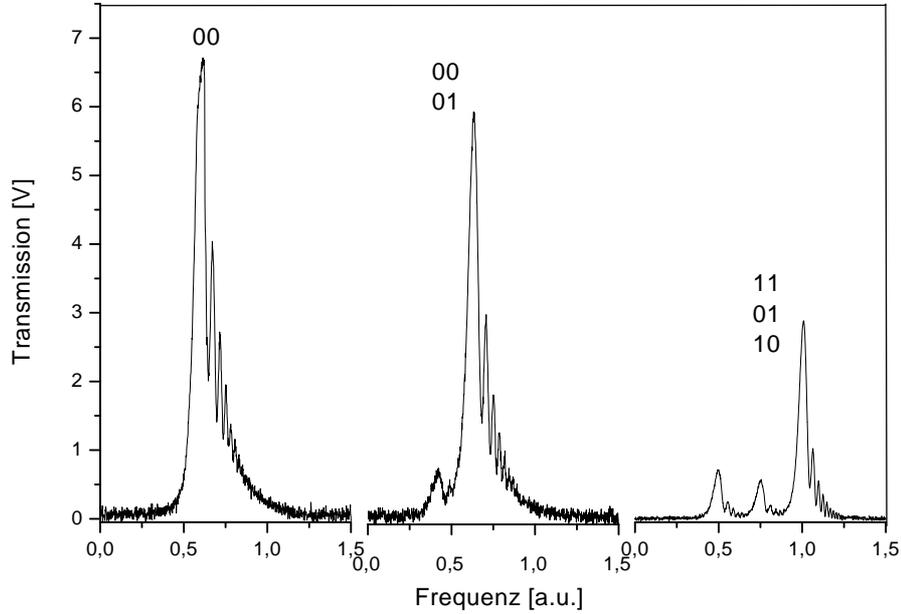
Bei der Justierung des Resonators sind zwei Dinge zu beachten: einerseits eine optimale Stellung der Spiegel zueinander, um maximale Abklingzeiten zu erreichen, und andererseits eine möglichst kollineare Einkopplung des modenangepassten Strahls in den Resonator, um die Transmission durch die Zelle zu maximieren.



**Abbildung 3.7:** Modenbild des nicht optimal justierten CALO-Resonators. Ein Spiegel wird mit Hilfe eines Dreiecksignals auf dem Piezotubus so ausgelenkt, dass der Hub dem 1,5-fachen eines FSR entspricht. Zur besseren Übersicht sind nur die Moden, die durch den OTL-Träger angeregt werden, dargestellt. Die  $(m + n + 1)$ -fach entarteten  $TEM_{mn}$ -Moden sind mit den Koeffizienten  $m$  und  $n$  beschriftet.

Mittels zweier HeNe-Laser, die von beiden Seiten kollinear zum IR-Strahl des Ober-ton-Lasers durch die Zelle geführt werden, können die Spiegel durch Justierung der Rückreflexe parallel zueinander gestellt werden, um die erste Bedingung zu erfüllen. Zur optimalen Einkopplung des IR-Strahls wird die Anregung höherer Transversalmoden minimiert. Dazu wird der Piezotubus, der einen der beiden Spiegel hält, mit einem Dreiecksignal angesteuert. Die Amplitude wird so eingestellt, dass der Piezohub den Resonator über das ca. 1,5 fache eines freien Spektralbereiches auslenkt. Dadurch wird das gesamte Modenbild am Detektor innerhalb einer Rampe des Dreiecksignals sichtbar und lässt sich auf einem Oszilloskop darstellen. Anhand dieses Modenbildes kann die Einkopplung in die Zelle so optimiert werden, dass die Anregung der  $TEM_{00}$ -Grundmode maximiert wird. Abb. 3.7 zeigt die angeregten Transversalmoden bei noch nicht optimierter Einkopplung. Zur besseren Übersicht sind nur die Moden dargestellt, die durch Einkopplung des Trägersignals bei abgeschalteter Mikrowelle entstehen. Die Eichung der Frequenzachse wurde mittels des bekannten Frequenzabstandes von einem FSR der beiden dargestellten  $TEM_{00}$ -Grundmoden durchgeführt. Durch leichte Frequenzdriften während der Modulation ist die Breite der Resonatormoden in dieser Abbildung nach Mittelung über mehrere Anregungsperioden zu groß dargestellt; dies

ist für die Justierung auf die TEM<sub>00</sub>-Grundmode allerdings unerheblich.



**Abbildung 3.8:** Messung der Aufhebung der Entartung höherer Transversalmoden. Wenn die Resonatorspiegel nicht 100%ig parallel zueinander sind, liegen die höheren Transversalmoden TEM<sub>mn</sub> bei  $(m + n + 1)$  verschiedenen Frequenzen.

Ein genaue Betrachtung der Entartung höherer Transversalmoden ist ein weiteres Merkmal für eine optimale Parallelstellung der Spiegel. Für den Frequenzabstand dieser Moden gilt [Hod98]:

$$\nu_{qmn} = \frac{c}{2L} \left[ q + \frac{2}{\pi} \arctan \left( \frac{L}{\sqrt{L(2r - L)}} \right) (m + n + 1) \right], \quad (3.1)$$

mit  $L$ : Zellenlänge,  $r$ : Krümmungsradius der Resonatorspiegel,  $q$ : Index der Longitudinalmoden,  $m$  und  $n$ : Index für Transversalmoden. Der Frequenzabstand der Transversalmoden beträgt nach Gl. 3.1 bei einem Krümmungsradius der Spiegel von 6 m und einem Abstand von ca. 51 cm 37,9 MHz. Dies stimmt im Rahmen der Messgenauigkeit mit dem aus Abb. 3.7 ermittelten Frequenzabstand von  $35 \pm 3$  MHz überein. Gl. 3.1 gilt für den Fall, dass die Symmetrie entlang der Resonatorachse erhalten ist. Wenn die Spiegel nicht genau parallel stehen, wird die  $(m + n + 1)$ -fache Entartung der Transversalmoden aufgehoben. Eine genaue Betrachtung der höheren Transversalmoden zeigt eine Entartung, die in Abb. 3.8 dargestellt wird. Die Aufhebung der Entartung verschwindet auch dann nicht vollständig, wenn die maximale Abklingzeit

erreicht ist. Dies wird auf die unsymmetrische Bewegung des Piezotubus bei hohen Auslenkungen zurückgeführt. Eine Minimierung der Entartung kann aber für eine Kontrolle der Resonatorjustierung, zusätzlich zur Maximierung der Abklingzeit, herangezogen werden.

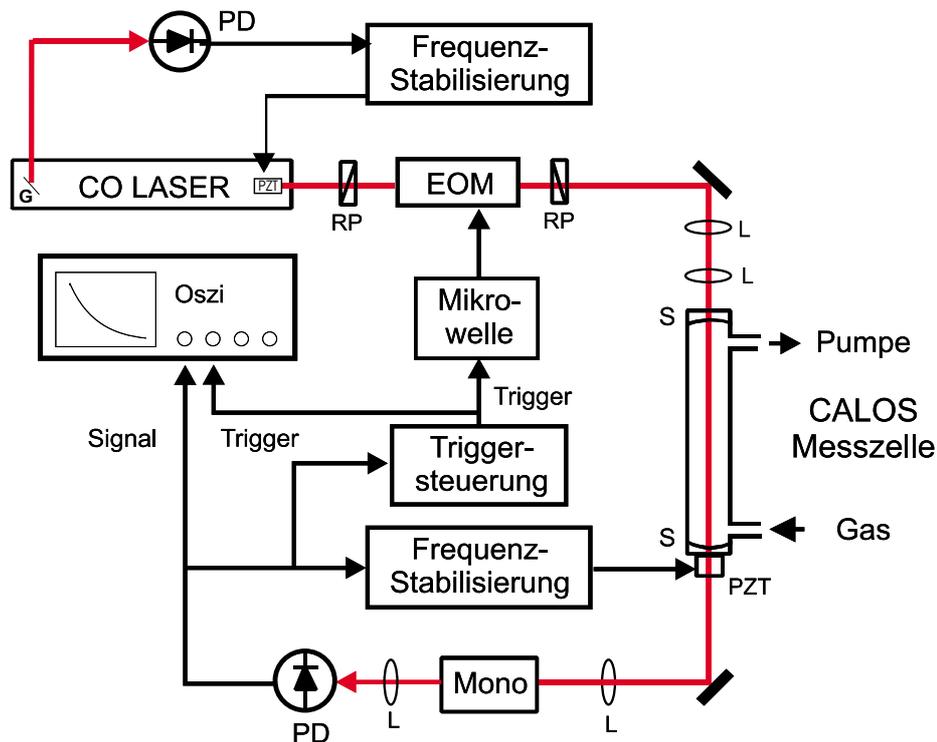
### 3.1.4 Monochromator und Detektor

Der infrarote Laserstrahl besteht nach dem Durchgang durch das vertikal polarisierende Rochon-Prisma aus drei ungefähr gleich starken Komponenten: zwei Seitenbändern und dem um einen Faktor 1000 unterdrückten Träger. Da diese unterschiedliche Frequenzen aufweisen, ist es möglich, immer nur das gewünschte Seitenband resonant in die Zelle einzukoppeln. Damit aber nur dann eine Messung erfolgt, wenn das gewünschte Seitenband in Resonanz ist, dient ein 0,5 m-Czerny-Turner-Monochromator hinter der CALO-Zelle als wellenlängenselektives Element. Er wird so eingestellt, dass nur das gewünschte Seitenband den Detektor erreicht. Hinter dem Monochromator wird der Strahl mit einem toroidisch geschliffenen Hohlspiegel ( $f=110$  mm) auf einen LN<sub>2</sub>-gekühlten InSb-Detektor fokussiert. Durch den nicht senkrechten Lichteinfall auf die Hohlspiegel des Monochromators weist der Strahl einen starken Astigmatismus auf, so dass er 2 cm vor dem Detektor mittels einer kurzbrennweitigen Linse nachfokussiert wird. Genaue Details über die Detektor-Verstärker-Kombination sind in [Kle01] beschrieben.

Es hat sich gezeigt, dass der Einsatz des Monochromators deutliche Nachteile mit sich bringt, deshalb wurde ein Verfahren entwickelt, welches es erlaubt, die Seitenbänder ohne Monochromator zu trennen. Das System wurde dahingehend modifiziert (eine genaue Beschreibung findet sich in Kap. 3.2). Ein Teil der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen sind mit dem Monochromator durchgeführt worden: alle Messungen aus Kap. 4.1 und ein Großteil der Messungen aus Kap. 5.1. Alle anderen Messungen sind nach diesem Umbau entstanden.

## 3.2 Frequenzstabilisierung und Triggerung

In diesem Abschnitt wird die Funktionsweise der Frequenzstabilisierung des CO-Ober-ton-Lasers zur Vermeidung von Frequenzdriften und die Stabilisierung der CALO-Zelle auf eine *cavity*-Mode beschrieben. Dabei wird insbesondere darauf eingegangen, wie durch Nutzung der Phaseninformation bei Modulation der Seitenbänder auf den Mo-



**Abbildung 3.9:** Schematische Darstellung der Regelkreise und Triggerelektronik des CALO-Spektrometers. G: Gitter, PD: Photodetektor, Mono: Monochromator, L: Linse, S: Spiegel, RP: Rochon-Polarisator.

nochromator verzichtet werden kann. Weiterhin wird die Elektronik zur Messwertaufnahme beschrieben. Der Aufbau ist in Abb. 3.9 dargestellt.

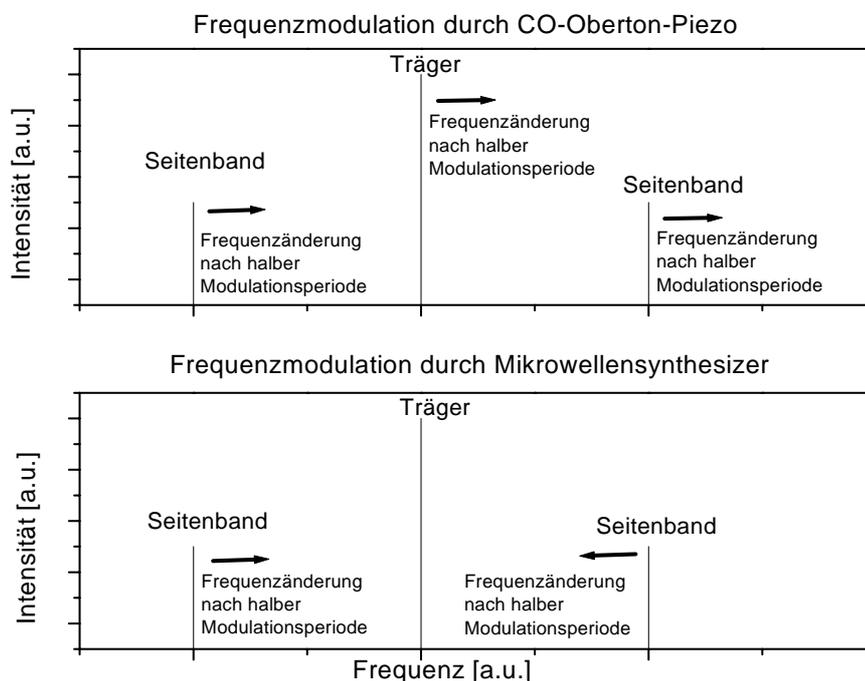
**Laserstabilisierung** Durch thermische Drift ändert sich die Länge des CO-Oberton-Laserresonators und damit die Laserfrequenz um bis zu  $\pm 20$  MHz. Diese Drift macht sich bei einer Absorptionslinienbreite der Spurengase im Bereich von 300 MHz deutlich bemerkbar und führt zu ungenauen Ergebnissen. Deshalb wird der OTL auf sein Verstärkungsprofil-Maximum stabilisiert. Hierzu wird eine sinusförmige Spannung (130 Hz) auf die Laserpiezo gegeben, deren Amplitude so gewählt wird, dass eine Laserfrequenzmodulation von etwa 1 MHz erreicht wird. Befindet sich der Laser nicht im Maximum des Verstärkungsprofils, bewirkt diese Frequenzmodulation eine Amplitudenmodulation der Laserintensität, abhängig von der Steigung der Verstärkungsprofil-Flanke. Ein Lock-In-Verstärker liefert das 1f-Fehlersignal dieser Amplitudenmodulation. Der Regelkreis wird geschlossen, indem dieses Signal über einen Integrator auf die Laser-Piezo zurückgegeben wird. Um die Laserintensität unabhängig vom Spektrometer-Strahlengang zu messen, wird die nullte Beugungsordnung des Gitters ausgekoppelt. Das Signal wird auf einem zusätzlichen  $\text{LN}_2$ -gekühlten InSb-Detektor gemessen.

**Stabilisierung des CALO-Resonators** Das Laserlicht, welches die CALO-Zelle erreicht ist durch die Modulation des CO-Oberton-Lasers bereits frequenzmoduliert. Wenn die Amplitude dieser Modulation durch größere Auslenkung an der Piezo des OTL auf  $\pm 1,5$  MHz gesteigert wird, kann diese auch zur Stabilisierung des CALO-Resonators genutzt werden. Hierbei wird das gleiche Prinzip angewendet, wie bei der Stabilisierung des OTL: Das Transmissionssignal wird mittels Lock-In-Technik zur 1f-Stabilisierung der Resonatormode genutzt. Es gibt einen quantitativen Unterschied, da der Resonator der CALO-Zelle eine sehr viel höhere Güte besitzt als der des OTL. Beim OTL ist der Modulationshub im Vergleich zur Breite der Resonanz klein; dies auch bei der CALO-Zelle zu realisieren würde bei einer Resonatorgüte von 15000 sehr hohe Anforderungen an die Regelelektronik stellen. Im vorliegenden Fall wird mit einem Modulationshub von  $\pm 1,5$  MHz eine sehr viel tiefere Modulation gewählt im Verhältnis zur Breite der *cavity*-Resonanz (unter 100 kHz). Diese tiefe Modulation ist für eine zuverlässige Stabilisierung notwendig, da beim automatischen Abfahren eines Absorptionsspektrums die Mikrowellenfrequenz in Sprüngen von Vielfachen des freien Spektralbereiches geändert wird (hierauf wird weiter unten genauer eingegangen). Um die dabei unvermeidlich auftretenden Störungen abzufangen, hat sich die erwähnte Modulationstiefe als minimal mögliche herausgestellt.

**Verzicht auf Monochromator** Im Zusammenhang mit der Stabilisierung wurde ermittelt, wie auf den Monochromator verzichtet werden kann: Wenn die Frequenzmodulation der Seitenbänder nicht mittels der OTL-Piezo, sondern durch den Mikrowellen-Synthesizer erfolgt, dann ergibt sich eine Phasenverschiebung der Seitenbänder um  $180^\circ$ , dadurch dass diese durch Subtraktion bzw. Addition der Mikrowellen vom Träger entstehen. Dies ist in Abb. 3.10 schematisch dargestellt. Die Phasenverschiebung stellt einen Parameter dar, anhand dessen sich die Seitenbänder unterscheiden lassen. Mit Hilfe des phasenempfindlichen 1f-Locks lässt sich nur jeweils ein Seitenband stabilisieren. Durch Drehung der Lock-In-Phase um  $180^\circ$  ist ein Wechsel des Seitenbandes möglich. Die Seitenbänder lassen sich also anhand der Tatsache unterscheiden, ob die Regelschleife eine Stabilisierung erlaubt oder nicht.

Der Verzicht auf den Monochromator hat folgende Auswirkungen:

- Vorteile sind, dass die Intensität auf dem Detektor um einen Faktor zwei gesteigert wurde. Die Schwächung des Signals durch den Monochromator ist auf Verluste durch Fokussierung auf den Eintrittsspalt, die Ausbildung eines starken Astigmatismus und Absorptionen auf zusätzlichen optischen Elementen zurückzuführen. Außerdem wurde die Handhabung des Spektrometers erleichtert, da zum

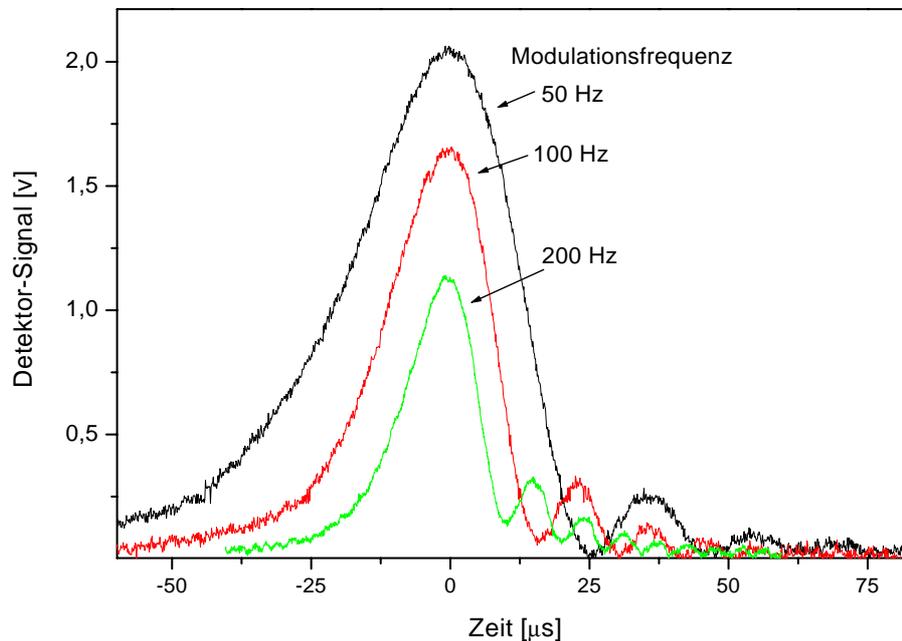


**Abbildung 3.10:** Schematische Darstellung der Phasenverschiebung bei Frequenzmodulation durch die CO-Oberton-Laser-Piezo und durch den Mikrowellensynthesizer.

Wechseln der Laserlinie oder des Seitenbandes das Monochromator-Gitter nachgefahren werden musste, was einen erhöhten Justieraufwand erforderte. Jetzt bleibt ein Wechsel der Laserlinie ohne Folgen für den Detektor, und ein Wechsel des Seitenbandes kann auf Knopfdruck am Lock-In-Verstärker realisiert werden.

- Nachteilig kann sich auswirken, dass bei manchen Frequenzen die Resonanzbedingungen für beide Seitenbänder oder ein Seitenband und den Träger innerhalb der Modulationstiefe von 3 MHz zusammenfallen. Durch eine minimale Verschiebung der Frequenz (im Bereich von wenigen 100 kHz) lässt sich dieses Problem lösen.

**Abhängigkeit des Transmissionssignals von der Modulationsfrequenz** Innerhalb jeder Modulationsperiode findet zweimal eine Anregung des Resonators statt. Je schneller die Modulation ist, desto öfter können Abklingsignale gemessen werden. Mit dieser steigenden Repetitionsrate kann entweder schneller gemessen oder häufiger gemittelt werden. Allerdings nimmt die Zeit, die für eine Anregung des Resonators benötigt wird, nach Gl. 2.10 mit der Spiegelreflektivität zu. Bei zu schneller Modulation über die Resonanz kann es zu keiner vollständigen Anregung mehr kommen.



**Abbildung 3.11:** Transmissionssignal in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz bei einer Modulationstiefe von 3 MHz.

Die Zeit, die für eine Anregung zur Verfügung steht, wird durch die Modulationstiefe und -frequenz bestimmt. Der Wert von 3 MHz hat sich, wie oben erläutert, als minimal mögliche Modulationstiefe herausgestellt, um eine zuverlässige Stabilisierung zu ermöglichen. Bei dem hier vorliegenden Resonator muss deshalb die Modulationsfrequenz so angepasst werden, dass ein möglichst großer *power build up* stattfinden kann. Dazu muss die Modulationsfrequenz im Bereich von 25 bis 50 Hz liegen. Bei höheren Modulationsfrequenzen verringert sich das Transmissionssignal. Abb. 3.11 zeigt ein gemessenes Transmissionssignal bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen. Das Seitenband wurde über die Frequenz von 3 MHz moduliert und das Detektorsignal einer einzelnen Transmission aufgezeichnet. Die Abbildung zeigt die Abnahme der Signalhöhe zu höheren Frequenzen hin, d.h. bei einer Erhöhung der Repetitionsrate muss eine Verringerung des Signals in Kauf genommen werden. Abhängig von der Aufgabenstellung kann ein Optimum gefunden werden.

Die Oszillationen in der abfallenden Flanke zeigen, dass die Modulation schneller ist als die Abklingzeit des Resonators. Sie entstehen durch Interferenzen zwischen der angeregten Mode und dem frequenzverstimmtten Laser. Bei einem Abschalten im Maximum können keine Interferenzen mehr auftreten, so dass die Messung der Abklingzeit

hiervon nicht beeinflusst wird. Es gibt Ansätze aus der in Abb. 3.11 gezeigten Transmissionsfunktion des Resonators, bei bekannter Breite der *cavity*-Moden von 20 kHz, die Bandbreite des CO-Oberton-Lasers zu ermitteln. Dies erfordert aufwendige Berechnungen und Simulationen, die zur Zeit von [Rom01] durchgeführt werden und zur Veröffentlichung anstehen.

**Scan in FSR-Schritten** Der Frequenz-Lock für die CALO-Zelle ist so aufgebaut, dass die Resonanz durch Veränderung der Piezo-Spannung gefunden werden muss, um danach die Regelschleife zu schließen. Dieser Vorgang wurde wegen des hohen technischen Aufwandes noch nicht automatisiert. Die Mikrowellenfrequenz hingegen kann durch einen Computer gesteuert werden. Verändert sich die Frequenz in Schritten  $\Delta\nu$ , die kleiner als die Frequenzmodulationstiefe sind, so wird dies von der Regelung kompensiert. Es besteht somit die Möglichkeit, Spektrallinien sehr hochaufgelöst abzutasten. Dies birgt den Nachteil eines hohen Zeitaufwands, der bei *online*-Messungen nicht erwünscht ist. Außerdem stellt das Nachziehen der Piezo eine Fehlerquelle dar, da es nicht möglich ist, den Piezotubus so einzubauen, dass er zu 100% nur eine Translationskomponente in Richtung der Resonatorachse aufweist. D.h. während eines solchen Scans ändert sich die Abklingzeit der Zelle durch „Schiefziehen“ des Piezotubus. Dieser Weg ist für eine Automatisierung der Messung deshalb nicht geeignet.

Eine andere Methode ist das Vermessen der Spektren in Schritten von einem freien Spektralbereich. In Kap. 4.1 wird erläutert, dass die Spurengaskonzentration durch Abtasten einiger signifikanter Punkte erfolgen kann, im Extremfall nur auf der Linienmitte und neben der Linie. Die Sprünge, die hierbei nötig sind, werden in Schritten des freien Spektralbereiches ausgeführt, da sich dadurch die Resonanzbedingung nicht ändert und die Piezo in der gleichen Position bleiben kann. Der Mikrowellensynthesizer wird von einem PC so angesteuert, dass immer Frequenzsprünge ausgeführt werden, die ganzzahlige Vielfache des FSR sind. Dies ermöglicht eine schnelle und genaue Vermessung des Spektrums, die für die Konzentrationsbestimmung ausreichende Daten liefert.

**Messwertaufnahme** Nachdem das Licht in die *cavity* eingekoppelt ist und ein stationärer Zustand erreicht ist, wird die Mikrowelle ausgeschaltet, wodurch die Seitenbänder innerhalb von ca. 0,3  $\mu$ s abgeschaltet werden. Die Abklingkurve wird mittels einer Transientenrekorderkarte (CS1250, GageScope) aufgenommen. Das Abschalten wird durch einen Triggerpuls bewirkt, der bei einer einstellbaren Signalhöhe ausgelöst wird. Es werden 100 bis 500 aufeinanderfolgende Abklingkurven gemittelt. Aus diesem Mittelwert wird am PC die Abklingzeit durch Anpassen einer Exponentialfunk-

tion mit Hilfe eines nicht-linearen Levenberg-Marquardt-Algorithmus ermittelt. Eine genaue Betrachtung des Digitalisierungsvorgangs und des Fit-Algorithmus findet sich in [Kle01].

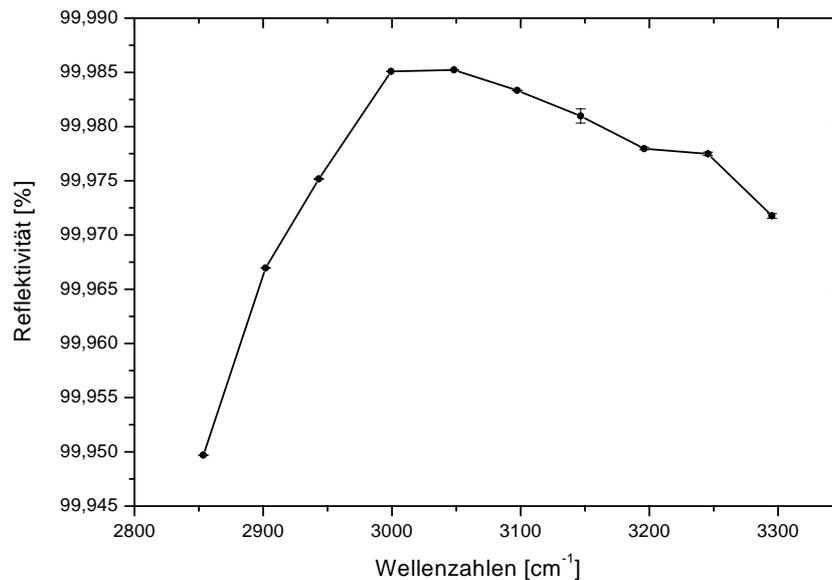
### 3.3 Bestimmung von Empfindlichkeit und Dynamikbereich

**Empfindlichkeit** Bei der Betrachtung der Empfindlichkeit muss zwischen Nachweisgrenze und Genauigkeit einer Konzentrationsangabe unterschieden werden. Die Nachweisgrenze des Spektrometers ist abhängig vom Rauschen des Untergrundsignals. Der zum Untergrundrauschen äquivalente Absorptionskoeffizient wird in eine Konzentration umgerechnet und als Nachweisgrenze angegeben. Die Genauigkeit einer Konzentrationsangabe ergibt sich aus relativer und absoluter Genauigkeit. Die relative Genauigkeit ist durch den statistischen Fehler der Messung bedingt und wird durch die Fehlerbalken wiedergegeben. Die Absolutgenauigkeit der Konzentrationsangabe hängt z.B. von der Präzision der Linienstärkedaten ab, die u.a. aus der HITRAN-Datenbank gewonnen werden und ist somit nicht immer eine Kenngröße des Spektrometers, sondern auch der verwendeten Eichdaten.

Die Empfindlichkeit des CALO-Spektrometers für ein bestimmtes Molekül ist von unterschiedlichen Parametern abhängig. Der dominierende Faktor ist die Linienstärke des angeregten Molekülübergangs. Dieser Parameter wird für jedes Molekül im jeweiligen Abschnitt behandelt. Es gibt jedoch noch weitere Faktoren, die durch die Lage des Übergangs im Spektrum bestimmt werden, auf die an dieser Stelle genauer eingegangen werden soll. Grundsätzlich ist zu sagen, dass die Empfindlichkeit des Nachweissystems in seiner aktuellen Konfiguration durch die zur Verfügung stehende Laserintensität begrenzt wird. Die Digitalisierungstiefe und die Detektor-Verstärker-Kombination wurden soweit optimiert, dass sie nicht mehr den begrenzenden Faktor darstellen [Kle01]. Durch den Verzicht auf den Monochromator konnte die Leistung und damit auch die generelle Empfindlichkeit um einen Faktor zwei gesteigert werden. Folgende Faktoren bestimmen, abhängig von der Wellenlänge, die Empfindlichkeit:

- Die zur Verfügung stehende Leistung hängt von der Laserlinie ab, wie aus dem Spektrum in Abb. 3.3 deutlich wird. Bei einem P7-Rotationsübergang des OTL ist die Laserleistung um durchschnittlich 40 - 60 % geringer als bei einem P11-Übergang, d.h. die Laserlinie beeinflusst die Empfindlichkeit.

- Die Mikrowellenfrequenz, bei der die Absorptionslinie gemessen wird, bestimmt die Intensität am Detektor. Wie in Abb. 3.5 gezeigt, variiert die Seitenbandeffizienz mit der Mikrowellenfrequenz. Eine maximale Seitenbandintensität wird bei  $\nu_m = 12$  GHz erreicht. Liegt das Absorptionsmaximum wie z.B. beim Ethan bei 15,8 GHz (siehe Kap. 5.1), so ist die erreichbare Seitenbandleistung geringer.



**Abbildung 3.12:** Reflektivität der Resonatorspiegel in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

- Ein weiterer Faktor ist die Reflektivität der Spiegel. Abb. 3.12 zeigt eine Messung der Reflektivität auf unterschiedlichen Laserlinien. Es wird deutlich, dass die Reflektivität von der Wellenlänge abhängt. Es wurden auf unterschiedlichen Laserlinien die Abklingzeiten der leeren Zelle gemessen und mit der bekannten Länge anhand von Gl. 2.6 die Reflektivität berechnet. Vom Hersteller wird ein Reflektivitätsmaximum bei  $3000 \text{ cm}^{-1}$  angegeben, dies konnte durch die gezeigte Messung bestätigt werden. Im oberen Seitenband der Laserlinie 24P10 (genau um  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ) wird eine maximale Abklingzeit von  $14 \mu\text{s}$  erreicht. Bei dieser Wellenlänge wird der Ethannachweis durchgeführt. Auf der Laserlinie 27P10, die zur Formaldehydmessung genutzt wird (siehe Kap. 4.2), ist die Abklingzeit bereits auf  $4 \mu\text{s}$  abgefallen. Eine geringere Reflektivität bedeutet aber, dass die Transmission durch die *cavity* steigt und somit mehr Intensität den Detektor erreicht, wenn man annimmt, dass die Absorption in den Spiegeln nicht stark wellenlängenabhängig ist.

