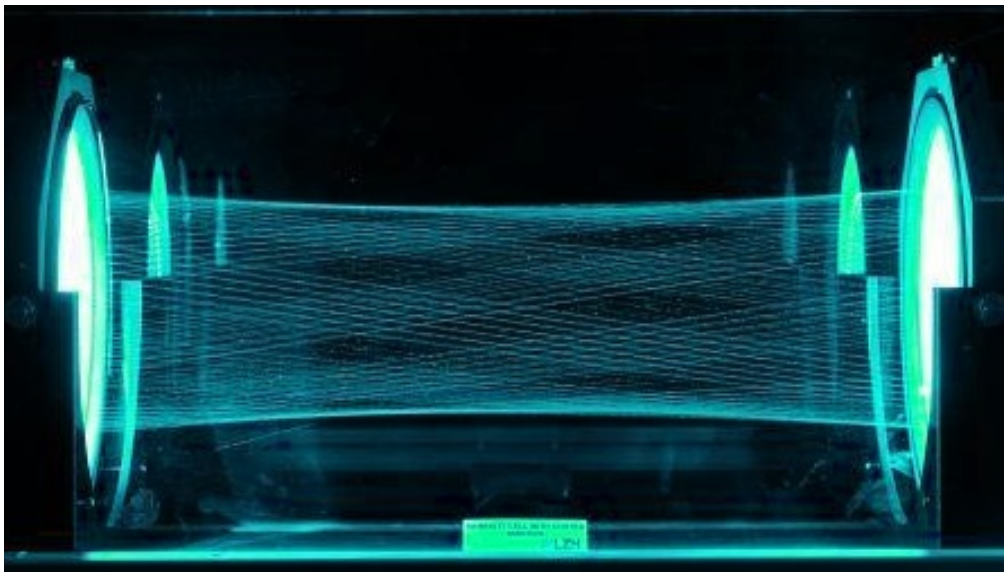
Freie Universität Berlin

Fachbereich Physik

Dissertation

Tom Rubin

Präzise Partialdruckbestimmung bei der Atemgasanalyse und in der Metrologie



im Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin
eingereichte Dissertation

Berlin, 2016

Erster Gutachter:	Prof. Dr. Karsten Heyne
Zweiter Gutachter:	PD Dr. Christian Frischkorn
Disputation:	20.07.2016

Inhaltsverzeichnis

1 Vorwort **1**

2 Einleitung und Motivation **3**

2.1 Atemgasanalyse in der Medizin 3

2.2 Metrologische Partialdruckmessung 5

3 Grundlagen **9**

3.1 Atemgasanalyse und Lungenkrebs 9

3.2 Protontransferreaktion-Massenspektroskopie (PTR-MS) 12

3.2.1 Der Quadrupol-Massenfilter 13

3.2.2 Protonentransferreaktion 15

3.3 Infrarotspektroskopie 16

3.3.1 Rotationsspektren 16

3.3.2 Vibrationsspektren 19

3.3.3 Rotations-Vibrations-Spektren 20

3.3.4 Intensitäten 22

3.3.5 Die asymmetrische CO_2-Streckschwingung 25

3.3.6 Nebenbanden und die Schreibweise der Übergänge 27

3.3.7 Optische Temperaturbestimmung 28

3.3.8 Lambert-Beer'sches Gesetz 28

3.3.9 Form, Breite, Position und Stärke von Absorptionslinien . 30

3.4 Optische Langwegzellen 34

3.4.1 Verwendung von planen Spiegeln 34

3.4.2 Ringspiegel 34

3.4.3 White-Zelle 35

3.4.4 Gewöhnliche Herriott-Zelle (GHC) 36

3.4.5 Astigmatische Herriott-Zelle (AHC) 36

3.5 Die optischen Weglängen in Herriott-Zellen 37

3.5.1 Berechnung der Weglänge unter Verwendung der Matrixdarstellung von Linsen 39

3.5.2 Spezielle Herriott-Zelle mit transversaler Kopplung (TAC) 40

3.6 Korrelationskoeffizient nach Pearson 43

3.7 Radiokarbonmethode 43

3.8 LiMAx-Test 43

4 Spektroskopische Gasanalyse in der AG Heyne (FU-Berlin) 45

4.1 Online- und Beutelmessung für die Atemgasanalyse mittels PTR-MS 45

4.1.1 Einstellungen des Massenspektrometers und Wichtiges zur Auswertung 46

4.1.2 Vergleich von Onlinemessungen mit den Literaturwerten bestimmter VOC-Konzentrationen 52

4.1.3 Reproduzierbarkeit der Onlinemessung für jeweils gleiche Probanden 57

4.1.4 Konzentrationsverläufe bei der Beutellagerung 57

4.1.5 Vergleich von Online- und Beutelmessungen 64

4.2 Einfluss der Gaszusammensetzung auf NDIRS 68

4.2.1 Quantifizierung des O_2-Einflusses anhand von Prüfgasen . 69

4.2.2 CO_2-Linienverbreiterungen durch verschiedene Stoßpartner 69

4.2.3 NDIRS (Non-Dispersive Infrared Spectrometry) 72

4.2.4 Simulationen: Linienbreiten und Konzentrationen 73

4.2.5 Kombination der HITRAN-Daten mit den eigenen Ergebnissen zur Simulation des Sauerstoffeinflusses auf den mit NDIRS gemessenen DOB-Wert 79

4.2.6 Bestimmung der CO_2-Isotopenkonzentrationen unbeeinflusst durch Linienbreitenänderungen mittels TLAS . . . 84

4.3 Planung und Aufbau einer astigmatischen Herriott-Zelle für die Absorptionsspektroskopie 86

4.3.1 Simulation von astigmatischen Herriott-Zellen 86

4.3.2 Lichtlaufzeitmessung mit eigener astigmatischer Herriott-Zelle 88

5 Optische Partialdruckbestimmung in der AG Vakuummetrologie 91

5.1 Überblick und Ziel meiner Arbeit an der PTB 91

5.2 Abweichungen vom elliptischen Spotmuster 92

5.3 Exakte Berechnung der Spiegelabstände geschlossener Konfigurationen 96

5.3.1 Einkoppelwinkel für kreisförmige Spotmuster auf den Spiegeln der Herriott-Zelle 99

5.3.2 Ungenäherte optische Weglängen in Herriott-Zellen 102

5.4 Bestimmung der optischen Weglängen der HC 103
5.4.1 Die GHC (gewöhnliche Herriott-Zelle mit Ein- und Auskopplung durch ein Loch in einem der Spiegel) 108
5.4.2 Die TAC (Transversal gekoppelte Herriott-Zelle) 109
5.4.3 Die miniTAC (Miniaturisierte transversal gekoppelte Herriott-Zelle) 109
5.5 Messung der Linienstärke einer Wasserdampfabsorption 112
5.5.1 Experimenteller Aufbau 113
5.5.2 Versuchsdurchführung 117
5.5.3 Auswertung 117
5.5.4 Bemerkung zu Querempfindlichkeiten beim Massenspektromer 120
5.6 Brechzahlmessung für Raumluft 121

6 Zusammenfassung 131
6.1 Vergleich von Online- und Beutelmessung von Atemproben mittels Massenspektroskopie 131
6.2 Einfluss vom Restgas auf die mit NDIRS gemessenen Gaskonzentrationen 132
6.3 Simulation und Aufbau einer astigmatischen Herriott-Zelle 133
6.4 Der Strahlverlauf in Herriott-Zellen 133
6.5 Bestimmung optischer Weglängen der verwendeten Herriott-Zellen 134
6.6 Validierung der opt. Weglängen anhand von Linienstärken 134
6.7 Brechzahlmessung an Raumluft 135

7 Ausblick 137

8 Eidesstattliche Erklärung 149

9 Danksagung 151

10 Anhang I: Korrelationen bei der Beutelmessung von Atemgasen 153

11 Anhang II: Liste menschlicher VOCs mit chemisch-physikalischen Eigenschaften 161

12 Anhang III: Kurzfassung der Ergebnisse 201

13 Anhang IV: Lebenslauf und Veröffentlichungen 205

^{13}C-Methacetin	n-(4-Methoxy-^{13}C-phenyl)acetamid
AHC	Astigmatische Herriott-Zelle
cw	continuous wave
DOB	Delta over Baseline
FLIP	Fast Liver Investigation Paket (Gerät zur Untersuchung der Leberfunktion)
GHC	Gewöhnliche Herriott-Zelle mit herkömmlicher Einkopplung durch ein Loch im Spiegel
IR	Infraroter Spektralbereich
IV	Intravenös
LiMAx	Medizinischer Test zur Bestimmung der Mindestleberfunktion
MCT-Detektor	Halbleiterdetektor aus Quecksilber (Mercury), Cadmium und Tellurid
MS	Massenspektroskopie (Massenspektrometer)
NDIRS	nondispersive Infrared Spectroscopy
OD	Optische Dichte ($-log\left(\frac{I}{I_0}\right)$)
PG1	Prüfgas von Linde bestehend aus 0,1 % $^{13}CO_2$ und N_2
PG2	Prüfgas von Linde bestehend aus 30 % $^{12}CO_2$, 0,312 % $^{13}CO_2$ und N_2
PTB	Physikalisch-Technische Bundesanstalt
ppm	parts per million (eins von einer Million)
PTR	Protonentransferreaktion zur molekülerhaltenden Ionisierung bei der MS
QCL	Quantenkaskadenlaser
QMS	Quadrupolmassenspektroskopie (Quadrupolmassenspektrometer)
Raytracing	Simulation des Strahlenverlaufs nach dem Prinzip: Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel
TAC	Transversal Access Cavity, Herriott-Zelle mit seitlicher Einkopplung über ein reflektierendes Plättchen
TLAS	Tunable Laser Absorption Spectroscopy
ToF	Time of Flight MS, Flugzeitmassenspektrometer
VOC	Volatile Organic Compound, bzw. flüchtige organische Verbindungen

Tabelle 0.1: Abkürzungen und Begriffe

1 Vorwort

Die Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation wurden an zwei Institutionen durchgeführt. Entsprechend teilt sich die Arbeit in zwei Abschnitte. Teil 1 wurde in der AG Heyne, am Fachbereich Physik der Freien Universität Berlin (FU Berlin) realisiert. Das Thema waren Untersuchungen zur Verbesserung der Atemgasanalyse. Teil 2 waren Experimente und Simulationen in der AG von Herrn Jousten - 7.54 Vakuummetrologie der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB Berlin) mit dem langfristigen Ziel, ein optisches Primärnormal für den Druck zu realisieren. Die Verbindung beider Arbeiten liegt in der theoretischen Berechnung und experimentellen Umsetzung optischer Langwegzellen für die Partialdruckbestimmung mittels IR-Spektroskopie.

2 Einleitung und Motivation

Was hatte Richard P. Feynman in seinem Buch „Sechs physikalische Fingerübungen“ geschrieben? Wenn man nur eine Information an eine Zivilisation weitergeben dürfte, die vielleicht irgendwann in ferner Zukunft (lange nach der Existenz der Menschheit) einmal entstehen könnte, so wäre das seiner Meinung nach die Erkenntnis, dass alles aus Atomen besteht.

Welche Atome und vor allem Moleküle in Gasen vorhanden sind und wie man entsprechende optische Analyseverfahren verbessern kann, ist Thema dieser Arbeit. Besagte Analysen sind in vielen Fachgebieten von großem Interesse. Beispielsweise in der Medizin, der Umweltanalyse und in den Lebensmittelwissenschaften, aber auch in der Prozessfertigung der Halbleiterindustrie, bei Dopingkontrollen, beim Alkoholtest sowie bei der Drogen- und Sprengstoffsuche.

2.1 Atemgasanalyse in der Medizin

Seit der Veröffentlichung von Linus Pauling zum Thema Atemgaschromatographie vor über 44 Jahren wird in der Medizin der Ansatz verfolgt, anhand bestimmter Moleküle, die beispielsweise in der Ausatemluft vorkommen, Erkrankungen einfacher und weitaus früher zu erkennen, als es mit den herkömmlichen Methoden möglich ist.[1] Beispielsweise gibt es für Lungenkrebs trotz gravierenden Bedarfs noch keine Früherkennung. Diese Tatsache ist eine starke Motivation für die vorliegende Arbeit und wird im Abschnitt 3.1 ausführlich behandelt. Obwohl die Atemgasanalyse hierfür eine Methode mit sehr viel Potenzial ist, stellen Faktoren wie das Verfahren der Probensammlung und die Lagerung der Atemproben eine große Herausforderung dar.[2, 3] Entsprechende Experimente zur Probennahme und Lagerung vom Atem in dafür kommerziell erhältlichen Beuteln wurden während dieser Arbeit mit einem Massenspektrometer durchgeführt. Auch die Reproduzierbarkeit wurde untersucht. Es zeigte sich, dass die direkte Onlinemessung mit einem dafür vorgesehenen, kommerziellen Probensammler zuverlässigere Ergebnisse liefert, als die Verwendung von Atembeuteln.

Insbesondere wenn es darum geht, Korrelationen zwischen Erkrankungen

und VOCs (flüchtige organische Substanzen) zu finden, stechen zwei Methoden heraus, die sich besonders gut eignen. Zum einen die molekülerhaltende PTR-MS (Protonentransferreaktions-Massenspektrometrie [4]), da hier eine Zuordnung der Moleküle über ihre Massen geschieht, und zum anderen die IR-Spektroskopie, da hier eine Zuordnung der Moleküle über die Absorptionsspektren möglich ist. Diese Zuordnung ist wichtig, um einen plausiblen biologischen Zusammenhang zu finden und Scheinkorrelation auszuschließen.

Bei beiden Messmethoden kommt es aufgrund der Gaszusammensetzung zu sogenannten Querempfindlichkeiten, wobei der Partialdruck eines Moleküls das Messergebnis für ein anderes Molekül beeinflusst. Zur Untersuchung derartiger Queremfindlichkeiten wurden im Rahmen dieser Arbeit entsprechende Experimente mit einem nichtdispersiven IR-Spektrometer (NDIRS) und einem durchstimmbaren, schmalbandigen IR-Quantenkaskadenlaser im Vergleich durchgeführt. Wurde Sauerstoff statt Stickstoff als Restgas verwendet, so ergab die Bestimmung des $^{13}CO_2$-zu-$^{12}CO_2$-Verhältnisses ein um 2% zu großes Ergebnis. Die Vermutung, dass die Stoßverbreiterung der CO_2-Absorptionslinien durch das Restgas einen Effekt in dieser Größenordnung liefern, konnte durch entsprechende Experimente und Simulationen bestätigt werden. Der Zusammenhang zwischen der Abweichung zum tatsächlichen Konzentrationsverhältnis ist jedoch nicht trivial und hängt neben der Zusammensetzung des Restgases stark vom verwendeten Spektralbereich des NDIR-Spektrometers, von der Temperatur des untersuchten Gasgemisches und von dessen CO_2-Konzentration ab und lässt sich daher nicht einfach korrigieren. Jedoch wurde während dieser Arbeit gezeigt, dass mit spektral auflösender Laserabsorptionsspektroskopie (TLAS - Tunable Laser Absorption Spectroscopy) das CO_2-Verhältnis unabhängig von dem Sauerstoff- und Stickstoffanteil des Restgases auf 0,1% genau bestimmt werden kann.

Auch mit einem Massenspektrometer wurden Querempfindlichkeiten beobachtet. Es wurde Wasserdampf in eine Vakuumkammer eingelassen und anschließend Stickstoff hinzugegeben. Die Zählraten auf dem MS-Kanal für H_2O sanken zunächst, während der zuverlässigere, optisch gemessene Wasserdampfpartialdruck wie erwartet stieg.

Die Volumenanteile vieler der besagten VOCs in der Ausatemluft sind sehr gering und somit werden zur Maximierung der Anzahl detektierbarer VOCs extrem sensitive Messmethoden benötigt. Ein entsprechendes, während dieser Arbeit in der AG Heyne entwickeltes, optisches Messverfahren wurde für die Radiokarbonmethode zum Patent angemeldet.[5] Das hier detektierte ^{14}C kommt nur zu einem Billionstel vom normalen Kohlenstoffisotop ^{12}C vor. Bei der Absorptionsspektroskopie wächst die Sensitivität mit der optischen Weglänge. Ent-

sprechend wurde während dieser Arbeit mit dem Langwegzellentyp mit der längsten aktuell bekannten Weglänge experimentiert – mit der astigmatischen Herriott-Zelle.[6, 7, 8]

Hierbei stellte sich heraus, dass die Orientierungsänderung des Laserstrahls der verwendeten Lichtquelle eine Absorptionsmessung mit der stark winkelabhängigen astigmatischen Herriott-Zelle unmöglich macht. Stattdessen bietet sich die Verwendung einer Herriott-Zelle mit sphärischen Spiegeln an, da diese vergleichsweise unempfindlich in Bezug auf den Einkoppelwinkel ist. Aufgrund von andauernden, produktionsbedingten Lieferschwierigkeiten der erwarteten Lichtquelle und eines zufällig zu dieser Zeit beginnenden MNPQ-Projektes, im Zusammenhang mit IR-absorptionsspektroskopischen Messungen, unter Verwendung spezieller Herriott-Zellen mit sphärischen Spiegeln, wurde die Arbeit in der Arbeitsgruppe Vakuummetrologie an der PTB-Berlin fortgesetzt.

2.2 Metrologische Partialdruckmessung

Die PTB (Physikalisch-Technische Bundesanstalt) beschäftigt sich mit der Darstellung und Weitergabe von Einheiten, rückgeführt auf das SI-System. Die AG Vakuummetrologie übernimmt hierbei die Darstellung und Weitergabe der Druckeinheit im Bereich von wenigen 10^{-10} Pa bis Normaldruck bei 10^5 Pa und deckt somit knapp 15 Dekaden ab. Abb. 2.1 zeigt die derzeit hierfür verwendeten Messmethoden in ihren Einsatzbereichen sowie deren Unsicherheiten für die Kalibrierung von Vakuummetern. Die statische und dynamische Expansion stellen die Kernkompetenzen der AG Vakuummetrologie dar.

Beim Verfahren der statischen Expansion wird Stickstoff von einem kleinen bekannten Volumen in ein großes bekanntes Volumen expandiert.[9, 10] Der Druck nimmt daher bei fester Temperatur, gemäß dem Boyle-Mariottschem Gesetz, ab. Bei der dynamischen Expansion werden Lochblenden mit kalibriertem Leitwert verwendet, um ein ebenfalls definiertes Druckverhältnis vor und nach der Blende zu erhalten.[11] Beide Verfahren benötigen einen bekannten Anfangsdruck, welcher durch die Druckwaage gegeben ist. Sie ist transportabel und wird auf das Quecksilbermanometer in Braunschweig abgeglichen. Bislang startet die Weitergabe der Druckskala hier mit einer Unsicherheit weniger ppm.[12] Langfristig soll die Verwendung von Quecksilber, aufgrund seiner Toxizität, abgeschafft werden. Im Rahmen der Neudefinition der Boltzmannkonstante mit künftiger Unsicherheit von Null und der damit verbundenen Neudefinition des Kelvins ist es attraktiv, die Druckskala nicht mehr über die Kraft pro Fläche, sondern über die Dichte und das Gasgesetz zu realisieren. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhang auch, dass sich eine solche Dichtemessung besonders

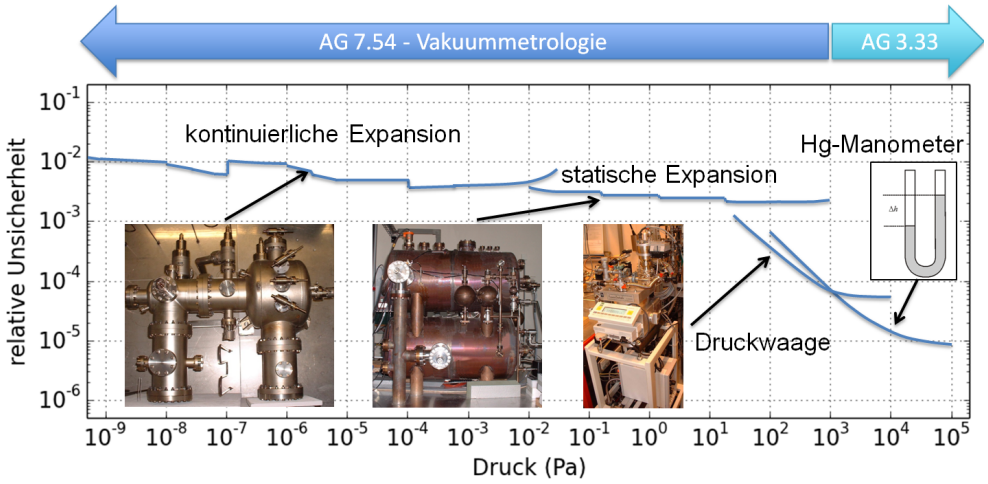


Abb. 2.1: Verfahren und zugehörige Unsicherheiten im Druckbereich, der von der AG Vakuummetrologie realisiert und weitergegeben wird.

für Drücke größer einem Pascal durch die Brechzahlbestimmung von beispielsweise Helium oder Stickstoff anhand einer Frequenzänderung umsetzen lässt und die Frequenzmessung derzeit mit einer Unsicherheit im Bereich von 10^{-18} die am genauesten bestimmbare Größe ist. Für kleinere Drücke empfiehlt sich die Messung der Absorption durch Gase mit sehr starken Absorptionslinien wie Kohlenstoffdioxid.

