

# Hochempfindliche Online-Spurengasanalytik mit mobilen Festkörperlasersystemen

Manfred Mürtz<sup>1</sup>, Frank Kühnemann<sup>2</sup>, Peter Hering<sup>1</sup> und Stephan Schiller<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Institut für Lasermedizin, Universität Düsseldorf, muertz@uni-duesseldorf.de, hering@uni-duesseldorf.de

<sup>2</sup> Institut für Angewandte Physik, Universität Bonn, kuehne@iap.uni-bonn.de

<sup>3</sup> Institut für Experimentalphysik, Universität Düsseldorf, stephan.schiller@uni-duesseldorf.de

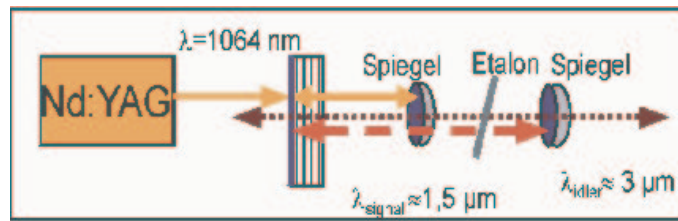
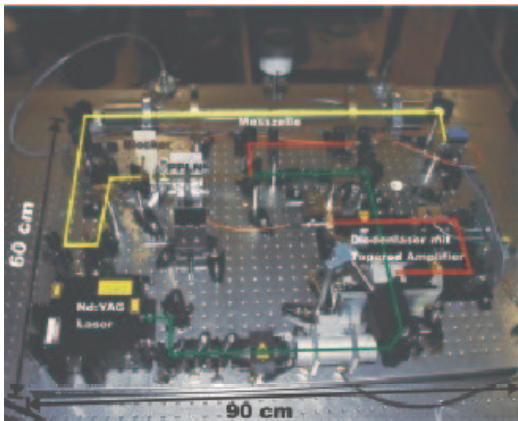
**Zusammenfassung.** Wir beschreiben einen laser-gestützten Atemanalysator, der Online-Analysen von Spurenbestandteilen im menschlichen Atem ermöglicht. Spurengase im Atem liefern auf nicht-invasivem Weg wichtige Informationen über den Stoffwechsel im menschlichen Organismus. So ist der Ethangehalt der Atemluft ein wichtiger Indikator für das Gleichgewicht zwischen oxidativen und anti-oxidativen Verbindungen im Organismus. Das hier vorgestellte Messverfahren beruht auf der Absorption von Infrarot-Strahlung durch die nachzuweisenden Ethanmoleküle. Dazu wurde die Methode der Cavity-Leak-Out-Spektroskopie so weiterentwickelt, dass sie die Messung mit der hier nötigen Zeitauflösung erreicht, ohne an Empfindlichkeit einzubüßen. Voraussetzung war außerdem, Strahlungsquellen zu entwickeln, die sich genau auf die charakteristischen Absorptions-Wellenlängen des Ethan einstellen lassen. Neben bereits vorhandenen Strahlungsquellen (CO-Laser, Differenz-Frequenz-Erzeugung) wurde dafür erstmals ein neu entwickelter Dauerstrich-Optisch-Parametrischer Oszillator eingesetzt. Mit dem neuen Messgerät gelingt es erstmals, physiologisch relevante Ethan-Konzentrationen ( $< 10^{-9}$ ) in weniger als einer Sekunde nachzuweisen.

## Einleitung

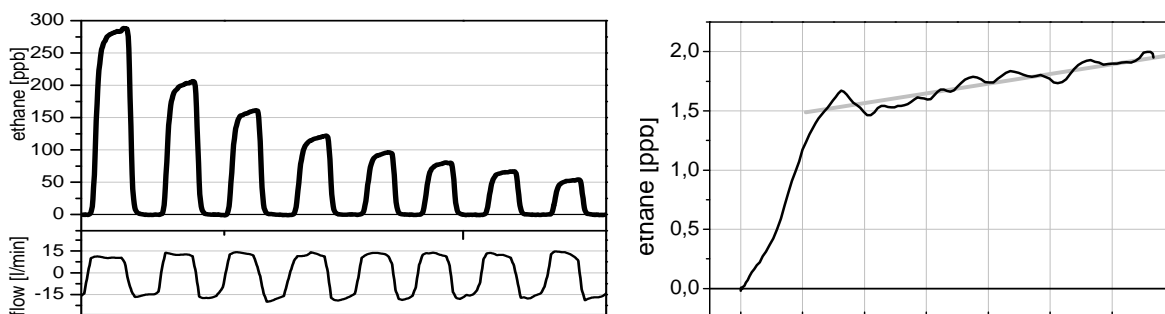
Die Entwicklung geeigneter Verfahren für die hochempfindliche und spezifische Spurengasanalyse ist seit vielen Jahren Gegenstand der Forschung und stellt immer noch eine Herausforderung dar. Zum Beispiel ist die Analyse von Ethan im menschlichen Atem eine sehr schwierige Aufgabe, da die Konzentrationen gewöhnlich im ppb-Bereich oder sogar darunter liegen. Daher gibt es bis heute keinen Analysator, der Ethan im Atem quantitativ „online“ bestimmen kann. Ziel der Arbeit war es daher, basierend auf den aktuellen Fortschritten bei den Infrarot-Strahlungsquellen und Nachweisverfahren, einen Atemanalysator zu entwickeln, der die Messung des zeitlichen Verlaufs der Ethankonzentration innerhalb eines einzigen Atemzuges erlaubt.