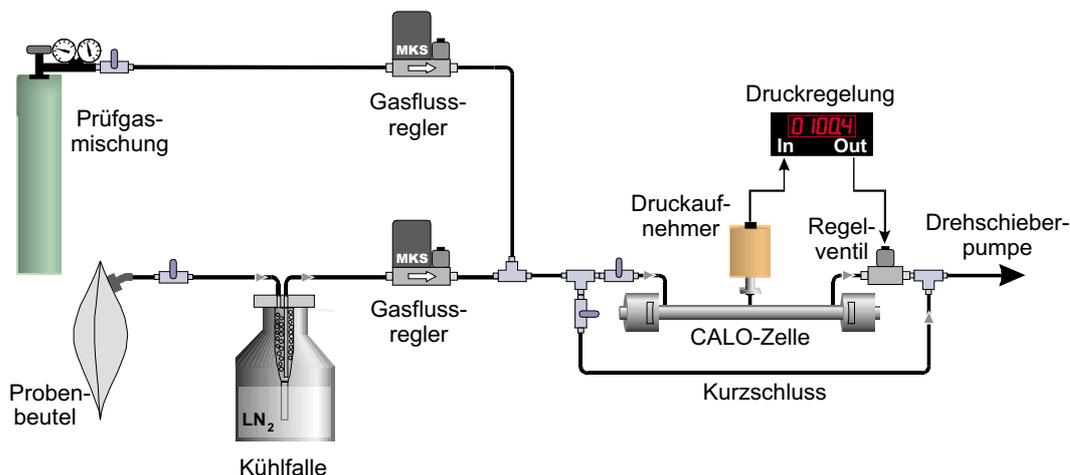
Erst eine Betrachtung aller drei Parameter ermöglicht Aussagen über die Empfindlichkeit. Dies erklärt, warum die minimal nachweisbaren Absorptionskoeffizienten bei der Messung von Ethan und Formaldehyd mit  $3 \times 10^{-9}/\text{cm}$  (Integrationszeit 10 s) gleich groß sind. Ethan wird zwar im Reflektivitätsmaximum der Spiegel nachgewiesen, aber nicht im Maximum der Seitenbandeffizienz. Dagegen wird die geringe Reflektivität der Spiegel beim Formaldehydnachweis durch die höhere Transmission und die bessere Seitenbandeffizienz bei 13 GHz ausgeglichen.

Der geringste nachweisbare Absorptionskoeffizient, d.h. auf einer starken Laserlinie (25P12) und bei 12 GHz Mikrowellenfrequenz, liegt bei  $6 \times 10^{-10}/\text{cm}$  in einer Integrationszeit von 10 s.

**Dynamikbereich** Neben der Nachweisempfindlichkeit spielt der Dynamikbereich eine wichtige Rolle. Bei einigen Anwendungen treten Schwankungen der zu messenden Konzentrationen auf, deshalb soll auf diesen Punkt genauer eingegangen werden.

Im unteren Konzentrationsbereich sind die Abklingzeiten lang (bis zu  $\tau = 14 \mu\text{s}$ ). Dies ist eine der Stärken der CALO-Spektroskopie, denn dadurch lassen sich kleine Konzentrationen genau bestimmen. Zu höheren Konzentrationen hin werden die Abklingzeiten kürzer. Ab einer Abklingzeit von  $1,8 \mu\text{s}$  ist der Fehler, der sich aus der endlichen Detektorbandbreite (750 kHz) ergibt, nicht mehr zu vernachlässigen. Es ergibt sich ein relativer Unterschied zwischen der gemessenen und der realen Abklingzeit von  $1,3 \times 10^{-3}$ . Dieser Wert erreicht die Größenordnung der statistischen Fehler, die durch das Rauschen hervorgerufen werden, und kann somit nicht mehr vernachlässigt werden [Kle01]. Bei einer Grundabklingzeit von  $14 \mu\text{s}$  bedeutet eine Abklingzeit von  $1,8 \mu\text{s}$  nach Gl. 2.9 eine Absorption von  $1,6 \times 10^{-5}/\text{cm}$ . Das entspricht z.B. einer Konzentration von 1,6 ppm Ethan bei 100 mbar. Da allerdings bei einer Absorption in dieser Größenordnung auch schon die Transmission durch die Zelle deutlich abgeschwächt wird, ist zusätzlich zur kurzen Abklingzeit auch das Signal am Detektor deutlich schwächer. Messungen haben gezeigt, dass die maximale messbare Konzentration für Ethan bei ca. 500 ppb liegt. Zusammen mit der Nachweisgrenze von 300 ppt (siehe Kap. 5.1) ergibt sich ein Dynamikbereich von über drei Größenordnungen. Dieser Wert ist für eine Anwendung in der Atemgasdiagnostik ausreichend; hier wurden, wie in Kap. 5.1 erläutert, Änderungen um maximal 2 Größenordnungen beobachtet. Auch in der Umweltanalytik sind größere Konzentrationsschwankungen nicht zu erwarten (siehe Kap. 4.1 und 4.2). Um noch höhere Konzentrationen messen zu können, kann auf eine schwächere Absorptionslinie ausgewichen werden oder der Druck auf wenige mbar abgesenkt werden.

### 3.4 Aufbau des Gassystems



**Abbildung 3.13:** Gassystem für die Spurengasanalytik. Alle gasberührenden Teile bestehen aus Glas, Teflon oder Edelstahl. Gasfluss und Zellendruck werden unabhängig voneinander konstant gehalten. Das Gas kann entweder aus einer Prüfgasflasche oder einem Probenbeutel entnommen werden. Es besteht die Möglichkeit, interferierende Gase mittels einer Kühlfalle aus dem Gasstrom zu entfernen.

Abb. 3.13 zeigt den Aufbau des Gassystems, das für die Spurengasanalyse optimiert ist. Alle gasberührenden Teile sind aus Glas, Teflon oder Edelstahl, um Oberflächeneffekte zu minimieren und störende Ausgasungen zu unterbinden. Das Gas kann entweder zu Kalibrationszwecken einer Prüfgasflasche entnommen oder in einem Probenbeutel gesammelt werden, der an das System angeschlossen wird. Außerdem kann Umgebungsluft direkt in das System geleitet werden. Es besteht die Möglichkeit, die zu untersuchende Probe vor der Analyse durch eine Kühlfalle zu leiten, um störende Gase aus dem Gasstrom zu entfernen (Details siehe Abschnitt 3.4.2). Der Gasstrom wird von einer Drehschieberpumpe aufrechterhalten.

#### 3.4.1 Druck- und Flussregelung

Die Flussrate durch die Nachweiszelle bestimmt die Zeitauflösung der Messung. Sie kann den Anforderungen angepasst werden, indem der Fluss mit Hilfe von elektronischen Gasflussreglern (MKS Mass-Flow-Controllern) konstant gehalten wird. Es sind

Flussraten von 10 bis 500 sccm<sup>1</sup> wählbar.

Unabhängig von der Flussrate kann der Zellendruck eingestellt werden. Ein konstanter Druck ist für die Konzentrationsbestimmung unabdingbar, da im Druckbereich unter 100 mbar die Absorptionskoeffizienten druckabhängig sind (siehe Kap. 1.2). Eine Änderung des Zellendrucks während der Messung, z.B. durch Schwankungen der Pumpleistung, würde das Ergebnis verfälschen. Abhilfe schafft eine automatische Druckregelung: Der Ist-Wert des Drucks wird in der Mitte der Nachweiszelle gemessen und von einer Druckregelelektronik (MKS Type 250) mit dem eingestellten Soll-Wert verglichen. Über ein elektronisches Regelventil (MKS Ventil 0248), welches hinter der Zelle eingebaut ist, wird durch Querschnittsänderung die Saugleistung angepasst. Da der Gasfluss konstant ist, wird dadurch eine Druckanpassung erreicht.

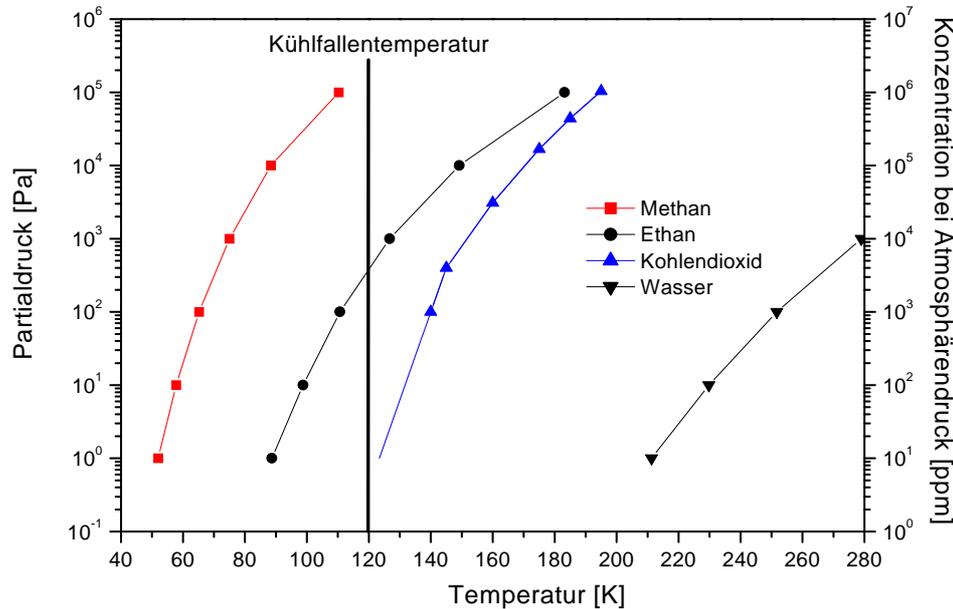
### 3.4.2 Kühlfalle

Bei Atemgasmessungen wird die Gasprobe durch eine Kühlfalle geleitet, um interferierende Gase von vornherein aus dem Gasstrom zu entfernen. Da menschlicher Atem eine relative Luftfeuchte von 100% aufweist, stellt das Wasser einen starken Störfaktor dar. Außerdem ist die Kohlendioxid-Konzentration in der ausgeatmeten Luft mit 3-5% sehr hoch. Aber auch andere Moleküle, die vom Körper abgegeben werden, wie z.B. Isopren (C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>) im Konzentrationsbereich von bis zu 100 ppb, können die Messung stören. Hinzu kommt noch, dass in Krankenhäusern, wo die Atemproben genommen werden, komplexe organische Moleküle in höheren Konzentrationen vorliegen können. Allgemein lässt sich feststellen, dass gerade die komplexen organischen Verbindungen, die ein breites, wenig strukturiertes Spektrum aufweisen, die Messung stören können, da hier nicht einzelne separate Linien vorhanden sind, sondern eine spektral breite Untergrundabsorption. In Kap. 4.1.4 wird beschrieben, wie solche Hintergrundeffekte bei spektral flachem Hintergrund kompensiert werden können. Für medizinische Messungen ist es allerdings praktikabel, diese Komponenten von vornherein aus dem Gasstrom zu entfernen. Dabei lässt sich die Tatsache ausnutzen, dass schwere Moleküle, die also ein breites, unstrukturiertes Spektrum aufweisen, auch einen geringen Dampfdruck bei niedrigen Temperaturen besitzen und somit in einer Kühlfalle ausgefroren werden, wohingegen die leichten Kohlenwasserstoffmoleküle, deren Nachweis angestrebt wird, diese passieren können.

Das Prinzip beruht darauf, dass durch Abkühlung des Gasstroms auf ca. 120 K alle Gase die Kühlfalle nur in der Konzentration passieren, die dem Verhältnis ihrer Dampf-

---

<sup>1</sup>sccm = standard cubic centimeters bezeichnet eine Flussrate in cm<sup>3</sup>/min bei 1013 mbar und 20°C

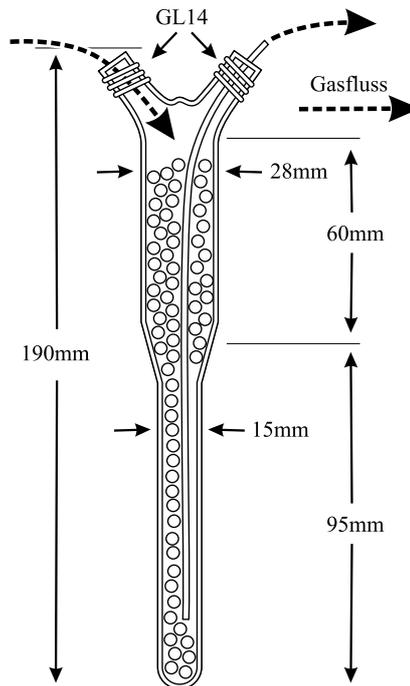


**Abbildung 3.14:** Dampfdruckkurven verschiedener relevanter Moleküle (Daten aus [Lid98]). Methan und Ethan können die Kühlfalle auch in hohen Konzentrationen passieren, während Wasser und Kohlendioxid ausgefroren werden.

drücke bei dieser Temperatur entspricht. Der Druck in der Kühlfalle entspricht dem Luftdruck, wie aus Abb. 3.13 erkennbar, d.h die Verhältnisse der Dampfdrücke der einzelnen Komponenten zum Luftdruck ergeben die Gaskonzentrationen am Ausgang der Kühlfalle. Abb. 3.14 zeigt die Dampfdruckkurven verschiedener relevanter Moleküle<sup>2</sup>. Es wird deutlich, dass Wasser und Kohlendioxid nur in sehr geringen Konzentrationen durchgelassen werden, für Ethan hingegen ergibt sich bei einer Kühlfalltemperatur von 120K ein Dampfdruck von 350 Pa. Bei Atmosphärendruck kann somit eine Maximumkonzentration von 3500 ppm Ethan die Kühlfalle passieren.

Abb. 3.15 zeigt die verwendete Kühlfalle, die im Rahmen der Diplomarbeit von [Sch97a] entwickelt wurde. Sie besteht aus einem im oberen Bereich konischen Glaskolben, an den sich ein Glasfinger anschließt. Zur Vergrößerung der gasberührenden Oberfläche ist der Hohlraum mit Stahlkügelchen ausgefüllt. Der Glasfinger wird von einem Kupferrohr umschlossen, das ca. 2 cm unterhalb des Glases in LN<sub>2</sub> getaucht ist. Das Gas durchströmt beim Durchgang durch die Kühlfalle einen Temperaturgradienten, bis es

<sup>2</sup>Die Dampfdruckdaten sind [Lid98] entnommen. Für CO<sub>2</sub> wurden die Werte zu kleinen Temperaturen hin extrapoliert, da keine Daten für Temperaturen < 140 K vorlagen



**Abbildung 3.15:** Schemazeichnung der Kühlfalle

schließlich am unteren Ende in einen Schlauch eintritt, durch den es die Kühlfalle verlässt. Durch die im oberen Teil konische Anordnung wird das Wasser schon im oberen Bereich ausgefroren, und es besteht nicht die Gefahr, dass der untere Teil der Kühlfalle zu schnell zufriert.

## 3.5 Bewertung und Zusammenfassung

In den vorangegangenen Abschnitten wurde der Aufbau des CALO-Spektrometers beschrieben. Es wurden unterschiedliche Anwendungen realisiert, auf die in den folgenden Kapiteln genauer eingegangen wird. Um deutlich zu machen, warum die CALO-Spektroskopie für diese Untersuchungen gewählt wurde, folgt in diesem Abschnitt ein Vergleich der CALO-Spektroskopie mit anderen spektroskopischen Methoden, die zur Spurengasanalyse genutzt werden. Hierbei wird speziell auf die photoakustische Spektroskopie und die Absorptionsspektroskopie mit Langwegabsorptionszellen eingegangen.

### Vergleich der CALOS mit Vielfachreflexionszellen

Bei der Absorptionsspektroskopie mit Vielfachreflexionszellen wird der Weg, den der Laserstrahl durch die Nachweiszelle zurücklegt, durch den Einsatz mehrerer Spiegel so gefaltet, dass auf kleinem Raum ein möglichst langer Absorptionsweg entsteht. Das Licht wird also nicht, wie bei der CALO-Spektroskopie, von zwei Spiegeln resonant hin und her reflektiert. Typische Vielfachreflexionszellen sind als White- oder Herriott-Zellen aufgebaut [Dem00]. Die damit erreichte Lichtweglänge beträgt etwa das Hundertfache der Zellenlänge. Bei der in diesem Experiment verwendeten CALO-Zelle mit einer Länge von 50 cm legt das Licht innerhalb der Abklingzeit von  $\tau = 12 \mu\text{s}$  einen Weg von 3,6 km zurück, also über das 7000fache der Zellenlänge. Dabei zeichnet sich die CALO-Zelle durch eine kompakte Geometrie aus (2 bis 3 cm Rohrdurchmesser), wohingegen die Vielfachreflexionszellen häufig größer sind, um die unterschiedlichen Spiegel unterbringen zu können. Dies wirkt sich nachteilig auf die Gasaustauschzeit und die benötigte Gasmenge aus und führt zu einer geringeren Zeitauflösung.

Wie in Kap. 2 gezeigt, liefert die Zeitmessung bei der CALO-Spektroskopie den Absolutwert des Absorptionskoeffizienten. Die Spektroskopie mit Vielfachreflexionszellen ist bei der Absolutbestimmung auf eine sehr genaue Kenntnis der Zellengeometrie angewiesen. Außerdem wird eine Absorption auch dann gemessen, wenn das Gas im Strahlweg außerhalb der Nachweiszelle vorhanden ist, wie es bei atmosphärischen Messungen der Fall sein kann. Die ultimative Nachweisgrenze dieser Spektroskopiemethode ist durch das Laserrauschen begrenzt, von dem die CALO-Spektroskopie unabhängig ist, da bei der Messung der Laser abgeschaltet ist; der limitierende Faktor der CALOS ist das Detektorrauschen.

Zusammenfassend ist festzuhalten, dass die CALO-Spektroskopie hinsichtlich Nachweisempfindlichkeit und Absolutgenauigkeit deutliche Vorteile bietet. Es werden allerdings auch höhere Anforderungen an die Qualität der Laserstrahlung gestellt: Wie

bereits deutlich gemacht wurde, sind schmalbandige Laser für eine Anregung des Resonators mit hoher Güte notwendig; außerdem ist für eine effiziente Einkopplung in den Resonator ein Gauß'scher Strahl erforderlich.

### Vergleich der CALOS mit der photoakustischen Spektroskopie (PAS)

Die PA-Spektroskopie nutzt die Tatsache, dass Vibrations-Rotations-Übergänge von Molekülen, die durch infrarote Laserstrahlung angeregt werden, ihre Energie durch Translation-Relaxation wieder abgeben. Es findet dadurch eine Erwärmung des Gases statt. Wird die Laserstrahlung periodisch an- und ausgeschaltet, dann wird durch die periodische Temperaturschwankung eine Druckänderung erzeugt, die mit einem empfindlichen Mikrofon als Schall nachgewiesen werden kann. Wird die photoakustische Zelle innerhalb eines Laserresonators betrieben, können durch die hohe Anzahl der Umläufe auch grosse Weglängen bei einer kompakten Zellengeometrie erreicht werden. Der Vorteil dieser Methode ist, dass die absorbierte Energie gemessen wird. Der Einsatz von Lock-In-Nachweisteknik erlaubt eine hochempfindliche Spurengasdetektion mit Nachweisgrenzen im ppb-Bereich. Die PAS wird deshalb für den Spurengasnachweis genutzt. Durch den Einsatz leistungsstarker (einige Watt) CO<sub>2</sub>-Laser sind, durch die Ausnutzung der Koinzidenz einer CO<sub>2</sub>-Laserlinie mit einer starken Absorptionslinie des Ethylenmoleküls, Nachweisgrenzen im ppt-Bereich erreicht worden. Diese haben zu Anwendungen in der Pflanzenphysiologie [Kü00] und der medizinischen Atemgasanalytik geführt [Har99].

Nachteil dieser Methode ist, dass sie nur unzureichend geeignet ist, absolute Werte für den Absorptionskoeffizienten zu bestimmen. Absolute Absorptionskoeffizienten aus dem photoakustischen Signal zu berechnen, erfordert die genaue Kenntnis der Zellenparameter, die mit einer großen Unsicherheit behaftet ist. Ein für die Spurengasanalytik bedeutender Nachteil ist, dass der Druck in der Nachweiszelle nur unter großen Verlusten der Nachweisempfindlichkeit in den Bereich des Voigt-Regimes abgesenkt werden kann, da die Schallerzeugung abhängig vom Druck ist. Das bedeutet, dass Querempfindlichkeiten durch überlappende Linien nur schwer zu eliminieren sind. Außerdem werden zur Erzeugung des Schallsignals höhere Laserleistungen (im Bereich von über 100 mW) benötigt, während die CALO-Spektroskopie im Bereich von 100 bis 200  $\mu$ W arbeitet. Allerdings sind auch hier die Anforderungen an die Schmalbandigkeit des Lasers nicht so hoch wie bei der CALO-Spektroskopie. Die ultimative Nachweisgrenze ist in der PA-Spektroskopie bei ausreichender Laserleistung durch kohärente Hintergrundsignale begrenzt. Diese entstehen durch die Schallproduktion der Zellenfenster oder -wände beim Durchtritt des modulierten Laserstrahls.

**Zusammenfassung**

Diese Vergleiche machen deutlich, dass die CALO-Spektroskopie sowohl Vorteile bezüglich der Selektivität durch Druckabsenkung als auch bezüglich der Empfindlichkeit durch Bestimmung der Absorption über eine Zeitmessung aufweist. Der vorgestellte Laboraufbau eines CALO-Spektrometers ist durch den Einsatz eines Lasers im mittleren Infrarotbereich für den Nachweis kleinerer Kohlenwasserstoffmoleküle sehr gut geeignet. Der CO-Oberton-Laser liefert einen schmalbandigen Gaußstrahl, dessen Frequenz durch Mischung mit Mikrowellen verstimmt werden kann, wobei die Frequenz, die in den Resonator eingekoppelt wird, mit einer Genauigkeit von wenigen kHz bekannt ist. Die Messung der Absorptionslinien in einem Resonator sehr hoher Güte erlaubt ein schmalbandiges Abtasten der Fingerabdrücke eines Moleküls. Durch die kompakte Zellengeometrie und den Aufbau einer Druck- und Flusstabilisierung wird es möglich, Konzentrationsänderungen nahezu in Echtzeit zu verfolgen. In den folgenden Kapiteln werden Anwendungen dieses Spektrometers in der atmosphärischen und medizinischen Spurengasanalytik vorgestellt.

# Kapitel 4

## Atmosphärische Spurengasanalyse

Nachdem die Methode der CALO-Spektroskopie und deren experimentelle Realisierung beschrieben wurden, soll im Weiteren gezeigt werden, inwieweit sich das Spektrometer für den Spurengasnachweis einsetzen lässt. Der Schwerpunkt liegt dabei in erster Linie darauf, die Möglichkeiten und Grenzen dieser Spektroskopiemethode im Einsatz als Spurengasdetektor zu untersuchen. In diesem Kapitel sollen die Einsatzmöglichkeiten für den atmosphärischen Spurengasnachweis beleuchtet werden. Die besonderen Herausforderungen auf diesem Gebiet werden anhand der ausgewählten Moleküle deutlich: Über eine einfache Konzentrationsbestimmung hinaus wird anhand des Methanmoleküls die Realisierung eines isotopenselektiven Nachweises mit hoher Zeitauflösung dargestellt. Außerdem werden anhand des Formaldehydnachweises die Parameter aufgezeigt, deren Beachtung beim Nachweis von polaren Molekülen besondere Aufmerksamkeit gewidmet werden muss. Beiden Molekülen wird in der aktuellen Diskussion um atmosphärischen Spurengasnachweis eine große Bedeutung zugemessen, so dass die vorgestellten Ergebnisse auf diesem Gebiet Anwendung finden können.

Die Erdatmosphäre enthält neben ihren Hauptbestandteilen ein Gemisch verschiedenster chemischer Verbindungen. Viele von ihnen spielen in der Chemie der Atmosphäre eine bedeutende Rolle, obwohl ihre Konzentration sehr gering ist. Die genaue Kenntnis der Zusammensetzung der Atmosphäre ist z.B. für die Erstellung von Klimamodellen von großer Bedeutung. Für Vorhersagen über die Auswirkungen des Treibhauseffekts sind genaue Daten über die globale Konzentration, aber auch die Charakterisierung von lokalen Quellen und Senken der Treibhausgase erforderlich. Neben dem Kohlendioxid ist als zweitstärkstes Treibhausgas Methan in der Atmosphäre präsent. Abschnitt 4.1 widmet sich der Fragestellung eines isotopomerenselektiven Methannachweises, der zur Charakterisierung von Quellen und Senken herangezogen werden kann. Die Ergebnisse

des Abschnitts 4.1 wurden in [Dah01b] veröffentlicht.

Andere Spurenstoffe sind nicht nur für die Atmosphärenchemie von Bedeutung, sondern stellen auch in geringen Konzentrationen eine Gesundheitsgefährdung dar. Prominentes Beispiel ist das Formaldehyd. Es spielt in der Troposphärenchemie eine bedeutende Rolle; außerdem sind Konzentrationen von über 100 ppb als gesundheitsschädlich eingestuft [Bun92]. Messungen atmosphärischer Formaldehyd-Konzentrationen werden in Abschnitt 4.2 beschrieben.

## 4.1 Isotopomerenselektiver Methannachweis

### 4.1.1 Einleitung

Methan ( $\text{CH}_4$ ) ist das häufigste Kohlenwasserstoffmolekül in der Erdatmosphäre. In den letzten 300 Jahren hat sich die atmosphärische Methankonzentration von 0,8 auf 1,7 ppm erhöht, mit weiterhin steigender Tendenz [IPC01, Ken00].

Das ist deshalb von besonderem Interesse, da das Erwärmungspotential von Methan hinsichtlich des Treibhauseffektes 23 mal stärker ausfällt als für Kohlendioxid, denn ein Methanmolekül trägt im Mittel 20 Jahre lang zur Erwärmung in der Atmosphäre bei [Lel92]. Damit wird es trotz seiner ca. 150-fach niedrigeren Konzentration zum zweitstärksten Treibhausgas. Auch in den troposphärischen und stratosphärischen Stoffkreisläufen nimmt das Methan eine zentrale Stellung ein, in der es die Atmosphärenchemie beeinflusst [Tyl88].

Um genaue Aussagen über den Methanhaushalt treffen zu können, bedarf es einer genauen Kenntnis nicht nur der absoluten Konzentration, sondern auch der Emissionsquellen des Methans. Hierzu wird die Tatsache genutzt, dass sich verschiedene Quellen durch ihre Isotopensignatur unterscheiden [Cru91]. Diese bezeichnet das Verhältnis der verschiedenen Methanisotopomere: Atmosphärisches Methan setzt sich im Mittel zu 98,8% aus dem Hauptisotopomer  $^{12}\text{CH}_4$  und zu 1,1% aus  $^{13}\text{CH}_4$  zusammen. Ein sehr geringer Teil von 0,06% besteht aus  $\text{CH}_3\text{D}$ . Da jede Methanquelle eine spezifische Isotopensignatur aufweist, die abhängig von der Chemie der Methanbildung ist, erlaubt eine Bestimmung des Isotopenverhältnisses Aussagen über die Quellen des vermessenen Methans. Im Folgenden wird auf die Bestimmung des  $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$ -Verhältnisses eingegangen. Ein gebräuchlicher Wert für das Isotopenverhältnis ist das folgendermaßen definierte  $\delta^{13}\text{C}$ :

$$\delta^{13}\text{C} = \left[ \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{Probe}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}}} - 1 \right] \cdot 1000, \quad (4.1)$$

wobei  $(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{PDB}} = 1,1237\%$  der internationale Referenzwert ist.

Der Wert von  $\delta^{13}\text{C}$  schwankt, abhängig von der Methanquelle, zwischen  $-10$  und  $-80$  Promille [Tyl88]. Z.B. ist das  $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$ -Verhältnis bei der Verbrennung von Biomasse höher als der atmosphärische Mittelwert. Auch andere Methanquellen wie Reisfelder oder das von Wiederkäuern abgegebene Methan lassen sich durch ihr Isotopenverhältnis charakterisieren. Grobe Schätzungen besagen, dass 80% des Methans biogenen Ursprungs ist, wobei hier die bereits erwähnten Wiederkäuer eine große Rolle

spielen, 20% stammt aus fossilen Quellen. Um diese Schätzungen zu präzisieren und lokale Methanquellen ausfindig zu machen, bedarf es empfindlicher Nachweismethoden.

Derzeit werden Messungen häufig mit Hilfe der Massenspektrometrie, oft in Kombination mit der Gaschromatographie (GC/MS) realisiert. Diese Technik bietet eine hohe Genauigkeit von  $\delta^{13}C = 0,1 - 1$  Promille und eignet sich so zur langfristigen Beobachtung des atmosphärischen Isotopomerenverhältnisses. Da das Methan in der Luftprobe vor der Messung in einer chemischen Reaktion zu Kohlendioxid umgesetzt werden muss, werden Luftproben von mehreren hundert Litern benötigt [Ber94]. Diese Prozedur nimmt mehrere Stunden Zeit in Anspruch, deshalb ist der Nachweis mittels GC/MS für eine zeitaufgelöste Beobachtung des Isotopenverhältnisses wenig geeignet<sup>1</sup>. Eine Zeitauflösung im Minutenbereich ist dann nötig, wenn das Verhalten von zeitlich veränderlichen Methanquellen beobachtet werden soll. Das gilt z.B. für Anlagen der öl- und gasverarbeitenden Industrie. Aber auch bei der Beobachtung biogener Quellen kann eine zeitaufgelöste Messung hilfreich sein. Hier bietet es sich an, auf spektroskopische Methoden zurückzugreifen.

**Isotopenselektivität der IR-Spektroskopie** Infrarotspektroskopische Methoden eignen sich zum isotopenselektiven Nachweis, da sich durch das schwerere Kohlenstoffatom im  $^{13}CH_4$ -Molekül die Vibrations- und Rotationsparameter ändern, was zu einer Verschiebung der Spektrallinien führt. Anhand dieser Isotopenverschiebung ist es möglich, die Spektren voneinander zu trennen und beide Moleküle getrennt nachzuweisen. Dies wurde schon von mehreren Arbeitsgruppen untersucht [Ber94, Pet97, Wal97, Lan00]. Es kamen vornehmlich Langwegabsorptionszellen zum Einsatz. Die hierbei größte Genauigkeit von  $\Delta\delta^{13}C = 44$  Promille wurde von [Wal97] erzielt, wobei in dieser Veröffentlichung unberücksichtigt bleibt, dass die Messungen des  $^{13}CH_4$  in unmittelbarer Nähe einer Wasserlinie ausgeführt wurden. Die geringe Empfindlichkeit der bisher angewandten spektroskopischen Methoden führte zu der Frage, ob sich die CALO-Spektroskopie für eine Bestimmung des Methan-Isotopenverhältnisses besser eignet. Im Folgenden soll gezeigt werden, wie ein empfindlicher Nachweis mit dem CALO-Seitenbandspektrometer realisiert wurde.