Experimente mit beiden Verfahren wurden während dieser Arbeit durchgeführt und Expertisen gesammelt, um den angestrebten Unsicherheiten von beispielsweise weniger als $5 \cdot 10^{-6}$ bei Normaldruck näher zu kommen. In beiden Fällen müssen die verwendeten Gase für ein qualitativ hochwertiges Messergebnis sehr rein sein. Die Verunreinigung durch Wasser stellt grundsätzlich ein großes Problem dar, da Wasser stark an den Wänden der Vakuumkammern haftet und auch nach ausgiebigem Abpumpen und Ausheizen das Gas verunreinigt. Zur Berücksichtigung des Wasseranteils bietet es sich an, auch den Wasserpartialdruck optisch zu messen, zumal hier potenziell geringere Querempfindlichkeiten zu erwarten sind, als beispielsweise bei Messungen mittels Massenspektroskopie. In Abschnitt 5.5.4 wird ein entsprechendes Experiment beschrieben, mit dem Ergebnis, dass TLAS bei der Messung des Partialdrucks von Wasserdampf nicht merklich durch Stickstoff als Restgas beeinflusst wird, MS hingegen schon.

Der Fokus meiner Arbeit an der PTB lag darin, die Eignung einer neuartigen Herriott-Zelle für die Partialdruckbestimmung am Beispiel von Wasserdampf zu prüfen. Das von der PTB patentierte Zellkonzept unterscheidet sich von der gewöhnlichen Herriott-Zelle durch eine transversale Ein- und Auskopplung

des verwendeten Licht- bzw. Laserstrahls. In einem weiteren Schritt sollte eine entsprechende transportable Zelle dieses Typs geplant und gefertigt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt drei Herriott-Zellen realisiert und anschließend charakterisiert.[1] Zum Vergleich der drei Zellen wurde mit ihnen jeweils die Stärke der Wasserdampfabsorptionslinie bei $\nu = 10670,121\ \mathrm{cm}^{-1}$ vermessen. Die Ergebnisse stimmten im Rahmen der Unsicherheiten untereinander und mit dem Literaturwert der HITRAN 2012 Datenbank überein und ihre jeweils besten Schätzwerte unterschieden sich maximal um 0,6%.[13] Dieser Vergleich sollte zeigen, wie genau die optischen Weglängen der unterschiedlichen Zelltypen kalkuliert werden können, da die optische Weglänge direkt in die Partialdruckbestimmung eingeht.

Für die Bestimmung der optischen Weglängen wurde der Strahlenverlauf in den Herriott-Zellen simuliert. Die von Herriott veröffentlichte Formel zur Berechnung der benötigten Spiegelabstände für die Auskopplung des Strahls nach einer gegebenen Anzahl an Reflektionen wird in den Grundlagen im Abschitt 3.5.1 eingeführt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Abweichungen zwischen den Spiegelabständen nach der Theorie von Herriott und den tatsächlich benötigten Spiegelabständen gefunden. Ein falsch bestimmter Spiegelabstand liefert direkt eine falsche optische Weglänge. Im Fall der realisierten Zellen betrugen besagte Abweichungen bereits einige Promille und sind damit zu groß für die gewünschten Unsicherheiten in der metrologischen Anwendung. Die besagte Formel von Herriott et al. setzt voraus, dass die sphärische Aberration vernachlässigt werden kann, und dass die verwendete Matrizenrechnung in jeweils zwei Dimensionen durchgeführt werden und anschließend zu einem dreidimensionalen Ergebnis zusammengeführt werden kann.[14, 15] Die gefundenen Abweichungen sind zu groß, um sie durch die sphärische Aberration allein zu erklären. Während dieser Arbeit konnte eine eigene Formel für sämtliche Spiegelabstände hergeleitet werden, welche auf Näherungen verzichtet und alle drei Dimensionen berücksichtigt. Die Ergebnisse wurden durch Simulationen des Strahlengangs mittels Raytracing und durch die experimentellen Beobachtungen bestätigt. In diesem Zusammenhang wurde auch hergeleitet, unter welchem Winkel der eingekoppelte Strahl in Abhängigkeit des Spiegelabstands verlaufen muss, damit die Zentren der Reflektionen auf den Spiegeln immer auf einem Kreis liegen. Diese optimale Justage ermöglicht es besonders einfach, eine präzise Abschätzung der optischen Weglänge mit relativen Unsicherheiten kleiner als ein Promille anzugeben.

Zur Validierung der optischen Weglänge wurde die Linienstärke aus der inte-

[1] Genau genommen wurden noch zusätzlich die astigmatische HC an der FU-Berlin und eine weitere HC an der PTB als Frequenzmarker umgesetzt.

gralen Absorption bestimmt. Hierfür wird die Laseremission spektral verstimmt und damit die Absorptionslinie in kleinen spektralen Intervallen vermessen. Es ist unerlässlich die Frequenzen der Laseremission zu kalibrieren, da die Unsicherheit in der durchgestimmten Frequenz direkt in die Unsicherheit der integralen Absorption eingeht. Gewöhnlich wird hierfür ein Fabry-Perot-Etalon verwendet. Befindet sich dieses zwischen Laser und Detektor, so wird die Laserintensität beim Verstimmen der Emissionsfrequenz moduliert, ebenso wie es für das Michelsen-Interferometer gilt und in Abschnitt 3.5.2 beschrieben wird. Anhand der Modulationsfrequenz, zusammen mit der Kenntnis des freien Spektralbereichs, lässt sich die Frequenzverstimmung berechnen. Die TAC (Transversal Access Cavity), eine spezielle Variante der Herriott-Zelle mit seitlicher Einkopplung des Laserstrahls, eignet sich in besonderer Weise für den Einsatz als Michelsen-Interferometer und wurde daher als Frequenzmarker verwendet.[16] Mit diesem Prinzip erfolgten auch die in Abschnitt 5.6 beschriebenen Brechzahlmessungen an Raumluft, in guter Übereinstimmung mit den Referenzwerten vom NIST (National Institute of Standards and Technology).

Von der TAC sollte in Kooperation mit der Firma neoplas control GmbH ein transportables Funktionsmuster gebaut werden. Neoplas ist eine Ausgründung aus dem Leibniz-Institut für Plasmaforschung und Technologie e.V. Greifswald und bietet hochpräzise gasanalytische Systeme für Kunden in der Prozessanalyse und der Reinraumüberwachung in der Halbleiterindustrie sowie der Forschung an Gas- und Plasmaprozessen an. Entsprechend ist als Anwendungsgebiet der TAC die In-situ-Spektroskopie an Plasmen geplant. Zu den Anforderungen an das Funktionsmuster gehörte, dass dessen Maße so gewählt werden, dass die Zelle samt Gehäuse in ein Standard-19-Zoll-Rack mit maximal drei Höheneinheiten (LxBxH≈56x42x13 in cm) passt und trotzdem eine optische Weglänge von ca. 30 m aufweist. Die finalen Maße waren 51x28x13 in cm bei einer optischen Weglänge von 30,957(42) m. Was die Robustheit der transportablen TAC (miniTAC) angeht, konnte diese ohne Verpackung im Kofferraum eines PKWs von Berlin nach Greifswald und wieder zurück transportiert werden, ohne das dabei die für den Straßenverkehr üblichen Erschütterungen die Ausrichtung der Zellenspiegel oder des Einkoppelelementes merklich beeinträchtigt hatten. Die gewünschten Anforderungen an die Maße, die Transportabilität und Robustheit sowie die optische Weglänge wurden erfolgreich umgesetzt.

3 Grundlagen

Die Grundlagen befassen sich mit der Atemgasanalyse im Zusammenhang mit Lungenkrebs, der PTR-Massenspektroskopie (PTR-MS), der Laserabsorptionsspektroskopie (LAS), dem Lambert-Beer'schen Gesetz, der Absorptionslinienform und -verschiebung, den Linienstärken sowie den Prinzipien optischer Langwegzellen. Ein besonderer Fokus liegt auf der Herriott-Zelle. Abschließend werden Begriffe und Konzepte erläutert, die eine wichtige Rolle für diese Arbeit spielen.

3.1 Atemgasanalyse und Lungenkrebs

Bereits 400 v. Chr. lehrte Hippokrates, dass anhand des Geruchs vom menschlichen Atem bestimmte Krankheiten erkannt werden können. So steht obstartiger Geruch für Diabetes, urinartiger für Nierenversagen, Lebergeruch für Leberversagen und Abwassergeruch für einen Lungenabszess. In der aktuellen Forschung werden Tiere darauf abgerichtet Krebs zu erschnuppern. Besonderes geeignet scheinen beispielsweise Hunde.[17, 18] Wenn sie in der Lage sind, Krebs zuverlässig anhand der Atemluft zu erkennen, dann ist der nächste Schritt der Einsatz „elektronischer Spürnasen“, die reproduzierbare, verlässliche und vor allem quantifizierte Ergebnisse liefern.[19]

Der Mensch atmet sogenannte flüchtige organische Komponenten (VOCs) aus, von denen mindestens 872 bekannt sind.[20] Das prominenteste Beispiel ist die Rolle von Stickstoffmonoxid (NO) für die Blutversorgung von Organen und als Botenstoff im Organismus, für dessen Entdeckung Robert F. Furchgott, Ferid Murad und Louis Ignarro im Jahre 1998 mit dem Medizin-Nobelpreis ausgezeichnet wurden.[21]

Ein mindestens ebenso wichtiges Beispiel ist die Suche nach sogenannten Krebsmarkern. In den letzten 20 Jahren hat sich die Wahrscheinlichkeit halbiert, dass man in den folgenden fünf Jahren nach der Diagnose von Krebs verstirbt. Der Grund ist neben der besseren medizinischen Versorgung in erster Linie die Früherkennung. Beispielsweise für Lungenkrebs gibt es allerdings keine routinemäßig eingesetzte Früherkennung. Folgende Methoden werden zwar nicht zur Vorsorge, aber zur Diagnose eingesetzt:

- Röntgen: Die unnötige Strahlenbelastung sollte vermieden werden. Selbst Tumore mit einem Durchmesser größer einem Zentimeter können hierbei noch übersehen werden. Hinzu kommt, dass von zwanzig als krank diagnostizierten nur einer wirklich betroffen ist.[22]

- Bronchoskopie: Ein Endoskop wird durch Nase und Rachen bis in die Lunge geschoben, damit dort Gewebeproben extrahiert werden können. Man kommt nicht sehr weit in die Lunge hinein und kann daher nur einen kleinen Teil untersuchen.

- MRT: Bessere Bildgebung als das Röntgen. Hierbei können bereits 5 mm große Tumore erkannt werden, die also etwas größer als Stecknadelköpfe sind. Allerdings erfolgt die Auswertung quasi per Hand, ist daher fehleranfällig und teuer.[23] Außerdem ist der Krebs auch bei 5 mm großen Tumoren bereits gefährlich weit fortgeschritten, zumal diese oft nicht alleine auftreten.

- Sputum: Der häufig blutige Auswurf gibt eine sehr sichere Auskunft, dass jemand erkrankt ist, aber leider auch erst im fortgeschrittenen Stadium.

Jährlich erkranken knapp 50.000 Menschen in Deutschland und 1,8 Millionen weltweit an Lungenkrebs. Bei Männern tritt er knapp doppelt so oft auf, so dass im Schnitt jeder 13. Mann irgendwann nach dem Erreichen seines 40. Lebensjahres daran erkranken wird.[24]

Dass Männer häufiger betroffen sind, wird unter anderem dem Zigarettenkonsum zugeschrieben. Es zeigt sich jedoch, dass der Anteil, der dem Rauchen zugeschrieben wird, nur etwa ein 1/4 bis 1/3 ausmacht. Selbst ohne das Rauchen bleiben trotzdem rund 35.000 bzw. 1,2 Millionen jährliche Neuerkrankungen mit steigender Tendenz.[24] Entsprechend ist Lungenkrebs auch bei Frauen der Krebs mit den meisten Todesfällen. Ist man erst einmal betroffen, stirbt man mit über 80 prozentiger Wahrscheinlichkeit in den folgenden fünf Jahren. Damit Krebs geheilt werden kann, ist es wichtig ihn rechtzeitig zu entdecken.

Bislang war die Suche nach einen eindeutigen Markermolekül für die Lungenkrebsdiagnostik erfolglos. Statt nach der Existenz eines Moleküls oder dessen Konzentrationsänderung zu suchen, gibt es die Alternative nach einem charakteristischen Ensemble von Molekülen Ausschau zu halten. Derzeit sind über 70 VOCs als potentielle Marker für Lungenkrebs veröffentlicht. Michael Phillips et al. erreichten mit der gewichteten Kombination von 500 Markermolekülen in Blindstudien bereits Sensitivitäten und Spezifitäten von über 70 %.[25, 26, 27, 28] Eine quantitative Analyse bestimmter VOCs hat das Potential nicht nur eine frühere und zuverlässigere Diagnose zu erlauben, sondern

auch die Überwachung des Therapieverlaufs und damit auch unmittelbar die Validierung der Wirksamkeit von Medikamenten zu ermöglichen.

In Bezug auf die Frage, warum es bis heute noch keine entsprechende Lösung gibt, herrschte auf der Konferenz der „International Association for Breath Research“ IABR 2015 Einigkeit. Es gibt keine standardisierten Methoden und somit sind die jeweiligen Forschungsergebnisse weder reproduzierbar noch vergleichbar.

Folgende Punkte haben einen entscheidenden Einfluss auf die gemessenen VOC-Konzentrationen:

- Die Probandenauswahl - Möchte man Markermoleküle finden, die spezifisch für eine bestimmte Erkrankung sind, so könnte man die Atemluft von Patienten aus dem Krankenhaus mit Probanden von außerhalb vergleichen und nach Unterschieden suchen. Problematisch ist hierbei, dass die Patienten sicherlich gehäuft Moleküle im Atem haben werden, die bei den Probanden seltener vorkommen, jedoch nichts mit der untersuchten Erkrankung zu tun haben. Beispielsweise bedingt durch die einheitliche Krankenhauskost, durch Medikamente, die sie zur Behandlung der Krankheit erhalten, oder aber auch einfach durch VOCs, die typischerweise im Krankenhaus vorhanden sind, wie bestimmte Desinfektionsmittel.

- Die Vorkehrungen - Fastenzeiten und Medikation haben einen entscheidenden Einfluss auf die ausgeatmeten VOCs. So wird im Abschnitt 4.1.3 dieser Arbeit zum Beispiel der Zusammenhang zwischen der Zeit seit der letzten Mahlzeit und der Methanolkonzentration im Atem gezeigt. Ebenfalls eine Rolle spielt, ob der Proband sitzt oder liegt, bzw. allgemein in welcher Position er sich befindet. Ferner ist es nicht nur sehr wichtig, zu wissen, was die Probanden ausatmen, sondern auch was sie zuvor eingeatmet haben. Das bezieht sich nicht nur auf wenige Atemzüge, da der Körper aufgenommene Substanzen durchaus viele Tage speichern kann. So bleibt beispielsweise das Anästhetikum Propofol auch länger als 28 Tage nach der Aufnahme in den Körper detektierbar.[29, 30]

- Die Probenentnahme - Es ist entscheidend für die Konzentrationen der zu messenden VOCs, welcher Teil des Atems verwendet wird, besonders wie tief und lange ein- und ausgeatmet wird und mit welcher Geschwindigkeit dies geschieht. Neben der Atemluft gibt es auch die Möglichkeit die Dämpfe von Körperflüssigkeiten wie von Speichel, Blut, Urin und Schweiß zu untersuchen, da sich hier andere VOCs bzw. VOC-Konzentrationen wiederfinden.[20] So ist es krankheitsspezifisch sicher sinnvoll, bei der Dia-

gnose von Lungenerkrankungen die Atemluft zu verwenden, bei Hauterkrankungen den Schweiß und bei Nierenerkrankungen den Urin.

- Die Aufbewahrung der Probe - Es gibt unterschiedliche Behältnisse die häufig Verwendung finden: Teflonbeutel (Tedlarbag), Aluminiumbeutel, Kondensröhrchen und Edelstahlbehälter. Alternativ gibt es die direkte Onlinemessung. Der Abschnitt 4.1.5 dieser Arbeit befasst sich mit dem Vergleich von Online- und Beutelmessung mit dem Resultat, dass die Onlinemessung aussagekräftigere Ergebnisse liefert.

- Es gibt verschiedene Messmethoden, wobei keine als die Beste anzusehen ist. Vielmehr sind bestimmte Methoden je nach Aufgabenstellungen besser geeignet. Häufig verwendete Methoden sind die Gaschromatographie (GC), Massenspektroskopie (MS), Ionenmobilisationsspektroskopie (IMS), Fourier Transformation Infrarot Spektroskopie (FTIR-Spektroskopie), Laserabsorptionsspektroskopie (LAS), Ramanspektroskopie sowie elektrochemische Sensoren und die chemische Bildgebung. Im Rahmen dieser Arbeit habe ich mich auf die MS und die LAS sowie die Vorarbeit für die FTIR-Spektroskopie konzentriert.

- Je nach Auswertemethode der Daten kommt es zu unterschiedlichen Ergebnissen. So macht es bei der Auswertung der MS-Daten einen Unterschied, ob von den gemessenen Zählraten das Maximum, das Integral oder der Durchschnitt verwendet wird. Im Fall der MS erwies sich im Rahmen dieser Arbeit die Auswertung der Maxima als beste Variante. Sie wurde auch vom Massenspektrometerhersteller empfohlen.

3.2 Protontransferreaktion-Massenspektroskopie (PTR-MS)

Für die Protontransferreaktion-Massenspektroskopie (PTR-MS) stehen derzeit zwei Varianten zur Verfügung. Das „Time of Flight“ (ToF)- und das Quadrupolmassenspektrometer (QMS). Das ToF sei der Vollständigkeit halber hier kurz erwähnt. Es hat eine weitaus bessere Auflösung des Masse-zu-Ladung-Verhältnisses von 10^{-4} m/e im Vergleich zum QMS mit etwa einem m/e und misst alle geladenen Teilchen in einem kurzen Zeitintervall. Daher ist bei den gängigen Modellen der dynamische Bereich um gut eine Größenordnung kleiner als beim QMS (1 pptv bis 1 ppmv im Vergleich zu 1 pptv bis 10 ppmv für Benzol).[31, 32, 33, 34] Allerdings braucht das ToF etwa eine Minute Mittelungszeit für die 1 pptv-Grenze und dieser messbare Volumenanteil ist von

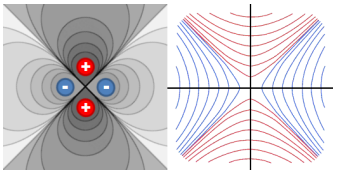


Abb. 3.1: Links sind die Stäbe und Äquipotentiallinien eines Quadrupols zu sehen. Rechts ist der Bereich zwischen den Stäben vergrößert dargestellt.

vielen Einflussgrößen abhängig, ganz besonders aber von der detektierten Substanz. Für diese Arbeit stand ein PTR-QMS zur Verfügung, daher werden die Grundlagen hierzu kurz erläutert.