## Experimenteller Aufbau und Ergebnisse

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht eine methodische Weiterentwicklung der Ring-Down-Spektroskopiemethode, die nicht auf gepulsten sondern auf kontinuierlich arbeitenden Laserquellen (Dauerstrichlasern) basiert. Ein wichtiger Aspekt der Arbeit war dabei die Entwicklung geeigneter portabler Festkörperlaserquellen. Der Schritt von gepulsten Lasern zu Dauerstrichlasern erfordert zwar einen zusätzlichen Aufwand bei der Steuerung des Spektrometers, erlaubt aber prinzipiell eine viel effizientere Ausnutzung des verfügbaren Laserlichts und verspricht eine erheblich verbesserte Nachweisempfindlichkeit und spektrale Auflösung, also Spezifität. Diese Weiterentwicklung – im folgenden als Cavity-Leak-Out-Spektroskopie (CALOS) bezeichnet – erscheint äußerst attraktiv als Verfahren für die höchstempfindliche Infrarot-Laseranalytik. Daher wurde dieses Konzept von uns eingehend untersucht und erstmals für die Laseranalytik im mittleren Infrarotbereich umgesetzt und nutzbar gemacht [1]. Die CALOS beruht auf der resonanten Anregung eines optischen Resonators, der gleichzeitig als Absorptionszelle dient. Entscheidend für den Erfolg des beschriebenen Spektrometers ist der Einsatz der im Laufe der Arbeiten entwickelten abstimmbaren Infrarotlaser mit geringer spektraler Linienbreite: ein portabler Differenzfrequenzlaser [2] und ein portabler OPO [3]. Darüber hinaus haben wir ein transportables CALOS-System entwickelt, das nur etwa 60 x 90 cm misst. Abb. 1 zeigt links ein Foto des mobilen Prototyps, basierend auf dem Differenzfrequenzlaser. Für einen stationären Laboraufbau nutzen wir einen CO-Oberton-Seitenbandlaser [4]. Auf der rechten Seite von Abb. 1 ist der Aufbau des neu entwickelten Optisch-Parametrischen Oszillators mit zwei getrennten (verschachtelten) Resonatoren für das Pumplicht (1064 nm, diodengepumpter Nd:YAG) und das Signallicht dargestellt [5]. Durch die Pumpüberhöhung genügt eine Pumpleistung von ca. 400 mW, um die Oszillatorschwelle zu erreichen.



**Abb. 1** Links: Foto des mobilen Analysator-Prototyps, basierend auf einem Differenzfrequenzlaser. Rechts: Schematischer Aufbau des Optisch-Parametrischen Oszillators.



**Abb. 2** Links: Demonstration einer atemzugsaufgelösten Messung von Ethan im menschlichen Atem. Rechts: Bestimmung der alveolären Ethankonzentration während einer einzelnen Ausatmung.

Bei 2 W Pumpleistung wird eine Iderleistung von  $2 \times 100$  mW bei einer Wellenlänge von ca.  $3,3 \mu\text{m}$  erzeugt. Die getrennten Resonatoren erlauben in Verbindung mit dem Etalon die Einstellung der für den Spurengasnachweis erforderlichen Wellenlänge und ihre Abstimmung entweder kontinuierlich oder in Sprüngen von 450 MHz über einen größeren Bereich. Mit unserem Verfahren ist es zum ersten Mal gelungen, Ethankonzentrationen im ppb-Bereich während der Ausatmung quantitativ zu erfassen. Ein Beispiel für eine Online-Ethanmessung während des Ausatmens ist in Abb. 2 dargestellt. Für die höchste Zeitauflösung, also die geringste Mittelungszeit, erzielen wir eine Nachweisempfindlichkeit für Ethan von etwa 500 ppt. Wird die Mittelungszeit auf 3 Sekunden erhöht, erreichen wir jedoch eine Nachweisempfindlichkeit für Ethan von etwa 100 ppt.

### Fazit

Die hier vorgestellte Arbeit hat zu einem lasergestützten Atemanalysator geführt, mit dem Spurengasmessungen in der ausgeatmeten Luft mit bisher unübertroffener Geschwindigkeit und Genauigkeit durchgeführt werden können. Das neue Mess-System erlaubt (neben den gezeigten Untersuchungen zum Ethan) eine höchstempfindliche, schnelle und spezifische Messung von vielen medizinisch, biologisch und umweltphysikalisch relevanten Spurengasen, die bisher einer präzisen Messung kaum zugänglich waren, und liefert somit Spurengasdaten völlig neuer Qualität.

### Literatur

1. M. Mürtz, B. Frech, W. Urban, *Appl. Phys. B* **68**, 243-249 (1999)
2. S. Stry, P. Hering, M. Mürtz, *Appl. Phys. B* **75**, 297-303 (2002)
3. A. Popp, F. Müller, F. Kühnemann, S. Schiller, G. von Basum, H. Dahnke, P. Hering, M. Mürtz, *Appl. Phys. B* **75**, 751-754 (2002)
4. H. Dahnke, D. Kleine, P. Hering, M. Mürtz, *Appl. Phys. B* **72**, 971-975 (2001)
5. F. Müller, A. Popp, S. Schiller, F. Kühnemann, In: *Trends in Optics and Photonics (TOPS)*, Proceedings of Advanced Solid State Photonics 13, paper MC4, San Antonio, Texas, Feb. 2-5, 2003