### 4.1.2 Überlegungen zur Linienauswahl

Die Anregung der C-H-Streckschwingung durch Lichtquanten im Spektralbereich um  $\lambda = 3 \mu\text{m}$  führt zu starken Absorptionslinien des Methans, die für einen empfindlichen

---

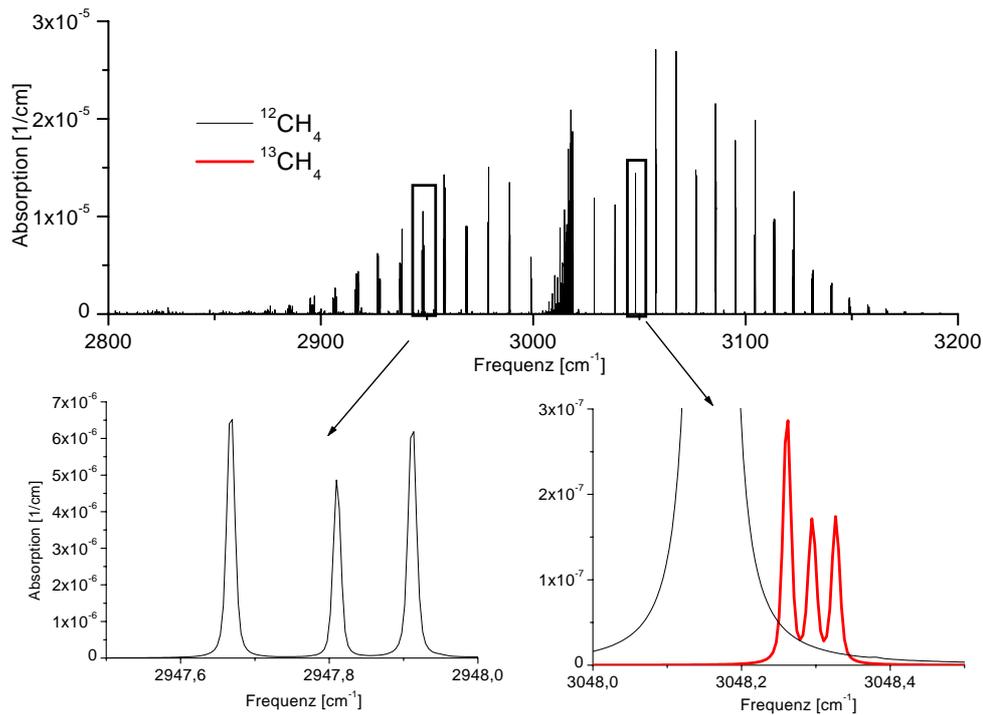
<sup>1</sup>Genauere Einzelheiten zur Gaschromatographie finden sich in Kap. 5.1

Nachweis genutzt werden können. Die bereits erwähnte spektrale Isotopenverschiebung ermöglicht prinzipiell den unabhängigen Nachweis von  $^{12}\text{CH}_4$  und  $^{13}\text{CH}_4$ . Hierbei ergeben sich für den atmosphärischen Nachweis folgende Randbedingungen:

- Eine physikalische Randbedingung ist, dass die Isotopenverschiebung von ca.  $10\text{ cm}^{-1}$  zwar zu einer Trennung der Absorptionslinien führt, aber die Fingerabdruckspektren der beiden Moleküle sich sehr stark überlappen. Durch die unterschiedlichen Konzentrationen (Verhältnis 1:100) sind die meisten  $^{13}\text{CH}_4$ -Linien von  $^{12}\text{CH}_4$ -Linien überlagert. Der überwiegende Teil verschwindet völlig unter den  $^{12}\text{CH}_4$ -Linien. Durch Reduktion des Drucks in der Nachweiszelle können die bei Atmosphärendruck stark druckverbreiterten Linienbreiten (im GHz-Bereich) soweit eingengt werden, dass die Doppler-Verbreiterung zum dominierenden Faktor wird (ca. 300 MHz-Bereich). Erst ab einem Druck von ca. 100 mbar macht sich die Druckreduktion auch merklich in der Reduktion des Absorptionskoeffizienten im Maximum der Linie bemerkbar, vorher ändert sich, wie in Kap. 1.2 beschrieben, nur die Linienbreite. Durch eine Druckreduzierung kann somit die Überlappung der Linien beider Isotopomere an verschiedenen Stellen im Spektrum verringert werden, so dass ein selektiver Nachweis möglich wird. Die Messungen am Methan wurden bei einem Druck von 50 mbar durchgeführt. Dieser Wert wurde als Kompromiss zwischen den beiden gegenläufigen Parametern Absorptionsstärke und Linienseparation ermittelt. Bei einem höheren Druck ist die Überlappung der  $^{13}\text{CH}_4$ -Linien zu groß und unter 50 mbar reduziert sich der Absorptionskoeffizient zu stark, um präzise Konzentrationsbestimmungen durchführen zu können.
- Eine technische Randbedingung ist, dass der Nachweis mit dem Seitenbandspektrometer nur in den in Kap. 3.1.2 erwähnten spektralen Fenstern von 8 bis 18 GHz links und rechts von einer CO-Obertonlinie möglich ist. Die zu untersuchenden Methanlinien müssen also in einem Abstand von 8 bis 18 GHz von einer nicht zu schwachen CO-Oberton-Laserlinie liegen.

Diese beiden Bedingungen reduzieren die Zahl der infrage kommenden Absorptionslinien beträchtlich. Abb. 4.1 zeigt das gesamte Methanspektrum im  $3\text{ }\mu\text{m}$ -Bereich und die ausgewählten Spektrallinien. Dieses Spektrum wurde mittels der Datenbank HITRAN erstellt.

**$^{13}\text{CH}_4$ -Linien** Die ausgewählten  $^{13}\text{CH}_4$ -Linien liegen im Spektralbereich um  $3048,3\text{ cm}^{-1}$ , welcher durch das zu höheren Frequenzen gelegene Seitenband der 23P10

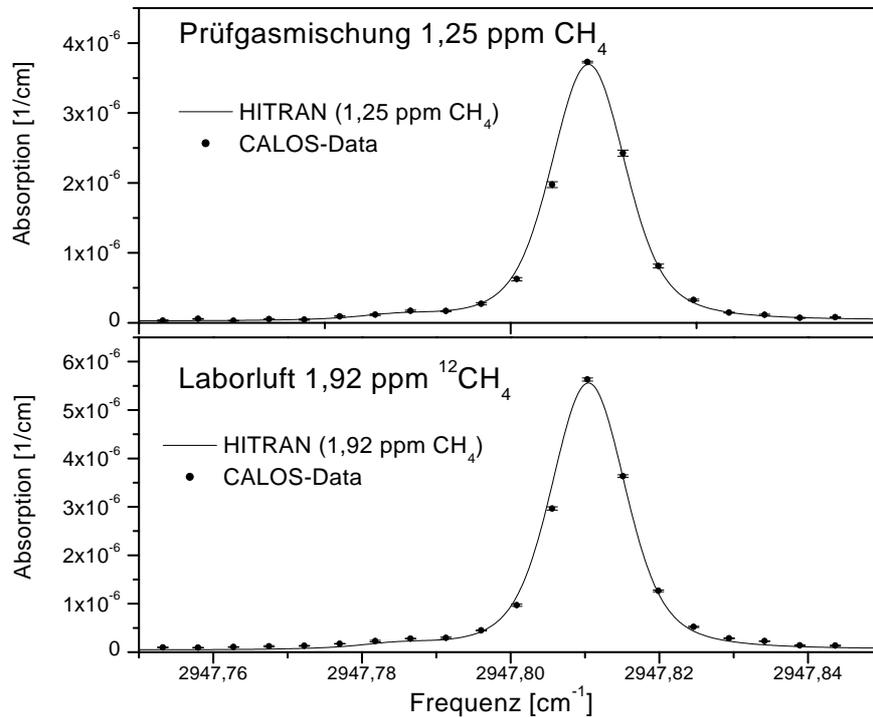


**Abbildung 4.1:** Methan-Spektrum (Druck: 50 mbar) im Bereich um  $3000\text{ cm}^{-1}$  ( $3,3\text{ }\mu\text{m}$ ) mit Ausschnittsvergrößerung der für den Nachweis ausgewählten Spektralbereiche.

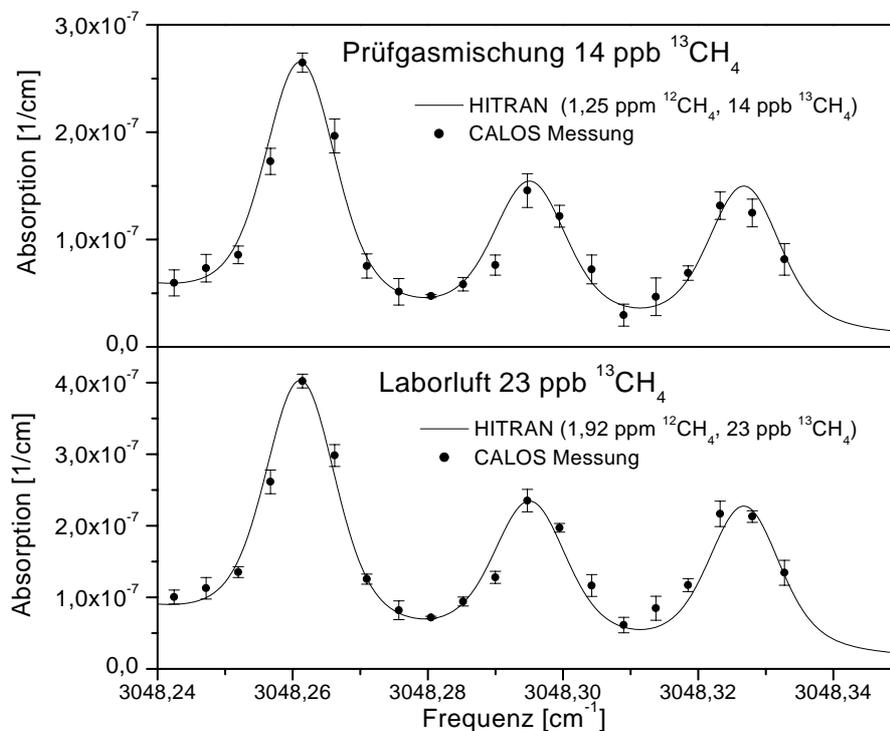
CO-Oberton-Laserlinie abgedeckt wird. Sie sind nicht ganz frei von der Überlagerung einer starken <sup>12</sup>CH<sub>4</sub>-Linie; diese Auswahl stellt aber unter den genannten Randbedingungen den besten Spektralbereich zum <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>-Nachweis dar.

**<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>-Linien** Die <sup>12</sup>CH<sub>4</sub>-Linien liegen im Spektralbereich um  $2947,8\text{ cm}^{-1}$ , d.h. im zu tieferen Frequenzen gelegenen Seitenband der 25P11 CO-Oberton-Laserlinie. Bei der Auswahl dieser Linie haben folgende Kriterien eine Rolle gespielt:

Der relative Fehler der Messung wird dann minimal, wenn die Verluste, die durch das Molekül im Resonator bewirkt werden, ungefähr denen entsprechen, die durch die Spiegel induziert werden. Die Spiegel stellen nach Gl. 2.6 bei einer Abklingzeit von  $12\text{ }\mu\text{s}$  ein Absorptionsäquivalent von ca.  $3 \times 10^{-6}/\text{cm}$  dar. Aus diesem Grund wurde eine Linie gewählt, die mit ca.  $6 \times 10^{-6}/\text{cm}$  für 2 ppm Methan einen Absorptionskoeffizienten in der gleichen Größenordnung besitzt. Es werden weiterhin die wichtigen Kriterien erfüllt, dass die Linie nicht von Wasserlinien oder Linien anderer störender atmosphärischer Gase überlagert ist und von einem Seitenband einer starken CO-Oberton-Laserlinie erreicht werden kann.



**Abbildung 4.2:** <sup>12</sup>CH<sub>4</sub>-Linie (Druck: 50 mbar), oben: Prüfgasmisch 1,25 ppm Methan in Stickstoff 5,0, unten: Laborluft.



**Abbildung 4.3:** <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>-Linie (Druck: 50 mbar), oben: Prüfgasmisch 1,25 ppm Methan in Stickstoff 5,0, unten: Laborluft.

**CALO-Spektren** Um die Überlegungen zur Linienauswahl zu überprüfen, wurden in den erwähnten Spektralbereichen jeweils CALO-Spektren aufgenommen. Abb. 4.2 und Abb. 4.3 zeigen die Ergebnisse für die beiden Isotopomere jeweils anhand eines Spektrums, das mit Prüfgas (1,25 ppm  $\pm$  5% Methan 5.0 in Stickstoff) aufgenommen wurde, und eines Spektrums von Laborluft. Beide Gase wurden mit einer Flussrate von 220 sccm durch die Nachweiszelle geleitet. Der Druck betrug 50 mbar. Die Messpunkte repräsentieren den Mittelwert von 10 aufeinanderfolgenden Messungen; die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichung von  $\tau$  und  $\tau_0$ . Der Abstand der Punkte entspricht  $1/2$  FSR der *cavity*.

Es zeigt sich, dass bei beiden Isotopomeren die Spektren des Prüfgases und der Laborluft sehr ähnlich sind, dies lässt auf die Abwesenheit von störenden Querempfindlichkeiten schließen. Anhand der bekannten Konzentrationen des Prüfgasgemisches konnte das mittels HITRAN berechnete Spektrum (durchgezogene Linien) überprüft werden, wobei angenommen wurde, dass die Prüfgasflasche das mittlere Isotopenverhältnis von sauberer Luft in Deutschland von  $\delta^{13}C = 47$  Promille enthält<sup>2</sup> [Lev99]. Aus den Abbildungen geht hervor, dass es gute Übereinstimmung zwischen den HITRAN-Berechnungen und den gemessenen Daten gibt. Dies ermöglicht es, unbekannt Konzentrationen mittels der HITRAN-Datenbank zu bestimmen. Auf die Grenzen dieses Verfahrens wird in Kap. 4.1.5 genauer eingegangen.

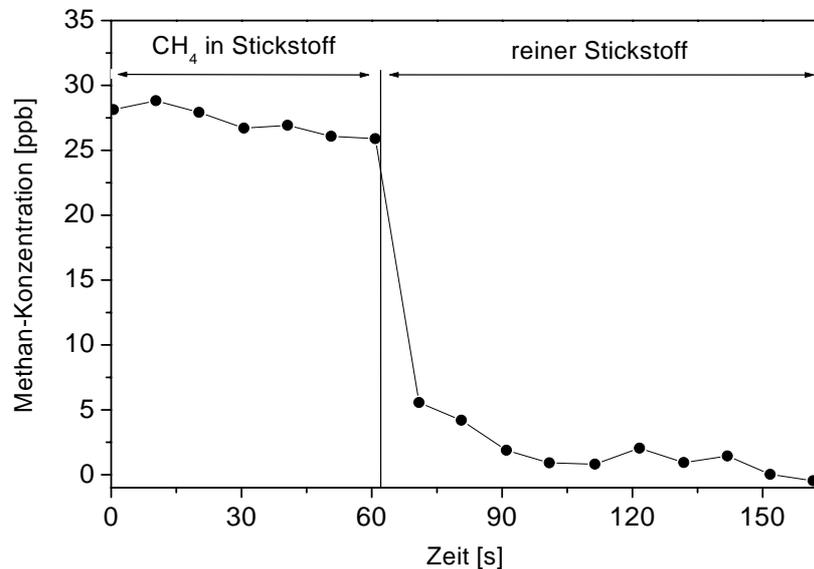
### 4.1.3 Zeitauflösung und Nachweisgrenze

**Zeitauflösung** In Abschnitt 4.1.1 wurde erwähnt, dass die Zeitauflösung ein großer Vorteil der spektroskopischen Nachweisverfahren ist. Um dies zu quantifizieren, wurde ein Gasgemisch von 28 ppb Methan in Stickstoff mit einer Flussrate von 220 sccm bei einem Druck von 50 mbar durch die Messzelle geleitet. Das Zellvolumen beträgt 1 Liter, danach ergibt sich rechnerisch eine Austauschzeit von 13 s. Abb. 4.4 zeigt das Ergebnis: Nachdem auf reinen Stickstoff umgeschaltet wurde, verringerte sich der Wert für die gemessene Konzentration in weniger als 20 s signifikant. Diese Messung zeigt, dass Konzentrationsänderungen mit einer Zeitauflösung von weniger als 20 s zuverlässig beobachtet werden können. Dies stellt einen großen Vorteil gegenüber der GC/MS-Nachweismethode im Hinblick auf „real-time“-Messungen dar.

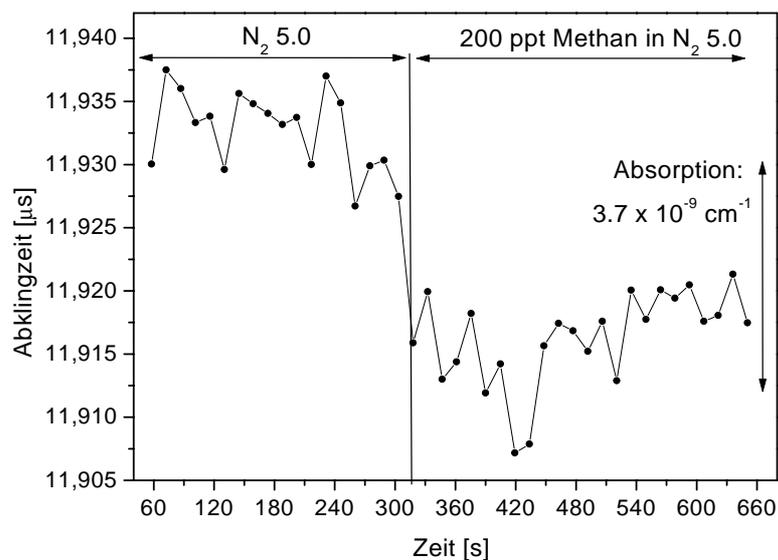
**Empfindlichkeit** Zur Bestimmung der Empfindlichkeit wird, wie in Kap 3.3 angegeben, der rauschäquivalente Absorptionskoeffizient berechnet. Dies ist nötig, da in

---

<sup>2</sup>Angaben über das tatsächliche Isotopenverhältnis waren beim Hersteller nicht vorhanden.



**Abbildung 4.4:** Zeitauflösung des CALO-Spektrometers: Nach Umschalten von Methan auf reinen Stickstoff bei  $t=60$ s wird die Konzentrationsänderung innerhalb weniger Sekunden wiedergegeben. Druck 50 mbar, Fluss 100 sccm.



**Abbildung 4.5:** Empfindlichkeit des CALO-Spektrometers: Änderung der Abklingzeit nach Zugabe von 200 ppt Methan. Aus dem Signal/Rausch-Verhältnis ergibt sich eine Nachweisempfindlichkeit von 100 ppt, entsprechend einem Absorptionskoeffizienten von  $1,9 \times 10^{-9} / \text{cm}$ .

der Regel keine genügend hoch verdünnten Gasgemische zu Verfügung stehen, um die Empfindlichkeitsgrenze zu erreichen und somit diese direkt zu vermessen. Im vorliegenden Fall konnte jedoch von der Möglichkeit Gebrauch gemacht werden, dass das seltene Isotopomer in einer Konzentration von ca. 14 ppb in der Prüfgasmischung vorlag. Das Prüfgas wurde im Fluss mit  $N_2$  um einen Faktor 70 heruntergemischt; somit konnte zuverlässig eine Konzentration von 200 ppt Methan hergestellt werden. Abb. 4.5 zeigt das Ergebnis: Nach dem Zuschalten von 200 ppt Methan ändert sich die Abklingzeit mit einem S/N-Verhältnis von 2:1. Somit ergibt sich eine Nachweisgrenze von 100 ppt für Methan. Das entspricht einem minimalen messbaren Absorptionskoeffizienten von  $1,9 \times 10^{-9}/\text{cm}$ .

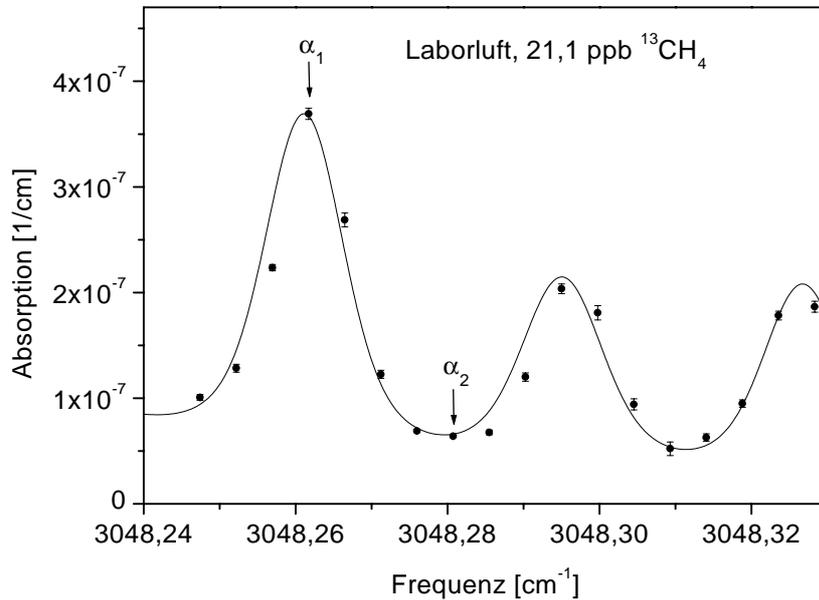
#### 4.1.4 Hintergrundkorrektur

Um das Isotopenverhältnis mit einer Genauigkeit im Prozentbereich zu bestimmen, bedarf es einer sehr genauen Bestimmung der Absorptionskoeffizienten. Deshalb ist es nötig, das  $^{13}\text{CH}_4$ -Isotopomer, welches nur in einer Konzentration von ca. 20 ppb vorliegt, mit einer Genauigkeit von 1% zu bestimmen. Es hat sich herausgestellt, dass Schwankungen des Hintergrundes auf einer Zeitskala im Minutenbereich den größten Beitrag zum Messfehler liefern. Die Hintergrundabklingzeit  $\tau_0$  kann aber nur bestimmt werden, wenn die Messzelle evakuiert ist oder mit Stickstoff 5.0 durchspült wird. Sie muss also vor einer Messung der  $^{13}\text{CH}_4$ -Absorption bestimmt werden. Um die Hintergrundabklingzeit  $\tau_0$  zu ermitteln, ohne den Gasfluss zu unterbrechen, wurde ein Verfahren entwickelt, diese aus den gemessenen Absorptionskoeffizienten und einem bekannten Verhältnis von Absorptionskoeffizienten zu ermitteln. Darauf soll jetzt genauer eingegangen werden:

Aus den Messwerten für die Abklingzeit im Maximum der  $^{13}\text{CH}_4$ -Absorption  $\tau_1$  und dem Minimum zwischen zwei Linien  $\tau_2$  lässt sich die Hintergrundabklingzeit berechnen (vergleiche Abb. 4.6). Dazu wird in Betracht gezogen, dass das Verhältnis der beiden Absorptionskoeffizienten im Maximum und Minimum von der Gaskonzentration unabhängig ist und sich z.B. mittels der HITRAN-Datenbank berechnen lässt. Es wird zur besseren Unterscheidung  $\tilde{\alpha}_1/\tilde{\alpha}_2$  genannt. Dieses Verhältnis und die gemessenen Werte für  $\tau_1$  und  $\tau_2$  stehen nach Gleichung 2.9 in folgendem Zusammenhang:

$$\frac{\tilde{\alpha}_1}{\tilde{\alpha}_2} = \frac{\tau_1^{-1} - \tau_0^{-1}}{\tau_2^{-1} - \tau_0^{-1}} . \quad (4.2)$$

Das führt zu einem Ausdruck für die Hintergrundabklingzeit  $\tau_0$ , die nur noch von dem



**Abbildung 4.6:**  $^{13}\text{CH}_4$ -Spektrum aufgenommen mit Hintergrundkorrektur. Die Pfeile markieren die Positionen im Spektrum, an denen die für die Hintergrundkorrektur eingesetzten Absorptionskoeffizienten und Abklingzeiten aufgenommen werden.

bekanntem Verhältnis  $\tilde{\alpha}_1/\tilde{\alpha}_2$  und den gemessenen Abklingzeiten abhängt:

$$\tau_0 = \left(1 - \frac{\tilde{\alpha}_1}{\tilde{\alpha}_2}\right) \cdot \left[\tau_1^{-1} - \frac{\tilde{\alpha}_1}{\tilde{\alpha}_2} \cdot \tau_2^{-1}\right]^{-1}. \quad (4.3)$$

Mit Hilfe dieser Methode können Änderungen der Hintergrundabklingzeit, die langsamer verlaufen als die Messung der zwei Punkte  $\tau_1$  und  $\tau_2$  (ca. 4 s), eliminiert werden. Außerdem wird hierdurch der Einfluss von spektral flachen Hintergrundabsorptionen ausgeschlossen.

Der Absorptionskoeffizient im Maximum der  $^{13}\text{CH}_4$ -Linie  $\alpha_1$  kann durch Einsetzen von Gleichung 4.3 in Gleichung 2.9 ermittelt werden:

$$\alpha_1 = \frac{1}{c} \cdot \frac{\tilde{\alpha}_1}{\tilde{\alpha}_2 - \tilde{\alpha}_1} \cdot (\tau_2^{-1} - \tau_1^{-1}). \quad (4.4)$$

Abb. 4.6 zeigt das  $^{13}\text{CH}_4$ -Spektrum. Im Vergleich zu dem Spektrum in Abb. 4.3, welches ohne die Hintergrundkorrektur aufgenommen wurde, ist eine deutliche Verringerung der Messfehler zu erkennen.

### 4.1.5 Bestimmung des Isotopenverhältnisses und Diskussion

Zur genauen und schnellen Bestimmung des Isotopenverhältnisses wurden in den genannten Spektralbereichen jeweils zwei Punkte gemessen: auf dem Maximum der Linie und im Minimum. Dies ist ausreichend, da es, wie in Kap. 4.1.2 gezeigt, keine störenden Querempfindlichkeiten in Luft gibt. Mit Hilfe der HITRAN-Datenbank wurde daraus die Methankonzentration berechnet. Hierbei kam für die Messung der  $^{13}\text{CH}_4$ -Linien das in Abschnitt 4.1.4 beschriebene Verfahren zum Einsatz.

Für das Hauptisotopomer ergab sich eine Konzentration von  $1962 \pm 11$  ppb (relativer Fehler 0,6%), für das  $^{13}\text{CH}_4$ -Isotopomer eine Konzentration von  $21,1 \pm 0,25$  ppb (relativer Fehler 1,1%). Zur Berechnung der  $^{13}\text{CH}_4$ -Konzentration wurde der Beitrag der überlappenden  $^{12}\text{CH}_4$ -Linie subtrahiert. Diese Linie wurde mittels der HITRAN-Datenbank berechnet, wobei die zuvor bestimmte  $^{12}\text{CH}_4$ -Konzentration benutzt wurde. Die Unsicherheit dieser Subtraktion wurde in der Fehlerrechnung berücksichtigt.

Für  $\delta^{13}\text{C}$  ergibt sich ein Wert von  $-45 \pm 11$  Promille. Dieser steht in guter Übereinstimmung mit dem für Deutschland ermittelten Mittelwert von  $-47 \pm 2$  Promille, der mit der GC/MS-Methode gemessen wurde [Lev99, Lev00].

Der für den  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert angegebene Fehler beinhaltet die statistischen Schwankungen. Der Absolutwert von  $\delta^{13}\text{C}$  wird allerdings durch weitere Faktoren beeinflusst:

- Die Umrechnung von Absorptionskoeffizienten in Konzentrationen geschieht mit Hilfe der HITRAN-Datenbank, genauso die Subtraktion der überlappenden  $^{12}\text{CH}_4$ -Linie. Messungen auf verschiedenen anderen Methanlinien haben gezeigt, dass die HITRAN-Daten nicht immer ganz korrekt sind. Die Genauigkeit der Linien variiert stark von Linie zu Linie. Um die Absolutgenauigkeit der Messung zu verbessern sind also zuverlässigere Daten nötig. Wie in Abb. 4.6 zu erkennen, ist auch die Frequenzgenauigkeit des HITRAN begrenzt. Diese sehr genaue Messung zeigt eine leichte Frequenzverschiebung der Messdaten gegenüber den HITRAN-Daten, wobei zu beachten ist, dass die absolute Frequenzgenauigkeit des Spektrometers sehr hoch ist, wie in Kap. 3.1.2 beschrieben. Die Tatsache, dass der gemessene  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert recht nah am deutschen Mittelwert liegt, deutet darauf hin, dass die ausgewählten Linien im HITRAN zuverlässig genug sind.
- Das Verhältnis der beiden Isotopenlinien ist stark temperaturabhängig, da die Anregung von unterschiedlichen Grundzuständen aus erfolgt. Simulationen mit

HITRAN zeigen, dass eine Temperaturänderung um 1 K den  $\delta^{13}\text{C}$ -Wert um 5 Promille ändert. Deshalb wurde während der Messung beider Isotopomere die Temperatur im Labor auf 0,1 K genau gemessen. Für eine zukünftige Messung mit einem mobilen System nahe einer Methanquelle ist eine aktive Temperaturstabilisierung wünschenswert.

Die erzielte relative Genauigkeit von 1,1% unterschreitet die bisher spektroskopisch erreichte Genauigkeit von [Wal97] um einen Faktor vier. Um Änderungen in der sauberen Atmosphäre, d.h. weit weg von Methanquellen, zu verfolgen, reicht die Genauigkeit noch nicht aus. Da sich die Änderungen im Zeitraum von Jahren abspielen, wird hier auf die GC/MS-Technik zurückgegriffen. Um Methanquellen zu beobachten, deren Isotopenverhältnis im Prozentbereich schwankt, ist das System geeignet. Die vorgestellten Messungen mit dem Seitenbandspektrometer zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, Methan mit für Anwendungen ausreichender Genauigkeit isotopenselektiv zu messen. Um Feldmessungen durchzuführen ist ein transportabler Aufbau nötig, der im Rahmen einer parallel verlaufenden Promotion entwickelt wird [Str00].

## 4.2 Formaldehydnachweis

### 4.2.1 Einleitung

Formaldehyd ( $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ ) spielt eine wichtige Rolle sowohl in der Chemie der Atmosphäre als auch durch seine Wirkung als gesundheitsschädlicher Umweltschadstoff, da es sich um ein schon in geringen Konzentrationen giftiges Gas handelt. Auf diese beiden Aspekte soll im Folgenden näher eingegangen werden.

Formaldehyd ist ein polares Molekül, so dass es in Wechselwirkungen mit der Nachweisapparatur tritt, indem es z.B. an den Stahlwänden der Nachweiszelle haftet. Der Formaldehydnachweis stellt eine Möglichkeit dar, die Besonderheiten bei der Detektion polarer Moleküle zu untersuchen, um Aussagen über die Eignung der CALO-Spektroskopie für diese Spezies zu erhalten.

**$\text{H}_2\text{CO}$ -Quellen** Das Formaldehyd gelangt auf verschiedenen Wegen in die Atmosphäre: Einerseits durch photochemische Erzeugung. Hierbei entsteht es als langlebiges Zwischenprodukt der troposphärischen Kohlenwasserstoffoxidation, die durch OH-Radikale ausgelöst wird. Auf diesem Weg spielen auch die anthropogen emittierten Kohlenwasserstoffe eine Rolle bei der Formaldehydproduktion [Fre97].

$\text{H}_2\text{CO}$  gelangt aber auch auf direktem Weg in die Atmosphäre, da es als Produkt bei unvollständiger Verbrennung entsteht [Gra78]. Hierbei sind z.B. Verbrennungsmotoren in Autos als Quellen zu nennen [Car94]. Auch industrielle Emissionen tragen zur Luftbelastung bei, da Formaldehyd wegen seiner hohen chemischen Reaktivität bei gleichzeitig vergleichsweise hoher Stabilität oft bei industriellen Fertigungsprozessen eingesetzt wird. In Innenräumen findet sich eine erhöhte Konzentration durch die Verwendung von  $\text{H}_2\text{CO}$  in Schäumen, Farben und Polymerprodukten. Die atmosphärische Formaldehydkonzentration liegt zwischen 1 und 20 ppb, in Städten in der Größenordnung von 10-20 ppb [Car86, Lee95].