3.2.1 Der Quadrupol-Massenfilter

Ein QMS ist ein Filter für geladene Moleküle, wobei sowohl Moleküle mit zu großem als auch zu kleinem Masse-zu-Ladung-Verhältnis heraus gefiltert werden. Der Massenfilter besteht aus vier langen parallelen Zylindern als Pole, die so angeordnet sind, dass ihre Zentren im Querschnitt die Eckpunkte eines Quadrates mit der Seitenlänge r_0 bilden, wobei die zu filternden geladenen Teilchen diese Anordnung zentral und parallel zu den Stangen passieren (Diese Richtung definiert die z-Achse). Mit einem statischen elektrischen (und auch magnetischen) Multipol ist es nicht möglich, geladene Teilchen in einer Position, bzw. einem kleinen Volumen zu fangen, da sich für die Feldlinien keine lokalen Minima ausbilden. Hingegen erhält man Sattelpunkte. Wird bei einem Quadrupol, wie in Abb. 3.1 dargestellt, die Polung alternierend umgekehrt, so wird die Sattelfläche periodisch invertiert. Geschieht das mit einer geeigneten Frequenz, so lassen sich Teilchen mit dem zugehörigen Masse-zu-Ladung-Verhältnis im Bereich zwischen den vier Polen gefangen halten. Teilchen mit einem der Frequenz entsprechend zu hohem Masse-zu-Ladung-Verhältnis sind zu träge, so dass sie den Innenbereich verlassen. Hingegen sind Teilchen mit einem zu niedrigen Masse-zu-Ladung-Verhältnis zu „agil“ und gelangen bis an einen der Pole. Es folgt die mathematische Beschreibung des Intervalls der Masse-zu-Ladung-Verhältnisse für die Teilchen, die das Spektrometer passieren. Für das Potential ϕ zwischen den Elektroden gilt:

$$\phi = (U + V \cdot \cos(\omega t)) \cdot (x^2 - y^2) \cdot r_0^{-2} \tag{3.1}$$

Hierbei ist U der Gleichspannungsanteil und V der Wechselspannungsanteil, der jeweils an den Elektroden anliegt, wobei gegenüberliegende Elektroden hierbei jeweils auf dem gleichen Potential liegen. Mit $E = -\nabla\phi$ folgen dann die Bewe-

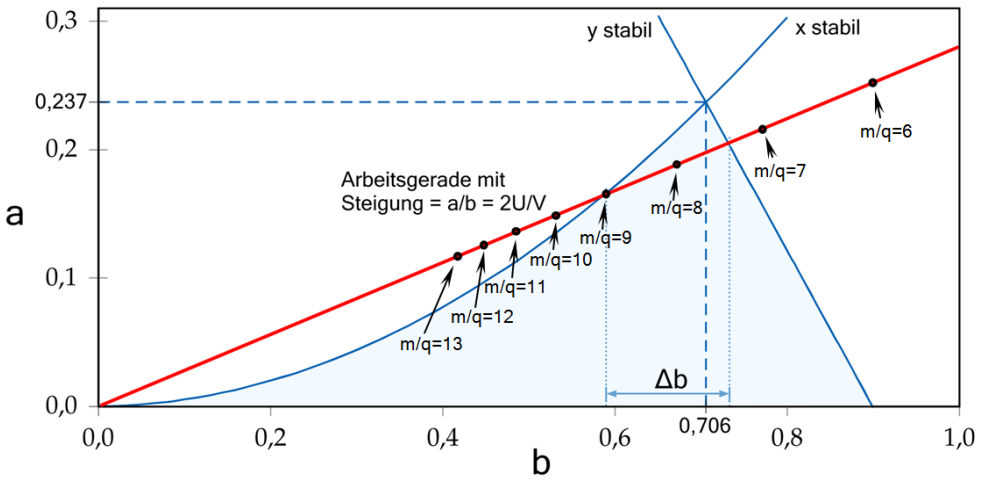


Abb. 3.2: Stabilitätsdiagramm des Quadrupolmassenspektrometers.

gungsgleichungen für die drei Achsen mit:

$$0 = \ddot{x} + \frac{2q}{m \cdot r_0^2}(U + V \cdot \cos(\omega t)) \cdot x \tag{3.2}$$

$$0 = \ddot{y} + \frac{2q}{m \cdot r_0^2}(U + V \cdot \cos(\omega t)) \cdot y \tag{3.3}$$

$$0 = \ddot{z} \tag{3.4}$$

Substituiert man hierbei $\xi = \frac{1}{2}\omega t$, $a = \frac{4eU}{mr_0^2\omega^2}$ und $q = \frac{2eV}{mr_0^2\omega^2}$ so erhält man die sogenannten Mathieuschen Differentialgleichungen:

$$0 = x''(\xi) + (a + 2b \cdot cos(2\xi)) \cdot x(\xi) \tag{3.5}$$

$$0 = y''(\xi) - (a + 2b \cdot cos(2\xi)) \cdot y(\xi) \tag{3.6}$$

Die allgemeine Lösung der Mathieuschen Differentialgleichungen liefert für bestimmte Kombinationen von a und b Lösungen, bei denen $x_{t \longrightarrow \infty}$ und $y_{t \longrightarrow \infty}$ nicht divergieren. Diese entsprechen den Parametern für stabile Bahnen und sind im sogenannten Stabilitätsdiagramm (Abb. 3.2) als Fläche unter dem Graphen dargestellt. Wo sich die Massen auf der Arbeitsgeraden befinden, hängt von den angelegten Spannungen U bzw. V ab. Werden U und V beispielsweise verdoppelt, so verdoppeln sich bei den gegebenen Parametern m, q, r_0 und ω auch die Werte von a und b. Entsprechend lägen anschließend die Moleküle auf der Arbeitsgeraden dort, wo sich zuvor jeweils die mit halben Masse-zu-Ladung-Verhältnis befanden. Je größer die Steigung a/b der Arbeitsgeraden, bzw. der Gleichspannungsanteil gegenüber dem Wechselspannungsanteil ist, desto besser wird die Auflösung. Ab dem Punkt, bei dem die Gerade die in Abb. 3.2 dargestellte Fläche nicht mehr schneidet, gibt es für kein Masse-zu-Ladung-Verhältnis mehr stabile Bahnen.

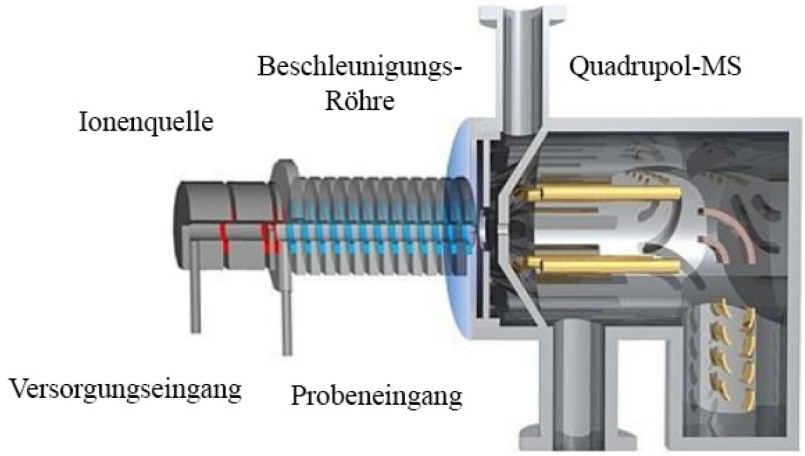


Abb. 3.3: Skizze des Quadrupolmassenspektrometers der Firma Ionicon

3.2.2 Protonentransferreaktion

Das QMS kann nur geladene Teilchen filtern und detektieren. Es gibt verschiedene Möglichkeiten, neutrale Teilchen zu laden, wie beispielsweise die Ionisation durch Erhitzen oder Stoßionisation. Allerdings ist es unpraktikabel, wenn man ein Gas auf unbekannte Bestandteile analysieren möchte, da bei diesen Methoden die zu untersuchenden Moleküle mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit fraktioniert werden und eine Zuordnung somit erheblich erschwert wird. Eine Alternative bietet die sanfte Protonierung, welche die Moleküle nicht oder zumindest kaum fraktioniert. Hierbei werden vorab sogenannte Primärionen erzeugt. In unserem Fall handelt es sich um H_3O^+ mit einer Protonenaffinität von 7,5 eV. Das H_3O^+ gibt das Proton an die Moleküle mit höherer Protonenaffinität ab. Beispielsweise hat Methanol eine Protonenaffinität von 8,1 eV und ist somit gut detektierbar. Für die Moleküle mit geringerer Affinität ist diese Ionisierung ungeeignet. Stickstoff hat beispielsweise eine Protonenaffinität von 5,1 eV. Auf diese Weise hat der hohe Stickstoffanteil in der Luft keinen direkten Einfluss auf die Messergebnisse. Es gibt allerdings alternative Primärionen, wie zum Beispiel NO^+ oder O_2^+. Ihnen fehlt ein Elektron und daher oxidieren sie die VOCs mit entsprechend geringerer Elektronegativität. So lassen sich andere Moleküle als zuvor detektieren, wie beispielsweise CO_2. Während dieser Arbeit wurde H_3O^+ als Primärion verwendet und darauf geachtet, dass es zumindest immer etwa hundertmal häufiger vorkommt als O_2. Im Innern des QMS herrscht ein Unterdruck im Bereich weniger mbar. Am Versorgungseingang befindet sich ein Gefäß mit Reinstwasser als Quelle für das Primärion H_3O^+. Es protoniert anschließend die Moleküle der Probe mit höherer Protonenaffinität, welche dann mit der Beschleunigungsröhre in das Quadrupolfeld

beschleunigt werden. Die Moleküle, welche das QMS-Feld passieren, werden auf einen Sekundärelektronenvervielfacher umgelenkt und lösen hier kaskadenartig das Messsignal aus. Der Ionenstrom ist kontinuierlich, während die Frequenz des Quadrupolfelds periodisch, wenn auch stufenweise entsprechend der ausgewählten Masse-zu-Ladung-Verhältnisse durchgestimmt wird. Die Messdauer wird dem Vorkommen des jeweiligen Ions angepasst, damit einerseits eine Sättigung oder Beschädigung vermieden und andererseits die Sensitivität an gewünschter Stelle erhöht wird.

3.3 Infrarotspektroskopie

Die Aufnahme oder Abgabe eines Photons kann zur Änderung der Rotations- oder Schwingungsenergie eines Moleküls mit nicht verschwindendem Dipolmoment führen. Die Energie des entsprechenden Photons, im Bereich der Infrarotstrahlung, hängt von der Trägheit des Moleküls, beziehungsweise den Rückstellkräften seiner Atome ab und ist daher molekülspezifisch. So haben alle Moleküle, mit wenigen Ausnahmen, wie H_2, N_2 und O_2, einen eigenen, für sich charakteristischen spektralen Fingerabdruck im infraroten Spektrum. Beispiele sind in Abb. 3.4 dargestellt. Aus den Schwingungsenergien, auch Vibrationsenergien genannt, lässt sich bereits vieles über die Struktur der Moleküle aussagen. So sind bestimmte Energiebereiche spezifisch für ihre entsprechenden Schwingungsformen, wie in Abb. 3.5 gezeigt.

3.3.1 Rotationsspektren

Ein reines IR-Rotationsspektrum kann nur beobachtet werden, wenn das Molekül selbst ein permanentes elektrisches Dipolmoment aufweist. Die möglichen Rotationen von Molekülen sind gequantelt, denn aufgrund der festen Energieniveaus gibt es nur bestimmte Energiedifferenzen, welche zur Rotation der Moleküle beitragen können. Die hierbei auftretenden Infrarotübergänge werden vorwiegend in Absorption gemessen, da die Übergangswahrscheinlichkeit für spontane Emission aufgrund der geringen Frequenz klein ist. Um das Zustandekommen der Rotationsspektren zu verstehen, beginnt man mit dem zweiatomigen Molekül und betrachtet es als starren Rotator. Sein Spektrum besteht aus einer Anzahl fast äquidistanter Linien mit einer temperaturabhängigen Intensitätsverteilung. Klassisch berechnen sich die Rotationsenergien eines starren zweiatomigen Moleküls, unter der Annahme des Hantelmodels (fixer Abstand), zu

$$E_{\mathrm{rot}} = \frac{1}{2}\Theta\omega^2 \tag{3.7}$$

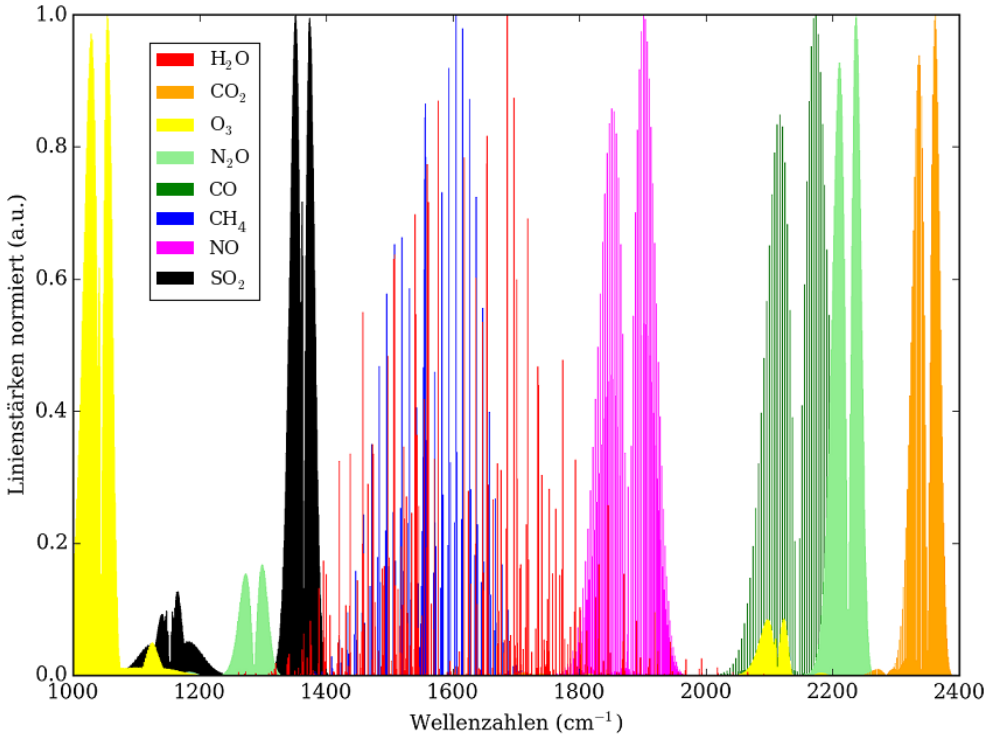


Abb. 3.4: Die Linienstärken verschiedener Moleküle sind hier im Bereich von 1000 cm^{-1} bis 2400 cm^{-1} dargestellt. Zur Veranschaulichung wurde jedes Spektrum auf eins normiert. Als Quelle diente die HITRAN 2012 Datenbank.[35, 36, 37, 13]

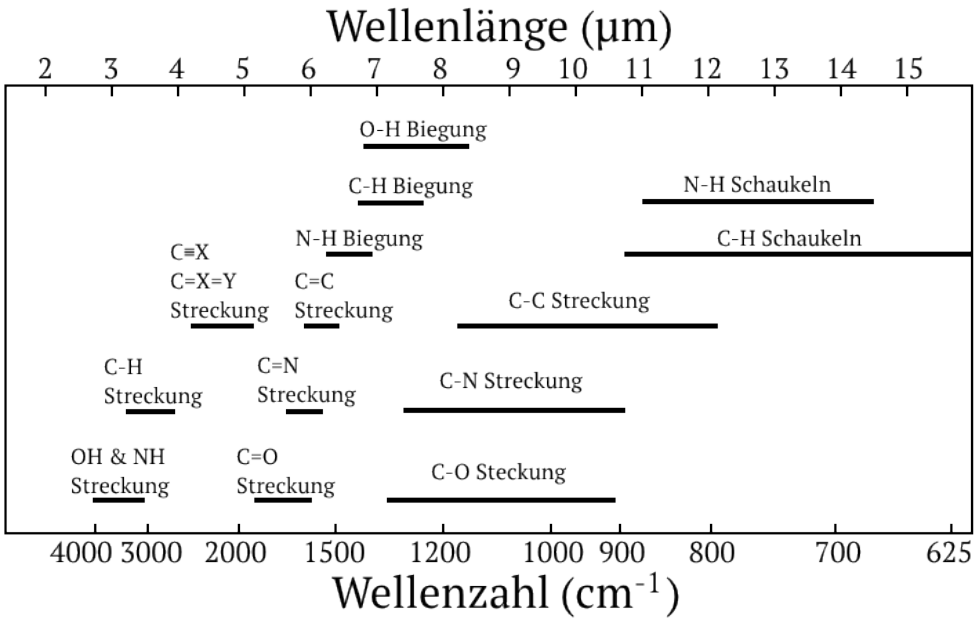


Abb. 3.5: Infrarotspektren: Zuordnung von Schwingungsformen, die typischer Weise in organischen Molekülen auftreten, zu den entsprechenden Energiebereichen

mit der Winkelgeschwindigkeit ω und dem Trägheitsmoment Θ, welches gegeben ist durch

$$\Theta = m_1 R_1^2 + m_2 R_2^2 = m_r R^2. \tag{3.8}$$

Bei m_r handelt es sich um die reduzierte Masse

$$m_r = \frac{1}{\sum 1/m_i}. \tag{3.9}$$

Steht der Drehimpuls $\mathbf{L}$ senkrecht zur Molekülachse, so gilt

$$L = |\mathbf{L}| = \Theta\omega = \hbar\sqrt{J(J+1)} \tag{3.10}$$

und man erhält für die Energien, welche den diskreten Charakter der Rotationslinien aufzeigen

$$E_{\text{rot}} = \frac{\hbar^2}{2\Theta} J(J+1) \tag{3.11}$$

mit der Einheit Joule und den Bahndrehimpulsquantenzahlen ($J = 0, 1, 2, ...$). In der IR-Spektroskopie ist es aus praktischen Gründen üblich, die zur Energie proportionale Einheit cm^{-1} zu verwenden. Hierzu teilt man Gleichung 3.11 durch hc und führt somit die Termwerte $F(J)$ ein.

$$F(J) = \frac{E_{\text{rot}}}{hc} = B \cdot J(J+1) \tag{3.12}$$

mit der Einheit cm^{-1}. Die Rotationskonstante B ist dem Trägheitsmoment umgekehrt proportional und berechnet sich zu

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c\Theta}. \tag{3.13}$$

B ist ein molekülspezifischer Wert und liegt für zwei- bis dreiatomige Moleküle im Bereich von wenigen cm^{-1}. Es gibt zwei Moleküle, die häufig in dieser Arbeit vorkommen: Im Fall von CO_2 ist $B = 0,39\ \mathrm{cm}^{-1}$ und im Fall vom nichtlinearen H_2O sind es aufgrund der drei verhältnismäßig kleinen Trägheitsmomente jeweils 27,43 cm^{-1}, 14,61 cm^{-1} und 9,53 cm^{-1} [38].

3.3.2 Vibrationsspektren

Die Energien von Molekülschwingungen lassen sich abschätzen, indem man annimmt, dass die Atome Schwingungen um ihre Gleichgewichtslage im Abstand R_e ausführen. Ändert sich der Abstand auf R, so wirkt gemäß dem Hookschen Gesetz eine rücktreibende Kraft F_R mit

$$F_R = -k(R - R_e). \tag{3.14}$$

Nimmt man an, dass es sich bei der rücktreibenden Kraft um die Coulomb-Kraft punktförmiger Quellen handelt, so errechnet sich die Kraftkonstante k zu

$$k = \frac{dF}{dr} = \frac{2e^2}{4\pi\epsilon_0 R_e^3} \tag{3.15}$$

und damit die Eigenfrequenz zu

$$\omega = 2\pi\nu = \sqrt{\frac{k}{m_r}}. \tag{3.16}$$

Betrachtet man das Schwingungsspektrum bei geringer Auflösung, so besteht es aus der Linie bei ν und Linien stark abnehmender Intensität der Obertöne bei den Frequenzen 2ν, 3ν. In der Gasphase erkennt man bei hinreichend genauer Auflösung, dass die einzelnen Vibrationslinien aus fast äquidistanten, nah beieinander liegenden Linien bestehen. Diese feinere Aufspaltung ist mit der Kopplung von Schwingung und Rotation zu begründen und ähnelt stark dem Rotationsspektrum, jedoch mit der Energie der Vibrationslinie als Ursprung. Die quantenmechanische harmonische Näherung der Schwingungsenergieniveaus lautet

$$E_{\mathrm{vib}} = \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \tag{3.17}$$

mit $\nu = 0, 1, 2, ...$ und wird in Joule angegeben bzw.

$$G_\nu = \frac{E_{\mathrm{vib}}}{hc} = \bar{\nu_e}\left(\nu + \frac{1}{2}\right) \tag{3.18}$$

für den Fall, dass die Energie in cm^{-1} angegeben werden soll. Hier gilt die Auswahlregel $\Delta\nu = \pm 1$ und die Tatsache, dass nur dann ein infrarotaktiver Schwingungsübergang angeregt wird, wenn das Molekül ein elektrisches Dipolmoment besitzt. Moleküle ohne elektrisches Dipolmoment wie H_2, N_2 und O_2 bezeichnet man daher als infrarot inaktiv[1].

3.3.3 Rotations-Vibrations-Spektren

Der rotierende Oszillator beschreibt das tatsächliche Verhalten zweiatomiger Moleküle in der Gasphase. Eine erste Näherung ist der Ansatz

$$\begin{aligned} E_{\nu,J} &= E_{\text{vib}}(\nu) + E_{\text{rot}}(J) \\ &= \hbar\omega\left(\nu + \frac{1}{2}\right) + B \cdot h \cdot c \cdot J(J+1) \end{aligned} \tag{3.19}$$

mit $\Delta\nu = \pm 1$ und $\Delta J = 0, \pm 1$. Bei den so entstehenden Spektren der Linienübergänge spricht man von Banden, welche in Abb. 3.6 dargestellt sind und sich wie folgt gliedern lassen:

- Der P-Zweig mit $\Delta J = -1$ hat Absorptionslinien mit kleineren Energien als die des reinen Vibrationsübergangs.
- Der Q-Zweig mit $\Delta J = 0$ liegt im Bandenursprung, ist aber bei linearen Molekülen wie beispielsweise CO_2 nur erlaubt, wenn sie entlang der Längsachse ein Dipolmoment aufweisen.
- Der R-Zweig mit $\Delta J = +1$ besteht aus Absorptionslinien größerer Energien als die des reinen Vibrationsübergangs.

Mit diesem Ansatz ergibt sich ein Abstand von $2B$ zwischen den Absorptionslinien, da mit wachsendem J auch der Abstand benachbarter Rotationsenergien um $2BJ$ wächst. Das CO_2-Molekül mit gleichen Sauerstoffisotopen ist ein symmetrisches lineares Molekül. Der Gesamtspin aller Kerne, außer dem Kern im Zentrum, ist $I = 0$. Daher gilt für die beiden Sauerstoffatome die Statistik für Bosonen. Die Parität muss beim Vertauschen der beiden Sauerstoffatome erhalten bleiben, da diese nicht zu unterscheiden sind. Der Kernspin des Sauerstoffs ist Null. Da beim Vertauschen der Sauerstoffatome weder die elektronische Wellenfunktion, noch die Kernspinfunktion die Parität ändert, darf auch die Drehimpulswellenfunktion die Parität nicht ändern, sodass die antisymmetrischen

[1] Genau genommen stimmt das nur in Dipolnäherung, da diese Moleküle aufgrund von Momenten höherer Ordnung ein um Größenordnungen schwächeres Infrarotspektrum aufweisen.