**Einfluss von  $\text{H}_2\text{CO}$  in der Atmosphäre** Durch die Reaktion von Formaldehyd mit OH-Radikalen wird dieses in  $\text{HO}_2$  überführt. Dadurch wird Formaldehyd zu einer der Hauptquellen von  $\text{HO}_2$  in der Atmosphäre. Außerdem ist das Formaldehyd eine Quelle für CO, wodurch wiederum der OH-Haushalt beeinflusst wird. Details finden sich in [Fre97].

In [Reh01] wird angeführt, dass Formaldehyd auch bei der Ozonbildung eine Rolle spielt. Deshalb ist eine Formaldehydmessung in urbanem Gebiet von Interesse, um

die Zusammenhänge mit der als Sommer-Smog bekannten Ozonbildung besser zu verstehen. Auch für die Einschätzung der photochemischen Modelle der Troposphäre, im Speziellen der OH - HO<sub>2</sub>- und NO - NO<sub>2</sub>-Kreisläufe, ist eine bessere Kenntnis der H<sub>2</sub>CO-Konzentration erforderlich. Hierbei ist es wichtig, dass Messungen in Echtzeit ausgeführt werden, um auch schnelle Konzentrationsänderungen beobachten zu können.

**Einfluss von H<sub>2</sub>CO auf den Organismus** Formaldehyd ist in der Raumluft bereits in Konzentrationen ab etwa 250-500 ppb aufgrund seines stechenden Geruchs deutlich wahrnehmbar. Es wird durch die Atemwege leicht aufgenommen und praktisch vollständig resorbiert. Die giftige Wirkung des Formaldehyd beruht auf der Tatsache, dass es Eiweiße denaturiert und Enzyme hemmt. Deshalb bewirkt es eine Reizung der oberen Atemwege sowie der Augen-, Nasen- und Rachenschleimhaut (ab etwa 1 ppm), in höheren Konzentrationen auch Kopfschmerz, Übelkeit und Tränenfluss bis hin zu Lungenödemen. Konzentrationen von über 100 ppm bedeuten eine akute Gesundheitsgefahr und können tödlich wirken.

Es gibt unterschiedliche Grenzwerte: In den USA gilt nach der Verordnung der OSHA<sup>3</sup> eine maximale Arbeitsplatzkonzentration (MAK-Wert) von 750 ppb über einen Zeitraum von 8 Stunden. In Deutschland gilt nach einer Verordnung des Bundesgesundheitsamtes ein MAK-Wert von 500 ppb. Diese Behörde empfiehlt einen maximalen Grenzwert von 100 ppb in allen Innenräumen [Bun92].

**Besonderheiten bei der Formaldehydmessung** Formaldehyd ist ein polares Molekül. Daraus ergeben sich für den Nachweis eine Reihe von zusätzlichen Fehlerquellen.

Da das H<sub>2</sub>CO-Molekül an den Oberflächen adsorbiert werden kann, ist eine Überprüfung der gemessenen Absolutkonzentration wichtig. Sonst können die gemessenen Werte zu gering ausfallen. Es besteht eine Abhängigkeit von der Verweildauer der Moleküle in der Nachweiszelle, die durch Druck- und Flussparameter beeinflusst werden kann. Hierzu wurden Untersuchungen vorgenommen, die in Abschnitt 4.2.2 vorgestellt werden.

Vergleichsmessungen mit anderen H<sub>2</sub>CO-Nachweisverfahren sind wichtig, da es bei Feldmessungen zu abweichenden Konzentrationsmessungen kommen kann. Dass es innerhalb der unterschiedlichen Messverfahren zu bisweilen hohen Diskrepanzen kommt, ist in der Literatur angeführt [Fre97]. Hier wird beschrieben, dass es während einer

---

<sup>3</sup>U.S. Occupational Safety and Health Administration

Messkampagne im Rahmen des *Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiments* im Vergleich von drei verschiedenen Methoden zu starken Unterschieden bei der Konzentrationsbestimmung kam. Dabei handelte es sich um eine spektroskopische und zwei nasschemische Nachweisverfahren, wobei es Zeiten der Übereinstimmung gab, aber auch Messzeiten, bei denen die Werte bis zu einem Faktor acht auseinander lagen. Ähnliches wurde auch bei der Messkampagne des Großverbundes „Atmosphärische Diagnostik“ auf dem kleinen Feldberg im Herbst 2000 beobachtet [Wie00]. Dies zeigt, wie wichtig Vergleichsmessungen für eine korrekte Konzentrationsangabe sind. Eine häufige Ursache für abweichende Konzentrationsangaben sind wechselnde Umgebungsbedingungen, z.B. Änderungen der Luftfeuchtigkeit und der Temperatur. Hierbei kann das Gassystem zur Formaldehydsenke werden, wenn sich das  $\text{H}_2\text{CO}$  in den dort kondensierten Wassertropfen löst. Eine Vergleichsmessung zwischen der CALO-Spektroskopie und einem nasschemischen Verfahren wird in Abschnitt 4.2.2 vorgestellt.

Messungen von Formaldehyd sind auch in der chemischen Industrie interessant. Es ist wichtig eine Kontrollmöglichkeit bereitzustellen, um die Änderungen der Formaldehydkonzentration, die sich innerhalb weniger Sekunden ereignen können, zu erfassen. Dabei kommt es kaum zu den oben erwähnten Problemen, da die Umgebungsbedingungen in Produktionsstandorten konstanter sind als bei Messungen im Freien. Außerdem ist die absolute Konzentrationsbestimmung weniger interessant als vielmehr die Erfassung schneller Konzentrationsänderungen. Messungen zur Zeitauflösung sind in Abschnitt 4.2.3 beschrieben.

## 4.2.2 Analyse einer Prüfgasmischung

Um das Formaldehyd mit dem CALO-Spektrometer detektieren zu können, muss eine möglichst querempfindlichkeitsfreie Linie gefunden werden, die innerhalb der Seitenbänder des OTL liegt. Anhand eines HITRAN-Spektrums wurden vier Linien ermittelt, die innerhalb der Seitenbänder des OTL liegen. Um die prinzipielle Detektierbarkeit dieser Linien und die Korrektheit der HITRAN-Daten zu testen, wurden alle vier Linien in niedriger Auflösung vermessen. Hierzu wurde ein Eichgasgemisch (Zertifikat:  $1 \text{ ppm} \pm 20\% \text{ H}_2\text{CO}$  in  $\text{N}_2$  5.0, Stabilität 3 Monate) bei einem Fluss von 200 sccm und einem Druck von 30 mbar durch die CALO-Zelle geleitet. Abb. 4.7 zeigt alle mit dem Seitenbandspektrometer erreichbaren Absorptionslinien<sup>4</sup>. Auf der oberen x-Achse ist die Mikrowellenfrequenz eingetragen, die zur jeweiligen Laserlinie addiert bzw. subtra-

---

<sup>4</sup>Die Positionen der Absorptionslinien werden im Folgenden - zur besseren Übersicht - nicht in Wellenzahlen, sondern mittels der Obertonlaserlinie angegeben, in deren Seitenband die Absorptionslinie fällt.

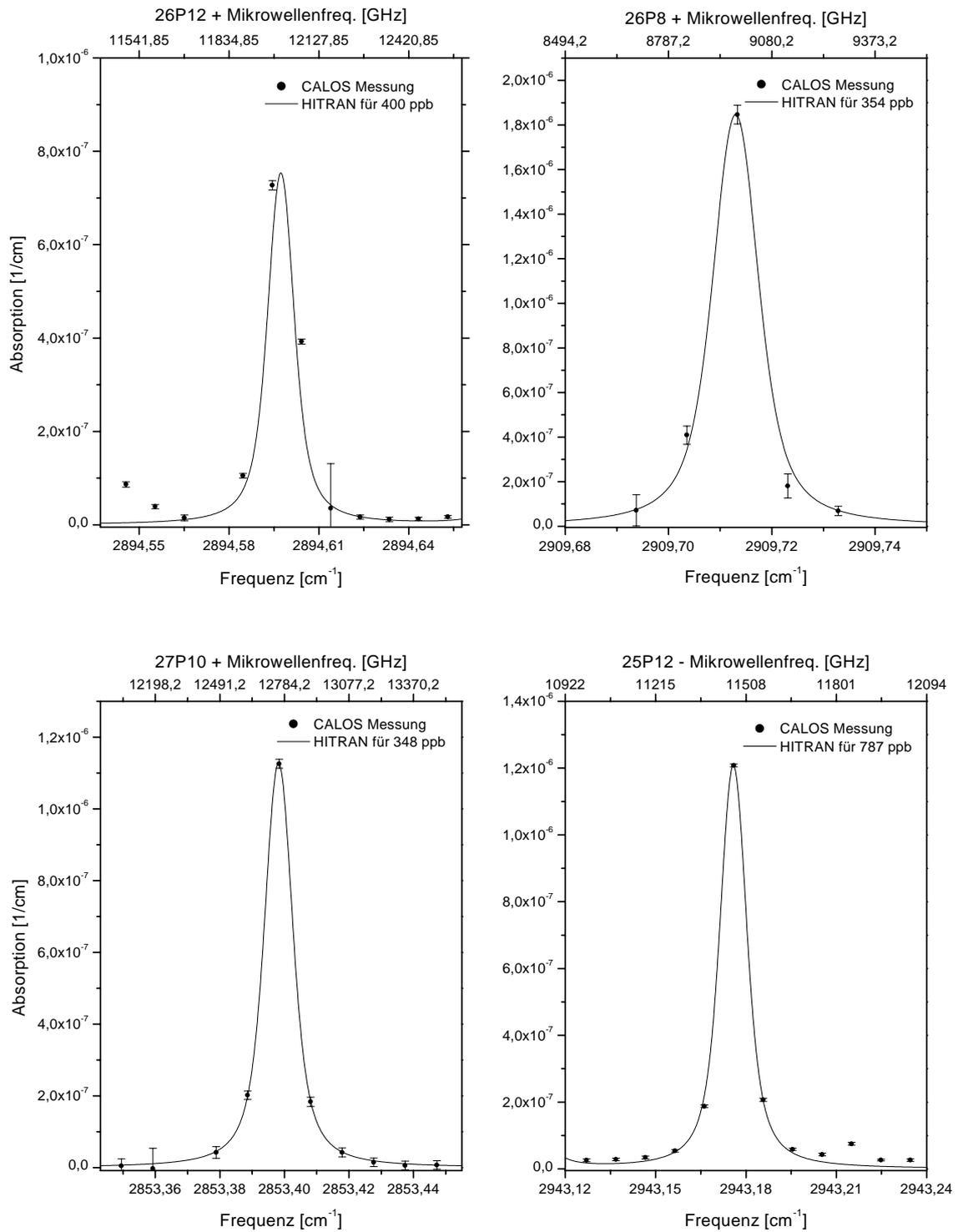


Abbildung 4.7: CALO-Spektren aller erreichbaren H<sub>2</sub>CO-Linien. Druck 30 mbar.

hiert wurde, auf der unteren x-Achse die entsprechende Frequenz in Wellenzahlen. Es zeigt sich, dass die stärkste erreichbare Absorptionslinie vom oberen Seitenband der Laserlinie 26P8 abgedeckt wird. Diese Linie wurde allerdings nicht für einen Nachweis herangezogen, da die Laserleistung des Rotationsübergangs P8 im Vergleich zu den Übergängen P10 - P12 um ca. 30-40% schwächer ist. Es steht also eine geringe Laserleistung zur Verfügung, wodurch es zu einer Erhöhung des Hintergrundrauschens des Abklingsignals kommt. Das Signal wird noch zusätzlich dadurch geschwächt, dass die Seitenbandeffizienz zwischen 8 und 9 GHz nur bei ca. 0,5 Promille liegt (siehe Abb. 3.5). Das führt dazu, dass schwächere Absorptionslinien mit größerer Genauigkeit vermessen werden können, da diese bei einer stärkeren Laserlinie liegen und deren Abstand zur Laserlinie ca. 12 GHz beträgt.

Die Absorptionslinien nahe der Laserübergänge 25P12 und 27P10 sind mit einem Absorptionskoeffizienten von ca.  $1,2 \times 10^{-6}/\text{cm}$  die nächst stärkeren Linien. Es fällt auf, dass bei allen vier Linien in Abb. 4.7 die angepasste HITRAN-Kurve eine geringere Konzentration liefert, als das Zertifikat der Prüfgasflasche ausweist. Die HITRAN-Anpassung, bei der Druck und Temperatur berücksichtigt wurden, ergab einen Wert von  $370 \pm 30$  ppb als Mittelwert über die drei Linien, deren Absorptionslinien innerhalb der Seitenbänder der Laserübergänge 26P8, 26P12 und 27P10 liegen. Für die  $\text{H}_2\text{CO}$ -Linie im Seitenband des 25P12 Laserübergangs ergab eine Anpassung der HITRAN-Daten eine Konzentration von 790 ppb. Dies deutet auf zwei Umstände hin:

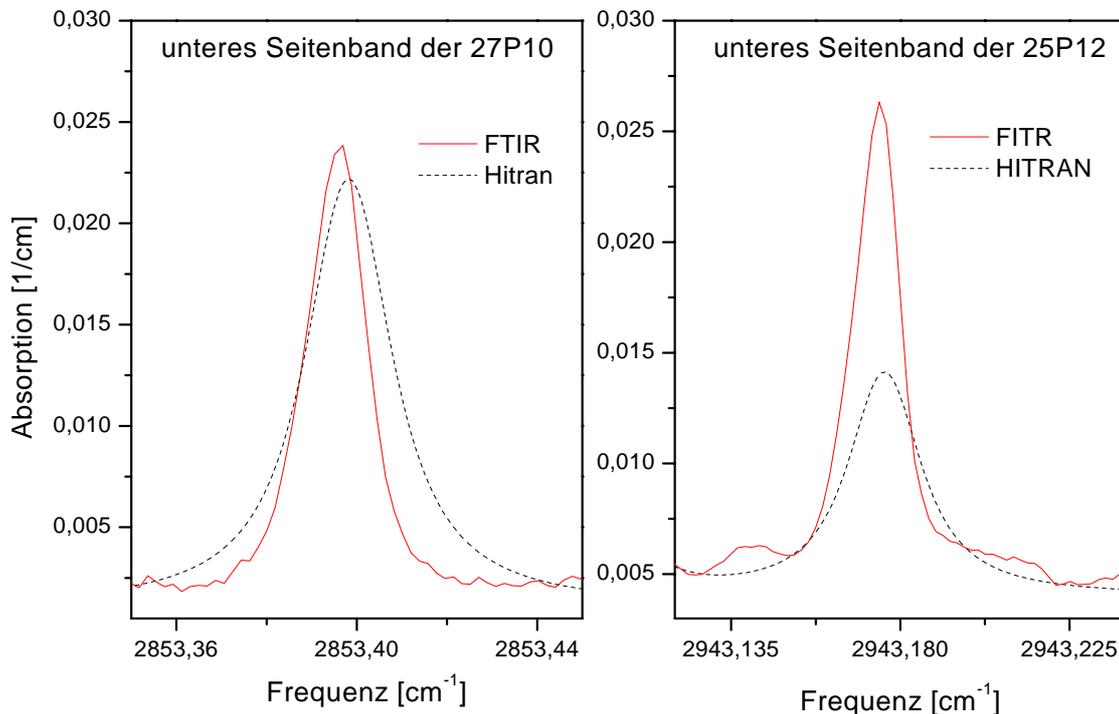
- Die Linienstärke der Absorption nahe der 25P12 Laserlinie ist in der HITRAN-Datenbank zu klein angegeben, oder
- die Konzentrationsangabe auf dem Zertifikat der Prüfgasflasche ist zu groß.

Auf diese beiden Punkte soll im Folgenden genauer eingegangen werden.

### Vergleich HITRAN-Spektrum mit Fourier-Transform-Spektrum

Durch Vergleich der HITRAN-Daten mit einem Fourier-Transform-Spektrum (FTIR) soll ermittelt werden, ob die HITRAN-Linienstärkedaten nahe der 25P12 Laserlinie zu gering sind. Im Rahmen einer Messreihe an einem hochauflösenden Infrarot-Fourier-Transform-Spektrometer am Institut für Umweltphysik der Universität Bremen wurden Spektren verschiedener Moleküle aufgenommen (Auflösung  $0,004 \text{ cm}^{-1}$ ). Dies geschah vornehmlich zur Erfassung von Spektren, die in der HITRAN-Datenbank gar nicht oder unvollständig enthalten sind, wie z.B. Ethan (siehe Kap. 5.1) [Orp99]. Im Rahmen dieser Messreihe wurde auch ein  $\text{H}_2\text{CO}$ -Spektrum zur Kontrolle des HITRAN

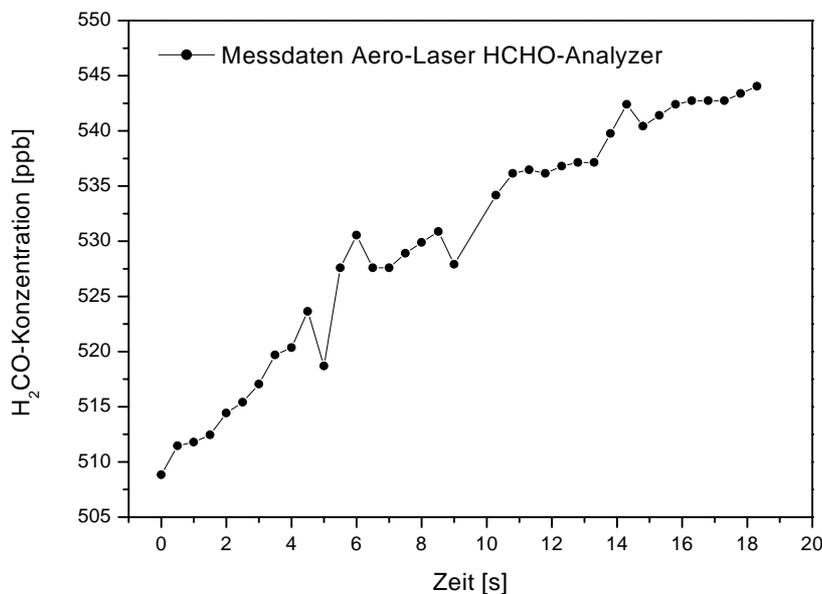
aufgenommen. Das Formaldehyd lag in wässriger Lösung vor (37% Formaldehyd, 10% Methanol). Die Gasphase über dieser Lösung wurde in die Nachweiszelle (Länge 10 cm) eingebracht und in einem Verhältnis von (1:100) mit Stickstoff 5.0 verdünnt. Der Gesamtdruck betrug 100 mbar. Es lassen sich nur schwer absolute Werte für den Formaldehydgehalt in der Nachweiszelle angeben, da die Gasphase über der Lösung ein Gemisch der Inhaltsstoffe im Verhältnis der temperaturabhängigen Partialdrücke ist. Ein Vergleich der relativen Linienhöhen ist jedoch möglich. Wenn die HITRAN-Werte so skaliert werden, dass sie mit der Formaldehydlinie nahe der 27P10 übereinstimmen, dann ergibt sich auch eine gute Übereinstimmung für die  $\text{H}_2\text{CO}$ -Linien nahe der 26P8 und 26P12 Laserübergänge mit den HITRAN-Daten. Abb. 4.8 zeigt hier exemplarisch die Linie nahe der 27P10 im Vergleich mit der Linie nahe der 25P12. Es wird deutlich, dass die Linienstärke in der HITRAN-Datenbank nahe der 25P12 auch hier um einen Faktor zwei zu gering ist. Dies erklärt die oben genannten Konzentrationsdifferenzen von 370 ppm zu 790 ppm.



**Abbildung 4.8:** Vergleich der HITRAN-Daten mit einem hochauflösten FTIR-Spektrum, Druck 100 mbar. Die HITRAN-Daten für den Spektralbereich nahe der Laserlinie 25P12 sind um einen Faktor zwei zu gering.

### Kontrolle der Absolutkonzentration durch Vergleich mit nasschemischer Nachweismethode

Um zu verifizieren, dass die gemessene Absolutkonzentration nicht mit der vom Hersteller zertifizierten Konzentration übereinstimmt, wurde eine Vergleichsmessung vorgenommen. Hierzu wurde die  $\text{H}_2\text{CO}$ -Prüfgasflasche an das Institut für Physikalische Chemie der Universität Wuppertal gebracht und dort mittels eines nasschemischen  $\text{H}_2\text{CO}$ -Analyators der Firma Aero-Laser GmbH analysiert. Der Nachweis basiert in diesem Gerät auf der Flüssigphasenreaktion des Formaldehyds mit dem Hantzsch-Reagenz (Acetylaceton und Ammoniumacetat). Diese Reaktion erzeugt einen Stoff (3,5-Diacetyl-1,4-Dihydolutudin), der mittels einer Quecksilberdampfampe zu Fluoreszenz angeregt werden kann. Das Fluoreszenzlicht wird mit einem Photomultiplier nachgewiesen. Um das gasförmige Formaldehyd in die Flüssigphase zu überführen, wird es durch eine "Stripping-Lösung" (0,05 molare Schwefelsäure) geleitet, die mit einer Effizienz von mehr als 99% das Formaldehyd aus dem Gasstrom in Lösung bringt. Die Nachweisgrenze liegt nach Herstellerangaben bei 50 ppt Formaldehyd mit einer Zeitkonstanten von 300 s. Die Genauigkeit der absoluten Konzentrationsbestimmungen hängt von der Genauigkeit der Eichlösung ab, auf die die Messwerte bezogen werden. Hier können erfahrungsgemäß Schwankungen von  $\pm 20\%$  auftreten [Wie00].



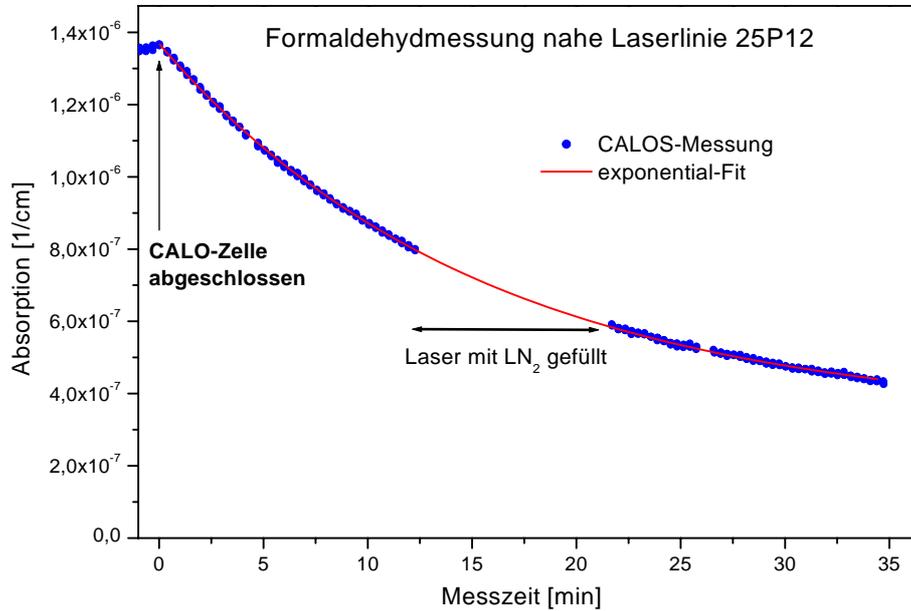
**Abbildung 4.9:** Formaldehyd-Messung mit einem nasschemischen Analysator der Firma Aero-Laser. Durch Temperaturänderung während der Messung steigt die Konzentration, da sich  $\text{H}_2\text{CO}$ -Moleküle von den Stahlwänden der Prüfgasflasche lösen.

Eine genaue Messung der Formaldehydkonzentration mittels CALOS am Tag vor dem Transport der Prüfgasflasche nach Wuppertal ergab eine Konzentration von  $341 \pm 6$  ppb. Hierbei betrug die Labortemperatur  $21^\circ\text{C}$ . Die Konzentrationsmessung mit dem Aero-Laser-Analysator ergab einen Wert von 508 ppb, der mit zunehmender Messzeit anstieg (siehe Abb. 4.9). Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Messung bei einer Labortemperatur von  $26^\circ\text{C}$  durchgeführt wurde. Durch die Temperaturerhöhung lösen sich  $\text{H}_2\text{CO}$ -Moleküle von den Wänden der Stahlflasche und erhöhen die Gasphasenkonzentration. Da die Stahlwände der Gasflasche noch nicht thermalisiert waren, wurde ein Anstieg beobachtet.

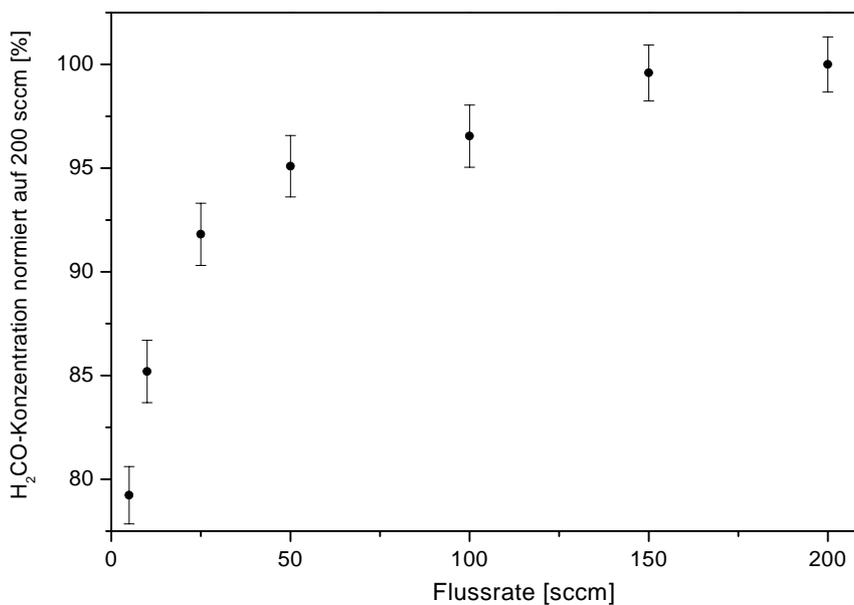
Auch dieses Messergebnis zeigt, dass die Konzentration der Prüfgasflasche unter dem zertifizierten Wert liegt. Bei Beachtung des erwähnten Messfehlers von  $\pm 20\%$  und der Konzentrationserhöhung durch Temperaturanstieg stimmen die Werte der CALOS-Messung und der nasschemischen Messung annähernd überein. Eine genaue Quantifizierung des Messfehlers ist nicht möglich, da der Temperatureffekt nicht quantitativ abgeschätzt werden kann. Die Messung zeigt aber, dass die angegebene Konzentration der Prüfgasflasche zu hoch liegt. Diese Vergleichsmessung erlaubt die konservative Abschätzung, dass die CALO-Spektroskopie Formaldehyd mit einer Absolutgenauigkeit von besser als  $\pm 20\%$  nachweisen kann. Um diesen Wert weiter einzuschränken, müssen Vergleichsuntersuchungen bei konstanter Temperatur und mit einer Reihe von Prüfgasmischungen durchgeführt werden. Konzentrationsänderungen können mit sehr viel höherer Genauigkeit als Absolutkonzentrationen gemessen werden, wie weiter unten beschrieben wird.

**Flussabhängigkeit der Konzentrationsbestimmung** Die oben erwähnten Konzentrationsmessungen wurden alle bei einem Fluss von 200 sccm durchgeführt. Durch die Polarität des Formaldehydmoleküls ist die Konzentrationsbestimmung abhängig von der Flussrate, da die Moleküle an den Stahlwänden der Nachweiszelle haften. Dies wird am deutlichsten, wenn der Absorptionskoeffizient bei geschlossener Zelle beobachtet wird. Abb. 4.10 zeigt eine Messung des Absorptionskoeffizienten gegen die Zeit, wobei bei  $t=0$  die Nachweiszelle abgeschlossen wurde. Mit zunehmender Zeit nimmt die Gasphasenkonzentration ab, da sich immer mehr Moleküle an den Wänden anlagern. Ein einfach-exponentieller Fit zeigt, dass dieser Prozess exponentiell abläuft. Der y-Offset des Fits liegt bei  $3,3 \times 10^{-7}/\text{cm}$ . Es stellt sich also ein Gleichgewicht ein, nachdem die Konzentration auf 20% der Ausgangskonzentration (390 ppb) abgefallen ist.

Um diesen Effekt zu minimieren, wurde die Flussrate bestimmt, ab der die Konzentration nicht mehr abhängig von der Austauschrate in der Nachweiszelle ist. Abb. 4.11



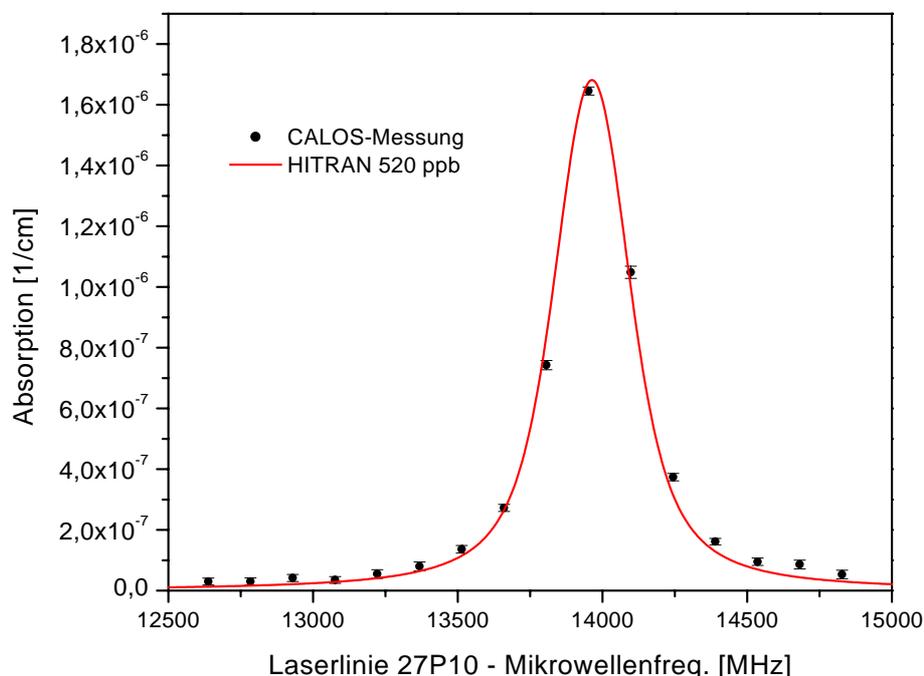
**Abbildung 4.10:** Formaldehydmessung nach Abschließen der Nachweiszelle. Bei  $t=0$  wird das Gasgemisch in der Zelle eingeschlossen, die  $\text{H}_2\text{CO}$ -Moleküle lagern sich an den Wänden der Nachweiszelle an, so dass die Gasphasenkonzentration absinkt.



**Abbildung 4.11:** Abhängigkeit der gemessenen Formaldehydkonzentration von der Flussrate. Erst ab einer Flussrate von 150 sccm wird keine signifikante Abhängigkeit mehr beobachtet.

zeigt, dass oberhalb eines Flusses von 150 sccm keine signifikante Abhängigkeit von der Flussrate mehr beobachtet wird. Das bedeutet, dass bei einem Fluss von 200 sccm reproduzierbare Messungen durchgeführt werden können. Dieser Wert ist abhängig von der verwendeten Zelle und muss beim Austausch der Nachweiszelle verifiziert werden, da die aktive Oberfläche der Nachweiszelle der entscheidende Parameter ist.