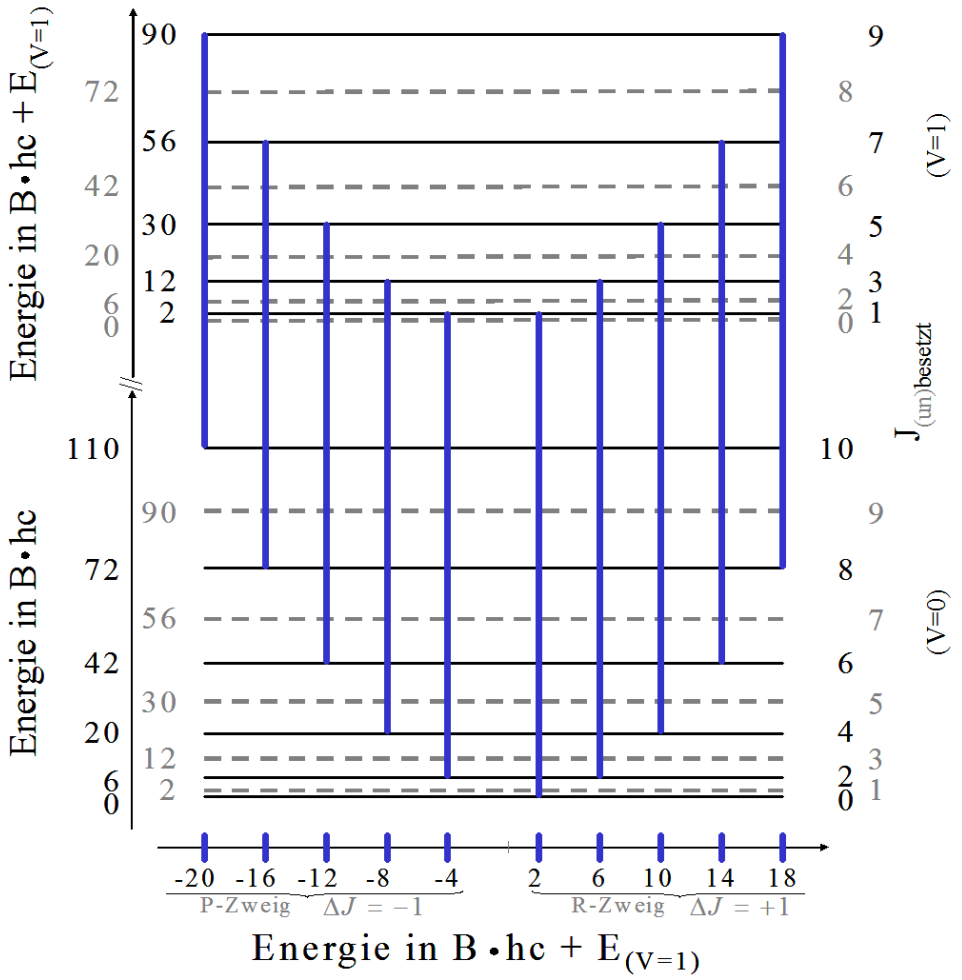


Abb. 3.6: Termschema für die asymmetrische CO_2-Streckschwingung. Im vibronischen Grundzustand Σ_g^+ sind aus Symmetriegründen nur die Zustände gerader J bevölkert. Quelle: [39]

Rotationslevel nicht erlaubt sind. Im Grundzustand Σ_g^+ sind daher nur die Niveaus mit geradem J erlaubt. Der Linienabstand im Fall von $^{12}C^{16}O_2$ beträgt also $4B = 1,56\ \mathrm{cm}^{-1}$. Das zugehörige Termschema ist in Abb. 3.6 zu sehen. Ein Molekül vollführt während einer Rotation mehrere 1000 Schwingungen. Daher geht in das Trägheitsmoment der gemittelte Kernabstand vieler Schwingungen ein. Beim anharmonischen Oszillator wächst der mittlere Kernabstand mit der Quantenzahl ν. Des Weiteren erfährt das Molekül durch die Rotation eine Dehnung, aufgrund der Zentrifugalkraft. Die Folge ist, dass die Absorptionslinien im P- und R-Zweig für hohe J nicht äquidistant sind. Im P-Zweig nehmen die Abstände zweier aufeinander folgender Linien mit wachsendem $|J|$ zu und im R-Zweig ab.

3.3.4 Intensitäten

Die Intensitäten lassen sich berechnen, indem man den Entartungsgrad, die thermische Besetzung der Niveaus und die Auswahlregeln berücksichtigt. Ist beispielsweise ein Rotationsniveau mit der Quantenzahl J bezüglich der magnetischen Quantenzahl $(2J+1)$-fach entartet, so ist auch seine statistische Gewichtung entsprechend $(2J+1)$ mal größer. Bei Raumtemperatur beträgt die thermische Energie etwa 1/40 eV, was 200 cm^{-1} entspricht. Die Energiedifferenzen der Rotationsniveaus betragen wenige cm^{-1}. Somit sind die Rotationsniveaus gut besetzt, aufgrund der im Vergleich großen thermischen Energie. Die Besetzungszahlen N_J und die dazu proportionalen Intensitäten lassen sich mit

$$\frac{N_J}{N_0} = (2J+1)e^{-BhcJ(J+1)/kT} \tag{3.20}$$

berechnen. Die maximalen Absorptionen ergeben sich für die Rotationsquantenzahlen $J_{\max}$, welche den Nullstellen der Ableitung am nächsten kommen. Aus $\frac{N_J}{N_0}\frac{d}{dJ} = 0$ folgt

$$J_{\max} = \sqrt{\frac{kT}{2hcB}} - \frac{1}{2}. \tag{3.21}$$

Mit den Naturkonstanten:

$$\begin{aligned} k_{\mathrm{B}} &= 1,380658 \cdot 10^{-23}\mathrm{J/K} \\ h &= 6,6260755 \cdot 10^{-34}\mathrm{Js} \\ c &= 2,99792458 \cdot 10^{8}\mathrm{m/s} \end{aligned} \tag{3.22}$$

ergibt sich für ${}^{12}C^{16}O_2$ mit $B_{CO_2} = 0,39\ cm^{-1}$ und bei einer Raumtemperatur von 20°C ein theoretischer Wert von $J_{\mathrm{max,theoretisch}} = 15,7$. In guter Übereinstimmung mit diesem Ergebnis lässt sich $J_{\mathrm{max,gemessen}}$ aus Abb. 3.7 zu 16 bestimmen. Sie zeigt das theoretische Verhältnis der Linienintensitäten in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J für verschiedene Temperaturen. Der Verlauf entspricht dem typischen Verlauf vom R- und P-Zweig eines Rotationsspektrums. Siehe hierzu auch Abb. 3.10. Die Intensitätenverhältnisse wurden für die Temperaturen 0°C, 20°C und 40°C nach Gleichung 3.20 berechnet. Die Linienstärken der Übergänge, die sich näher als $J_{\max}$ am Bandenursprung befinden, nehmen bei steigender Temperatur ab und die der Übergänge, die weiter entfernt vom Bandenursprung sind, nehmen entsprechend zu. Abb. 3.8 zeigt die Temperaturabhängigkeit am Beispiel der im Abschnitt 5.5 vermessenen Wasserdampfabsorptionslinie bei 10670,121 cm^{-1}.

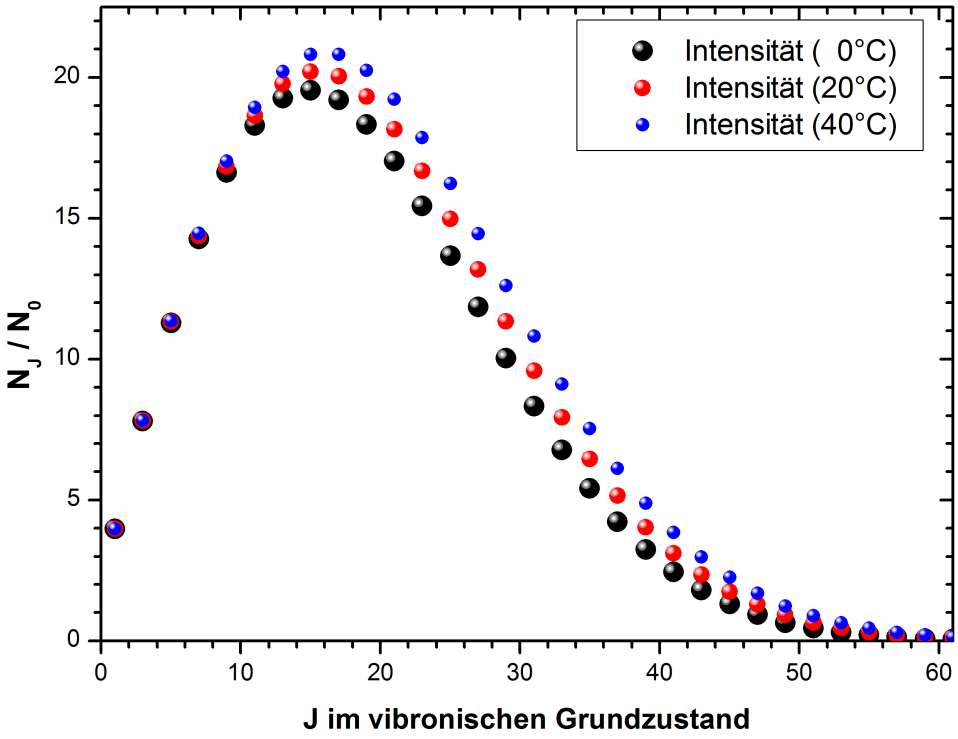


Abb. 3.7: Linienintensitäten in Abhängigkeit von der Rotationsquantenzahl J und der Temperatur. Quelle: [39]

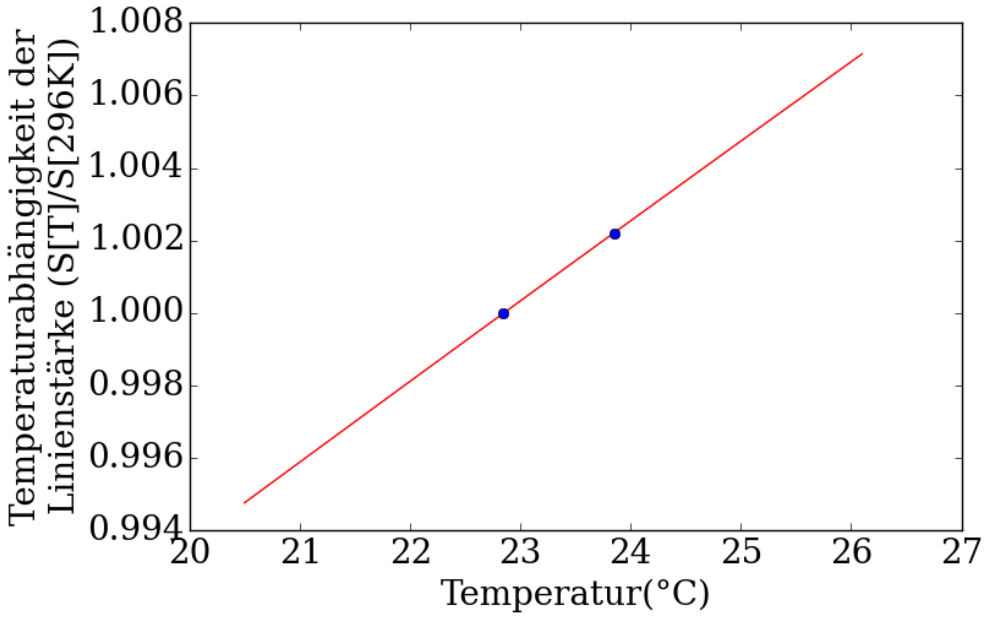


Abb. 3.8: Theoretische Temperaturabhängigkeit der Linienstärke von Wasserdampf bei 10670,121 cm^{-1}. Für $BhcJ(J+1)$ wurden 134,9016 cm^{-1} entsprechend der HITRAN 2012 Datenbank eingesetzt. Die beiden blauen Punkte liegen bei 296 K und 297 K und der entsprechende Zuwachs der Linienstärke liegt hier bei 2,21‰/K.

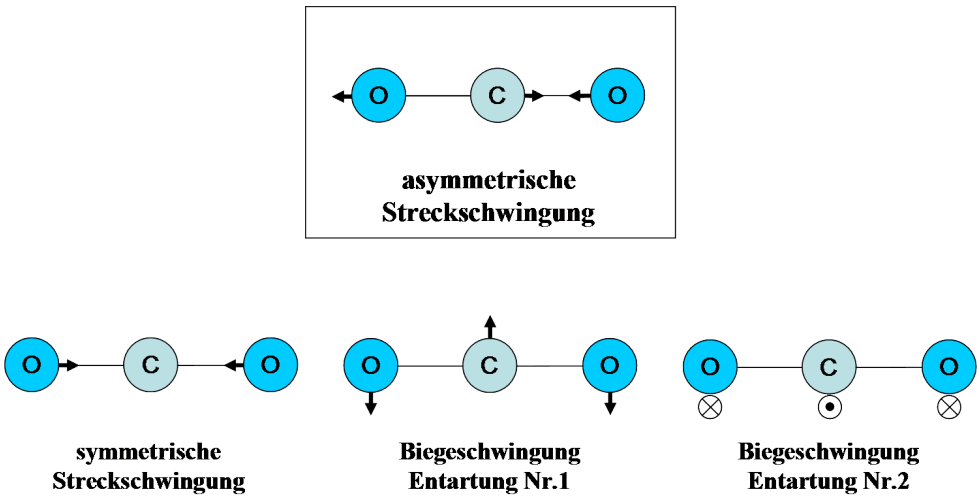


Abb. 3.9: CO_2-Schwingungen: Die Abbildung zeigt die möglichen Freiheitsgrade der CO_2-Vibrationen. Die in dieser Arbeit detektierte asymmetrische $^{12}CO_2$-Streckschwingung hat ihren Bandenursprung bei $\omega_3 = 2349\ cm^{-1}$. Quelle: [39]

3.3.5 Die asymmetrische CO_2-Streckschwingung

Ein System von N Atomen hat maximal $3N$ Freiheitsgrade. Jeweils drei davon fallen auf die Translation und die Rotation. Bei einem linearen Molekül wie dem dreiatomigen CO_2 ist das Trägheitsmoment bei der Rotation um die Längsachse null und kann somit keine Energie aufnehmen. Es verbleiben nur zwei Freiheitsgrade der Rotation und daher $3N - 5$ Freiheitsgrade für die Schwingungen. Für CO_2 ergibt dies vier mögliche Schwingungen (Abb. 3.9). Zwei Freiheitsgrade entfallen auf die entartete Biegeschwingung bei $\omega_2 = 667$ cm^{-1}, einer entfällt auf symmetrische Streckschwingung bei $\omega_1 = 1337$ cm^{-1} und der verbleibende Freiheitsgrad entfällt auf die asymmetrische CO_2-Streckschwingung bei $\omega_3 = 2349$ cm^{-1}. Im Rahmen dieser Arbeit wird der Spektralbereich der asymmetrischen Streckschwingung verwendet, um $^{12}CO_2$ und $^{13}CO_2$ separat zu detektieren. Abb. 3.10 zeigt das mit dem IR-Spektrometer Equinox 55 (Bruker) während meiner Diplomarbeit vermessene Spektrum der asymmetrischen CO_2-Streckschwingung von $^{12}CO_2$ und $^{13}CO_2$ mit einer Auflösung von 0,5 cm^{-1}. Hierfür wurden zwei verschiedene Prüfgase der Firma Linde verwendet. Das blau dargestellte Absorptionsspektrum ist von Prüfgas PG1. Es beinhaltet 0,1 % $^{13}CO_2$ und N_2. Das schwarz dargestellte Absorptionsspektrum ist von Prüfgas PG2. Dieses beinhaltet 30 % $^{12}CO_2$, 0,312 % $^{13}CO_2$ und N_2. $^{12}CO_2$ kommt im natürlichen Isotopenverhältnis etwa hundert mal häufiger vor als $^{13}CO_2$. Zur Veranschaulichung wurde in Abb. 3.10 die maximale optische Dichte beider Spektren jeweils auf eins normiert.

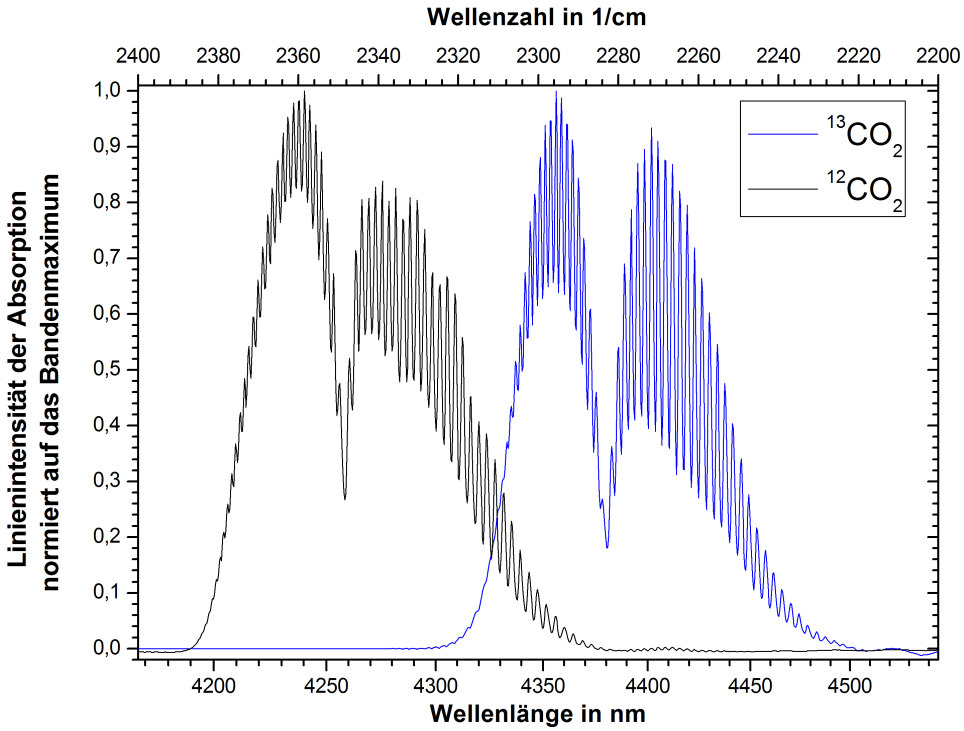


Abb. 3.10: CO_2-Absorptionsspektren: Absorptionsbanden der asymmetrischen CO_2-Streckschwingung von $^{12}CO_2$ und $^{13}CO_2$. Es wurde auf das jeweilige Absorptionsmaximum der beiden Spektren normiert. Quelle: [39]

	$^{12}CO_2$	Ref.	$^{13}CO_2$	Ref.
theoretisch berechnet	2349,4 cm^{-1}	[38]	2283,9 cm^{-1}	[40]
experimenteller Literaturwert	2349,3 cm^{-1}	[38]	2284,5 cm^{-1}	[38]

Tabelle 3.1: Bandenursprünge der asymmetrischen Streckschwingung für $^{12}CO_2$ und $^{13}CO_2$. Sowohl theoretische als experimentelle Werte stammen aus dem Herzberg und wurden dort ohne Unsicherheiten angegeben.

Wie im Termschema Abb. 3.6 erläutert, erstrecken sich die jeweiligen P-Zweige auf der niederenergetischen und die R-Zweige auf den höherenergetischen Seiten der Bandenursprünge. Die entsprechenden Bandenursprünge sind in Tabelle 3.1 aufgeführt.

3.3.6 Nebenbanden und die Schreibweise der Übergänge

Die Nebenbanden entstehen, wenn sich z.B. mehrere der in Abb. 3.9 dargestellten Schwingungen überlagern. Bei Raumtemperatur ist die Biegeschwingung bereits merklich angeregt. Man spricht hier von den sogenannten 'Hotbands'. Die Intensität der bei Raumtemperatur durch die Biegeschwingung verursachten Hotbands beträgt etwa 4 % der entsprechenden CO_2-Hauptbanden. Nach Herzberg [38] lautet die Notation für die Infrarotübergänge:

$$(\nu_1\ \nu_2{}^{\ l_2}\ \nu_3)_{[niedriger\ Zustand]} \leftrightarrow (\nu_1\ \nu_2{}^{\ l_2}\ \nu_3)_{[höherer\ Zustand]}. \tag{3.23}$$

Im Fall von CO_2 steht ν_1 für die Quantenzahl entsprechend der Anregung der symmetrischen Streckschwingung mit $\omega_1 = 1337\ cm^{-1}$, ν_2 steht für die Anregung der entarteten Biegeschwingung mit $\omega_2 = 667\ cm^{-1}$ und ν_3 steht für die der asymmetrischen Streckschwingung mit $\omega_3 = 2349\ cm^{-1}$. Bei l_2 handelt es sich um den Bahndrehimpuls bezüglich der Symmetrieachse.