**Empfindlichkeit bei Prüfgasmessung** Um die Empfindlichkeit des Formaldehydnachweises zu testen, wurde ein Spektrum der Absorptionslinie nahe der Laserlinie 27P10 aufgenommen. Der Druck in der Zelle betrug 30 mbar, die Flussrate lag bei 200 sccm. Abb. 4.12 zeigt das Spektrum zusammen mit der von der HITRAN-Datenbank simulierten Spektrallinie. Die Konzentration dieser Prüfgasflasche wurde zu  $520 \pm 4$  ppb bestimmt, das ergibt einen relativen Fehler von 0,8%. Aus dem Rauschen des Hintergrundes wurde eine Nachweisgrenze von 2 ppb berechnet. Diese Nachweisgrenze gilt für eine querempfindlichkeitsfreie Messung. Auf die Nachweisgrenze von Formaldehyd in Luft wird in Kap. 4.2.3 genauer eingegangen.

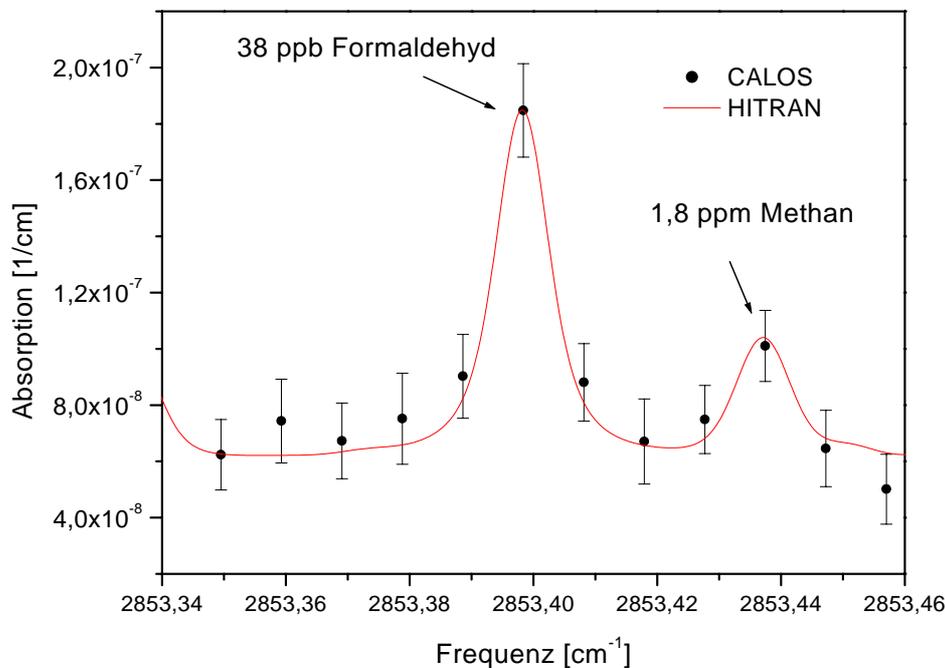


**Abbildung 4.12:** Spektrum der  $\text{H}_2\text{CO}$ -Absorption im unteren Seitenband der Laserlinie 27P10. Druck: 30 mbar, Fluss 200 sccm. Die Fehlerbalken zeigen einen relativen Messfehler von 0,8%. Die Nachweisgrenze liegt bei 2 ppb.

### 4.2.3 *Online*-Formaldehydnachweis in Umgebungsluft

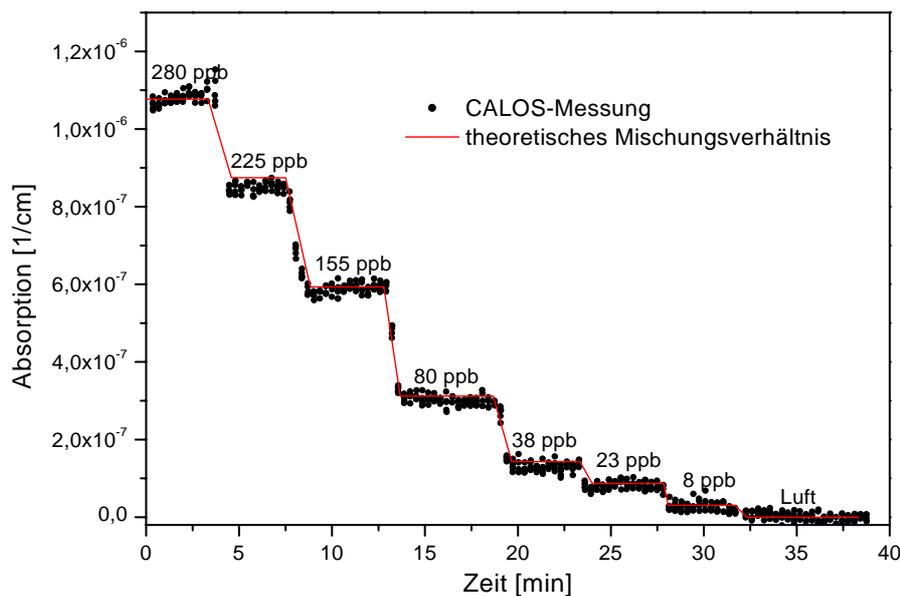
**Spektrum von Umgebungsluft** Nachdem auf die Besonderheiten beim Formaldehydnachweis eingegangen wurde, soll nun gezeigt werden, wie sich ein Nachweis in Umgebungsluft realisieren lässt.

Erste Voraussetzung für einen störungsfreien Nachweis ist, dass keine Querempfindlichkeiten auftreten. Dazu wurden die oben genannten Linien daraufhin untersucht, ob Gase, die in der Atmosphäre in signifikanten Konzentrationen vorhanden sind, in den Spektralbereich der  $\text{H}_2\text{CO}$ -Linien fallen. Mittels der HITRAN-Datenbank wurden Simulationsspektren erstellt, in denen Gase wie  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_4$  in ihrer durchschnittlichen atmosphärischen Konzentration berücksichtigt wurden. Dabei erwies sich die  $\text{H}_2\text{CO}$ -Linie, die im unteren Seitenband der Laserlinie 27P10 liegt, als am besten geeignet, da hier die geringsten Interferenzen zu anderen Gasen vorliegen. Analog zu der Vorgehensweise, die in Kap. 4.1.2 erläutert wurde, wurde für den Druck ein Wert von 30 mbar festgelegt, da sonst eine schwache Methanlinie neben der  $\text{H}_2\text{CO}$ -Linie den Nachweis stören würde.



**Abbildung 4.13:** Spektrum der in Abb. 4.12 gezeigten  $\text{H}_2\text{CO}$ -Linie, Druck: 30 mbar, Fluss: 200 sccm.

Abb. 4.13 zeigt ein Spektrum der genannten Absorptionslinie bei 30 mbar und 200 sccm. Hierbei wurde Laborluft in die Nachweiszelle geleitet, die in geringen Mengen mit Formaldehyd angereichert wurde. Dies geschah durch Öffnen der H<sub>2</sub>CO-Prüfgasflasche in der Nähe der Ansaugöffnung, die eine Konzentration von 400 ppb Formaldehyd enthielt. Das Spektrum zeigt, dass eine Verdünnung von 38 ppb in Luft vorlag. Weiterhin wird deutlich, dass in Umgebungsluft ein *offset* der Größenordnung von  $6 \times 10^{-8}/\text{cm}$  existiert. Hierbei handelt es sich um einen nicht identifizierbaren Breitbandabsorber. Der Nachweis wird hierdurch jedoch nicht beeinträchtigt, da die Absorption spektral flach ist. Ein Hinweis auf die Richtigkeit der Messung ist, dass die HITRAN-Anpassung an die Methanlinie neben der Formaldehydlinie den Wert von 1,8 ppb Methan ergibt. Dieser ist der Mittelwert für Methan in der Umgebungsluft, wie in Kap. 4.1.1 beschrieben wurde.



**Abbildung 4.14:** Änderung der H<sub>2</sub>CO-Konzentration und *online*-Messung. Der Gesamtfluss war mit 200 sccm über die Messung hinweg konstant. Aus dem Signal/Rausch-Verhältnis von 2:1 bei einer Verdünnung auf 8 ppb ergibt sich eine Nachweisgrenze von 4 ppb H<sub>2</sub>CO in Luft.

**Verdünnungsreihe mit Luft** In Kap. 4.1.3 wurde die Zeitauflösung des CALO-Spektrometers gezeigt. Da Methan ein unpolares Molekül ist, sind hier Effekte wie das Haften an den Zellwänden unbeachtet geblieben. Um die Aussagen über die

Zeitauflösung auf den Formaldehydnachweis übertragen zu können, wurde eine sich zeitlich verändernde Konzentration gemessen. Abb. 4.14 zeigt das Ergebnis. Das  $\text{H}_2\text{CO}$ -Prüfgasgemisch wurde stufenweise mit Außenluft verdünnt. Der Gesamtfluss wurde mit Hilfe zweier Massenflussregler konstant gehalten, um die Reproduzierbarkeit der Messwerte zu gewährleisten. Das Ergebnis zeigt, dass sich Konzentrationsänderungen im Bereich von 10 Sekunden verfolgen lassen. Bei einem Druck von 30 mbar und einer Flussrate von 200 sccm berechnet sich die Austauschzeit für die Nachweiszelle (Volumen: 1 l) zu 9 s. Bei dieser hohen Austauschrate sind die Effekte, die aus dem Anhaften an den Zellwänden resultieren, gering genug, um Konzentrationsänderungen mit einer hohen Zeitauflösung zu messen. Diese Messung zeigt auch, dass die Polarität in diesem Konzentrationsbereich keinen Einfluss auf die Linearität der Konzentrationsbestimmung hat.

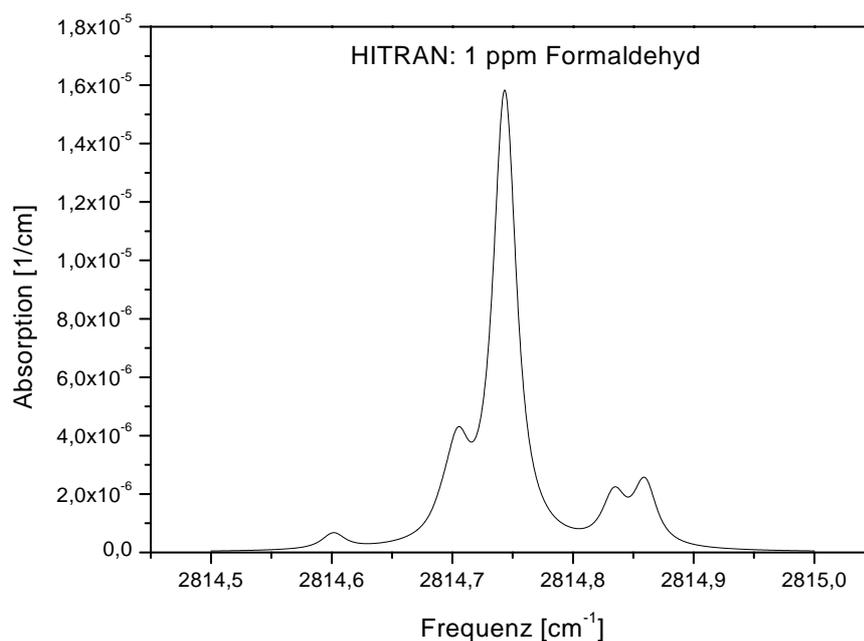
Aus dem Signal/Rausch-Verhältnis von 2:1 bei einer Verdünnung auf 8 ppb ergibt sich eine Nachweisgrenze von 4 ppb  $\text{H}_2\text{CO}$  in Luft.

#### 4.2.4 Diskussion und Ausblick

Die Untersuchungen zeigen, dass die Möglichkeit besteht, Formaldehyd zeitaufgelöst und mit einer Genauigkeit im unteren ppb-Bereich nachzuweisen. Durch die absolute Bestimmung der Absorptionskoeffizienten ist es möglich, Fehler in der HITRAN-Datenbank mit Hilfe der CALOS-Methode aufzudecken. Außerdem wurde durch den Vergleich mit einer nasschemischen Nachweismethode die Genauigkeit der absoluten Konzentrationsbestimmung in einer konservativen Abschätzung auf unter  $\pm 20\%$  bestimmt. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass auch ein polares Molekül mit einer Zeitauflösung von 10 s vermessen werden kann, wenn ein hoher Gasfluss und ein geringer Druck gewählt werden.

Die aktuelle Nachweisempfindlichkeit von 4 ppb in Luft lässt sich weiter steigern, wenn die Einschränkung der Wellenlängenauswahl, die durch die Seitenbänderzeugung gegeben ist, wegfällt. Dies wird möglich, wenn eine Laserquelle zur Verfügung steht, deren Wellenlänge frei wählbar ist. Mit einem solchen System könnten  $\text{H}_2\text{CO}$ -Linien vermessen werden, deren Absorptionskoeffizient größer ist als der Absorptionskoeffizient der momentan erreichbaren Linie. Abb. 4.15 zeigt eine HITRAN-Simulation einer der stärksten  $\text{H}_2\text{CO}$ -Linien. Aus dem um einen Faktor 5 größeren Absorptionskoeffizienten lässt sich eine Nachweisgrenze im sub-ppb-Bereich abschätzen. Die Voraussetzungen, diese Absorptionslinie zu erreichen, bietet das in Kap. 4.1.5 erwähnte transportable Spektrometer, das auf der Basis von Differenz-Frequenz-Erzeugung Laserlicht im

3  $\mu\text{m}$ -Bereich erzeugt und mit Einschränkungen frei durchstimmbare ist [Str00]. Die vorgestellten Untersuchungen zeigen jetzt schon, dass sich die CALO-Spektroskopie dazu eignet, Formaldehyd mit anwendungsrelevanter Empfindlichkeit nachzuweisen. Anhand der Ergebnisse wird deutlich, dass die Konzentrationsüberwachung in Innenräumen mit sehr hoher Genauigkeit möglich ist, ebenso die zeitaufgelöste Konzentrationsüberwachung in der chemischen Industrie. Hierbei zeigt sich auch die Stärke des spektroskopischen Nachweises, der eine sehr viel höhere Zeitauflösung hat als die nasschemischen Methoden. Sobald das CALO-Spektrometer transportabel ist, kann das System in Feldmessungen charakterisiert werden. Erst dann bietet sich die Gelegenheit, das Gassystem so zu optimieren, dass Formaldehydsenken minimiert werden und es im Feldeinsatz mit anderen Methoden verglichen werden kann. Die hier vorgestellten Untersuchungen bilden die Basis, auf der solche Messungen durchgeführt werden können.



**Abbildung 4.15:** Beispiel für eine der stärksten  $\text{H}_2\text{CO}$ -Linien im Spektralbereich um 3  $\mu\text{m}$ . HITRAN-Simulation bei: Druck 100 mbar,  $\text{H}_2\text{CO}$  Konzentration 1 ppm.

# Kapitel 5

## Medizinische Spurengasanalyse

Der menschliche Atem enthält eine große Anzahl flüchtiger organischer Verbindungen (*volatile organic compounds* VOCs), deren Detektion schon von alters her zur Diagnose von Krankheiten eingesetzt wurde. So ist schon lange bekannt, dass der Geruch des Atems nach Aceton ein Zeichen für Diabetes ist oder ein Fischgeruch auf ein Leberversagen hindeutet. Inzwischen wurden bis zu 400 VOCs im Atem identifiziert, allerdings ist die diagnostische Bedeutung aller dieser Gase noch lange nicht bekannt [Phi92]. Die Atemgasanalyse stellt eine nicht-invasive und schnelle Methode zur Diagnose von Krankheiten dar. Deshalb besteht großes Interesse daran, den Einsatz der Atemgasanalyse auszuweiten. Dazu ist ein besseres Verständnis dafür notwendig, inwieweit eine in Spuren ausgeatmete Substanz auf Stoffwechselforgänge und Krankheiten Rückschlüsse zulässt.

Seit einiger Zeit stehen Methoden zur Verfügung, den Atem auf Spurengase zu analysieren. Bei höheren Konzentrationen ist dies mit kompakten Handgeräten möglich, z.B. für den Ethanoltest im Straßenverkehr. Um allerdings Gase im ppb-Bereich zu identifizieren, bedarf es anderer Methoden; hierbei werden standardmäßig die Gaschromatographie und die Massenspektrometrie eingesetzt. In Kap. 4.1 wurde erwähnt, dass Untersuchungen mit dieser Technik aufwändig und zeitintensiv sind. Dies stellt ein Hindernis für die routinemäßige Untersuchung der Atemproben von Patienten dar und hat dazu geführt, dass viele Untersuchungen nicht in einem größeren Maßstab durchgeführt werden können, der nötig wäre, um statistisch signifikante Ergebnisse zu erzielen. Außerdem können diese Geräte nur in zentralen Labors gehandhabt werden und sind nicht für den Einsatz in Arztpraxen oder auf Krankenhausstationen geeignet.

In diesem Kapitel werden Untersuchungen zur Atemgasanalyse mit der CALO-Spektroskopie vorgestellt. Durch hohe Zeitauflösung und Empfindlichkeit stellt diese Methode

eine Alternative zur GC dar. Die hier vorgestellten Untersuchungen sind der erste Schritt in Richtung einer routinemäßigen Atemgasanalyse mit spektroskopischen Methoden. Es soll gezeigt werden, dass diese prinzipiell möglich ist und welche Vor- und Nachteile dieses Verfahren birgt. Dazu werden in Abschnitt 5.1 die Ergebnisse des empfindlichen Nachweises von Ethan ( $C_2H_6$ ) im menschlichen Atem vorgestellt, welcher mit dem CALOS-Spektrometer durchgeführt wurde. Der Ethangehalt im Atem erlaubt Rückschlüsse auf die Aktivität freier Radikale im Körper. Die Ergebnisse repräsentieren, soweit bekannt, die erste spektroskopische Ethanbestimmung in menschlicher Atemluft; sie wurden in [Dah01a] veröffentlicht.

In Abschnitt 5.2 wird die Detektion von Kohlenmonoxid (CO) im Atem vorgestellt. Diese Messungen wurden mit einem cw-CRD-Spektrometer der Firma BlueLeaf Networks in Sunnyvale, Kalifornien, durchgeführt. Diese Firma ist eine Ausgründung aus der Arbeitsgruppe von Prof. R. Zare an der Stanford University, die sich seit 1998 mit dem kommerziellen Einsatz der CRDS-Technik beschäftigt. Die Arbeiten sind innerhalb eines dreimonatigen Aufenthaltes in Kalifornien entstanden.

## 5.1 Ethannachweis im menschlichen Atem

### 5.1.1 Einleitung

Die Wirkung freier Radikale auf den menschlichen Organismus ist Gegenstand der aktuellen medizinischen und biochemischen Forschung. Ein Interessenschwerpunkt ist die Untersuchung der Zellschädigung durch freie Radikale. Der menschliche Körper ist ständig der Wirkung dieser freien Radikale ausgesetzt. Hierzu zählen Substanzen, die Sauerstoffradikale freisetzen, sogenannte Oxidanzien wie  $O_3$  oder  $H_2O_2$  und Radikale wie OH. Diese entstehen bei Stoffwechselprozessen im Körper und werden z.B. über die Atemwege von außen aufgenommen. Ein körpereigenes antioxidatives System fängt Radikale ab und neutralisiert sie, wobei Stoffen mit einer antioxidativen Wirkung, z.B. Vitamin C, Vitamin E und  $\beta$ -Karotin, eine besondere Bedeutung zukommt. Das Gleichgewicht, das sich bei der Bildung und der Neutralisierung von freien Radikalen einstellt, wird als „oxidativer Stress-Status“ bezeichnet [Kne94]. Verschiedene Faktoren stehen im Verdacht, den oxidativen Stress zu erhöhen, dazu gehören Zigarettenrauch, UV-Licht und übermäßige körperliche Anstrengung [Knu00]. Auch verschiedene Krankheitsbilder gehen mit erhöhtem oxidativen Stress einher, z.B. verschiedene Arten von Krebs, Entzündungen, Arteriosklerose und Alzheimer [Est96, Agh00].

Eine der Schädigungen, die freie Radikale bewirken, ist die Oxidation von vielfach ungesättigten Fettsäuren. Diese chemische Reaktion wird als Lipidperoxidation bezeichnet [Gar89]. Sie bezeichnet eine Kette von chemischen Reaktionen, die mit der Oxidation von Fettsäuren beginnt. Die Zellmembranen der Körperzellen bestehen zum Großteil aus Fettsäuren, so dass durch die Lipidperoxidation Zellschäden auftreten. Dieser Prozess findet im ganzen Körper statt. Die Zellschädigung durch Lipidperoxidation steht also in direktem Zusammenhang mit dem oxidativen Stress-Status des menschlichen Körpers. Die Messung eines spezifischen Biomarkers für die Lipidperoxidation lässt somit Rückschlüsse auf den oxidativen Stress-Status im menschlichen Organismus zu. Im Laufe dieser Reaktionen werden verschiedene Nebenprodukte gebildet, die als Biomarker genutzt werden können.

In der klinischen Praxis werden Malondialdehyd (MDA) und verschiedene Lipidperoxide als Biomarker für Lipidperoxidation genutzt. Sie werden im Blutplasma nachgewiesen. Diese invasive Methode erfordert eine zeitaufwändige Analyse und ist somit für die Echtzeit-Beobachtung des oxidativen Stress-Status ungeeignet. Alle Fragestellungen, die auf Aussagen zur Dynamik des oxidativen Stresses im Zeitraum von Minuten bis Stunden angewiesen sind, können mit dieser Methode nur unzureichend bearbeitet werden.

Weitere Nebenprodukte der Lipidperoxidation sind die Kohlenwasserstoffmoleküle Ethan und Pentan, die nur schlecht in Wasser löslich sind und deshalb den Organismus über die Atemwege verlassen. Sie treten in sehr geringen Mengen auf, sind aber für die Lipidperoxidation spezifisch, sie werden also nur auf diesem Wege im Körper produziert [Rie74]. Durch Analyse des Atems können diese Moleküle als spezifische und empfindliche Indikatoren für oxidativen Stress genutzt werden [Pry91, All94, Ris99, And99]. In [Knu00] wird gezeigt, dass Ethan der empfindlichste spezifische Atem-Biomarker für oxidativen Stress ist. Die Ethankonzentrationen im Atem liegen im ppb- bis hin zum sub-ppb-Bereich.

**Gaschromatographische Ethananalyse** Die Atemgasanalyse wurde in den erwähnten Arbeiten mit gaschromatographischen Methoden durchgeführt. Das Verfahren ist allerdings nicht empfindlich genug, um die Atemproben direkt analysieren zu können. Deshalb wird der Atem mehrere Minuten lang gesammelt und das Ethan in einer Kühlfalle oder einem Adsorber angereichert. Nach thermischer Desorption wird die Probe in die Chromatographiesäule geleitet. Hier findet eine Separation des Ethans von den anderen Kohlenwasserstoffmolekülen statt. Dies geschieht durch unterschiedliche Verweildauer der Moleküle im Adsorptionsmittel. Der Nachweis wird mit einem Flammenionisations- oder Photoionisationsdetektor durchgeführt, der empfindlich auf Kohlenwasserstoffverbindungen reagiert. In der Literatur finden sich sehr unterschiedliche Angaben über den Ethangehalt des Atems (von sub-ppb bis zu 100 ppb), was auf eine Inkonsistenz dieser Messmethode schließen lässt [Knu99, Kne94]. Dies ist einerseits auf die aufwändige Anreicherungstechnik zurückzuführen. Diese kann durch unzureichende Adsorptionsmittel mit Fehlern behaftet sein. Andererseits gibt es bei einigen Adsorbentien in Chromatographiesäulen eine Querempfindlichkeit auf Ethylen ( $C_2H_4$ ), das sich nur schwer vom Ethan trennen lässt.

**Vorteile der CALO-Spektroskopie** Der Ethannachweis im Atem mit Hilfe der CALO-Spektroskopie stellt eine wertvolle Alternative mit einer Reihe von Vorteilen dar:

- Die Atemprobe muss nicht vorkonzentriert werden. Eine Kühlfalle wird hier im entgegengesetzten Sinne verwendet, nämlich um die schwereren Kohlenwasserstoffverbindungen aus dem Gasstrom zu entfernen (siehe Kap. 3.4.2).
- Durch die absolute Bestimmung des Absorptionskoeffizienten sind quantitative genaue Aussagen über den Ethangehalt des Atems möglich.

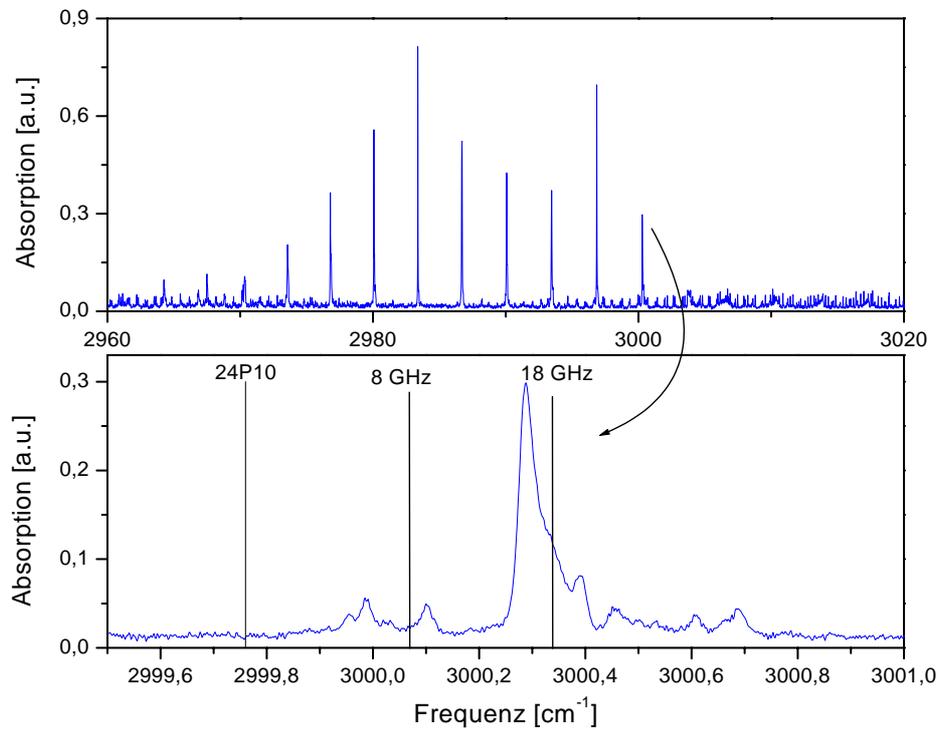
- Die CALO-Spektroskopie ist wegen ihrer hohen Zeitauflösung dazu geeignet, Atemproben in kurzer Zeit zu vermessen. Dies ist allerdings nur der erste Schritt auf dem Weg zu einer atemzug aufgelösten Messung, d.h. der Atem soll direkt in die Nachweiszelle geleitet und in Echtzeit analysiert werden (Genauerer siehe Abschnitt 5.1.5).

**Ethan bei Rauchern** Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse zeigen die erste experimentelle Realisierung einer Ethan-Atemgasmessung mit der CALOS-Methode. Es stand zunächst nicht die medizinische Fragestellung im Vordergrund, sondern die Charakterisierung des Nachweissystems. Deshalb wurde der Ethangehalt im Atem von Rauchern untersucht, da bekannt ist, dass Ethan im Atem von Rauchern vorkommt und eine zeitliche Varianz zeigt, die abhängig vom Rauchverhalten ist [Hab95, Mil97, Hab99, Agh99]. Dies erlaubt eine Reihe von Untersuchungen sowohl der Absolutkonzentration als auch der Bestimmung eines zeitlichen Verlaufes. Es wurden Untersuchungen über das zeitliche Verhalten der Ethankonzentration nach dem Rauchen durchgeführt. Außerdem wurden die Absolutkonzentrationen bei starken und schwachen Zigaretten untersucht.

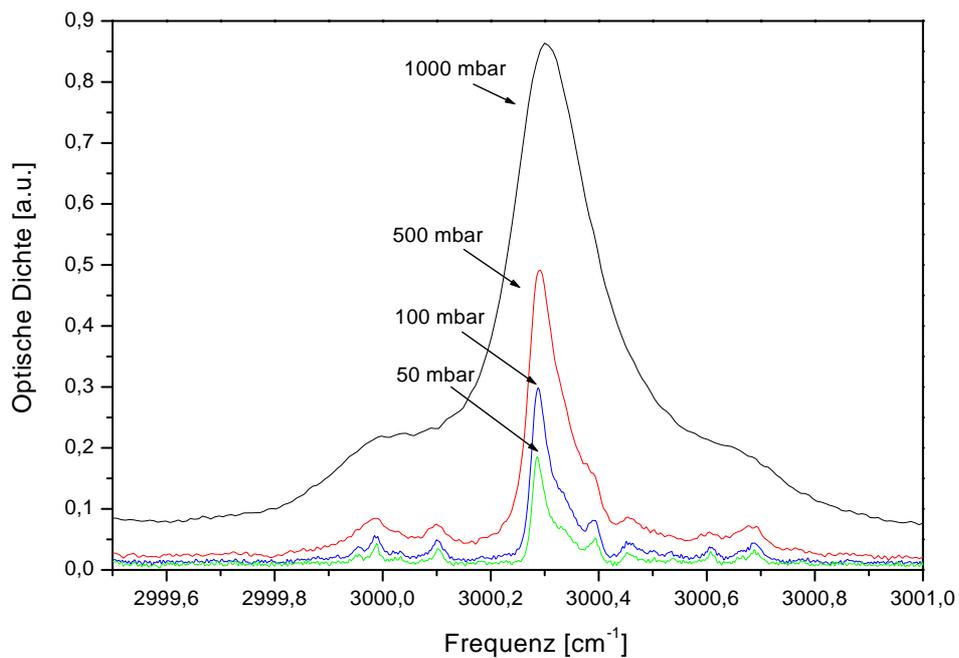
### 5.1.2 Analyse einer Prüfgasmischung

**Ethanspektrum** Die spektroskopische Aufgabenstellung ist zunächst die gleiche wie bei den atmosphärischen Messungen: Um Ethan mit hoher Empfindlichkeit nachweisen zu können, muss eine starke Absorptionslinie gefunden werden, die innerhalb der Mikrowellen-Seitenbänder des Spektrometers liegt. Die HITRAN-Datenbank liefert für Ethan allerdings nur sehr ungenaue und unvollständige Liniendaten. Deshalb wurden, wie in Kap. 4.2.2 erwähnt, Spektren mit einem hochauflösenden FTIR-Spektrometer aufgenommen [Orp99]. Abb. 5.1 zeigt das FTIR-Spektrum im Spektralbereich um  $3,3 \mu\text{m}$ . Dieser Fingerabdruck weist ausgeprägte und gut separierte Banden auf, die einen empfindlichen und spezifischen Ethannachweis erlauben. Sie setzen sich aus vielen dicht zusammenliegenden Vibrations-Rotations-Übergängen zusammen. Die einzige Ethanbande, die innerhalb des mit dem Seitenbandspektrometers erreichbaren Spektralbereiches liegt, ist die um  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Durch spektrales Abtasten dieser Struktur wird ein empfindlicher Ethannachweis möglich.

**Optimaler Druck** Um den optimalen Druck zu ermitteln, wurden die FTIR-Spektren bei unterschiedlichen Drücken aufgenommen. In Abb. 5.2 ist die zum Ethan-



**Abbildung 5.1:** Oben: FTIR-Spektrum von Ethan im Spektralbereich um  $3000 \text{ cm}^{-1}$  ( $3,3 \mu\text{m}$ ), Druck 100 mbar [Orp99]. Unten: Ausschnittsvergrößerung mit Markierung der Laserlinie und des Seitenbandbereiches.