Die Gesamtenergie G eines solchen IR-Zustandes lässt sich berechnen nach:

$$\begin{aligned} G(\nu_1\ \nu_2{}^{\ l_2}\ \nu_3) \quad = \quad & \sum_i \omega_i \left(\nu_i + \frac{d_i}{2}\right) \\ & + \sum_i \sum_{k \geq i} x_{ik} \left(\nu_i + \frac{d_i}{2}\right)\left(\nu_k + \frac{d_k}{2}\right) \\ & + \sum_i \sum_{k \geq i} g_{ik}\ l_i\ l_k + \ldots\ . \end{aligned} \tag{3.24}$$

Hierbei ist d_i bzw. d_k die Entartung des entsprechenden Zustandes. x_{ik} und g_{ik} sind die molekülspezifischen Vorfaktoren. CO_2 ist ein symmetrisches lineares Molekül und lediglich seine Biegeschwingung ist entartet. Daher vereinfacht

sich Gleichung 3.24 zu:

$$\begin{aligned} G(\nu_1\ \nu_2{}^{l_2}\ \nu_3) &= \omega_1\left(\nu_1+\frac{1}{2}\right)+\omega_2\left(\nu_2+1\right)+\omega_3\left(\nu_3+\frac{1}{2}\right) \\ &+x_{11}\left(\nu_1+\frac{1}{2}\right)^2+x_{22}\left(\nu_2+1\right)^2+g_{22}l_2^2+x_{33}\left(\nu_3+\frac{1}{2}\right)^2 \\ &+x_{12}\left(\nu_1+\frac{1}{2}\right)\left(\nu_2+1\right)+x_{13}\left(\nu_1+\frac{1}{2}\right)\left(\nu_3+\frac{1}{2}\right) \\ &+x_{23}\left(\nu_2+1\right)\left(\nu_3+\frac{1}{2}\right)+\ldots\ . \end{aligned} \tag{3.25}$$

Für die Konstanten werden nach Herzberg [38] folgende Werte verwendet: $x_{11} = -0,3$; $x_{22} = -1,3$; $x_{33} = -12,5$; $x_{12} = 5,7$; $x_{13} = -21,9$; $x_{23} = -11,0$; $g_{22} = 1,7$. Entsprechend dieser Konstanten und Gleichung 3.25 ergibt sich für die Position der Hotbands eine relative Verschiebung um -11 cm^{-1}. Die angeregte Biegeschwingung hebt die Symmetrie des CO_2-Moleküls auf und der Linienabstand für die Hotbands verringert sich von 4B auf 2B.

3.3.7 Optische Temperaturbestimmung

Wie bereits erwähnt hängt die Stärke der Absorption einer Linie, aufgrund der Besetzung, von der Gastemperatur ab. Teilweise müssen die Temperaturmessungen sehr schnell geschehen, sodass typische Messfühler zu träge sind. Außerdem kann ein Wärmeaustausch unerwünscht sein, damit die Gastemperatur möglichst unbeeinflusst bleibt. In diesen Fällen besteht die Möglichkeit, direkt aus der Breite der temperaturabhängigen Gaußverteilung die Temperatur zu bestimmen. Allerdings muss hier die Druckverbreiterung berücksichtigt werden. Diese ist zusätzlich von der Gaszusammensetzung beeinflusst, wie es im Abschnitt 4.2 für CO_2 in verschiedenen Gasgemischen gezeigt wird. Daher bietet es sich an, die integralen Absorptionen mehrerer ausgewählter Linien zu bestimmen und aus ihrem Verhältnis durch Kenntnis der temperaturabhängigen Besetzungswahrscheinlichkeiten die Temperatur des Gases zu bestimmen. Beide Verfahren sind direkt und ohne merklichen Einfluss auf die Gastemperatur. Hinzu kommt, dass der Strahlengang für die Temperaturmessung und sämtliche Absorptionsmessungen identisch sein können, sodass es keinen Einfluss durch Temperaturgradienten gibt. Der zweite Ansatz wurde im Verlauf dieser Arbeit patentiert.[41]

3.3.8 Lambert-Beer'sches Gesetz

Das Absorptionsverhalten von Materie ist wellenlängenabhängig. Für das Verständnis des Absorptionsgesetzes ist es vorteilhaft zunächst von monochroma-

tischer Strahlung der Wellenlänge λ auszugehen. Trifft Strahlung auf die Oberfläche eines Mediums, so wird ein Teil reflektiert. Der Rest der Strahlung habe nun die Intensität I_0. Nimmt I_0 beim Durchqueren des Mediums ab, so kann das Licht von der Materie absorbiert oder gestreut werden. Die Abnahme durch beide Ursachen heißt Extinktion (Auslöschung). Für die folgende Betrachtung wird angenommen, dass die Streuung vernachlässigbar klein ist und daher die Extinktion gleich der Absorption sei. Ist $I(x)$ die verbleibende Intensität nach der im Medium zurückgelegten Strecke x, so gilt für infinitesimale Schritte

$$I(x + dx) = I(x) - \frac{dI(x)}{dx} dx. \tag{3.26}$$

Hierbei ist die längenbezogene Intensitätsabnahme $\frac{dI(x)}{dx}$ proportional zur noch vorhandenen Intensität $I(x)$ und es folgt das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot x} \tag{3.27}$$

α ist der wellenlängenabhängige Proportionalitätsfaktor und wird Absorptionskoeffizient genannt. Er ist stoffspezifisch und proportional zur Konzentration c des absorbierenden Mediums. Entsprechend lautet das Lambert-Beer'sche Absorptionsgesetz:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha_c \cdot c \cdot x} \tag{3.28}$$

mit dem Absorptionskoeffizienten α_c. Die logarithmische Darstellung lautet:

$$A = -ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \alpha_c \cdot c \cdot x \tag{3.29}$$

Neben α wird auch der wahrnehmungsgerechte Extinktionskoeffizient a als negativ dekadischer Logarithmus der Transmission verwendet. Es gilt dann

$$A = -log_{(10)}\left(\frac{I}{I_0}\right) = a_c \cdot c \cdot x \tag{3.30}$$

mit der Umrechnung

$$\begin{aligned} \alpha &= a \cdot log(e) \\ a &= \alpha \cdot ln(10) \\ a &\approx \alpha \cdot 2,302585. \end{aligned} \tag{3.31}$$

Für eine Summe von Intensitäten der Strahlung unterschiedlicher Wellenlänge $I_{o,\lambda}$ mit der Gesamtintensität $I_{0,gesamt}$ folgt:

$$I_{x,gesamt} = \sum I_{x,\lambda} = \sum I_{0,\lambda} \cdot e^{-a_\lambda \cdot c \cdot x}. \tag{3.32}$$

3.3.9 Form, Breite, Position und Stärke von Absorptionslinien

Die Absorptionslinienform entspricht einer Faltung der einzelnen Linienverbreiterungen. Die Absorptionslinien haben zunächst die lorentzförmige natürliche Linienform. Die Halbwertsbreite der natürlichen Linienbreite eines IR-Überganges entspricht etwa 160 Hz, also etwa $5 \cdot 10^{-9}$ cm^{-1} bei einer Lebensdauer $\tau = 10^{-3}$ s [42]. Bei Raumtemperatur und bei einem Druck kleiner 15 mbar ist die Absorptionslinienform dominiert von der temperaturabhängigen gaußförmigen Dopplerverbreiterung [43]. Zum Beispiel hat ein CO_2-Vibrations-Rotations-Übergang mit $\lambda = 10$ μm bei 300 K aufgrund der Dopplerverbreiterung eine Halbwertsbreite von etwa 0,019 nm, beziehungsweise 0,0019 cm^{-1} bei einer Linienmitte von 1000 cm^{-1} [42]. Bei höheren Drücken ist die Linienverbreiterung durch die Stoßverbreiterung dominiert. Die $^{13}CO_2$-Absorptionslinie bei $2297,19$ cm^{-1} hat beispielsweise eine Druckverbreiterung von $\delta\nu = 0,144$ cm^{-1} durch Luft bei Normaldruck und einer Temperatur von 296 K [36].

Natürliche Linienbreite

Klassisch wird die angeregte Schwingung durch den harmonischen Oszillator mit der Kreisfrequenz $\omega_0 = \sqrt{D/m}$ beschrieben. Hierbei ist m die Masse und D die Rückstellkonstante. Die Energieabstrahlung bei einem Übergang entspricht einer Dämpfung der harmonischen Schwingung und man erhält für die Schwingungsamplitude:

$$x(t) = x_0 \cdot e^{-\frac{\gamma}{2} \cdot t} \cdot \left(cos\,(\omega t) + \frac{\gamma}{2\omega} \cdot sin\,(\omega t) \right) \tag{3.33}$$

mit der Dämpfungskonstante γ und $\omega = \sqrt{\omega_0^2 - \gamma^2/4} \approx \omega_0$. Im Allgemeinen ist $\gamma << \omega_0$ und für Gleichung 3.33 wird eine Näherung verwendet.

$$x(t) = x_0 \cdot e^{-\frac{\gamma}{2} \cdot t} \cdot cos\,(\omega t) \tag{3.34}$$

Wegen der zeitlich abklingenden Schwingungsamplitude zeigt das abgestrahlte Licht ein Frequenzspektrum, welches man durch eine Fouriertransformation von $x(t)$ erhält. Ist $A(\omega)$ die jeweilige Amplitude des Frequenzanteils, so lässt sich $x(t)$ schreiben als:

$$x(t) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty A(\omega) \cdot e^{i\omega t} d\omega. \tag{3.35}$$

Durch die Fouriertransformation und mit $x(t) = 0$ für $t < 0$ erhält man die komplexe Amplitude:

$$A(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^\infty x_0 \cdot e^{-\frac{\gamma}{2} \cdot t} \cdot cos\,(\omega t) \cdot e^{-i\omega t} dt. \tag{3.36}$$

Die reelle Intensitätsverteilung $I(\omega)$ ist proportional zu $A(\omega) \cdot A^*(\omega)$ und berechnet sich mit $(\omega - \omega_0)^2 << \omega_0^2$ und nach Normierung des Integrals zu:

$$I(\omega - \omega_0) = \frac{\frac{\gamma}{2\pi}}{(\omega - \omega_0)^2 + (\frac{\gamma}{2})^2}. \tag{3.37}$$

Diese Verteilung heißt Lorentzprofil und die volle Halbwertsbreite heißt natürliche Linienbreite. Für sie ergibt sich $\delta\nu_n = \gamma/2\pi$. γ entspricht gerade den Einstein-Koeffizienten A_i und ist reziprok zur mittleren Lebensdauer τ_i des entsprechenden Zustands der Energie E_i. Beim Übergang $E_i \rightarrow E_j$ zwischen zwei angeregten Niveaus addieren sich die entsprechenden Linienbreiten:

$$\delta\nu_n = \frac{A_i + A_j}{2\pi}. \tag{3.38}$$

Dopplerverbreiterung

Ändert sich der Abstand zwischen Lichtquelle und den absorbierenden Molekülen mit der Geschwindigkeitskomponente v_z, so absorbieren sie bei

$$\omega = \omega_0 + K_z \cdot v_z \tag{3.39}$$

mit $K_z = \omega_0/c$. Im thermischen Gleichgewicht haben die Moleküle eine Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung. Die Dichte $n_i(v_z)$ der Licht absorbierenden Moleküle im Zustand i mit einer Geschwindigkeitskomponente v_z innerhalb des Intervalls von v_z bis $v_z + dV_z$ ist

$$n_i(v_z)dv_z = \frac{N_i}{v_w\sqrt{\pi}} \cdot e^{-(\frac{v_z}{v_w})^2} dv_z \tag{3.40}$$

mit $v_w = \sqrt{2kT/m}$. Berücksichtigt man Gleichung 3.39 und dass $I(\omega)$ proportional zu $n_i(\omega)$, so folgt eine Gaußfunktion für das Intensitätsprofil der dopplerverbreiterten Absorptionslinien

$$I(\omega) = I(\omega_0) \cdot e^{-\left(\frac{\omega - \omega_0}{\omega_0 v_w/c}\right)^2} \tag{3.41}$$

mit der Halbwertsbreite $\delta\omega_D = \omega_0\sqrt{\frac{8kT \cdot ln2}{m \cdot c^2}}$.

Druckverbreiterung und Verschiebung

Betrachtet man ein Molekül A mit den Energieniveaus E_i und E_j, in dessen Nähe sich ein anderes Molekül B befindet, so werden aufgrund der Wechselwirkung zwischen den beiden Molekülen ihre Energieniveaus verschoben. Die Energieverschiebung ist positiv bei abstoßender Wechselwirkung und negativ bei anziehender Wechselwirkung zwischen den Molekülen. Ferner ist sie für

die einzelnen Energieniveaus unterschiedlich groß. Die Stärke der Wechselwirkung hängt vom Abstand R zwischen den Molekülen ab. In einem Gasgemisch hängen die Abstände zwischen den Molekülen vom Druck und von der Temperatur ab und sind statistisch um einen Mittelwert $\overline{R}$ verteilt. Ebenso sind auch die Frequenzen der Übergänge ν_{ij} statistisch um einen Mittelwert $\overline{\nu}$ verteilt. Im Gegensatz zu inelastischen Stößen[2] verursachen elastische Stöße neben der Linienverbreiterung γ auch noch eine Linienverschiebung δ von $\overline{\nu}$. Der Wirkungsquerschnitt, bzw. die Wahrscheinlichkeit für eine Übertragung der Anregungsenergie zwischen den Molekülen ist umso größer, desto ähnlicher die Energieabstände zwischen ihren jeweiligen Energieniveaus sind. Entsprechend weisen Stoßpartner mit vielen Freiheitsgraden der Rotation und Vibration größere Wirkungsquerschnitte auf. Die effektive Lebensdauer $\tau_{eff} = 1/A_j$ des Zustandes E_j wird durch die Stöße verkürzt und die Linienbreite der entsprechenden Übergänge verbreitert. Die Linienverbreiterung ist proportional zur Dichte, bzw. zum Druck und wird daher auch Druckverbreiterung genannt. Sind die stoßenden Moleküle die gleichen, so spricht man von Eigendruckverbreiterung. Die durch die Druckverbreiterung entstehende Halbwertsbreite hat nach Devi [44] die Temperaturabhängigkeit

$$\gamma(p,T) = \gamma_0(T_0) \cdot p \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^n . \tag{3.42}$$

Hierbei ist $\gamma_0(T_0)$ die Referenzbreite, gewöhnlich gemessen bei Normaldruck und $T_0 = 296$ K. T ist die Temperatur, p der Druck und n der Koeffizient für die temperaturabhängige Kollisionsverbreiterung. Beispielsweise ist im Fall der starken CO_2-Absorptionslinien in der asymmetrischen Streckschwingung $n = 0,75$ ein typischer Wert. Die Experimente dieser Arbeit, bei denen dieser Zusammenhang eine Rolle spielen könnte, wurden alle bei Raumtemperatur durchgeführt. Der Einfluss von Gleichung 3.42 ist in diesem Fall vernachlässigbar.

Linienstärken

In der HITRAN Datenbank [36] werden die Intensitäten der Absorptionslinien in integraler Form als Absorptionslinienstärke $S(T)$ in cm/Molekül angegeben [45]. Diese Einheit ist gekürzt und wird manchmal zum besseren Verständnis auch ausgeschrieben als $\mathrm{cm}^{-1}/(\mathrm{Moleküle}/\mathrm{cm}^2)$. Aus S lässt sich der frequenzabhängige Absorptionskoeffizient $\alpha(\nu)$ berechnen nach:

$$\alpha(\nu) = \rho_N \cdot S(T) \cdot g(\nu - \nu_0). \tag{3.43}$$

[2] Bei inelastischen Stößen kann z.B. die Anregungsenergie vom Niveau E_j in innere Energie umgewandelt werden. Die vom Niveau E_j ausgestrahlte Fluoreszenz wird somit verringert. Man spricht hier auch von 'quenching collisions' (löschenden Stößen).

ρ_N ist die Teilchendichte in [Moleküle·cm^{-3}/atm], ν_0 ist die Frequenz des Linienmaximums und $g(\nu-\nu_0)$ ist die normalisierte druck- und temperaturabhängige Funktion der Linienform. Umgekehrt lassen sich bei bekannten Weglängen L, integralen Absorptionen $A(T)$, Temperaturen T und Partialdrücken p die Linienstärken bestimmen, wie es in Abschnitt 5.5 zum Vergleich der unterschiedlichen Herriott-Zellen geschieht. Die nach $S(T)$ umgestellte Formel lautet:

$$S(T) = \frac{A(T)}{\rho_N \cdot L}. \tag{3.44}$$

Die integrale Absorption ist hierbei gegeben, durch:

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ -ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right) \right\} d\nu. \tag{3.45}$$

Sie lässt sich beispielsweise mit einem durchstimmbaren Laser vermessen.[45] Für die Teilchendichte ρ_N wird nach dem Gasgesetz die Entwicklung nach den Virialkoeffizienten verwendet.

$$p = \cdot\rho_N \cdot k_B \cdot T \cdot (1 + \rho_N \cdot B(T) + ...) \tag{3.46}$$

mit der Boltzmannkonstante $k_B = 1,38064852(79) \cdot 10^{-23}\ \frac{\mathrm{kg \cdot m^2}}{\mathrm{s^2 \cdot K}}$ und dem zweiten Virialkoeffizient für Wasser $B(296\mathrm{K}) \approx -634\mathrm{cm}^3/\mathrm{mol}$.[46]. Bei dem höchsten gemessenen Druck von 10 mbar beträgt der Einfluss des zweiten Virialkoeffizienten gerade $-0,28\% = -\frac{10\mathrm{mbar}}{1013\mathrm{mbar}} \cdot \frac{634\mathrm{cm}^3/\mathrm{mol}}{22400\mathrm{cm}^3/\mathrm{mol}}$. Weitere Virialkoeffizienten höherer Ordnung haben hier einen vernachlässigbaren Einfluss.

Zur Bestimmung der Teilchendichte muss noch zwischen dem Partialdruck und dem Gesamtdruck unterschieden werden. Im Beispiel der im Experiment vermessenen Wasserdampfabsorptionslinie bei ν=10670,121 cm^{-1} ist kein spektraler Überlapp mit den Absorptionslinien anderer Moleküle bekannt. Auch andere Wasserisotope absorbieren nicht an gleicher Stelle. Entsprechend muss für den Partialdruck eine mögliche Verunreinigung des Gases und die Wasserisotopenzusammensetzung berücksichtigt werden.

$$p_{\mathrm{partial}} = p_{\mathrm{gesamt}} * R_{\mathrm{Wasseranteil}} * R_{\mathrm{Isotop}} \tag{3.47}$$

Das gemessene Wasserisotop $^1H -^{16} O -^1 H$ macht beispielsweise 99,73% der Gesamtmenge aus.[47]

Der Einfluss durch das reale Gas ist zufällig genauso groß, wie der des Isotopenanteils, aber in entgegengesetzter Richtung. Vernachlässigt man, dass nur 99,73% des Wassers zum gemessenen Isotop gehören, würde man die Linienstärke um 0,27% zu klein bestimmen. Misst man bis 10 mbar und würde den Virialkoeffizienten vernachlässigen, so würde man die Linienstärke um 0,28% zu groß bestimmen. Die beiden Effekte kompensieren sich, und die verbleibenden 0,01% sind vernachlässigbar klein gegenüber den anderen Unsicherheiten.

3.4 Optische Langwegzellen

Das Prinzip, welches allen optischen Langwegzellen zu Grunde liegt, besteht darin, den Lichtweg durch die Verwendung von speziell geformten und angeordneten Spiegeln zu falten und somit auf relativ kompaktem Raum einen möglichst langen Lichtweg zu realisieren. Zu viele Reflektionen können sich allerdings auch bei guter Reflektivität von beispielsweise 99 Prozent nachteilig erweisen, da die Lichtintensität bei großer Anzahl der Reflektionen stark abnimmt. Das folgende Beispiel soll dies verdeutlichen. Bei der Reflektivität von 99 Prozent beträgt die Restintensität nach 100 Reflektionen noch 37%. Bei 1000 Reflektionen beträgt der Anteil der Restintensität nur noch $4 \cdot 10^{-4}$ und bei 10000 Reflektionen ist der verbleibende Anteil von $2 \cdot 10^{-44}$, also nicht mehr messbar. Es folgt ein Überblick über gängige Zelltypen sowie deren Vor- und Nachteile.

3.4.1 Verwendung von planen Spiegeln

Die einfachste Anordnung zur Faltung eines Lichtweges besteht aus zwei planen Spiegeln, welche zueinander nahezu oder ganz parallel ausgerichtet sind. Der Vorteil ist die einfache Fertigung. Die Nachteile sind das Fehlen einer Refokussierung und die Empfindlichkeit gegenüber kleinsten Ungenauigkeiten oder Änderungen in der Orientierung der Spiegel bzw. des Strahls. Aus diesem Grund werden Resonatoren, wie sie beispielsweise in der CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) Anwendung finden, in der Regel aus zumindest einem konkaven Spiegel und einem planen oder aus zwei konkaven Spiegeln gefertigt.

3.4.2 Ringspiegel

Verwendet wird der Bereich um den Äquator einer Sphäre, welcher auf der Innenseite verspiegelt ist. Durch ein Loch wird der Laserstrahl neben dem Sphärenzentrum vorbei eingekoppelt, wie in Abb. 3.11 zu sehen. Der Strahl

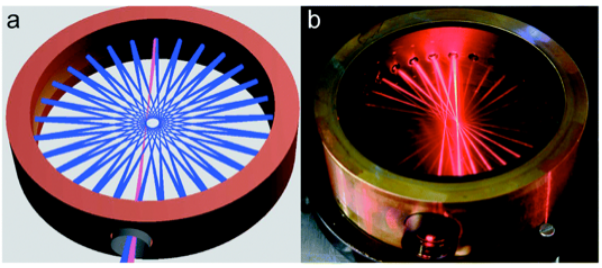


Abb. 3.11: Links ist eine Skizze und rechts ein Foto einer ringförmigen optischen Langwegzelle zu sehen. Der Durchmesser beträgt 8 cm und es können über 4 m optische Weglänge erreicht werden. Quelle:[48]

wird nun im Sternmuster ringsum reflektiert, bis er wieder durch das Loch ausgekoppelt wird. Die Vorteile sind die kompakte Bauweise und die Refokussierung des Strahls. Nachteilig ist, dass es keine Längsachse gibt und somit große Volumina oder sehr viele Reflektionen benötigt werden.