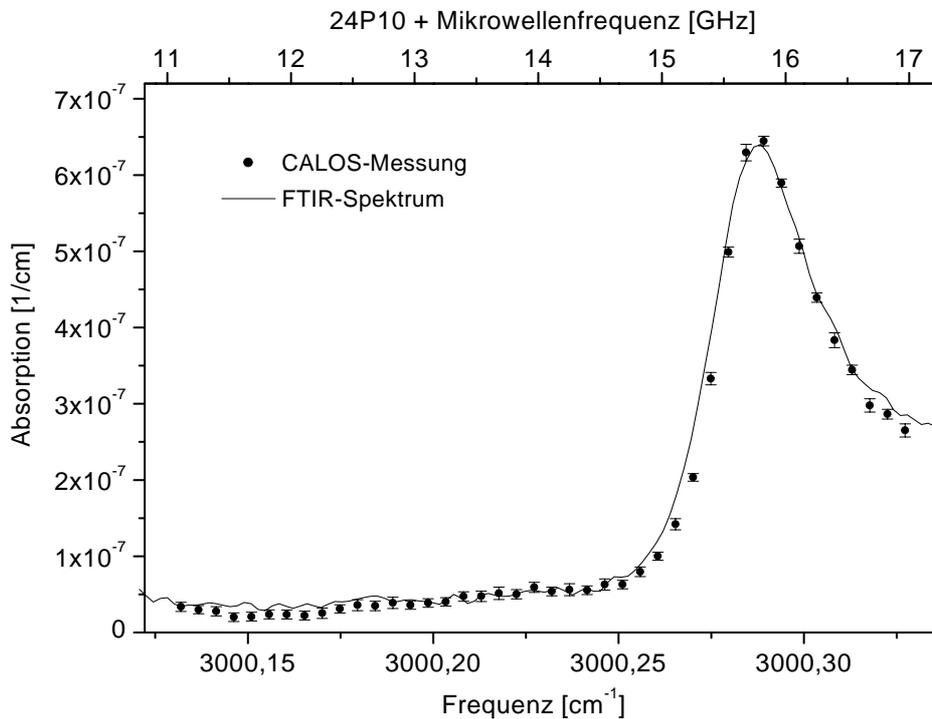
**Abbildung 5.2:** Zur Detektion ausgewählte Ethanbande bei verschiedenen Drücken.

nachweis genutzte Bande in Abhängigkeit vom Druck gezeigt. Anhand dieser Messung wurde zum Nachweis ein Druck von 100 mbar gewählt. Bei diesem Druck hat die Linie eine Breite erreicht, die es ermöglicht, sie von einer überlappenden Methanlinie bei  $3000,172\text{ cm}^{-1}$  zu trennen (siehe auch Abb. 5.4). Außerdem ist die Struktur bei einem höheren Druck zu breit, um sie innerhalb des ca. 10 GHz breiten Seitenband-Fensters abzutasten. Hinzu kommt noch, dass die Absorption bei höheren Drücken an keiner Stelle auf Null abfällt, wodurch die Bestimmung des Hintergrundes erschwert würde.

**Empfindlichkeit** Mit einem Prüfgasgemisch (1 ppm Ethan in Stickstoff 5.0) wurde ein Ethanspektrum erstellt und mit dem FTIR-Spektrum verglichen. Dabei wurde das Eichgasgemisch im Fluss auf eine Konzentration von 63 ppb verdünnt (13 sccm Prüfgas gemischt mit 210 sccm Stickstoff 5.0). Abb. 5.3 zeigt das Ergebnis. Die Frequenzpunkte wurden in Abständen eines halben freien Spektralbereiches vermessen. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den statistischen Schwankungen des Abklingsignals, es wurden 5 Messpunkte, bestehend aus jeweils 100 gemittelten Abklingsignalen, gemessen. Die Abbildung zeigt auf der oberen x-Achse, dass das Maximum der Ethanabsorption bei einer Mikrowellenfrequenz von ca. 15,8 GHz liegt. Deswegen ist es nicht möglich, die gesamte Linie zu vermessen, da sie die spektrale Breite des Seitenbandfensters überschreitet (siehe auch Abb. 5.1). Die vermessene Struktur ermöglicht aber eine eindeutige Identifizierung des Ethanmoleküls. Der rauschäquivalente Absorptionskoeffizient im Maximum der Ethanbande beträgt  $3,3 \times 10^{-9}/\text{cm}$  in einer Integrationszeit von 10 s. Damit ergibt sich eine Nachweisgrenze von 300 ppt Ethan.

### 5.1.3 Probennahme

**Probenbeutel** Das Atemgas wurde in aluminiumbeschichteten Probenbeuteln (Tecobag, Tesseraux GmbH, Volumen 1 l) gesammelt, die mit einem Ventil verschlossen werden können. In einem späteren Stadium der Studie kamen 5 Liter-Probenbeutel aus Tedlar (Firma SKC Inc.) zum Einsatz, um das gesamte Lungenvolumen in einem Beutel sammeln zu können. Beide Beutel wurden testweise mit Stickstoff gefüllt. Nach 48 Stunden wurde das Gas analysiert, wobei keine störenden Gase hinter der Kühlfalle beobachtet wurden. Außerdem wurden die Beutel mit einem definierten Gemisch aus Ethan in Stickstoff gefüllt und der Inhalt nach 48 Stunden untersucht. Es zeigten sich keine messbaren Verluste in der Ethankonzentration über diesen Zeitraum.



**Abbildung 5.3:** CALO-Spektrum von 63 ppb Ethan bei 100 mbar im Vergleich mit dem FTIR-Spektrum, das auf die entsprechende Konzentration angepasst wurde.

**Kühlfalle** Die im Probenbeutel gesammelte Atemprobe wurde vor dem Eintritt in die Nachweiszelle durch eine Kühlfalle geleitet (Details zur Kühlfalle finden sich in Kap. 3.4.2). Die Flussrate betrug zwischen 100 und 200 sccm. Um die Kühlfalle zu testen, wurde ein Gasmischung von 300 ppb Ethan in Stickstoff 5.0 bei einem Fluss von 100 sccm mit und ohne Kühlfalle analysiert; dabei waren keine Verluste in der Kühlfalle messbar. Hinter der Kühlfalle finden sich nur noch die Gase Ethan, Ethylen und Methan, die die Messung in diesem Spektralbereich signifikant beeinflussen. Auf die Querempfindlichkeit zu Methan wird weiter unten in diesem Kapitel eingegangen.

**Einfluss des Ethans in der Umgebungsluft** Die Umgebungsluft enthält Ethan in Konzentrationen von 0-10 ppb, in einigen Gebieten kann sie auch darüber liegen [LNW98]. Diese sind schon in der eingeatmeten Luft vorhanden (exogenes Ethan), können also die Messung des vom Organismus produzierten Ethans (endogenes Ethan) überlagern. Eine oft praktizierte Methode, dies zu vermeiden, ist das sogenannte „Auswaschen“ der Atemwege vor der Probennahme. Der Proband atmet vor der Probennahme für mindestens 5 Minuten kohlenwasserstofffreie Luft ein, so dass die ausgeatmete Luft nur noch endogen produzierte Kohlenwasserstoffmoleküle enthält [Knu99]. Diese

Methode wurde für die ersten Ethanmessungen eingesetzt, stellte sich aber als recht umständlich heraus. Außerdem birgt sie den Nachteil, dass immer eine Zeitspanne von 5 Minuten zwischen der ethanproduzierenden Reizung des Organismus und der Messung liegt, so dass in dieser Zeit ausgeatmetes Ethan prinzipiell nicht gemessen werden kann.

Eine zweite, für den Probanden einfachere Methode besteht in der Subtraktion des exogenen Ethans. Um einen Absorptionskoeffizienten berechnen zu können, muss das Hintergrundspektrum der leeren CALO-Zelle bestimmt werden. Anstatt der leeren Zelle wird zur Eliminierung des exogenen Ethans eine Luftprobe vermessen und als Hintergrundspektrum genutzt, d.h. die Atemprobe liefert die Abklingzeit  $\tau$  und die Luftprobe die Abklingzeit  $\tau_0$ , die dann mit Hilfe von Gl. 2.9 in Absorptionskoeffizienten umgerechnet werden. Die verwendete Luftprobe wird zeitgleich und am gleichen Ort genommen, an dem der Proband die Atemprobe abgibt. Dadurch wird das exogene Ethan als Hintergrund subtrahiert. Das resultierende Spektrum enthält nur das endogene produzierte Ethan.

Die Luftprobe als Hintergrundspektrum zu verwenden hat den Vorteil, dass nicht zwei Absorptionskoeffizienten bestimmt werden müssen, einer des endogenen und einer des exogenen Ethans, die erst dann voneinander subtrahiert werden. Dies würde insgesamt vier Messungen nötig machen: die Luftprobe, die Atemprobe und zweimal die leere Zelle. Bei Verwendung der Luftprobe als Hintergrundspektrum sind nur 2 Messungen nötig, da die Abklingzeiten direkt voneinander subtrahiert werden. Dadurch wird der statistische Fehler der Messung gesenkt.

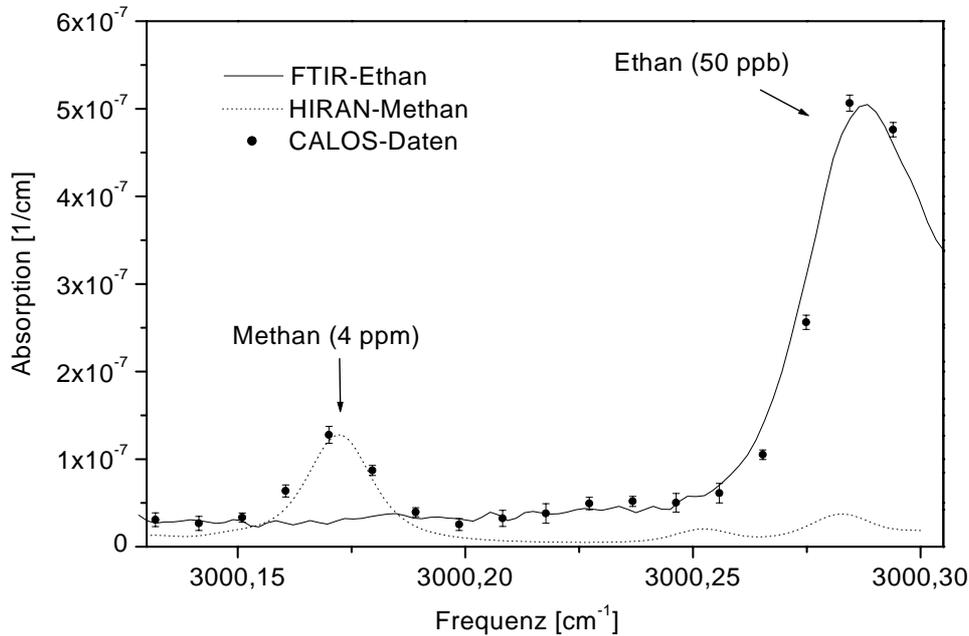
Dieses Verfahren wurde an unterschiedlichen Probanden getestet, wobei sich herausgestellt hat, dass es äquivalente Ergebnisse zur Auswaschmethode liefert, solange die exogene Ethankonzentration die endogene um nicht mehr als eine Größenordnung übersteigt.

#### 5.1.4 Ergebnisse bei Rauchern

**Spektrum der Atemluft** Ein Mitarbeiter der Arbeitsgruppe, der regelmäßig raucht, wurde gebeten, 30 min nach dem Rauchen einer Zigarette eine Atemprobe abzugeben<sup>1</sup>. Vor dem Befüllen des Probenbeutels hielt er für 30 s die Luft an und füllte dann den Probenbeutel mit einem Atemzug. Gleichzeitig wurde jeweils eine Probe der Umgebungsluft genommen, um, wie oben erwähnt, das exogene Ethan subtrahieren zu können.

---

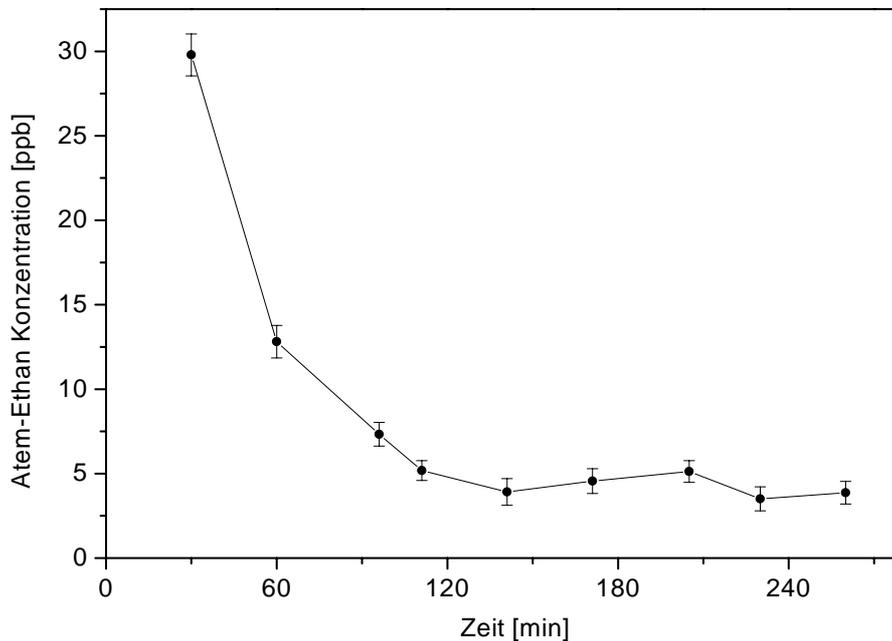
<sup>1</sup>Der Proband raucht ca. alle 45 Minuten eine Zigarette, Alter 29 Jahre.



**Abbildung 5.4:** CALO-Spektrum einer Atemprobe 30 min. nach dem Rauchen einer Zigarette.

Abb. 5.4 zeigt das Spektrum einer solchen Atemprobe. Im Atem des Rauchers fanden sich 50 ppb Ethan, aber auch 4 ppm Methan, wie in der Abbildung gekennzeichnet. Die gestrichelte Linie zeigt das HITRAN-Spektrum für Methan in diesem Spektralbereich. Es ist erkennbar, dass die Ethanbande nicht ganz frei von Querempfindlichkeiten auf Methan ist. Um diese subtrahieren zu können, wird anhand der isolierten Methanlinie bei  $3000,172 \text{ cm}^{-1}$  der Methangehalt der Probe durch Anpassen der HITRAN-Daten ermittelt. Die bekannte Methankonzentration erlaubt nun eine HITRAN-Simulation der schwächeren Methanlinien, die unterhalb der Ethanbande liegen. Der Einfluss des Methan kann dadurch eliminiert werden. Die Untersuchung der Atemgasprobe erlaubt also eine gleichzeitige Bestimmung der Ethan- und Methankonzentration, wobei im Folgenden nur auf den Ethangehalt des Atems eingegangen wird. Das Spektrum zeigt aber, dass bei einer medizinischen Fragestellung auch der Methangehalt des Atem berücksichtigt werden kann.

**Zeitlicher Verlauf des Atem-Ethans bei Rauchern** Nachdem anhand des Spektrums in Abb. 5.4 demonstriert wurde, dass es möglich ist, Atemgasproben mit dem CALO-Spektrometer auf ihren Ethangehalt zu analysieren, wurde als erste Anwendung der zeitliche Verlauf des Ethangehalts im Atem eines Rauchers untersucht. Hier-



**Abbildung 5.5:** Verlauf der Ethankonzentration im Atem nach dem Rauchen einer Zigarette zum Zeitpunkt  $t=0$ .

zu wurden nach dem Rauchen einer Zigarette über vier Stunden hinweg Atemproben analysiert. Die erste Probe wurde 30 min. nach dem Rauchen genommen, um die Einflüsse des Zigarettenrauches aus der Lunge zu minimieren. Während der Messung rauchte der Proband nicht. Das Ergebnis ist in Abb. 5.5 dargestellt. Zur Konzentrationsbestimmung wurden jeweils Messwerte über den gesamten in Abb. 5.4 gezeigten Spektralbereich aufgenommen, um den Einfluss des Methans korrigieren zu können. Die Aufnahme eines Konzentrationspunktes dauert 1-2 Minuten.

Das Ergebnis zeigt, dass Ethankonzentrationen im Atem bis hin zu wenigen ppb mit einer Genauigkeit von  $\pm(1 \text{ bis } 2)$  ppb vermessen werden können. Das Abnehmen der Ethankonzentration mit der Zeit konnte mit mehreren Probanden reproduziert werden. Die Zeitkonstanten sind stark vom Rauchverhalten des Probanden abhängig. Für den hier vorgestellten Probanden konnte aus einer Messreihe mit 5 Messungen eine  $1/e$ -Zeit von  $120 \pm 20$  Minuten für das Abklingen des Ethans ermittelt werden. Es fällt auf, dass der Ethangehalt des Atems sich bei einem Wert von 4 – 5 ppb stabilisiert. Dieser Wert liegt deutlich über den bei Nichtrauchern beobachteten Werten. In [Hab95] wird angeführt, dass die oxidative Schädigung der Lunge durch freie Radikale im Zigarettenrauch für die Ethanproduktion verantwortlich sein kann. Es ist aber nicht auszu-

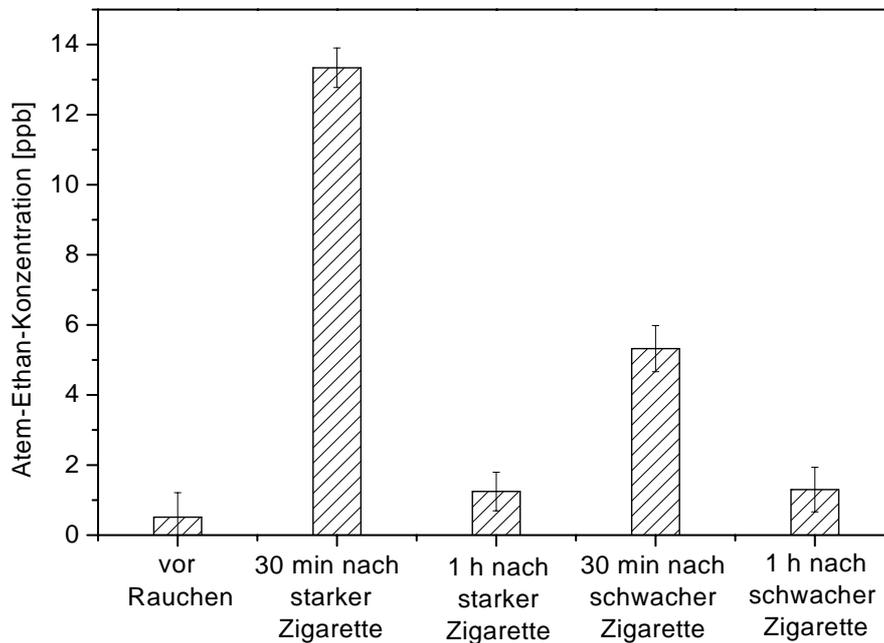
schließen, dass auch im Körper gelöstes Ethan aus dem Zigarettenrauch einen Beitrag zum ausgeatmeten Ethan liefert. Diese Fragestellung war nicht der primäre Gegenstand der Untersuchung. Die Messungen wurden zuerst mit dem Ziel durchgeführt, schon vorhandene Messungen, die mit anderen Methoden durchgeführt wurden, zu reproduzieren. Ein Vergleich mit [Hab95] zeigt, dass dies erfolgreich war. In dieser Arbeit wurden die Messungen mittels gaschromatographischer Methoden durchgeführt, die qualitativ den gleichen zeitlichen Verlauf zeigen. Durch die hohe Zeitauflösung der CALO-Spektroskopie konnte die Dichte der Messpunkte im Vergleich zu den genannten Messungen erhöht werden.

**Unterschiedlich starke Zigaretten** Obwohl das Hauptaugenmerk auf der Charakterisierung des Nachweissystems lag, wurden im weiteren Verlauf Messungen durchgeführt, die noch nicht in der Literatur erwähnt sind. Um den Einfluss der Stärke einer Zigarette auf das ausgeatmete Ethan zu ermitteln, wurde folgende Untersuchung durchgeführt: Ein Proband<sup>2</sup> wurde gebeten, jeweils vor dem Rauchen, 30 min und 60 min nach dem Rauchen einer starken (0,9 mg Nikotin, 12 mg Kondensat) und einer schwachen (0,6 mg Nikotin, 9 mg Kondensat) Zigarette Atemproben abzugeben. Das Ergebnis ist in Abb. 5.6 dargestellt. Es zeigt sich, dass die starke Zigarette eine mehr als doppelt so große Ethankonzentration im Atem hervorruft. Eine Stunde nach dem Rauchen ist die Ethankonzentration deutlich zurückgegangen. Dies ist also gleichzeitig ein Beispiel für die im vorigen Abschnitt erwähnten unterschiedlichen Zeiten für das Abklingen der Ethankonzentration im Atem. Es kann damit zusammenhängen, dass dieser Proband wenig raucht. Der Unterschied zwischen der starken und der schwachen Zigarette bleibt auch erhalten, wenn die Reihenfolge, in der die Zigaretten geraucht werden, umgedreht wird. Es handelt sich also um ein für dieses Individuum reproduzierbares Ergebnis. Mit Hilfe der Ethandetektion im Atem kann also bei diesem Probanden noch 30 min nach dem Rauchen ermittelt werden, ob eine starke oder schwache Zigarette geraucht wurde.

Diese Messung macht deutlich, welche Bedeutung die genaue Kenntnis der absoluten Ethankonzentration haben kann. Neben der höheren Zeitauflösung zeigt sich hier ein weiterer Vorteil des Ethannachweises mit der CALO-Spektroskopie.

---

<sup>2</sup>Alter des Probanden: 27 Jahre, unregelmäßiger Raucher.



**Abbildung 5.6:** Vergleich der Ethanexpiration nach dem Rauchen unterschiedlich starker Zigaretten.

### 5.1.5 Diskussion und Ausblick

Ziel der in diesem Abschnitt vorgestellten Untersuchungen war es, die Tauglichkeit der CALO-Spektroskopie für die Spurengasanalytik im Atem zu ermitteln. Die Ergebnisse zeigen, dass diese Methode nicht nur gleichwertige Ergebnisse wie die etablierte Gaschromatographie liefert, sondern darüber hinaus das Spektrum der Einsatzmöglichkeiten entscheidend erweitert. Durch die niedrige Nachweisgrenze von 300 ppt Ethan können erstmals Atemproben ohne vorheriges Anreichern gemessen werden. Dies führt zur Vermeidung von Fehlerquellen durch Anreicherung und erlaubt einen sehr viel schnelleren Ethannachweis. Es konnte gezeigt werden, dass die Ethankonzentration im Atem von Rauchern zuverlässig nachweisbar ist, und es wurden erste Untersuchungen mit medizinischer Fragestellung durchgeführt. Die hierbei erzielten Ergebnisse bestätigen in der Literatur schon vorgestellte Untersuchungen, dass bei Rauchern ein Abklingen der Ethankonzentration nach dem Rauchen beobachtet werden kann. Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die Ethanexpiration von der Stärke der Zigarette abhängig ist und dass dies auch 30 min nach dem Rauchen noch nachgewiesen werden kann.

**Ausblick** In Kombination mit Blutuntersuchungen auf Biomarker für Lipidperoxidation wird es möglich, Blut und Atemtest gegeneinander zu kalibrieren. Im nächsten Schritt kann das System dahingehend modifiziert werden, dass es möglich wird den Ethangehalt einer Atemprobe *online* zu vermessen. Der Atem des Patienten oder der Testperson soll direkt in die CALO-Zelle geleitet werden. Dadurch kann die Zeitauflösung des Spektrometers voll ausgenutzt werden, um innerhalb eines Atemzuges die Variation der Ethankonzentration zu beobachten. Dies erlaubt Rückschlüsse auf den Entstehungsort des Ethans im Atem. Wenn z.B. am Ende des Ausatmens eine Erhöhung der Ethankonzentration gemessen wird, so stammt das Ethan aus der Lunge und nicht aus den oberen Atemwegen.

Das Seitenband-CALO-Spektrometer mit dem CO-Oberton-Laser dient bei den vorgestellten Experimenten als Testsystem, anhand dessen die Methoden zur Atemgasdetektion getestet und bewertet werden können. Wenn es aber zu einer routinemäßigen *online*-Messung des Atems von Patienten im Krankenhaus kommen soll, ist ein transportables System wünschenswert, das schon mehrfach erwähnt wurde.

## 5.2 Kohlenmonoxidnachweis im menschlichen Atem

### 5.2.1 Einleitung

Kohlenmonoxid ist ein geruchloses, giftiges Gas, das den Organismus schon in geringen Konzentrationen (ab 30 ppm) schädigen kann, da es eine 200-fach höhere Affinität zu Hämoglobin aufweist als Sauerstoff. Eingeatmetes CO ersetzt den Sauerstoff am Hämoglobin und wird erst im Laufe von 24 Stunden wieder ausgeatmet.

Kohlenmonoxid wird aber auch vom Körper selbst produziert: Ein gesunder Nichtraucher atmet im Durchschnitt 1 bis 2 ppm CO aus. Das endogen produzierte CO wird auch in verschiedenen Veröffentlichungen in Verbindung mit oxidativem Stress gebracht, z.B. [Hor98a, Par00].

An dieser Stelle werden die relevanten Zusammenhänge zwischen der endogenen Kohlenmonoxidproduktion und oxidativem Stress erläutert, danach wird genauer auf die Kohlenmonoxidexpiration eingegangen, die durch exogen aufgenommenes CO entsteht.

**Endogenes CO durch oxidativen Stress** In Kap. 5.1.1 wurde erwähnt, dass der menschliche Organismus ein antioxidatives System besitzt, das schädliche freie Radikale neutralisiert. Bei verstärktem Auftreten freier Radikale wird das Enzym Häm-Oxidase (HO-1) aktiviert [Key90]. Dieses bewirkt eine katalytische Reaktion, bei der die freien Radikale durch Oxidation des eisenhaltigen Blutfarbstoffes Häm entfernt werden. Bei dieser Reaktion entsteht als Nebenprodukt Kohlenmonoxid [Hor98a]. Diese Zusammenhänge werden durch die Beobachtung gestützt, dass bei bestimmten Krankheiten die CO-Konzentration im Atem erhöht ist. Dies ist in [Hor98a] für Asthma beschrieben und in [Hor98b] für Bronchitis. In beiden Arbeiten wird CO als Biomarker für oxidativen Stress postuliert. In [Par00] wird eine parallele Bestimmung des Ethan- und CO-Gehalts im Atem bei Mucoviscidose-Patienten vorgestellt. Beide Gase wurden in erhöhten Konzentrationen gefunden. Diese Betrachtung zeigt, dass die CO-Bestimmung im Atem wertvolle Hinweise auf das Zusammenspiel von oxidativem Stress und verschiedenen Krankheiten liefern kann.

**Exogenes CO bei CO-Aufnahme durch Rauchen** Bei Rauchern ist auf Grund der CO-Aufnahme durch den Rauch die CO-Expiration über einen längeren Zeitraum erhöht. Der Grund ist, dass das im Zigarettenrauch reichlich vorhandene CO den Sauerstoff vom Hämoglobin verdrängt und sich Carboxyhämoglobin (COHb) bildet. Es

dauert im Mittel 24 Stunden, bis das CO wieder abgegeben wird. Dies führt bei Rauchern zu einer erhöhten CO-Exspiration innerhalb dieses Zeitraums. In [Mid99] wird dargestellt, dass sich eine signifikante Erhöhung des Kohlenmonoxids in der Atemluft von Rauchern nachweisen lässt. In der zitierten Arbeit wurde festgestellt, dass ab einer Konzentration von 6 ppm die Wahrscheinlichkeit über 90% liegt, dass es sich um einen Raucher handelt. Deshalb wurde die CO-Expiration bei Rauchern dazu genutzt, die Angaben über das Rauchverhalten der Patienten zu kontrollieren. Die in diesem Kapitel vorgestellte Untersuchung hatte zum Ziel, diese Ergebnisse zu reproduzieren, um die Detektierbarkeit von CO mittels CRD-Spektroskopie zu prüfen.

### 5.2.2 Experimenteller Aufbau und Linienauswahl

Die Messungen wurden mit einem CRD-Spektrometer der Firma BlueLeaf Networks durchgeführt. Das eingesetzte Spektrometer ist der Labor-Prototyp eines Gerätes, das nach weiterer Miniaturisierung zunächst zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses von  $^{12}\text{CO}_2/^{13}\text{CO}_2$  im Atem eingesetzt werden soll.

Der genaue Aufbau des Spektrometers kann im Rahmen dieser Arbeit aus Gründen des Produktschutzes nicht beschrieben werden. Deshalb liegt der Schwerpunkt dieses Kapitels auf der spektroskopischen Fragestellung des CO-Nachweises. Es wird im Folgenden nur kurz auf die grundlegenden Unterschiede und Gemeinsamkeiten zwischen dem CALO-Spektrometer und dem hier eingesetzten CRD-Spektrometer eingegangen.

**Das Nachweissystem** Der Spuregasnachweis wird auch mittels Cavity-Ring-Down-Spektroskopie durchgeführt, wobei ebenfalls ein Dauerstrichlaser zum Einsatz kommt. Es handelt sich um einen *external-cavity* Diodenlaser, der im Wellenlängenbereich um  $1,5\ \mu\text{m}$  Laserlicht mit einer Intensität von ca. 20 mW emittiert. Das Licht wird in eine Ring-Down-Zelle eingekoppelt, die aus drei Spiegeln besteht (Ringresonator). Durch diese Anordnung werden Rückreflexe in den Laser verhindert, da der Eintrittsspiegel in einem Winkel von ca.  $45^\circ$  zum einfallenden Licht steht [Mar99]. Dies erlaubt den Einsatz von Diodenlasern, obwohl diese sehr empfindlich auf rückreflektiertes Licht reagieren. In dem eingesetzten Ringresonator werden Abklingzeiten von bis zu 20  $\mu\text{s}$  erreicht. Alle gezeigten Spektren sind Mittelwerte aus 50 einzelnen Scans, wobei ein Scan 9 s dauert.

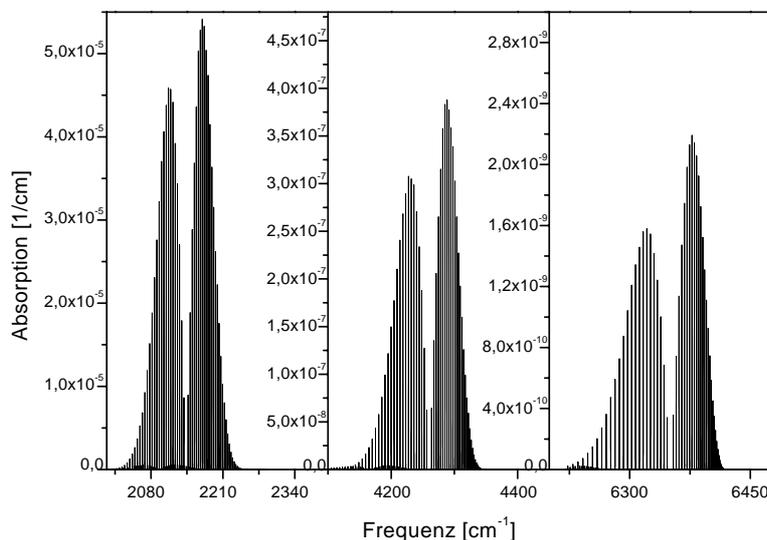
Das System ist so ausgelegt, dass es über einen Bereich von ungefähr einer Wellenzahl das Spektrum in kleinen Schritten abtastet; in den vorliegenden Experimenten wurde eine Auflösung von 2800 Punkten/Wellenzahl gewählt. Das Spektrometer liefert eine relative Eichung des Abstandes der Messpunkte in Wellenzahlen. Die absolute Eichung

wird anhand der auf  $\pm 1$  Wellenzahl genau bekannten Position des Lasers und einem bekannten Spektrum, z.B. aus der HITRAN-Datenbank, vorgenommen. Es wird also nicht wie beim CALO-Spektrometer in FSR-Schritten gesprungen, wobei die Frequenz an jedem Punkt genau bekannt ist.