3.4.3 White-Zelle

Die White-Zelle besteht aus drei sphärischen Spiegeln mit jeweils gleichem Krümmungsradius. Im Prinzip benötigt man zwei identische sphärische Spiegel, wobei einer davon in der Mitte geteilt wird. Die beiden Spiegelhälften kann man nun um die Teilungsachse zueinander kippen oder voneinander entfernen, was mathematisch zum gleichen Resultat führt. Abb. 3.12 zeigt links eine Skizze der Spiegelanordnung mit Strahlengang und rechts ein farblich invertiertes Foto dieser Anordnung. Die Spiegelhälften A und A' sind so angeordnet, dass sich die Zentren ihrer Krümmungen auf dem gegenüberliegenden Spiegel B befinden. Umgekehrt liegt das Zentrum der Krümmung von B genau zwischen A und A'. Ein Lichtstrahl wird so eingekoppelt, dass er zunächst auf einen Halbspiegel trifft, anschließend auf den Vollspiegel, dann auf den zweiten Halbspiegel, dann wieder auf den Vollspiegel und dann wieder auf den ersten Spiegel. Diese Reihenfolge kann nun nahezu beliebig oft wiederholt werden, wobei die Wiederholungsanzahl von der Verkippung der Halbspiegel zueinander abhängt. Die

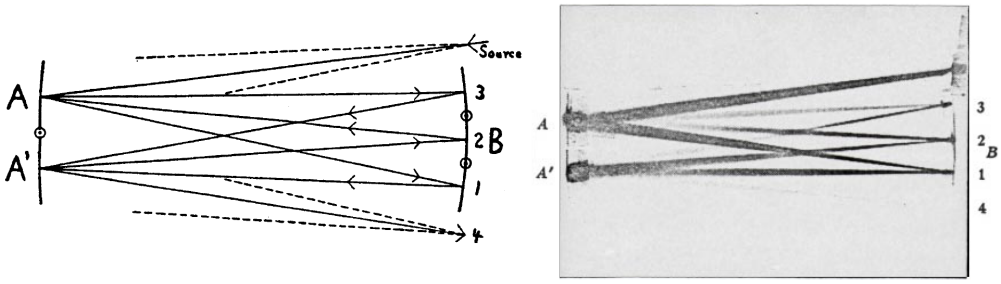


Abb. 3.12: Links ist eine Skizze und rechts ein Foto einer White-Zelle mit 5 m Weglänge zu sehen. Der Krümmungsradius der Spiegel betrug hierbei 62,5 cm. Das Foto wurde zum Vergleich gespiegelt und die Farben wurden invertiert. Quelle:[49]

Vorteile sind, dass der Strahl refokussiert wird und im Vergleich zur Herriott-Zelle größere Strahlaperturen möglich sind. Somit lassen sich trotzdem relativ große optische Weglängen realisieren. Typische, kommerziell erhältliche Zellen erreichen Weglängen von wenigen Metern bis zu einigen hundert Metern.[50] Die Nachteile sind eine recht komplexe Justage, die Verzerrung des Strahlpro-

fils sowie eine ebenfalls hohe Empfindlichkeit auf Änderungen der Spiegel- und Strahlorientierung.

3.4.4 Gewöhnliche Herriott-Zelle (GHC)

Die gewöhnliche Herriott-Zelle besteht aus zwei sphärischen Spiegeln, die sich gegenüber stehen.[14, 15] Welche Weglänge erzielt wird, hängt vom Abstand der Spiegel ab. Durch ein Loch im ersten Spiegel, welches sich auf der sphärischen Fläche möglichst weit außen befindet, wird der Lichtstrahl eingekoppelt. Er trifft dann auf den zweiten Spiegel und anschließend alternierend auf den ersten und den zweiten, bis er durch das Loch wieder ausgekoppelt wird. Abb. 3.13 zeigt eine Skizze und ein Foto einer solchen Zelle. Wie oft er hin und her reflek-

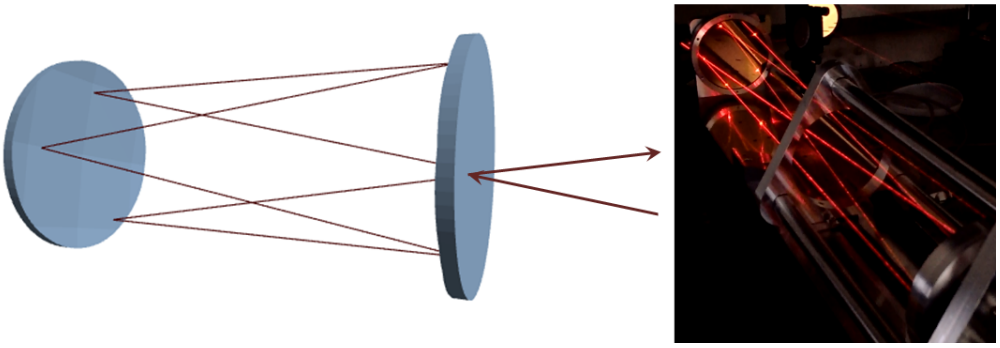


Abb. 3.13: Skizze und Foto der gewöhnlichen Herriott-Zelle mit zwei sphärischen Spiegeln und Einkopplung durch ein Loch im Spiegel.

tiert wird, ist durch das Verhältnis vom Krümmungsradius der Spiegel und dem Spiegelabstand bestimmt. Der Strahl wird refokussiert und die Anordnung ist relativ robust gegenüber Änderungen in der Ausrichtung der Spiegel bzw. der Strahlorientierung. Von Nachteil ist hier die geringe Nutzung der Spiegeloberfläche. Im Grunde wird von der gesamten Fläche nur ein Ringsegment genutzt. Mehr zur Herriott-Zelle findet sich im nächsten Abschnitt 3.5.

3.4.5 Astigmatische Herriott-Zelle (AHC)

Die astigmatische Herriott-Zelle besteht ebenfalls aus zwei sich gegenüber befindlichen konkaven Spiegeln, welche allerdings nicht rotationssymmetrisch sind. Analog zur gewöhnlichen Herriott-Zelle wird der Laserstrahl durch ein Loch im ersten Spiegel eingekoppelt. Wo sich dieses Loch befindet, ist jedoch von der genauen Form der Spiegel abhängig. Gewöhnlich befindet es sich in der Mitte, da hier die Dichte der Reflektionen geringer ist, als zum Rand der Spiegel hin.

Die Auskopplung kann durch das gleiche Loch, wie in Abb. 3.14 dargestellt, aber auch durch ein weiteres geschehen, beispielsweise im zweiten Spiegel. Die

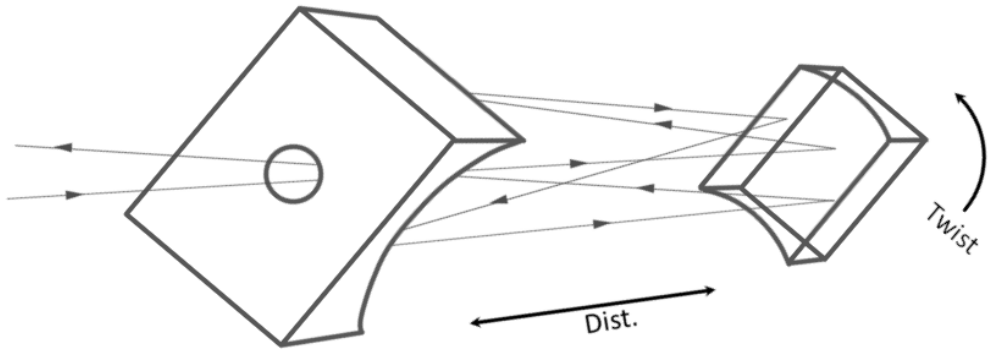


Abb. 3.14: Skizze einer astigmatischen Langwegzelle: Die Zelle besteht aus zwei konkaven Zylinderspiegeln die sich in einem Abstand ($Dist$) gegenüber stehen. In einem befindet sich mittig ein Loch zur Ein- und Auskopplung des Laserstrahls. Beide Spiegel können gegeneinander verdreht werden ($Twist$). Die erzielte optische Weglänge ist neben der Abhängigkeit von $Dist$ und $Twist$ auch von der Position des ersten Auftreffpunktes des Laserstrahls abhängig.

Spots auf den Spiegeln ergeben nun keine Ellipsen mehr, sondern Lissajous-Figuren. Das hat den Vorteil, dass die Fläche der Spiegel wesentlich effizienter genutzt werden kann. Auf der anderen Seite hat es den Nachteil, dass die Robustheit gegenüber Verkippung der Spiegel und die Toleranz in Bezug auf Position und Orientierung des eingekoppelten Strahls verloren geht. Aufgrund der weiteren Freiheitsgrade: Strahlposition, Strahlorientierung und Rotation der Spiegel um die Verbindungsachse beider Spiegelmittelpunkte wird die Justage sehr anspruchsvoll.

3.5 Die optischen Weglängen in Herriott-Zellen

Bereits 1964 haben D. Herriott, H. Kogelnik, und R. Kompfner das Prinzip der Herriott-Zelle veröffentlicht.[14] Im Jahr darauf publizierten D. Herriott und H. Schulte die Möglichkeit, diese Spiegelanordnung neben der Verwendung für besonders lange Absorptionswege als optische Verzögerungsstrecke zu verwenden.[15] Die typische Herriott-Zelle besteht aus zwei möglichst gleichen sphärischen Spiegeln, wobei ihre konkaven Seiten einander so zugewandt sind, dass die Zentren der Sphären der Spiegeloberflächen auf der gleichen Achse liegen, wie die Spiegelmittelpunkte. Ein Lichtstrahl, welcher zwischen ihnen hin

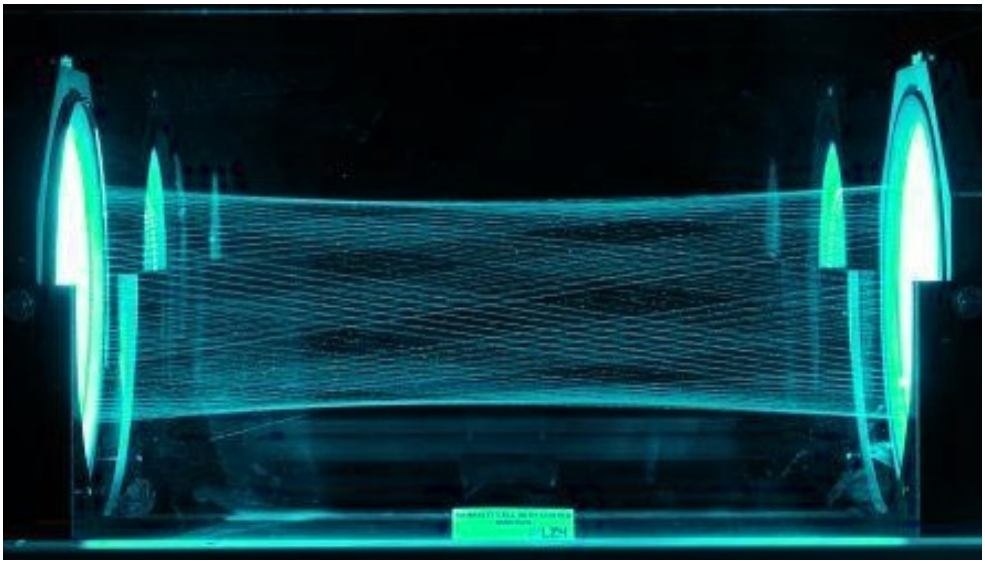


Abb. 3.15: Herriott-Zelle vom LZH: Diese Herriott-Zelle steht als Ausstellungsstück in der Eingangshalle vom LZH (Laserzentrum Hannover). Das Bild wurde mit freundlicher Genehmigung zur Verfügung gestellt.

und her reflektiert wird, erzeugt nach der Theorie Reflektionen auf den jeweiligen Spiegeln, welche in erster Näherung immer auf einer Ellipse, und idealerweise auf einem Kreis liegen. Abb. 3.15 zeigt eine solche Herriott-Zelle. Die Spiegel sind so angeordnet, dass ihre Mittelpunkte sowie ihre Brennpunkte auf einer optischen Achse liegen, wobei hier der Spiegelabstand nicht größer sein darf, als der doppelte Krümmungsradius „R“, bzw. die vierfache Brennweite „f“ der Spiegel. Der Spiegelabstand „D“ stellt die größte Entfernung zwischen den beiden Spiegeloberflächen dar, also den Abstand ihrer Mittelpunkte. Für bestimmte Abstände gibt es sogenannte geschlossene Konfigurationen, was bedeutet, dass ein Lichtstrahl, der von den Spiegeln hin und her reflektiert wird, nach einer gegebenen Anzahl von Reflexionen wieder an exakt der Stelle ankommt, bei der er gestartet ist. Der Strahl wird dann durch das Loch wieder ausgekoppelt, durch das er eingekoppelt wurde. Abb. 3.16 zeigt zweimal das gleiche Spiegelpaar, allerdings bei unterschiedlichen Spiegelabständen. Der Strahl wird im oberen Beispiel erst nach 36 Durchläufen wieder ausgekoppelt und als Folge des geänderten Spiegelabstands im unteren Fall bereits nach sechs Durchläufen.

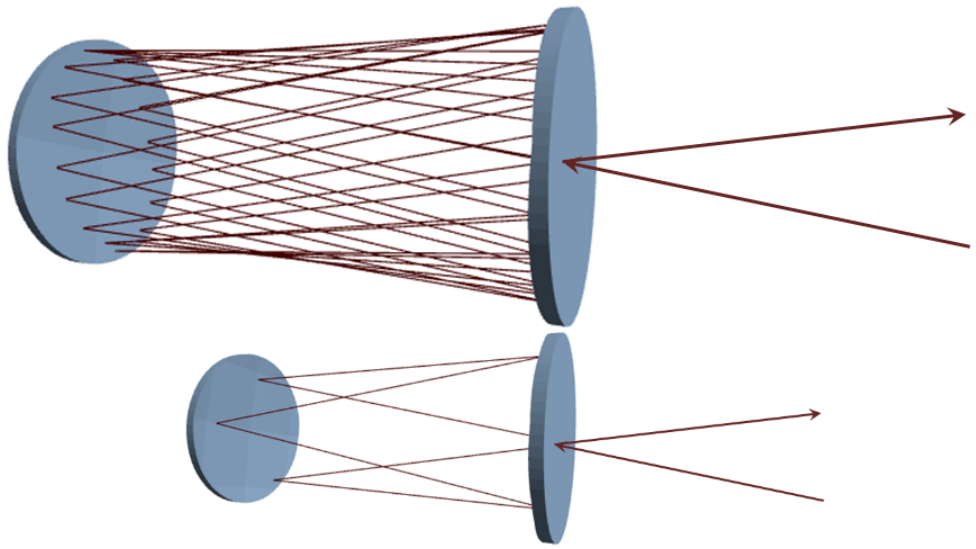


Abb. 3.16: Beispiel zweier unterschiedlicher HC-Konfigurationen: Im oberen Beispiel ist das Verhältnis $d/R = 1/2, 8$ mit 36 Durchläufen. Im unteren ist das Verhältnis $d/R = 1/2$ mit nur 6 Durchläufen.

3.5.1 Berechnung der Weglänge unter Verwendung der Matrixdarstellung von Linsen

In der Literatur werden zur Berechnung des Strahlverlaufs bei der Reflektion $\bar{R}$ an den Spiegeloberflächen und der Transmission $\bar{T}$ im freien Raum die folgenden Matrixdarstellungen verwendet:

$$\bar{R} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -1/f & 1 \end{bmatrix}, \quad \bar{T} = \begin{bmatrix} 1 & d \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \tag{3.48}$$

Bei der Reflektion wird die sphärische Aberration vernachlässigt. Außerdem wird angenommen, dass eine zweidimensionale Betrachtung genügt und man die Berechnungen separat für die x-Ebene und die y-Ebene durchführen kann, wobei die z-Achse durch die Verbindung der Spiegelmittelpunkte definiert wird. Für zwei Durchläufe durch die Zelle, einmal hin und wieder zurück, erhält man das Matrixelement $\bar{M}$ mit:

$$\bar{M} = \bar{R}_2 \cdot \bar{T}_{\text{zurück}} \cdot \bar{R}_1 \cdot \bar{T}_{\text{hin}} \tag{3.49}$$

Ist nach $2N$ Durchläufen das Matrixelement $\bar{M}^N$ gleich der Einheitsmatrix, so heißt die entsprechende Konfiguration geschlossen, da sowohl Strahlposition als auch Strahlorientierung die gleichen sind wie vor den Durchläufen. Unter Verwendung von Silvester's Formel lässt sich herleiten, dass dies für folgende

Spiegelabstände gilt:[51]

$$d = R \cdot \left(1 - \cos\left(\frac{U}{N} \cdot \pi\right)\right), \tag{3.50}$$

Hierbei ist N die Anzahl der Reflektionen pro Spiegel. Verfolgt man den Winkel, den die Auftreffpunkte der Reflektionen in der xy-Ebene zurücklegen, so gibt U die Anzahl der 360°-Umläufe an, bis der Strahl wieder auf den Einkoppelpunkt trifft. Diese in der Literatur verwendete Herleitung basiert auf der Näherung, die Spiegel als Linsen zu betrachten und die Matrixdarstellung von zwei Dimensionen anzuwenden. Die dadurch entstehenden Abweichungen sind konfigurationsabhängig und liegen typischerweise im Bereich weniger Promille. Für die präzise Berechnung der optischen Weglängen genügt diese Näherung nicht mehr, daher wird in Abschnitt 5.3 die Formel für die exakten Spiegelabstände unter Erzeugung kreisförmiger Spotmuster hergeleitet.

Zur Berechnung der Weglänge muss nach Altmann et al.[52] berücksichtigt werden, dass der Strahl die Anordnung unter einem Winkel zur z-Achse durchläuft. Entsprechend wird nicht der Spiegelabstand sondern nach Pythagoras etwas mehr als optischer Weg von einem Spiegel zum anderen angenommen, so dass sich für die Gesamtweglänge L folgender Zusammenhang ergibt:

$$L = 2N \cdot \left(d + \frac{r_\mathrm{s}^2}{2 \cdot R - d}\right) \tag{3.51}$$

wobei r_s den Radius des Spotmusters auf den Spiegeln darstellt. Auch auf diese Korrektur wird bei der eigenen Herleitung der exakten Spiegelabstände in Abschnitt 5.3 noch einmal eingegangen.

3.5.2 Spezielle Herriott-Zelle mit transversaler Kopplung (TAC)

Bei der TAC (Transversal Access Cavity) handelt es sich um eine Herriott Zelle mit gewöhnlichen sphärischen Spiegeln, allerdings ohne Loch. Die Ein- und Auskopplung geschieht über ein beidseitig verspiegeltes Plättchen als Koppelelement, welches zwischen beiden Spiegeln positioniert wird. Das Prinzip wurde unter WO2011098059A1 patentiert.[16] Der Lichtstrahl wird von der einen Seite des Koppelelementes in die Zelle eingespeist, vielfach hin und her reflektiert und trifft dann auf die Rückseite des Plättchens, um in die gleiche Richtung ausgekoppelt zu werden, in die der ursprüngliche Strahl verlaufen wäre. Das Prinzip ist in Abb. 3.17 dargestellt. Diese Kopplung birgt einige Vorteile.

1. Die Spiegel müssen nicht mit Löchern versehen werden.

2. Es besteht kein zusätzlicher Platzbedarf für die Ein- und Auskopplung in Längsrichtung (z-Achse) der Zelle, welche ohnehin schon die maximale Dimension hat.

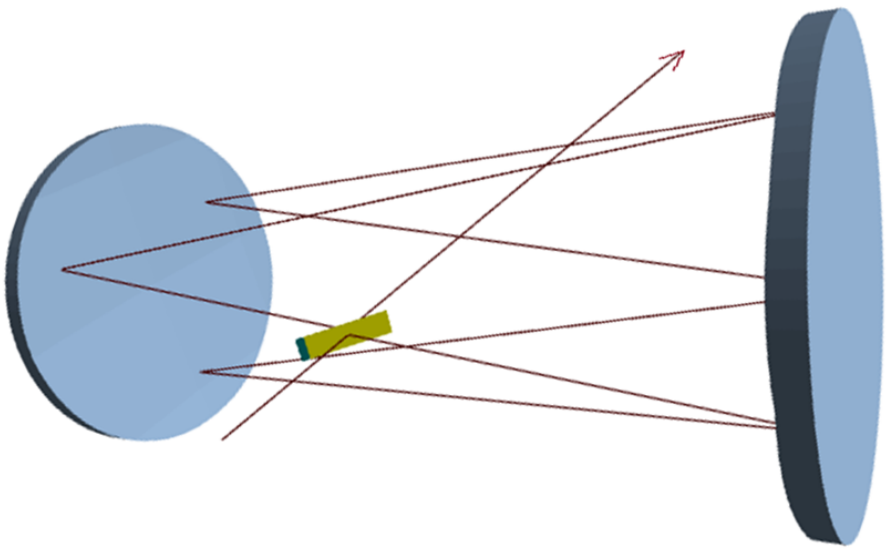


Abb. 3.17: TAC: Die Simulation zeigt eine Herriott-Zelle in Kombination mit der Verwendung eines beidseitig verspiegelten Plättchens zum Ein- und Auskoppeln des Laserstrahls.

3. Ein- und Auskopplung sind automatisch getrennt. [3]

4. Der Strahl verläuft nach der Auskopplung so, als wäre er durch das Einkoppelelement transmittiert, bis auf einen Parallelversatz durch die Dicke des Plättchens und eine typischerweise kleine Verformung des Strahlprofils (siehe Abb. 5.4). Man kann also das Einkoppelelement in den Strahlengang klappen ohne die Justage des restlichen Aufbaus zu ändern.

5. Verfügt das Einkoppelelement über ein ausgewogenes Verhältnis von Transmittivität und Reflektivität, so kann die TAC als Etalon, bzw. Interferometer genutzt werden(siehe Abb. 5.21).

Während dieser Arbeit wurde die Eignung der TAC zur optischen Partialdruckbestimmung im Vergleich zur GHC geprüft. Die TAC wurde ferner als Michelson-Interferometer zur Kalibrierung des Laserspektrums und zur Brechzahlmessung verwendet. Es folgt eine kurze Beschreibung des Prinzips vom Michelson-Interferometer.

[3] Besonders bei sehr großen und sehr kleinen Spiegelabständen ist der Winkel zwischen dem ein- und ausgekoppelten Strahl sehr klein und es ist dann schwierig, die beiden Strahlen überhaupt noch räumlich zu trennen.

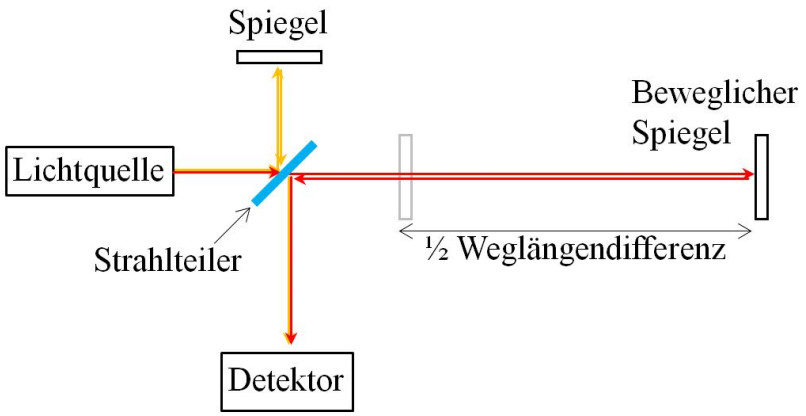


Abb. 3.18: Skizze eines Michelson-Interferometers.

Das Prinzip des Michelsen-Interferometers

Das Michelson-Interferometer ist schematisch in Abb. 3.18 abgebildet. Es besteht neben der Lichtquelle und dem Detektor aus einem beweglichen Spiegel (S1), einem unbeweglichen Spiegel (S2) und einem Strahlteiler, welcher das Licht in zwei Teilstrahlen mit den Amplituden $E_{1,2}\cdot\sin(\omega t)$ aufteilt. Beide Strahlen werden jeweils in sich zurück reflektiert und durch den Strahlteiler wieder überlagert, so dass im spektralen Mittel etwa die Hälfte zurück zur Lichtquelle und die andere Hälfte zum Detektor gelangt. Nach dem Superpositionsprinzip folgt für die auf dem Detektor abgebildete und vom Phasenunterschied δ abhängende Intensität:

$$I(\delta) = E_1^2 + E_2^2 + 2E_1E_2\cos(\delta) \tag{3.52}$$

Der Phasenunterschied hängt wiederum direkt von der optischen Weglängendifferenz der beiden Strahlarme ab. Ist die Differenz ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge, so kommt es zur konstruktiven Interferenz und somit zu einer maximalen Intensität. Bei einer Weglängendifferenz von $(n + \frac{1}{2})$ mal der Wellenlänge liegt destruktive Interferenz vor und es kommt zur minimalen Intensität des Detektorsignals. Die TAC ermöglicht es auf einen der Strahlarme zu verzichten. Ein Teil des Strahls wird durch das Einkoppelplättchen transmittiert und ein Teil wird in die Zelle reflektiert. Der reflektierte Teil vollführt einen geschlossenen Umlauf und wird dann mit dem transmittierten Teil wieder überlagert. Es existiert also nur ein Strahlarm, gegeben durch den Weg durch die Zelle, dessen genaue Berechnung in Abschnitt 5.4 erläutert wird. Die Interferenz ist abhängig von der optischen Weglängendifferenz. Alternativ zur Weglänge kann daher auch die Brechzahl des Mediums in einem der Strahlarme bzw. im Innern der TAC verändert werden. Ein entsprechendes Experiment

wird in Abschnitt 5.6 ausgewertet.

3.6 Korrelationskoeffizient nach Pearson

Der Korrelationskoeffizient R_P wird in dieser Arbeit häufig verwendet, um beispielsweise die Reproduzierbarkeit von Messmethoden zu quantifizieren. Werden zwei Datensätze X und Y paarweise für alle x_i und y_i miteinander verglichen, so ist der Wert von R_P ein Maß dafür wie linear der Zusammenhang zwischen beiden Datensätzen ist. Trägt man Y über X graphisch auf, so erhält man $R_P = 1$ für eine positive lineare Steigung, bei der alle Werte auf einer Geraden liegen. Analog ist $R_P = -1$ bei negativer Steigung. Je stärker die Werte um die Gerade streuen, desto kleiner wird der Betrag von R_P. Außerdem ist er selbst bei einer perfekten Geraden null, falls die Steigung dieser null oder unendlich ist. Die Formel zur Berechnung von R_P lautet:

$$R_P = \frac{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^{n}(x_i - \bar{x})^2 \cdot (y_i - \bar{y})^2}}. \tag{3.53}$$

3.7 Radiokarbonmethode

Bei der Radiokarbonmethode kann der Todeszeitpunkt eines Organismus anhand des $^{14}CO_2$-zu-$^{12}CO_2$-Verhältnisses bestimmt werden, da der Organismus nach seinem Ableben kein ^{14}C mehr aufnimmt und das vorhandene ^{14}C mit einer Halbwertszeit von 5715(30) Jahren zerfällt.[53] Die Radiokarbonmethode war eine der Motivationen für die Experimente mit astigmatischen Langwegzellen, welche im Abschnitt 4.3 beschrieben werden.

3.8 LiMAx-Test

Beim LiMAx-Test handelt es sich um einen Atemtest zur Bestimmung der menschlichen Leberleistung bzw. der enzymatischen Leberfunktion.[54, 55, 56, 57] Hierbei wird ^{13}C-markiertes Methacetin intravenös verabreicht, durch die Leber metabolisiert und anschließend wird das ^{13}C in Form von $^{13}CO_2$ wieder ausgeatmet. Anhand der zeitlichen Veränderung des ausgeatmeten Isotopenverhältnisses ($^{13}CO_2$-zu-$^{12}CO_2$-Verhältnis) lässt sich die Leberleistung mit einer sehr guten Sensitivität von 0,8 und Spezifität von 1,0 bestimmen.[58] Der LiMAx-Wert hilft bei der Operationsplanung von Leberteilresektionen oder der Entscheidung für eine Lebertransplantation.[59] Er ermöglicht außerdem die Überwachung der Genesung eines Patienten nach einer Operation durch die Verfolgung der Leberleistung.[60] Thema meiner vorangegangenen Arbeit in

der AG Heyne war es ein transportables Gerät zu entwickeln, welches in der Lage ist das Isotopenverhältnis auf ±1 DOB genau zu bestimmen. DOB steht für Delta over Baseline und gibt die Änderung des Isotopenverhältnisses in Promille an. Als kritsche überlebenswichtige Grenze, welche beim LiMAx-Wert als Folge einer Operation nicht unterschritten werden soll, gelten 30-50 μg/kg/h bzw. 55 μg/kg/h.[59] Der Unterschied von einem DOB entspricht durchschnittlich einem Unterschied des gewichts- und größenabhängigen LiMAx-Wertes von 16 μg/kg/h. So liegt der Grenzwert bei etwa 3 DOB. Neben physiologisch bedingten Einflüssen wie beispielsweise der Größe des Bikarbonatpools (im Blut gespeichertes CO_2 [61]) oder nahrungsbedingter Änderungen im Isotopenverhältnis[62, 63], stellen Querempfindlichkeiten des Messverfahrens eine große Herausforderung bezüglich der Verfälschung von Messergebnissen dar. An der Charité Berlin wurden Vorstudien zum LiMAx-Test mit einem dafür modifizierten NDIRS-Gerät (Non-Dispersive Infrared Spectrometry [64, 65]) durchgeführt. Abschnitt 4.2 befasst sich mit dem Sauerstoffeinfluss auf die entsprechenden NDIRS-Messergebnisse.

4 Spektroskopische Gasanalyse in der AG Heyne an der FU-Berlin

Dieses Kapitel beschreibt drei Experimente, welche an der FU-Berlin durchgeführt wurden, inklusive ihrer Auswertungen. Es geht erstens um die Probensammlung und um die Lagerung der Atemproben, zweitens um den Einfluss von Gasen wie Sauerstoff auf die Linienbreite von CO_2, welcher unter Umständen bei der Partialdruckmessung zu falschen Ergebnissen führt, und drittens um die Konzeption und den Aufbau einer astigmatischen Langwegzelle zum Erreichen eines mehrere hundert Meter langen Lichtweges.

4.1 Online- und Beutelmessung für die Atemgasanalyse mittels PTR-MS

In der Zeit von Juni bis September 2013 stand der AG Heyne ein Protonentransferreaktions-Quadrupolmassenspektrometer der Firma Ionicon, kurz PTR-QMS, zur Verfügung. Zunächst werden die Einstellungen des MS für die Atemgasanalysen sowie die Wahl der untersuchten Kanäle (Masse-zu-Ladung-Verhältnisse) und wichtige Punkte der Auswertung vorgestellt. Dann werden die eigenen Ergebnisse der Onlinemessung von VOC-Konzentrationen in Atemproben mit Literaturwerten verglichen. Anschließend wird die Reproduzierbarkeit bei der Onlinemessung am gleichen Tag und zwischen Messungen, die zwei Monate auseinander lagen, gezeigt. Für einige VOCs ergab sich ein Zusammenhang zwischen den gemessenen Konzentrationen und der Zeit seit der letzten Nahrungsaufnahme der Probanden. Außerdem wird der Konzentrationsverlauf der VOCs, unter Verwendung von Tedlarbags, bei einer Lagerung von 150 Stunden analysiert. Die Zeitabhängigkeit der VOC-Konzentrationen bei der Lagerung dienen zur Korrektur bei dem folgenden Vergleich von Online- und Beutelmessung. Im Anhang dieser Arbeit befinden sich außerdem Korrelationsanalysen zwischen VOC-Konzentrationen der Probanden untereinander sowie der Kanäle untereinander und eine umfangreiche Liste möglicher VOCs pro Kanal, wie sie beispielsweise in ähnlicher Form speziell für Atemluft von Suha Adel Al-Ani ausgearbeitet wurde.[66]

4.1.1 Einstellungen des Massenspektrometers und Wichtiges zur Auswertung

Das QMS misst sequenziell mit einer programmierten Verweilzeit bei den jeweiligen Kanälen (Frequenzen entsprechender Masse-zu-Ladung-Verhältnis). Wird bei der Onlinemessung kontinuierlich und langsam ausgeatmet, wie es die Probanden in unseren Experimenten machten, so erreichen die gemessenen Werte etwa über die Dauer von 30 Sekunden ein Plateau. Aus der somit begrenzten Zeit und der Verweildauer pro Kanal folgte, dass sich bei der Onlinemessung auf eine Auswahl an Kanälen beschränkt werden musste.
Neben der für die Normierung wichtigen Detektion der Primärionen H_3O^+(Kanal 21), Wassercluster $H_3O{\cdot}H_2O^+$(Kanal 37) und O_2^+(Kanal 32) wurde sich hier an die Ergebnisse für häufig auftretende VOCs aus dem von Ionicon empfohlenen Buch Volatile-Biomarkers gehalten.[67] Bei den Probanden für dieses Buch handelte es sich um nichtrauchende Frauen. Dies ist eine gute Referenzgruppe, denn unsere Probanden waren 26 Frauen und 5 Männer, wobei lediglich eine der Frauen (Proband 18) rauchte. Die angegebenen mittleren VOC-Konzentrationen lagen im Bereich 5 ppbv für beispielsweise Furan (C_4H_4O) bis 1800 ppbv für Aceton (C_3H_6O) und sollten somit durchaus mit dem QMS detektierbar sein. Furan beispielsweise lässt sich mit dem QMS allerdings nicht von Isopren unterscheiden, welches mit einer mittleren Konzentration von 280 ppbv ebenfalls bei Kanal 69 detektiert wird. Entsprechend wurden 27 Kanäle für die Onlinemessungen ausgewählt, welche sich im Buch Volatile-Biomarkers wiederfinden.[67] Lagen die Atemproben in Beuteln vor, so konnten problemlos konstante Messwerte über die Dauer von 15 Minuten erzeugt werden und daher 200 Kanäle (m/e=1 bis m/e=200) vermessen werden. Es wurden vier Messreihen von Atemgasmessungen aus einer Vielzahl von Messungen ausgewählt, welche mit dem QMS durchgeführt wurden.

1. Messung der zeitlichen VOC-Konzentrationsverläufe bei Lagerung von Atemgasproben im Teldar Bag, einem typischen Atemgasbeutel aus Teflon (200 Kanäle: 1 m/e bis 200 m/e).

2. Atemgasproben im Onlinemodus von 30 Probanden vor einer Ernährungsumstellung (ausgewählte 27 Kanäle).

3. Wiederholung der Atemgasmessung im Onlinemodus mit den selben Probanden, nachdem sie sich zwei Monate vegan ernährten (ausgewählte 27 Kanäle).

4. Zum Zeitpunkt der abschließenden Onlinemessung gesammelte Beutel wurden am selben Tag im Anschluss vermessen (200 Kanäle: 1 m/e bis

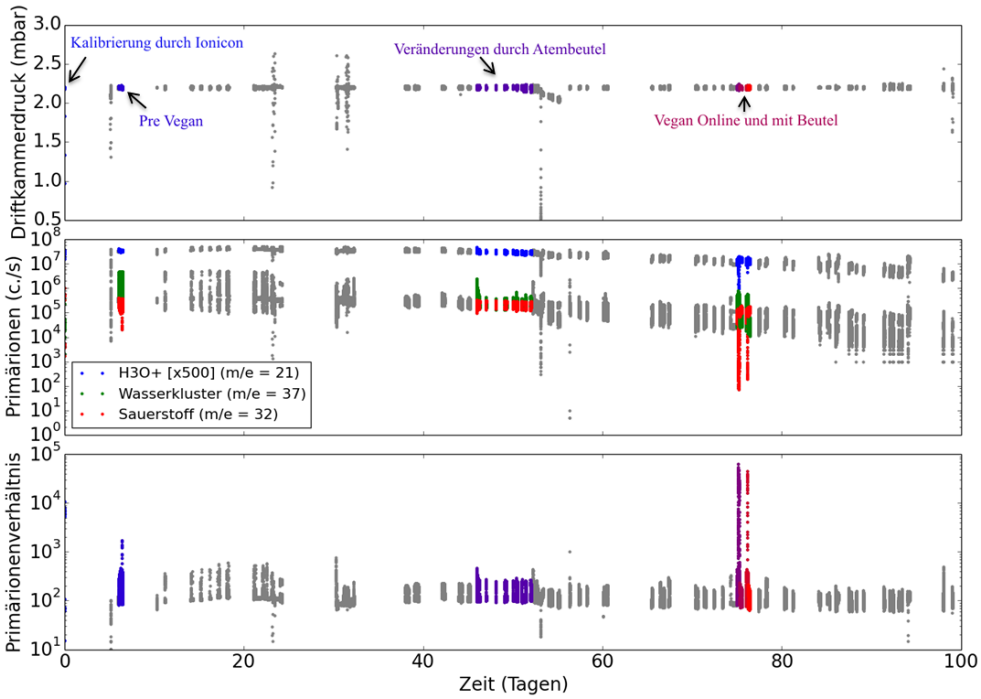


Abb. 4.1: Gesamter Druck- und Primärionenverlauf: Zeile 1: Druckverlauf in der Driftkammer. Zeile 2: Primärionenkonzentrationen. Zeile 3: Primärionenverhältnis. Der Verlauf während der gesamten Leihdauer ist dargestellt. Man erkennt deutlich die Problemstellen anhand von Druckeinbrüchen und Ausreißern im Primärionenverhältnis.

200 m/e).

Zur Gewährleistung reproduzierbarer Ergebnisse mit dem QMS sollten sich die Primärionenverhältnisse und der Druck in der Driftkammer nicht merklich ändern. Abb. 4.1 zeigt den zeitlichen Verlauf des Driftdrucks, der Primärionen und deren Verhältnis für die Messungen von Juni bis September. Es ist deutlich erkennbar, dass der Druck in der Driftkammer zeitweise zusammengebrochen war, jedoch nicht während der farbig markierten Messintervalle. Dies gilt jedoch nicht für die Primärionen und deren Verhältnis. Zur besseren Darstellung zeigt Abb. 4.2 lediglich die farbig markierten Bereiche aus Abb. 4.1. Man erkennt, dass sich die in der mittleren Zeile dargestellten Primärionenkonzentrationen sprunghaft zur Abschlussmessung „Vegan“ verändert haben. Dies macht einen direkten Vergleich der Messungen „Pre Vegan“ und „Vegan“ nur bedingt möglich. Ionicon stellte hierfür entsprechende Korrekturfaktoren zur Verfügung, aus Messungen mit Kalibriergasen vor Juni und nach September. Es ist jedoch zu erkennen, dass die Primärionenkonzentrationen und de-

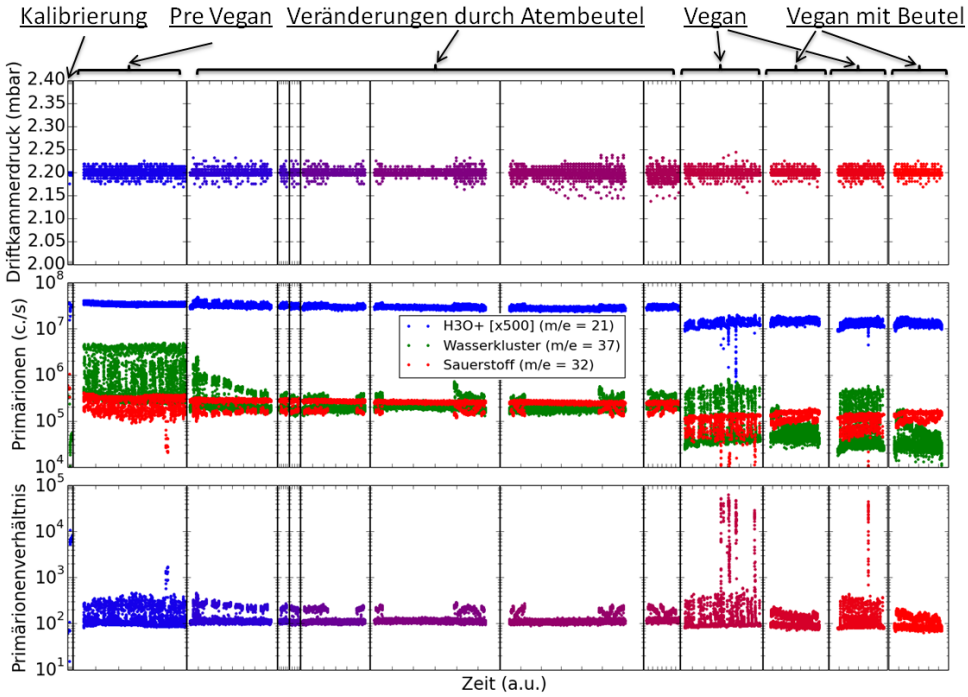


Abb. 4.2: Druck- und Primärionenverlauf während der Messzeiten: Zeile 1: Druckverlauf in der Driftkammer. Zeile 2: Primärionenkonzentrationen. Zeile 3: Primärionenverhältnis. Der Verlauf während der Messzeiten ist dargestellt. Der zeitliche Druckverlauf in der Driftkammer ist konstant. Im Verlauf des Primärionenverhältnisses sind neben dem Sprung vor der abschließenden 'Veganmessung' sechs Ausreißer deutlich erkennbar. Derart starke Primärionenänderungen machen die Daten dieser Zeitpunkte für die Auswertung unbrauchbar.

ren Verhältnis nicht merklich driften, was die Vergleichbarkeit aller Messungen vor dem Sprung untereinander und aller Messungen nach dem Sprung untereinander gewährleistet. Die grün dargestellten Spitzen der Wassercluster nach oben entstehen durch die Luftfeuchtigkeit und die roten Einbrüche entstehen durch den geringeren Sauerstoffgehalt im Atem. Der höhere Wassergehalt und die damit verbundene größere Anzahl an Primärionen wird durch Normierung berücksichtigt. Allerdings gab es während der Messintervalle sechs starke Ausreißer, wie sich gut in der dritten Zeile am Primärionenverhältnis erkennen lässt. Zu diesen Zeiten sind die Messwerte nicht zu verwenden. Die Auswertung aller PTR-MS-Daten war nicht trivial. So umfasst der von mir mit der Programmiersprache „Python“ geschriebene Quellcode weit über tausend Zeilen. Wegen des großen Umfangs wird sich hier auf die Punkte beschränkt, die eine Herausforderung darstellten bzw. für die Nachvollziehbarkeit wichtig sind. Diese werden kurz erläutert. Wegen der Messdauer ist es während der Onlinemessung mit dem QMS nicht möglich 200 verschiedene Masse-zu-Ladung-Verhältnisse zu betrachten, daher beschränkte ich mich auf 27 VOCs, die häufig in der Atemluft vorkommen, sowie die Primärionen H_3O^+, O_2 und $H_3O{\cdot}H_2O^+$(Wassercluster).[67] Ein Messzyklus dauerte etwa 6 bis 7 Sekunden, so dass etwa fünf Werte pro Plateau entsprechend einer Atemprobe aufgenommen werden konnten. Der Bereich, der zu den jeweiligen Signalen zählt, ist in Abb. 4.3 farbig markiert. Die Baseline samt Standardabweichung wurde jeweils aus den fünf Werten direkt vor dem Signal bestimmt. Ist der Mittelwert für das Signalintervall kleiner als die Baseline, wurde das Minimum, andernfalls das Maximum des Signals als Extremum herangezogen und die Baseline subtrahiert. Die entsprechenden Signalzeiten wurden mit den Eintragungen im Laborbuch abgeglichen, damit eine eindeutige Zuordnung der Signale zu den Probanden besteht. Die Signale der Probanden, die nicht zum Abschlusstermin kamen, und Signale die wegen eines schlechten Primärionenverhältnisses unbrauchbar waren, wurden aussortiert. Ein häufig verwendeter Auffangbeutel für Atemgase ist der Tedlarbag. Es gibt bereits Veröffentlichungen darüber, wie gut die Gaskonzentrationen in den Beuteln erhalten bleiben.[68] Zum einen können die Gase entsprechend des Konzentrationsunterschieds von innen und außen durch die Membran diffundieren und zum anderen können sie an der Beuteloberfläche adsorbieren oder mit anderen Molekülen chemisch reagieren. Zur Korrektur der zeitabhängigen Konzentrationsänderungen wurde ein Vorversuch durchgeführt, bei dem von zwei Probanden die Atemluft in jeweils zwei Tedlarbags gesammelt und über eine Dauer von 150 Stunden in Intervallen mit dem PTR-Massenspektrometer vermessen wurden. Außerdem wurde beim Aufpusten der Beutel auch eine direkte Onlinemessung mit einem dafür vorgesehenen Probensammler durchgeführt.