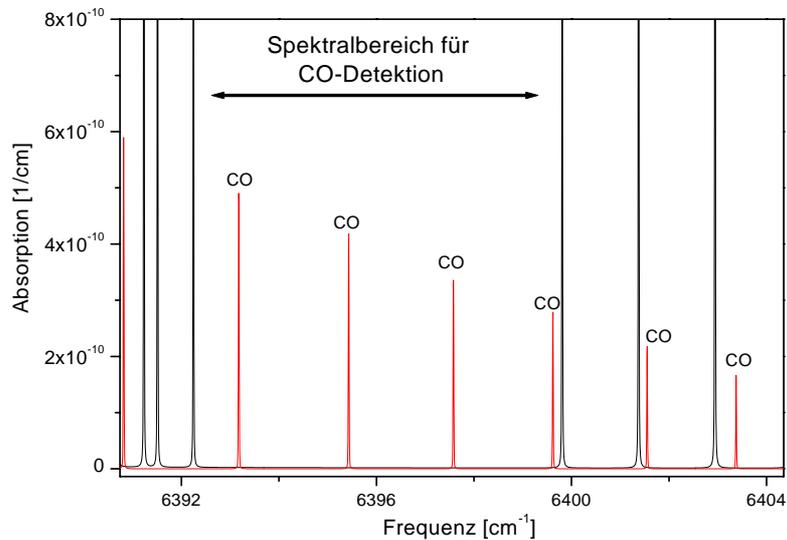
Das Gassystem arbeitet statisch, d.h. die Probe wird in die Zelle gefüllt, danach wird die Zelle abgeschlossen und das Spektrum aufgenommen. Der Druck in der Zelle ist frei wählbar und wird in der Zelle kontrolliert. Auch in diesem Punkt unterscheidet sich das System vom CALO-Spektrometer, wo die Proben im Fluss gemessen werden.

## Linienauswahl

Abb. 5.7 zeigt die Absorptionsbanden des CO im gesamten infraroten Spektralbereich. Es wird deutlich, dass der zweite Oberton bei  $1,5 \mu\text{m}$  ( $6300 \text{ cm}^{-1}$ ) um vier Größenordnungen schwächer absorbiert als der Grundton bei  $4,8 \mu\text{m}$  ( $2100 \text{ cm}^{-1}$ ). Die maximale Absorption für 1 ppm CO liegt nur noch im Bereich von  $2 \times 10^{-9}/\text{cm}$ . Im Weiteren wird darauf eingegangen, welche Überlegungen bei der Auswahl einer CO-Absorptionslinie eine Rolle gespielt haben.



**Abbildung 5.7:** HITRAN-Spektrum von 1 ppm CO im infraroten Spektralbereich, Druck 133 mbar. Grundton bei  $2100 \text{ cm}^{-1}$ , erster Oberton bei  $4300 \text{ cm}^{-1}$ , zweiter Oberton bei  $6300 \text{ cm}^{-1}$ . Die Obertöne zeigen um jeweils zwei Größenordnungen geringere Absorptionskoeffizienten als der Grundton.

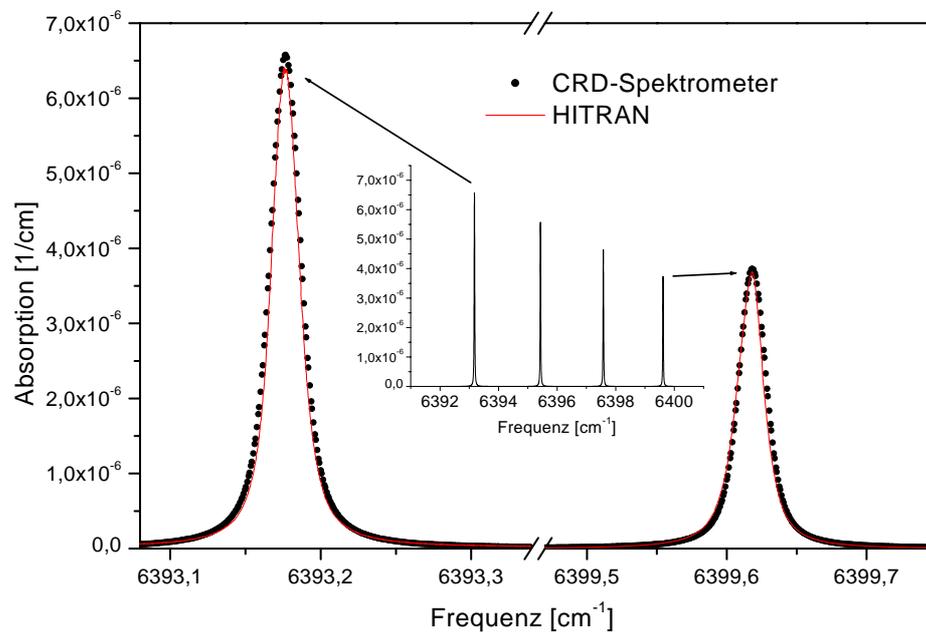


**Abbildung 5.8:** HITRAN-Spektrum von 1 ppm CO und 1% CO<sub>2</sub> (typische Atemkonzentration), Druck 30 mbar. Die CO-Linien sind beschriftet, die übrigen Linien sind CO<sub>2</sub>-Linien. Die überwiegende Zahl der CO-Linien wird von CO<sub>2</sub>-Linien überlagert, da im Atem ein sehr großer Konzentrationsunterschied vorliegt.

**CO<sub>2</sub>-Überlagerung der CO-Linien** Um den Aufbau so kompakt wie möglich zu halten, wurde auf den Einsatz einer Kühlfalle verzichtet. Dies schränkt die Auswahl der infrage kommenden CO-Linien deutlich ein, da in diesem Spektralbereich das im Atem zu 2-5% enthaltene Kohlendioxid starke Absorptionen zeigt, welches in einer Kühlfalle ausgefroren würde. Auch Wasser besitzt in diesem Spektralbereich Absorptionslinien, die ebenfalls den Nachweis stören können.

Abb 5.8 zeigt die CO-Linien, die nicht von starken CO<sub>2</sub>-Linien überlagert werden. Nur diese vier Linien kommen im Spektralbereich um 1,5 µm für einen CO-Nachweis infrage, bedingt durch die hohe CO<sub>2</sub>-Konzentration im Atem. Diese wurden genauer auf Querempfindlichkeiten untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass die schwächste der Linien die mit den geringsten Querempfindlichkeiten ist und somit trotz des geringeren Absorptionskoeffizienten am besten für den Nachweis von CO im Atem geeignet ist. Die Untersuchungen, die zu diesem Ergebnis geführt haben, werden weiter unten dargestellt.

**Prüfung der HITRAN-Daten** Zunächst muss die Übereinstimmung der HITRAN-Daten mit den CRDS-Messwerten überprüft werden. Dazu wurden zwei der vier Lini-

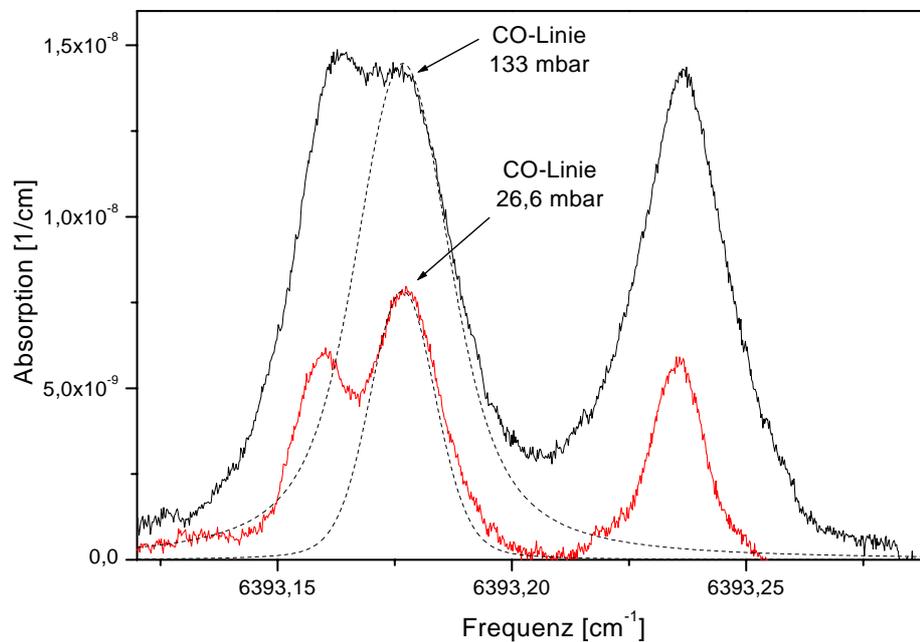


**Abbildung 5.9:** Vergleich von HITRAN-Daten mit CRDS-Messung. Konzentration: 0,5% CO, Druck: 133 mbar.

en vermessen und mit den HITRAN-Daten verglichen. Für diese Messung wurde die Nachweiszelle mit einer hohen CO-Konzentration (Prüfgas: 0,5% CO in N<sub>2</sub> 5.0, zertifiziert auf  $\pm 5\%$ ) gefüllt, um ein gutes Signal/Rausch-Verhältnis zu erzielen. Abb. 5.9 zeigt das Ergebnis. Es wird deutlich, dass die gemessenen Absorptionen mit den von HITRAN berechneten gut übereinstimmen, d.h. die HITRAN-Daten können für eine Bestimmung unbekannter Konzentrationen genutzt werden.

**Querempfindlichkeiten** In der HITRAN-Datenbank sind nicht alle CO<sub>2</sub>- und Wasserlinien aufgeführt, vor allem schwache Linien sind deshalb in Abb. 5.8 nicht enthalten. Diese können aufgrund des hohen Konzentrationsunterschiedes die CO-Detektion beeinflussen. Deshalb wurden die Spektren von Atemproben der vier Linien, die in Abb. 5.8 gezeigt sind, auf Querempfindlichkeiten hin untersucht. Es werden exemplarisch einige Atemgasspektren gezeigt, an denen die unterschiedlichen Querempfindlichkeiten deutlich werden. Es handelt sich um Atemgas-Spektren eines Rauchers; die Probennahme wird in Abschnitt 5.2.3 beschrieben.

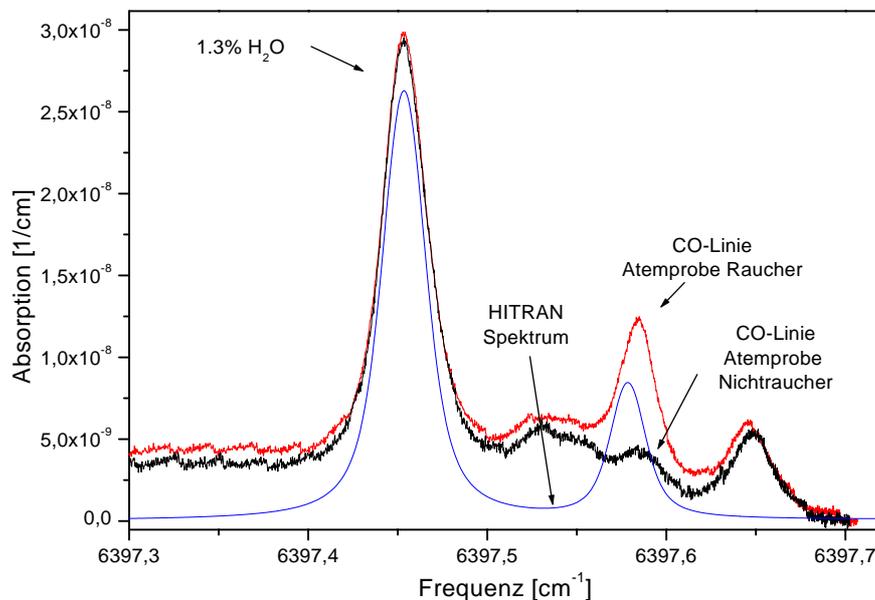
Abb. 5.10 zeigt das Atemgas-Spektrum der stärksten der vier CO-Linien bei



**Abbildung 5.10:** Atemgasspektrum bei 133 mbar und 26,6 mbar. Durchgezogene Linien: CRDS-Messung, gestrichelte Linie: HITRAN-Spektrum. Die CO-Linie wird auch bei geringem Druck von einer störenden Linie überlagert, die nicht im HITRAN verzeichnet ist, so dass diese CO-Absorptionslinie sich nicht für einen Nachweis eignet.

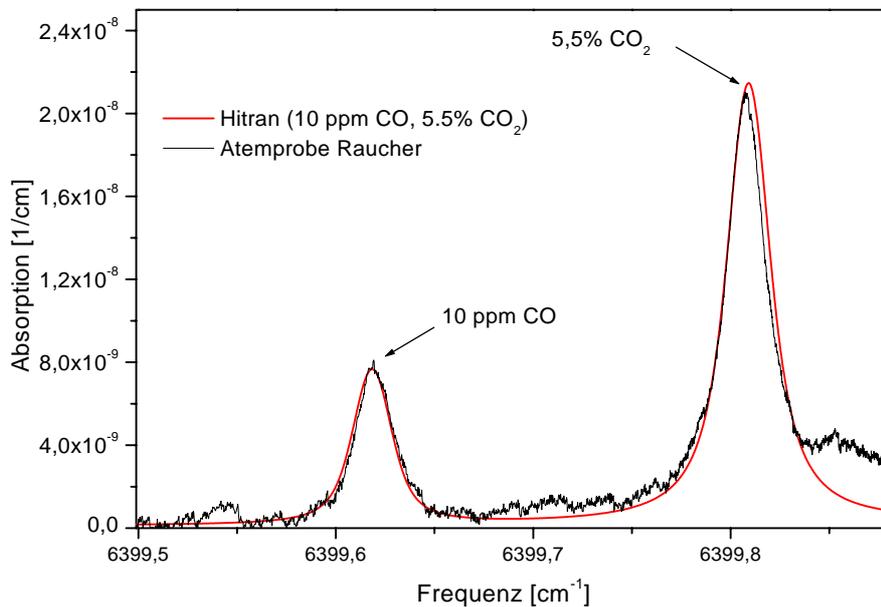
6393,16  $\text{cm}^{-1}$ . Es wird deutlich, dass auch bei einer Absenkung des Drucks keine auswertbaren Ergebnisse zu erzielen sind, da die CO-Linie von einer anderen Absorptionslinie überlagert wird. Das Molekül, das diese Absorption hervorruft, ist wahrscheinlich  $\text{CO}_2$ . Mit Sicherheit könnte dies nur mittels einer Prüfgasmessung festgestellt werden, da diese Linie in keiner Datenbank verzeichnet ist.

Auch die nächst stärkere CO-Linie bei 6395,5  $\text{cm}^{-1}$  wird von einer  $\text{CO}_2$ -Linie überlagert und kommt deshalb für den CO-Nachweis nicht infrage. Anhand der CO-Linie bei 6397,45  $\text{cm}^{-1}$  lässt sich noch ein weiterer Einfluss von interferierenden Gasen im Atem erkennen. Abb. 5.11 zeigt die Spektren eines Rauchers und eines Nichtraucherers und das berechnete HITRAN-Spektrum. Der Untergrund ist nicht spektral flach, sondern fällt an der Stelle der CO-Linie ab, wodurch eine Konzentrationsbestimmung erschwert wird, besonders bei der niedrigen CO-Konzentration im Atem des Nichtraucherers. Das breitbandig absorbierende Molekül, welches den Hintergrund verschiebt, konnte nicht identifiziert werden, es ist aber in beiden Atemproben vorhanden. Auch die Wasserlinie ist in beiden Atemproben fast gleich stark. Dies ist zu erwarten, da Wasserdampf im Atem in gesättigter Konzentration vorliegt.



**Abbildung 5.11:** Atemgasspektrum bei 133 mbar. Der Hintergrund des Spektroms wird durch ein breitbandig absorbierendes Molekül gestört. Die HITRAN-Daten zeigen das Spektrum ohne Hintergrundeinflüsse.

Wie oben erwähnt, hat sich die schwächste der vier CO-Linien bei  $6399,61 \text{ cm}^{-1}$  als die für den CO-Nachweis geeignete herausgestellt. In Abb 5.12 ist zu erkennen, dass einerseits der Hintergrund flach ist und andererseits die CO-Linie nicht in unmittelbarer Nachbarschaft von interferierenden Linien liegt. Die folgenden Messungen wurden in der Umgebung dieser Linie durchgeführt, die Ergebnisse zur CO-Exspiration von Rauchern und Nichtrauchern sind im nächsten Abschnitt dargestellt.



**Abbildung 5.12:** Atemgasspektrum bei 133 mbar. Die HITRAN-Daten (glatte Linie) geben das gemessene CRD-Spektrum mit hoher Genauigkeit wieder. Diese Linie wurde für einen CO-Nachweis verwendet.

### 5.2.3 CO-Atemtest Raucher/Nichtraucher

Anhand eines Atemgastests, bei dem die CO-Konzentration im Atem von Rauchern und Nichtrauchern gemessen wird, sollen die Möglichkeiten einer CO-Atemanalyse mit dem CRD-Spektrometer bei  $1,5 \mu\text{m}$  untersucht werden. Um diese neue Nachweismethode mit herkömmlichen CO-Detektionsmethoden vergleichen zu können, wurde die Studie an Rauchern und Nichtrauchern so durchgeführt, dass sie mit den Ergebnissen aus [Mid99] verglichen werden kann. Die zitierte Arbeit beschäftigt sich ebenfalls mit dem Vergleich der CO-Exspiration von Rauchern und Nichtrauchern.

**Probennahme** Die Atemluft wurde in 15 cm langen Glasröhrchen gesammelt, in die durch ein Stück Teflonschlauch ausgeatmet wurde. Die Probanden wurden gebeten, so weit auszuatmen wie möglich, damit die gesammelte Atemprobe aus dem unteren Lungenvolumen stammt. Direkt im Anschluss an das Ausatmen wurden die Behälter luftdicht verschlossen. Durch ein Septum im Deckel des Röhrchens konnte mittels einer Nadel, die mit dem Gassystem des Spektrometers verbunden war, die Gasprobe entnommen werden. Auf diese Atemsammeltechnik wurde zurückgegriffen, da sie in der Firma BlueLeaf Networks verfügbar war. Der Aufbau eines geeigneteren Sammelsystems mit Probebeuteln, die das gesamte Lungenvolumen fassen, konnte aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden. Wie die Ergebnisse zeigen, war diese Art der Probennahme für einen ersten Test durchaus ausreichend.

Bei den in [Mid99] beschriebenen Messungen an Rauchern und Nichtrauchern wurden die Probanden gebeten, vor dem Ausatmen für 15 s die Luft anzuhalten. Um die Ergebnisse mit [Mid99] vergleichen zu können, wurde dies für den vorliegenden Test übernommen.

**Ergebnisse und Empfindlichkeit** Die Atemproben wurden auf ihren CO-Gehalt hin analysiert; Abb. 5.13 zeigt die Spektren aller Atemgasproben. Es sind drei Linien in diesem Spektrum zu erkennen, ganz links eine Wasserlinie, die CO-Linie und eine CO<sub>2</sub>-Linie. Die Wasserlinie ist bei allen Probanden gleich hoch. Dies deutet auf die Zuverlässigkeit der Messung hin, da, wie oben erwähnt, Atemproben einen gesättigten Wasserdampfgehalt aufweisen. Dieser Wert sollte also bei allen Probanden gleich groß sein. Die CO<sub>2</sub>-Konzentration schwankt hingegen im Bereich von einigen Prozent, auch dies ist bei Atemgasproben zu erwarten. Die Spektren zeigen sehr deutlich, dass die CO-Exspiration von Rauchern erhöht ist. Um genauere Werte zu erhalten, wurde die maximale Absorption der CO-Linie mittels HITRAN in Konzentrationen umgerechnet. Die Ergebnisse sind in Tab. 5.1 angeführt.

Der rauschäquivalente Absorptionskoeffizient des CRD-Spektrometers liegt bei  $6 \times 10^{-10}$ /cm in einer Integrationszeit von 10 s, dies entspricht einer Nachweisgrenze 500 ppb CO. Die Nachweisgrenze war durch die piezoelektrische Keramik limitiert, die in diesem System beim Nachfahren der Frequenz eine Änderung der Abklingzeiten bewirkt hat (das Phänomen wird auch in Kap 3.2 beschrieben). Wenn dieses technische Problem nicht mehr besteht, sind Nachweisgrenzen im Bereich von  $1 \times 10^{-10}$ /cm und besser zu erreichen, wie anhand des Rauschens ermittelt werden kann, das auf einer festen Frequenz gemessen wird. Die Ergebnisse machen aber deutlich, dass es auch im 1,5  $\mu\text{m}$ -Bereich bei Nutzung des zweiten Obertons der CO-Absorption möglich ist, Kohlenmonoxid in für Atemanalysen relevanten Konzentrationen zu messen.

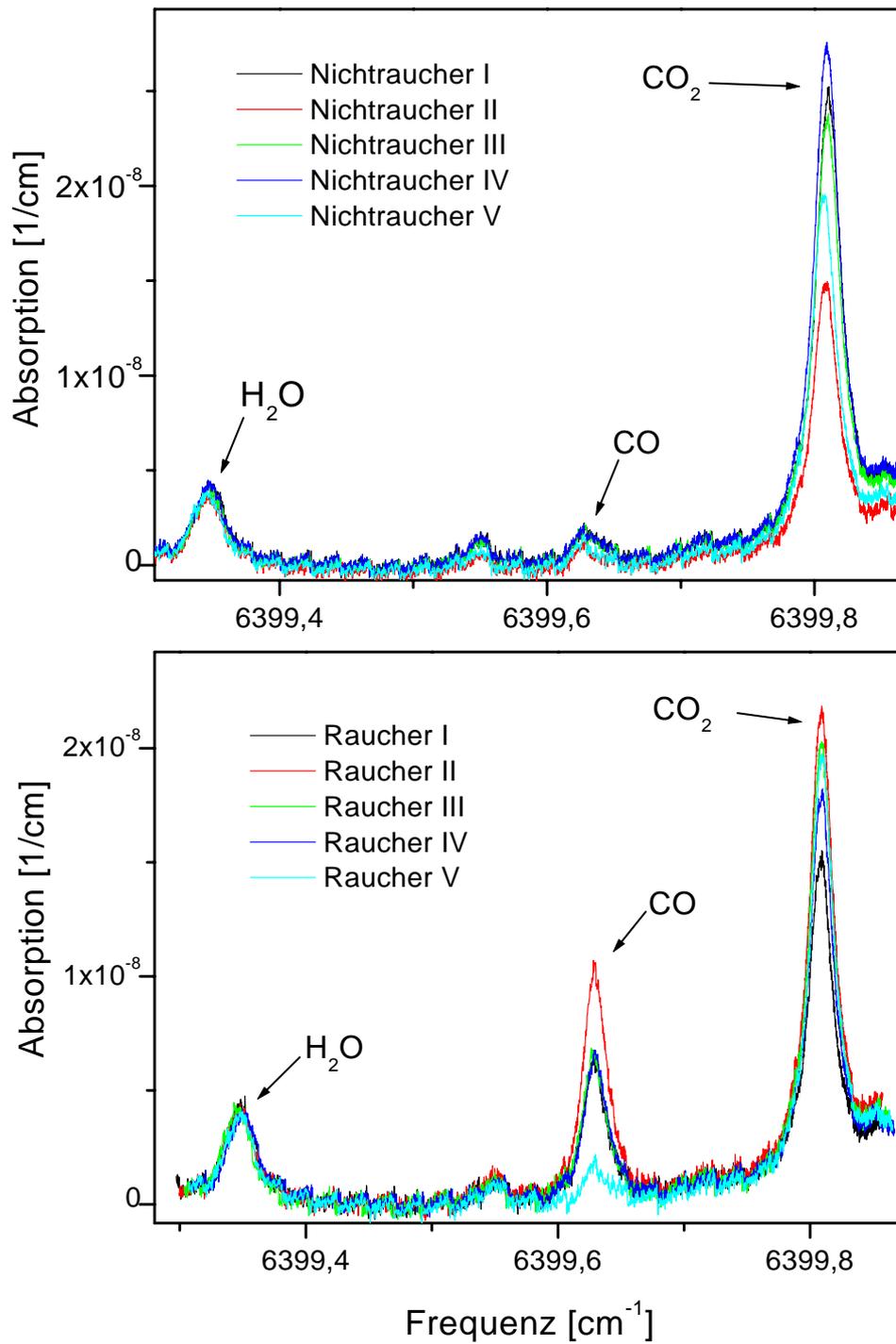


Abbildung 5.13: CRD-Spektrum der Atemproben von fünf Rauchern und fünf Nichtrauchern. Druck 133 mbar.

<i>Raucher</i>	<i>CO-Konz.</i>	<i>Nichtraucher</i>	<i>CO-Konz.</i>
I	8,5 ppm	I	2,0 ppm
II	14,0 ppm	II	2,0 ppm
III	9,0 ppm	III	2,5 ppm
IV	9,0 ppm	IV	1,0 ppm
V	2,5 ppm	V	1,5 ppm
<b>Mittelwert</b>	<b>8,6 ppm</b>	<b>Mittelwert</b>	<b>1,8 ppm</b>

**Tabelle 5.1:** Ergebnisse der CO-Atemgasuntersuchung bei Rauchern und Nichtrauchern

#### 5.2.4 Diskussion und Ausblick

Diese Messungen bestätigen, dass Raucher einen signifikant erhöhten CO-Gehalt im Atem aufweisen. In [Mid99] wird angeführt, dass ab einer CO-Atemkonzentration von 6 ppm die Wahrscheinlichkeit bei 90% liegt, dass es sich um einen Raucher handelt. Diese Grenze wird durch den in dieser Messreihe ermittelten Durchschnitt von 8,6 ppm CO für Raucher bestätigt. Nur ein Raucher weist eine geringere CO-Konzentration von 2,5 ppm auf, bei diesem Probanden handelt es sich um einen aktiven Sportler. In der Literatur ist angeführt, dass bei Sportlern die CO-Konzentration im Atem trotz Rauchens geringer sein kann, da sie durch die erhöhte Kreislaufaktivität das CO schneller wieder abatmen. Weitere Messungen haben gezeigt, dass die CO-Exspiration nicht von der Zeit, die seit dem letzten Rauchen vergangen ist, abhängt, sondern einen Mittelwert der Rauchgewohnheiten wiedergibt. Dies steht im Einklang mit der Aussage, dass sich das CO-Molekül erst innerhalb von 24 Stunden wieder vom Hämoglobin löst. Ein CO-Atemgastest gibt also Auskunft über die mittleren Rauchgewohnheiten innerhalb der letzten Tage.

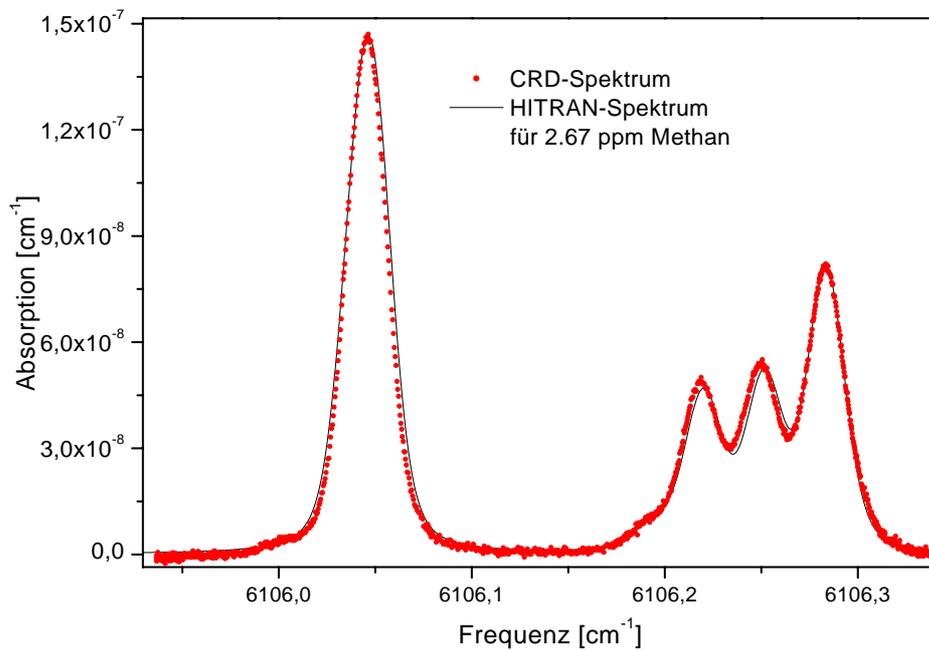
Die Messungen in [Mid99] wurden mit einem kommerziell erhältlichen CO-Analysator der Firma Bedfont Instruments durchgeführt. Der Nachweis beruht auf der Oxidation von CO zu CO<sub>2</sub> durch Erhitzung der Gasprobe. Die dabei frei werdenden Elektronen ändern den Widerstand eines stromdurchflossenen Metalloxid-Halbleiters. Die Empfindlichkeit dieses Verfahrens liegt ungefähr in der gleichen Größenordnung wie die aktuell mit dem CRD-Spektrometer erreichte Empfindlichkeit von 500 ppb. Die Selektivität dieses Verfahrens ist aber durch die unspezifische thermische Oxidationsreaktion begrenzt.

Das momentan empfindlichste Verfahren, CO routinemäßig und selektiv in Luft zu messen, basiert auf dem Prinzip der nichtdispersiven Infrarot-Spektroskopie (NDIR). Das Grundprinzip dieser Methode beruht auf dem Vergleich der Absorption von Infrarot-

Strahlung, die von einem thermischen Strahler abgegeben wird. Die Absorption in einer Referenz-Zelle, die mit einem nicht absorbierenden Gas (z.B.  $N_2$ ) gefüllt ist, und in einer Nachweis-Zelle, die mit dem zu untersuchenden Gas gefüllt ist, wird verglichen. Aus der Differenz der Absorptionssignale kann auf die Konzentration des Gases geschlossen werden. In Kombination mit Modulationstechniken und unter Einsatz verschiedener Infrarotfilter beläuft sich die von unterschiedlichen Herstellern angegebene Nachweisgrenze auf 300-400 ppb [NAS01]. Wenn die Empfindlichkeit des CRD-Spektrometers nicht mehr durch das Nachfahren des Piezotubus limitiert wird, kann die Nachweisgrenze der CRDS-Methode auf ca. 100 ppb sinken und ist somit besser als der heutige Stand der Technik. Eine höhere Empfindlichkeit und bessere absolute Genauigkeit ist für medizinisch relevante Messungen der CO-Expiration durchaus wünschenswert. Denn die Änderungen in der CO-Konzentration, die durch Krankheiten hervorgerufen werden, sind geringer als der Unterschied zwischen Rauchern und Nichtrauchern.

Zur Realisierung eines kommerziellen Nachweissystems auf der Basis der CRD-Spektroskopie, ist es beim heutigen Stand der Lasertechnik unabdingbar, im 1,5  $\mu\text{m}$ -Bereich zu arbeiten, da in diesem Spektralbereich kompakte, durchstimmbare Laser zur Verfügung stehen. Nachteilig wirkt sich aus, dass die absorbierenden Molekülübergänge schwächer sind als im Spektralbereich um 3 bis 5  $\mu\text{m}$ , da es sich um Obertöne der Molekülschwingungen handelt. Eine kommerzielle Anwendung der CRDS im 3  $\mu\text{m}$ -Bereich ist nur schwer realisierbar, da vergleichbare kompakte Festkörper-Laser im 3  $\mu\text{m}$ -Bereich noch Gegenstand der Entwicklung sind [Sch97b, Str00]. Ein Beispiel für die spektroskopische Anwendung einer kompakten Laserlichtquelle im 3  $\mu\text{m}$ -Bereich, die ähnliche Ausgangsleistung und Strahlqualität liefert wie der CO-Oberton-Laser, findet sich in [Kü98].

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass auch unter Ausnutzung von schwachen Obertönen medizinisch relevante Ergebnisse realisierbar sind. Durch die spektroskopischen Untersuchungen, anhand derer die optimale Spektrallinie für den CO-Nachweis bei 1,5  $\mu\text{m}$  ermittelt wurde, konnte gezeigt werden, dass CO im Atem ohne eine Kühlfalle messbar ist. Die Ergebnisse zeigen, dass es sinnvoll ist, bei der CO-Atemgasanalyse auf die CRD-Spektroskopie zurückzugreifen, besonders wenn in Betracht gezogen wird, dass gleichzeitig auch andere Spurengase wie Ethan und Methan gemessen werden können. Dies wird exemplarisch in Abb. 5.14 verdeutlicht: Sie zeigt anhand eines Spektrums von Methan in Außenluft, dass ein Methannachweis auch bei 1,5  $\mu\text{m}$  möglich ist. Das Spektrum wurde bei einem Druck von 133 mbar gemessen, indem Laborluft ohne Gasvorbehandlung in die Nachweiszelle geleitet wurde. Durch eine Anpassung des HITRAN-Spektrums wurde die Methankonzentration auf 2,7 ppm bestimmt, d.h. in der Laborluft lag die Methankonzentration über dem Mittelwert von



**Abbildung 5.14:** CRD-Spektrum von Methan in Außenluft. Druck 133 mbar, Nachweisgrenze: 2 ppb.

1,75 ppm. Die rauschäquivalente Nachweisgrenze berechnet sich zu 2 ppb. Diese Messung macht deutlich, dass sich auch andere Moleküle neben Kohlenmonoxid mit dem CRD-Spektrometer empfindlich nachweisen lassen. Dies eröffnet die Möglichkeit, verschiedene Moleküle gleichzeitig nachzuweisen, wofür besonders in der Atemgasdiagnostik großes Interesse besteht.

**Ausblick** Um die Empfindlichkeit signifikant zu steigern, können die in Abb. 5.7 gezeigten starken Absorptionen des CO bei 5  $\mu\text{m}$  genutzt werden. Es liegt nahe, für den Nachweis von CO den CO-Laser im Grundtonbetrieb einzusetzen. Die um vier Größenordnungen stärkeren Absorptionskoeffizienten würden einen Nachweis im unteren ppb-Bereich erlauben. Die Genauigkeit der CO-Atemgasmessung könnte dadurch deutlich erhöht werden. Dies ist wünschenswert, um eventuelle Änderungen der ausgeatmeten CO-Konzentration infolge einer oxidativen Belastung zu vermessen. Außerdem besteht die Möglichkeit, das CALO-Spektrometer so aufzubauen, dass die Zeitauflösung es erlaubt, atemzug aufgelöste Messungen vorzunehmen, um genauere Erkenntnisse über den Entstehungsort des Kohlenmonoxids innerhalb der Atemwege zu erlangen.

Für die CALOS-Experimente in Düsseldorf steht neben dem CO-Oberton-Laser auch ein CO-Laser zur Verfügung, der in naher Zukunft für den Nachweis von CO im Atem eingesetzt werden soll. Damit ergibt sich die Möglichkeit, die vorliegenden Messungen bei 1,5  $\mu\text{m}$  mit denen bei 5  $\mu\text{m}$  zu vergleichen. Ein weiterer Schritt kann dann in Richtung einer simultanen CO/Ethan-Detektion gemacht werden. Dazu ist ein paralleler Einsatz von CO-Oberton- und CO-Grundtonlaser nötig. Diese Untersuchungen können helfen, die medizinische Relevanz einer simultanen CO/Ethan-Bestimmung zu ermitteln.

# Zusammenfassung

Diese Arbeit beschäftigt sich mit dem hochempfindlichen Spurengasnachweis, der sowohl in der medizinischen Diagnostik als auch in der Umweltanalytik eine Vielzahl von Anwendungen ermöglicht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Spektrometer basierend auf der Cavity-Ring-Down-Technik aufgebaut. Dabei wurden zwei Ziele verfolgt: Erstens die technische Realisierung des Nachweises von Gasspuren im Bereich von 100 parts per trillion (ppt) mit einer Zeitauflösung von wenigen Sekunden und zweitens die Evaluierung von Anwendungsmöglichkeiten dieser neuen Technik.

Um Spurengase möglichst empfindlich und selektiv nachweisen zu können, ist der Spektralbereich um 3  $\mu\text{m}$  gut geeignet, da hier die C-H-, N-H- und O-H-Streckschwingungen der Moleküle angeregt werden. Die Absorptionen bilden ein molekulspezifisches Muster, auch Fingerabdruck genannt. Um diesen Fingerabdruck mit einer ausreichenden spektralen Genauigkeit abtasten zu können, wurde der erst seit einigen Jahren praktizierte Ansatz verfolgt, cw-Laser für die CRD-Spektroskopie einzusetzen. Dieser Ansatz hat den Vorteil, dass die Spiegel, die in der CRD-Spektroskopie den Abschluss der Nachweiszelle bilden, nicht nur zur Reflektion eines Lichtpulses dienen, sondern dass sie als optischer Resonator genutzt werden, in dem eine ca. 100-fache Resonanzüberhöhung der elektromagnetischen Energie erfolgt. Dadurch wird die Möglichkeit eröffnet, schwächere Laserquellen einsetzen zu können, wie sie für den 3  $\mu\text{m}$ -Bereich zur Verfügung stehen. Außerdem ist die Frequenzbreite der Resonatormoden so gering (20 kHz), dass auch sehr schmalbandige Strukturen eines molekularen Fingerprints abgetastet werden können.

Um dies technisch zu realisieren, wurde ein CO-Oberton-Laser als Lichtquelle für den 3  $\mu\text{m}$ -Bereich genutzt. Dieser linienabstimmbare Laser wurde zu einer frequenzverstimmbaren Lichtquelle erweitert. Dazu wurden Seitenbänder erzeugt, die durch Mischung des Laserlichts mit Mikrowellen in einem elektro-optischen Modulator entstehen. Diese schmalbandige Lichtquelle wurde im Rahmen dieser Arbeit erstmals für die CRD-Spektroskopie eingesetzt. Es konnte gezeigt werden, dass es mit dem CO-Ober-

ton-Seitenbandspektrometer möglich ist, den minimalen nachweisbaren Absorptionskoeffizienten auf  $6 \times 10^{-10}/\text{cm}$  abzusinken, obwohl die maximal zur Verfügung stehende Laserleistung nur 200  $\mu\text{W}$  beträgt. Dadurch können Gasspuren auch noch unterhalb einer Verdünnung von 1 :  $10^9$  (ppb) nachgewiesen werden. Der Aufbau eines Gassystems, bei welchem Druck und Gasfluss unabhängig voneinander kontrolliert werden, ermöglicht den Einsatz des Seitenbandspektrometers für den routinemäßigen Spurengasnachweis.

Es wurden unterschiedliche Anwendungen realisiert, welche die Bandbreite der Einsatzmöglichkeiten eines so hochempfindlichen Spurengasdetektors demonstrieren. Für das zweitstärkste Treibhausgas Methan wurde eine Nachweisgrenze von 100 ppt erreicht. Außerdem konnte gezeigt werden, dass das Isotopenverhältnis des Methans ( $^{12}\text{CH}_4/^{13}\text{CH}_4$ ) auf 11 Promille genau vermessen werden kann. Diese Genauigkeit reicht aus, um Quellen und Senken des Methans zu charakterisieren. Der Umweltschadstoff Formaldehyd wurde mit einer Empfindlichkeit von 4 ppb in der Umgebungsluft nachgewiesen, welche weit unterhalb der für den Menschen schädlichen Grenze von 100 ppb liegt und den Konzentrationsbereich für atmosphärenchemisch relevante Aussagen erreicht. Bei diesen Untersuchungen konnte auch gezeigt werden, dass durch einen hohen Gasfluss bei niedrigem Druck auch polare Moleküle wie das Formaldehyd mit einer Zeitauflösung im Sekundenbereich vermessen werden können. Beide Gase wurden im Gegensatz zu herkömmlichen Nachweisverfahren wie der Gaschromatographie ohne vorherige Gasbehandlung gemessen. Die Luftproben wurden direkt aus der Umgebung in die Nachweiszelle geleitet. Die dafür nötige hohe Selektivität konnte durch Optimierung des Drucks zur Reduktion der Druckverbreiterung der Absorptionslinien erreicht werden.

Die weitreichenden Einsatzmöglichkeiten des Spektrometers wurden dadurch verdeutlicht, dass es neben der Umweltanalytik auch in der medizinischen Atemgasdiagnostik Anwendung fand. Der empfindliche Nachweis von Ethan in der menschlichen Atemluft erlaubt Aussagen über die Zellschädigungen im Körper, die durch freie Radikale hervorgerufen werden (oxidativer Stress). Es konnte gezeigt werden, dass, wenn störende Gase wie Wasser und Kohlendioxid mittels einer Kühlfalle aus dem Gasstrom ausgefroren werden, ein Ethannachweis mit einer Nachweisgrenze von 300 ppt möglich ist. Dazu wurde der Ethangehalt im Atem von Rauchern bestimmt, wobei noch 30 min nach dem Rauchen Aussagen über die Stärke der gerauchten Zigarette gemacht werden konnten. Bei den Atemmessungen an Rauchern konnte noch nicht eindeutig geklärt werden, welcher Bruchteil des Ethans aus dem Zigarettenrauch und welcher aus dem Körper selbst stammt. Die Messungen haben aber gezeigt, dass erstmals ein Atemtest für Ethan ohne langwierige und fehlerbehaftete Gasvorbehandlung möglich ist. Die er-

zielten Ergebnisse haben Kooperationen mit Medizinern angeregt, so dass in nächster Zeit Studien mit Patienten zu Fragestellungen des oxidativen Stresses begonnen werden können.

Untersuchungen, die im Rahmen eines Auslandsaufenthaltes bei der Firma BlueLeaf Networks in Kalifornien durchführt wurden, dienten dazu, ein CRD-Spektrometer zu charakterisieren, welches im Spektralbereich um 1,5  $\mu\text{m}$  arbeitet. Es konnte gezeigt werden, dass auch Obertöne der Molekülschwingungen in diesem Spektralbereich genutzt werden können, um Kohlenmonoxid in der Atemluft von Rauchern mit medizinisch relevanter Genauigkeit von 500 ppb nachzuweisen.

# Literaturverzeichnis

- [Agh99] E. Aghdassi, D. Royall, and J. Allard. Oxidative stress in smokers supplemented with vitamin C. *Int. J. Vitam. Nutr. Res.*, 69:45 (1999).
- [Agh00] E. Aghdassi and J. Allard. Breath alkanes as a marker of oxidative stress in different clinical conditions [Review]. *Free Radic. Biol. Med.*, 28:880 (2000).
- [All94] J. Allard, D. Royall, R. Kurian, R. Muggli, and K. Jeejeebhoy. Effect of omega 3 fatty acids and vitamin E supplements on lipid peroxidation measured by breath ethane and pentane output: a randomized controlled trial. *World. Rev. Nutr. Diet.*, 75:162 (1994).
- [And99] K. Andreoni, M. Kazui, D. Cameron, D. Nyhan, S. Sehnert, C. Rohde, G. Bulkley, and T. Risby. Ethane: a marker of lipid peroxidation during cardiopulmonary bypass in humans. *Free Radic. Biol. Med.*, 26:439 (1999).
- [Ber94] P. Bergamaschi, M. Schupp, and G. Harris. High-precision direct measurements of  $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$  and  $^{12}\text{CH}_3\text{D}/^{12}\text{CH}_4$  ratios in atmospheric methane sources by means of a long-path tunable diode laser absorption spectrometer. *Appl. Opt.*, 33:7704 (1994).
- [Bü97] S. Büscher, O. Schulz, A. Dax, H. Kath, and W. Urban. Improvement of the performance of cw CO lasers by using externally ribbed wall cooled discharge tubes. *Appl. Phys. B*, 64:307 (1997).
- [Bun92] Bundesgesundheitsamt. Zur Gültigkeit des 0,1-ppm-Wertes für Formaldehyd. *Bundesgesundhbl.*, 35:482 (1992).
- [Car86] P. Carlier, H. Hannachi, and G. Mouvier. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere - a review. *Atmos. Environ.*, 20:2079 (1986).
- [Car94] W. P. L. Carter. . *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 44:881 (1994).
- [Cru91] P. Crutzen. Methane's sinks and sources. *Nature*, 350:380 (1991).

- [Dah00] H. Dahnke, J. Kahl, G. Schüler, W. Boland, W. Urban, and F. Kühnemann. On-line monitoring of biogenic isoprene emissions using photoacoustic spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 70:275 (2000).
- [Dah01a] H. Dahnke, D. Kleine, P. Hering, and M. Mürtz. Real-time monitoring of ethane in human breath using mid-infrared cavity leak-out spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 72:971 (2001).
- [Dah01b] H. Dahnke, D. Kleine, W. Urban, P. Hering, and M. Mürtz. Isotopic ratio measurement of methane in ambient air using mid-infrared cavity leak-out spectroscopy. *Appl. Phys. B*, 72:121 (2001).
- [Dem00] W. Demtröder. *Laserspektroskopie*. Springer, Berlin (2000).
- [Eng96] R. Engeln, G. von Helden, G. Berden, and G. Meijer. Phase shift cavity ring down absorption spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 262:105 (1996).
- [Eng97] R. Engeln, G. Berden, E. van den Berg, and G. Meijer. Polarization dependent cavity ring down spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 107:4458 (1997).
- [Est96] H. Esterbauer. Estimation of peroxidative damage - A critical review. *Path. Biol.*, 44:25 (1996).
- [Fre96] B. Frech. Entwicklung eines CO-Oberton- $\Delta v = 2$  Seitenband Laserspektrometers. Diplomarbeit, Universität Bonn (1996).
- [Fre97] A. Freid, S. Sewell, B. Henry, B. P. Wert, and T. Gilpin. Tunable diode laser absorption spectrometer for ground-based measurements of formaldehyde. *J. Geophys. Res.*, 102:6253 (1997).
- [Gar89] H. Gardner. Oxygen radical chemistry of polyunsaturated fatty acids [Review]. *Free Radic. Biol. Med.*, 7:65 (1989).
- [GB88] M. Gromoll-Bohle. Entwicklung eines  $\Delta v = 2$  Oberton CO-Lasers. Diplomarbeit, Universität Bonn (1988).
- [GB89] M. Gromoll-Bohle, W. Bohle, and W. Urban. Broadband CO laser emission on overtone transitions  $\Delta v = 2$ . *Opt. Commun.*, 69:409 (1989).
- [GEI97] GEISA. Datenbank. <http://www.ara.polytechnique.fr> (1997).
- [Gra78] T. Graedel. *Chemical Compounds in the Atmosphere*. Academic Press, New York, Washington (1978).

- [Hab95] M. Habib, N. Clements, and H. Garewal. Cigarette smoking and ethane exhalation in humans. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 151:1368 (1995).
- [Hab99] M. Habib, L. Tank, L. Lane, and H. Garewal. Effect of vitamin E on exhaled ethane in cigarette smokers. *Chest*, 115:684 (1999).
- [Har99] F. Harren, R. Berkelmans, K. te Kuiper, H. Lintel, P. Scheepers, R. Dekhuijzen, P. Hollander, and D. Parker. On-line laser photoacoustic detection of ethene in exhaled air as biomarker of ultraviolet radiation damage of the human skin. *Appl. Phys. Lett.*, 74:1761 (1999).
- [HIT96] HITRAN. Datenbank. <http://www.hitran.com> (1996).
- [Hod98] J. T. Hodges, J. P. Looney, and R. D. van Zee. Response of a ring-down cavity to an arbitrary excitation The journal of chemical physics. *J. Chem. Phys.*, 105:10,278 (1998).
- [Hor98a] I. Horvath, L. Donnelly, A. Kiss, P. Paredi, S. Kharitonov, and P. Barnes. Raised levels of exhaled carbon monoxide are associated with an increased expression of heme oxygenase-1 in airway macrophages in asthma: a new marker of oxidative stress. *Thorax*, 53:668 (1998).
- [Hor98b] I. Horvath, S. Loukides, T. Wodehouse, S. Kharitonov, P. Cole, and P. Barnes. Increased levels of exhaled carbon monoxide in bronchiectasis: a new marker of oxidative stress. *Thorax*, 53:867 (1998).
- [Hsu88] S. Hsu, R. Schwendeman, and G. Magerl. Infrared microwave sideband laser spectroscopy in the CO laser region. *IEEE J. Quantum. Electron.*, 24:2294 (1988).
- [IPC01] IPCC. Assessment Report: Climate Change. <http://www.ipcc.ch> (2001).
- [Jon95] R. Jongma, M. Boogaarts, I. Holleman, and G. Meijer. Trace gas detection with cavity ring-down spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.*, 66:2821 (1995).
- [Kay99] T. Kayser. Aufbau eines Cavity-Leak-Out-Spektrometers im Wellenlängenbereich um 3  $\mu\text{m}$ . Diplomarbeit, Universität Bonn (1999).
- [Ken00] J. Kennett, K. Cannariato, I. Hendy, and R. Behl. Carbon isotopic evidence for methane hydrate instability during Quaternary interstadials. *Science*, 288:128 (2000).

- [Key90] S. Keyse, L. A. Applegate, Y. Tromvoukis, and R. M. Tyrrel. Oxidant stress leads to transcriptional activation of the human heme oxygenase gene in cultured skin fibroblasts. *Mol. Cell. Biol.*, 10:4967 (1990).
- [Kle01] D. Kleine. *Hochempfindlicher Spurengasnachweis mit Cavity Ring-Down Spektroskopie*. Ph.D. thesis, Universität Düsseldorf (2001).
- [Kne94] C. Kneepkens, G. Lepage, and C. Roy. The potential of the hydrocarbon breath test as a measure of lipid peroxidation. *Free Radic. Biol. Med.*, 17:127 (1994).
- [Knu99] M. Knutson, A. Lim, and F. Viteri. A practical and reliable method for measuring ethane and pentane in expired air from humans. *Free Radic. Biol. Med.*, 27:560 (1999).
- [Knu00] M. Knutson, G. Handelman, and F. Viteri. Methods for measuring ethane and pentane in expired air from rats and humans. *Free Radic. Biol. Med.*, 28:514 (2000).
- [Kü98] F. Kühnemann, K. Schneider, A. Hecker, A. Martis, W. Urban, S. Schiller, and J. Mlynek. Photoacoustic trace gas detection using a cw single-frequency parametric oscillator. *Appl. Phys. B*, 66:741 (1998).
- [Kü00] F. Kühnemann and W. Urban. Atemgasanalyse für Pflanzen. *Physikalische Blätter*, 56:43 (2000).
- [Lan00] D. Lancaster, R. Weidner, D. Richter, F. Tittel, and Limpert. Compact CH<sub>4</sub> sensor based on difference frequency mixing of diode lasers in quasi-phasematched LiNbO<sub>3</sub>. *Opt. Commun.*, 175:461 (2000).
- [Las00] G. Laschinski. Software zur Spektrensimulation. Universität Düsseldorf (2000).
- [Lee95] Y. N. Lee, X. Zhou, and K. Hallock. Atmospheric carbonyl compounds at rural southeastern United States site. *J. Geophys. Res.*, 199:25,933 (1995).
- [Leh96] K. Lehmann and D. Romanini. The superposition principle and cavity ring down spectroscopy. *J. Chem. Phys.*, 105:10,263 (1996).
- [Leh97] L. Lehr and P. Hering. Cavity ring-down spectroscopy of photochemically produced NaH for the determination of relative dipole transition moments. *Appl. Phys. B*, 65:595 (1997).

- [Lel92] J. Lelieveld and P. Crutzen. Indirect chemical effects of methane on climate warming. *Nature*, 355:339 (1992).
- [Lev99] I. Levin, H. Glatzel-Mattheier, T. Marik, M. Cuntz, Schmidt, and D. Worthy. Verification of German methane emission inventories and their recent changes based on atmospheric observations. *J. Geophys. Res.*, 104:3447 (1999).
- [Lev00] I. Levin. private Mitteilung. Universität Heidelberg (2000).
- [Lid98] D. R. Lide. *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 78. edn. (1998).
- [LNW98] Landesumweltamt-Nordrhein-Westfalen. Jahreskenngrößen der Luftqualität in Nordrhein-Westfalen. <http://www.lua-nrw.de/rahmluft.htm> (1998).
- [Mar98] A. Martis, S. Büscher, F. Kühnemann, and W. Urban. Simultaneous Ethane and Ethylene Detection using a CO-overtone Laser Photoacoustic Spectrometer: A new Tool for Stress/Damage Studies in Plant Physiology. *Instrum. Sci. Technol.*, 26:177 (1998).
- [Mar99] J. Martin, J. Xie, R. Zare, and B. Paldus. Ring resonant cavities for spectroscopy . U.S. Patent 5912740 (1999).
- [Mei94] G. Meijer, M. Boogaarts, R. Jongma, and D. Parker. Coherent cavity ring down spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 217:112 (1994).
- [Mey95] B. Meyer, S. Saupe, M. Wappelhorst, T. George, F. Kühnemann, M. Schneider, M. Havenith, W. Urban, and J. Legrand. CO-Laser sideband spectrometer: Sub-Doppler heterodyne frequency measurements around 5  $\mu\text{m}$ . *Appl. Phys. B*, 61:169 (1995).
- [Mid99] E. Middleton and A. Morice. Breath carbon monoxide as an indication of smoking habit. *Chest*, 117:758 (1999).
- [Mil97] E. Miller, L. Appel, L. Jiang, and T. Risby. Association between cigarette smoking and lipid peroxidation in a controlled feeding study. *Circulation*, 96:1097 (1997).
- [Mü98] M. Mürtz, B. Frech, P. Palm, R. Lotze, and W. Urban. Tunable carbon monoxide overtone laser sideband system for precision spectroscopy from 2.6 to 4.1  $\mu\text{m}$ . *Opt. Lett.*, 23:58 (1998).

- [Mü99] M. Mürtz, B. Frech, and W. Urban. High-resolution cavity leak-out absorption spectroscopy in the 10  $\mu\text{m}$  region. *Appl. Phys. B*, 68:243 (1999).
- [Mü01] M. Mürtz. Höchstempfindliche Laseranalytik von Spurengasen im menschlichen Atem und in atmosphärischer Luft. Habilitationsschrift, Universität Düsseldorf (2001).
- [NAS01] NASTRO. Measurement Methods Compendium. <http://narsto.esd.ornl.gov> (2001).
- [O’K88] A. O’Keefe and D. Deacon. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources. *Rev. Sci. Instrum.*, 59:2544 (1988).
- [Orp99] J. Orphal, A. Popp, H. Dahnke, G. von Basum, and F. Kühnemann. Datensammlung von hochaufgelösten FTIR-Messungen. Universität Bremen (1999).
- [Pal98] B. Paldus, C. Harb, T. Spence, B. Wilke, J. Xie, J. Harris, and R. Zare. Cavity-locked ring-down spectroscopy. *J. Appl. Phys.*, 83:3991 (1998).
- [Pal00] B. Paldus, C. Harb, T. Spence, R. Zare, C. Gmachl, F. Capasso, D. Sivco, J. Baillargeon, A. Hutchinson, and A. Cho. Cavity ringdown spectroscopy using mid-infrared quantum-cascade lasers. *Opt. Lett.*, 25:666 (2000).
- [Par00] P. Paredi, S. Kharitonov, D. Leak, P. Shah, D. Cramer, M. Hodson, and P. Barnes. Exhaled ethane is elevated in cystic fibrosis and correlates with carbon monoxide levels and airway obstruction. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 161:1247 (2000).
- [Pet97] K. Petrov, S. Waltman, E. Dlugokencky, M. Arbore, M. Fejer, F. Tittel, and L. Hollberg. Precise measurement of methane in air using diode-pumped 3.4  $\mu\text{m}$  difference-frequency generation in PPLN. *Appl. Phys. B*, 64:567 (1997).
- [Phi92] M. Phillips. Breath tests in medicine. *Sci. Am. (Int. Ed. )*, July:52 (1992).
- [Pry91] W. Pryor and S. Godber. Noninvasive measures of oxidative stress status in humans [Review]. *Free Radic. Biol. Med.*, 10:177 (1991).
- [Reh01] D. Rehle, D. Leleux, M. Erdelyi, F. Tittel, M. Fraser, and S. Friedfeld. Ambient formaldehyde detection with a laser spectrometer based on difference-frequency generation in PPLN. *Appl. Phys. B*, 72:1947 (2001).

- [Rie74] C. Riely, G. Cohen, and M. Lieberman. Ethane evolution: a new index of lipid peroxidation. *Science*, 183:208 (1974).
- [Ris99] T. Risby, L. Jiang, S. Stoll, D. Ingram, E. Spangler, Heim, R. Cutler, G. Roth, and J. Rifkind. Breath ethane as a marker of reactive oxygen species during manipulation of diet and oxygen tension in rats. *J. Appl. Physiol.*, 86:617 (1999).
- [Rom93] D. Romanini and K. Lehmann. Ring-down cavity absorption spectroscopy of the very weak HCN overtone bands with six, seven, and eight stretching quanta. *J. Chem. Phys.*, 99:6287 (1993).
- [Rom95] D. Romanini and K. Lehmann. Cavity ring-down overtone spectroscopy of HCN, H<sup>13</sup>CN and HC<sup>15</sup>N. *J. Chem. Phys.*, 102:633 (1995).
- [Rom97a] D. Romanini, A. Kachanov, N. Sadeghi, and F. Stoeckel. CW cavity ring down spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 264:316 (1997).
- [Rom97b] D. Romanini, A. Kachanov, and F. Stoeckel. Diode laser cavity ring down spectroscopy. *Chem. Phys. Lett.*, 270:538 (1997).
- [Rom01] D. Romanini. private Mitteilung. Laboratoire de Spectrométrie Physique, Université J. Fourier de Grenoble (2001).
- [Sau98] S. Saupe. *Messungen zum Vibrationsenergietransfer und Sub-Doppler-Heterodynfrequenzmessungen an den Molekülen CO und NO*. Ph.D. thesis, Universität Bonn (1998).
- [Sch95] J. Scherer, D. Voelkel, D. Rakestraw, J. Paul, C. Collier, R. Saykally, and A. O'Keefe. Infrared cavity ring down laser absorption spectroscopy (IR-CRLAS). *Chem. Phys. Lett.*, 245:273 (1995).
- [Sch97a] S. Schmitgen. Photoakustische Ethylenmessungen an Tillandsia usneoides. Diplomarbeit, Universität Bonn (1997).
- [Sch97b] K. Schneider, P. Kramper, S. Schiller, and J. Mlynek. Toward an optical synthesizer: single-frequency parametric oscillator using periodically poled LiNbO<sub>3</sub>. *Opt. Lett.*, 22:1293 (1997).
- [Str00] S. Stry, P. Weber, D. Kleine, M. Mürtz, P. Hering, and J. Meyn. *A PPLN-based difference frequency laser system for cavity leak-out spectroscopy in the 3 μm region*, page 552. Conference on Lasers and Electro-Optics. Optical Society of America, Washington (2000).

- [Tyl88] S. Tylor.  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  ratios in atmospheric methane and some of its sources, page 395. Stable isotopes in ecological research. Springer, New York (1988).
- [Urb90] W. Urban. *The CO-overtone laser: a spectroscopic source in a most interesting wavelength region*, page 129. Applied laser spectroscopy. Plenum, New York (1990).
- [Urb95] W. Urban. Physics and spectroscopic applications of carbon monoxide lasers, a review. *Infrared Phys. Technol.*, 36:465 (1995).
- [Wal97] S. Waltman, K. Petrov, E. Dlugokencky, M. Arbore, M. Fejer, F. Tittel, and L. Hollberg. *Measurement of  $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CH}_4$  ratios in air using diode-pumped 3.3  $\mu\text{m}$  difference-frequency generation in PPLN*, page 37. Digest of the IEEE/LEOS Summer Topical Meetings: Vertical-Cavity Lasers/Technologies for a Global Information Infrastructure/WDM Components Technology/Advanced Semiconductor Lasers and Applications/Gallium Nitride Materials, Processing, and Devices. IEEE, New York (1997).
- [Wie00] P. Wiesen. private Mitteilung. Inst. für Physikalische Chemie, Universität Wuppertal (2000).
- [Yab98] H. Yabai, M. Hippler, and M. Quack. High-resolution cavity ring-down absorption spectroscopy of nitrous oxide and chloroform using a near-infrared cw diode laser. *Chem. Phys. Lett.*, 289:527 (1998).
- [Zal95a] P. Zalicki, Y. Ma, R. Zare, E. Wahl, T. Owano, and C. Kruger. Measurement of the methyl radical concentration profile in a hot-filament reactor. *Appl. Phys. Lett.*, 67:144 (1995).
- [Zal95b] P. Zalicki and R. Zare. Cavity ring-down spectroscopy for quantitative absorption measurements. *J. Chem. Phys.*, 102:2708 (1995).

# Danksagung

Herrn Prof. Hering möchte ich danken für die Möglichkeit, die Arbeit am Institut für Lasermedizin durchzuführen. Dankbar bin ich auch für die zahlreichen Dienstreisen, an denen ich während meiner Promotion teilnehmen konnte.

Herrn Prof. Urban möchte ich für die Gastfreundschaft im Institut für Angewandte Physik danken. Ich habe mich in meiner Bonner Zeit immer als ein Mitglied der Arbeitsgruppe fühlen können.

Herrn Dr. Manfred Mürtz danke ich für seine freundschaftliche Betreuung. Unter seiner Anleitung habe ich nicht nur sehr viel gelernt, sondern seine zuversichtliche Art hat es mir auch erleichtert, diese Arbeit zu realisieren. Vielen Dank für die vielen interessanten und auch lustigen Stunden im Labor!

Meinen Kollegen Dr. Sandra Stry und Dr. Daniel Kleine möchte ich für die gute Zusammenarbeit danken und den guten Einstieg, den sie mir nach dem Umzug nach Düsseldorf ermöglicht haben. Meinen herzlichen Dank für die vielen Tipps, die das Leben an der Uni Düsseldorf erleichtert haben.

Golo von Basum danke ich für die freundschaftliche Zusammenarbeit. Seine ausführlichen Berichte haben mich sowohl in Kalifornien, als auch in der Phase des Zusammenschreibens immer auf dem Laufenden gehalten.

Heiko Ganser und Andreas Jentsch möchte ich für die selbstlose Überlassung Ihrer Atemproben danken. Auch zu fortgeschrittener Stunde waren sie immer geduldige Probanden. Danke fürs Luftanhalten!

Mein Dank geht auch an Alexander Popp, der mir die ganze Promotion über und auch in anderen Lebensfragen ein hilfreicher Gesprächspartner war. Herzlichen Dank für die vielen gemeinsamen Überlegungen und Gespräche.

Mein besonderer Dank geht an die Mitarbeiter der Firma BlueLeaf Networks. Dr. Barbara Paldus möchte ich für die Ermöglichung des Aufenthaltes in Kalifornien und die finanzielle Unterstützung danken. Auch allen anderen Kollegen danke ich für die gute Zusammenarbeit.

Meinen Eltern, Silja Kotte, Timo Jochens und Hella Holsten danke ich für das unermüdliche Suchen nach Tippfehlern und die Begleitung bei dieser Arbeit.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für die finanzielle Förderung meiner Promotion.

# 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, 14. Dezember 2001