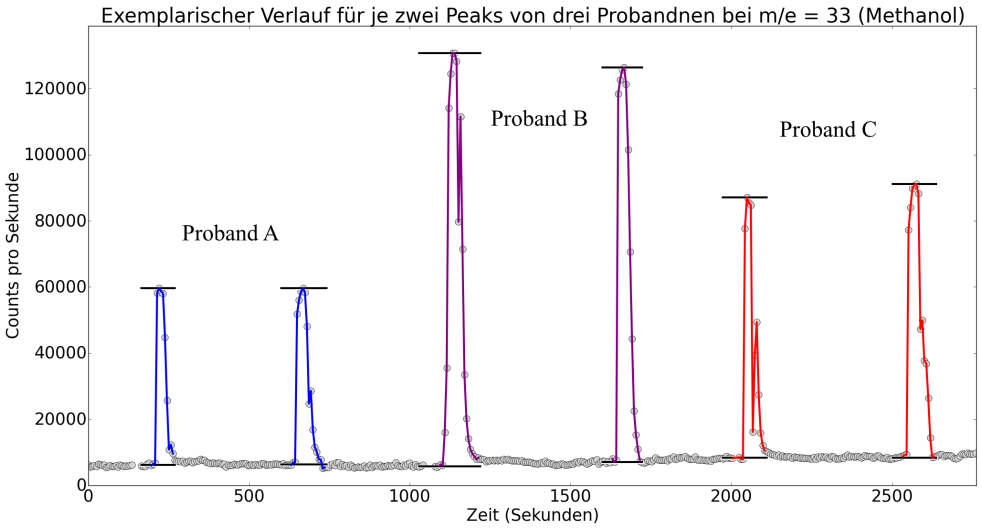


Abb. 4.3: Paarweise Signale mit zugehörigen Baselinewerten und Extrema von drei Probanden für Methanol. Der Abstand zwischen den Messungen beträgt etwa 10 Minuten. Die Standardabweichung der Baseline ist in diesem Fall zu klein, um separat eingezeichnet zu werden. Es sei noch erwähnt, dass Methanol ein Musterbeispiel ist. Bei anderen Kanälen sind die Signal-zu-Rausch-Verhältnisse oft kleiner als eins und die Baseline schwankt oder driftet. Außerdem kann die Konzentration im Blut des Probanden geringer sein als in der Umgebungsluft. In diesem Fall können auch negative Signale auftreten, wie bei beispielsweise beim Sauerstoff.

In einer Testreihe sollten ernährungsbedingte Unterschiede in der Zusammensetzung der Ausatemluft von 30 Probanden analysiert werden. Das entsprechende Projekt hatte einen sehr kurzen Vorlauf und die Teilnehmer wurden jeweils nur einmal vor Beginn ihrer veganen Ernährungsumstellung und einmal 2 Monate später vermessen. Zum einen bestand die Hoffnung, bereits zufällig Auffälligkeiten zu finden, zum anderen war der klare Anspruch etwas über die Methodik und die damit verbundenen Herausforderungen zu lernen, um umfangreichere Testreihen sorgfältig planen zu können. Entsprechend wurden die Teilnehmer gebeten bei der Abschlussmessung nicht nur in den Probensammler zu atmen, sondern auch einen Tedlarbag aufzupusten. Dies ermöglichte den Vergleich der Ergebnisse direkt gemessener Atemproben mit denen, die zunächst im Tedlarbag gelagert wurden.

Dabei hielt die Person erst 10 Sekunden lang die Luft an, damit die Konzentration der VOCs in der Ausatemluft zunimmt. Sie pustete dann in einem Atemzug erst den halben Beutel auf, dann in den Bet-med-Probensammler[69] der Onlinemessung, und anschließend immer noch mit dem gleichen Atemzug den restlichen Beutel auf. Der Sammler ermöglicht sofort die Onlinemessung und hat an den Stellen, an denen er mit der Gasprobe in Kontakt kommt, eine Temperatur von 70 °C, damit ein Auskondensieren der hohen Luftfeuchtigkeit des Atems vermieden wird. Die Beutel hatten Raumtemperatur (21(1) °C) und behielten diese während des gesamten Experimentes. So konnte bereits beim Aufpusten das Beschlagen der Folie des Beutels beobachtet werden. Zur Entnahme der Probe aus den Beuteln wurde der Kopf des Sammlers entfernt und die sich am Halsstück befindliche Ansaugnadel in ein Adapterstück aus Silicon gestochen. Von der anderen Seite wurde der zu vermessende Tedlarbag in das Adapterstück gestochen. Im weiteren Verlauf des Experiments wurden lediglich die Tedlarbags ausgetauscht.

Die Daten wurden als Zählraten cps (counts per sec.) von der Ionicon-Firmensoftware gespeichert. Prinzipiell ist eine weitere Umrechnung in relative Volumenanteile möglich, jedoch werden hierfür Primärionenverhältnisse und die entsprechenden Protonenaffinitäten der vermutlich detektierten Moleküle benötigt. Für den Vergleich relativer VOC-Konzentrationsänderungen und Reproduzierbarkeiten sind die cps ausreichend. Für den Vergleich mit den Literaturwerten der VOC-Konzentrationen wurden die Volumenanteile entsprechend der Kalibrierung von Ionicon durch die in der QMS-Software hinterlegten Parameter in ppbv berechnet.

Die Datenreihen aller Masse-zu-Ladung-Verhältnisse wurden in einem Graphen logarithmisch über die Messzyklen aufgetragen und die Stützstellen per Hand für jedes Signal, im Fall der Beutelmessung jeweils etwa 30 s vor dem

Signal, bei der steigenden Flanke und bei der fallenden Flanke ausgewählt. Die entsprechenden Zeiten werden mit den Eintragungen im Laborbuch abgeglichen, damit eine eindeutige Zuordnung zwischen den Signalen und den Laborbucheinträgen besteht. Für jedes Masse-zu-Ladung-Verhältnis und jede Atemprobe wurden die Mittelwerte und Standardabweichungen der Baseline und der eigentlichen Signalen berechnet. Zunächst kam es zu einer Vorauswahl der Masse-zu-Ladung-Verhältnisse. Von den 1 m/e bis 200 m/e wurden lediglich bei 88 Kanälen mindestens ein Signal unter allen Atemproben von allen Probanden gefunden. Im Anhang 1 sind diese 88 Kanäle in den Graphen zu den Korrelationen dadurch hervorgehoben, dass die entsprechenden Balken in Graustufen ausgefüllt sind. Für die vier Langzeitbeutelmessungen wurden von den ausgewählten Kanälen jene, bei denen ein brauchbares Signal-zu-Rausch-Verhältnis vorlag, mit Baseline und Signal abzüglich Baseline sowie die zugehörigen Standardabweichungen graphisch dargestellt und gefittet. Als grobe Richtlinie sollte das SNR nicht kleiner eins werden. Für sie wurden funktionale Vorschriften für den hundertfünfzigstündigen Verlauf der gemessenen VOC-Konzentrationen gefunden, die später zur Korrektur der Daten aufgrund der Beutellagerung genutzt wurden.

4.1.2 Vergleich von Onlinemessungen mit den Literaturwerten bestimmter VOC-Konzentrationen

Für jeden der 31 Kanäle (bzw. 27 Kanäle ohne Primärionen) gibt es zu jedem der 31 Probanden jeweils vier gemessene Konzentrationsverläufe. Jeweils zwei Signale sind vom ersten Tag und in den folgenden Abbildungen immer blau dargestellt und jeweils zwei sind vom Abschlusstag und werden rot dargestellt. Proband 31 bin ich selber. Ich habe nicht an der zweimonatigen Ernährungsumstellung teilgenommen und diene quasi als Referenz. Das Wort „quasi“ wird hier bewußt verwendet, da eine verlässliche Referenz aus einer größeren Anzahl Probanden hätte bestehen sollen. Bestenfalls wären das ebenfalls eine Gruppe von mindestens 30 Probanden mit näherungsweise gleicher Verteilung für Geschlecht, Größe, Gewicht und Alter wie bei der Testgruppe.

Es wird mit der Darstellung der Zählraten für die Primärionen in den Abbildungen 4.4 für H_3O^+, 4.5 für Wassercluster und 4.6 für Sauerstoff begonnen. In Abb. 4.4 sieht man den Effekt der Luftfeuchtigkeit im Atem auf die H_3O^+-Zählraten. Am ersten Tag sorgt diese durchschnittlich für einen Zuwachs der Zählraten um 6000 cps (von 33000 cps auf 39000 cps) und am Abschlusstag für einen ähnlichen Zuwachs von 5500 cps (von 12000 cps auf 17500 cps). In Abb. 4.5 hingegen sorgte die Feuchtigkeit in beiden Fällen für den gleichen re-

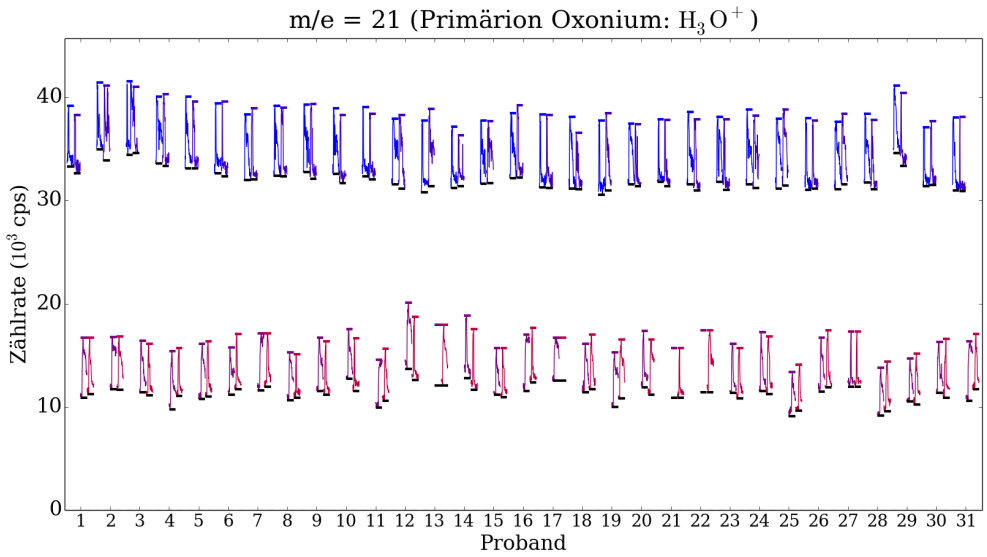


Abb. 4.4: Kanal 21 (H_3O^+) Onlinemessung: Am ersten Tag (blau) unmittelbar vor der Ernährungsumstellung waren die Zählraten für die H_3O^+-Baseline (schwarze Balken) etwa dreimal so hoch wie am Abschlußtag (rot).

lativen Zuwachs der Zählraten für Wassercluster um etwa eine Größenordnung. In Bezug auf die Sauerstoffzählraten (Abb. 4.6) fällt auf, dass sie bei der Messung von Atemluft im Schnitt auf etwa ein Drittel des Baselinewertes abfallen. Das ist bemerkenswert, denn der Mensch atmet 21% Sauerstoff ein und etwa 17%-19% wieder aus. Man würde also erwarten, dass die Zählraten auf 6/7 statt 1/3 fallen müssten. Laut Ionicon driftet ein Teil der Atemprobe in die Ionenquelle zurück und außerdem produziert die Quelle selbst Sauerstoffionen, was bei diesem Primärion dafür sorgt, dass kein direkter linearer Zusammenhang zwischen der Zählrate und der Konzentration in der Atemprobe existiert. Die folgenden Abschnitte zeigen für die einzelnen Auswertungen jeweils exemplarisch eine Abbildung für Kanal 33 und dann eine zweite Abbildung mit der Übersicht der Ergebnisse für alle Kanäle. Kanal 33 wurde gewählt, da er im Experiment zu denen mit dem besten Signal-zu-Rausch-Verhältnis gehörte. Wahrscheinlich handelt es sich hierbei hauptsächlich um Methanol (CH_5O^+), mit einem Siedepunkt von 65 °C, einem Dampfdruck von 129 hPa bei 20 °C und einer guten Wasserlöslichkeit. Mehr Informationen zu den möglichen VOCs, die auf Kanal 33 detektierbar sind, finden sich in der Tabelle in Anhang 11.

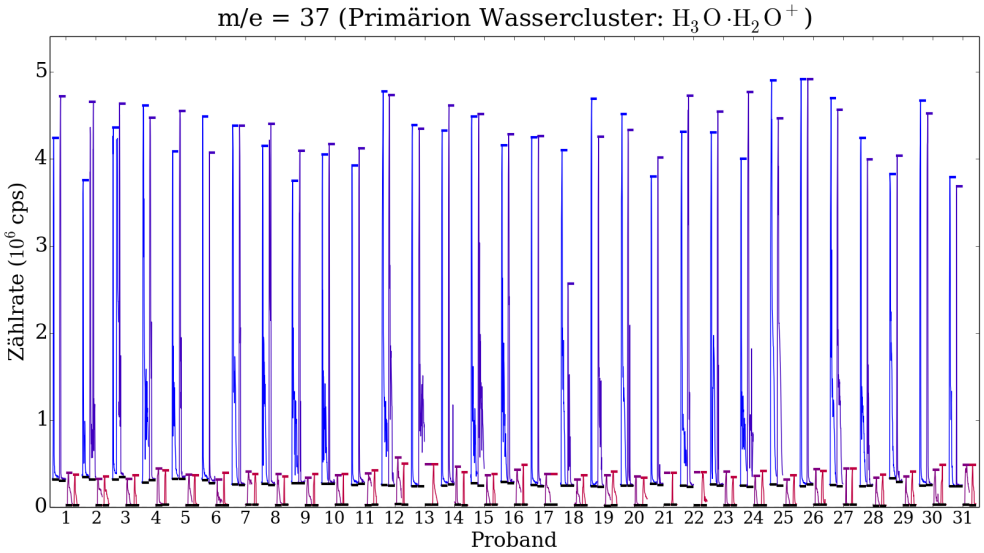


Abb. 4.5: Kanal 37 (Wassercluster) Onlinemessung: Sowohl die Zählraten der Baseline (schwarze Balken) als auch der Signale waren am ersten Tag (blau) etwa vier- bis fünfmal so hoch wie am Abschlußtag (rot).

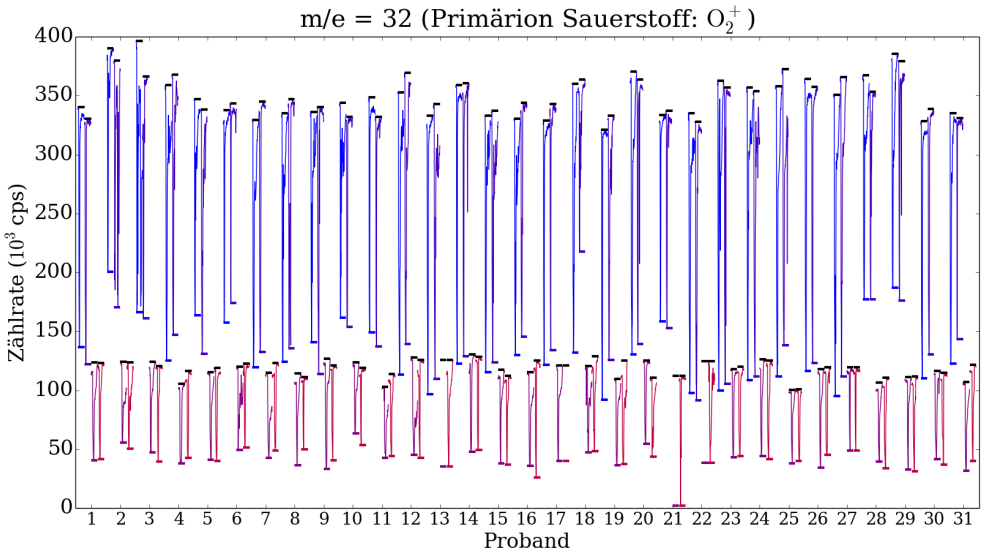


Abb. 4.6: Kanal 32 (Sauerstoff) Onlinemessung: Die relativen Sauerstoffkonzentrationseinbrüche bezüglich der Baseline (schwarze Balken) sind an beiden Tagen gleich groß. Bedingt durch den niedrigeren Gehalt in der ausgeatmeten Luft fallen die Zählraten im Schnitt auf etwa ein Drittel des Baselinewertes.

Vergleich der auf den 27 Kanälen online gemessenen VOC-Konzentrationen mit den Literaturwerten

Die gemessenen Volumenanteile des von den Probanden ausgeatmeten Methanols sind in Abb. 4.7 dargestellt. Bei jeder Atemprobe von allen Probanden war ein deutliches Signal im Kanal 33 vorhanden. Die Mittelwerte(Standard-

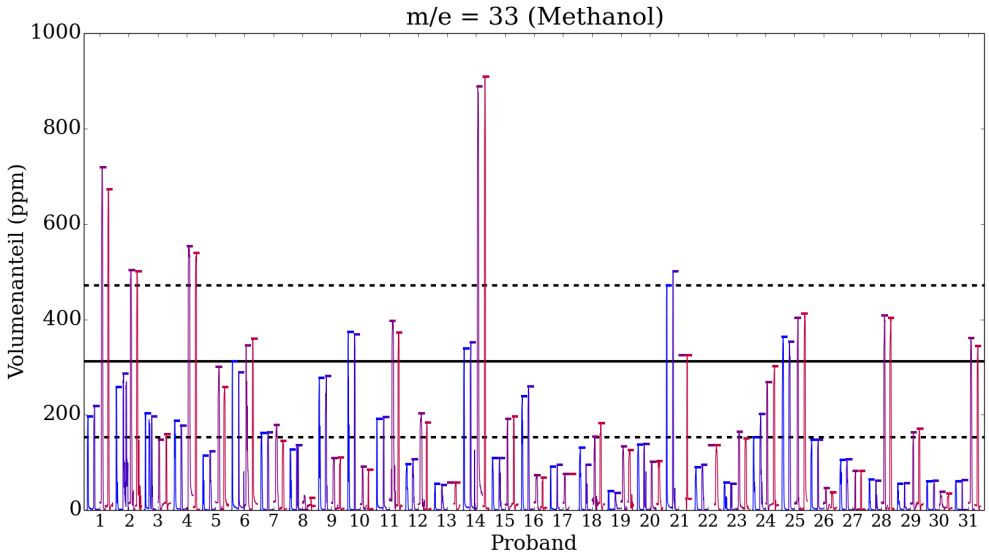


Abb. 4.7: Gemessene Volumenanteile für Kanal 33 (Methanol) für die 31 Probanden bei der Onlinemessung. Die horizontalen Linien sind der Literaturwert mit Standardabweichung. In diesem liegen am ersten Tag (blau) Werte von 14 Probanden und am Abschlusstag (rot) von 15 der 31 Probanden.

abweichungen) für die entsprechend gemessenen Konzentrationen in Höhe von je 170(112) ppbv für den ersten Tag und 230(207) ppbv für den Abschlusstag, bzw. 200(169) ppbv für beide Tage zusammen, stimmen im Rahmen der Standardabweichung mit dem Literaturwert von 312(159) ppbv überein. Abb. 4.8 zeigt die Ergebnisse der Onlinemessungen der 27 Kanäle für den ersten Tag und den Abschlusstag im Vergleich mit den Literaturwerten. Von den 27 Kanälen liefern 22 Kanäle Konzentrationen, welche im Rahmen der Standardabweichungen mit den Literaturwerten übereinstimmen. Für Kanal 71 galt dies lediglich für die Abschlussmessung. Bei Kanal 99 (2-Hexenal) wurden die Messergebnisse zumindest am ersten Tag durch eine starke Drift in der Raumluftkonzentration beeinflusst. Scheinbar unbeeinflusst von dieser Drift in der Umgebungsluft atmeten die Probanden alle näherungsweise die gleichen Konzentrationen aus, wie in Abb. 4.9 dargestellt. Die Konzentration der hier gemessenen Moleküle nahm in der Raumluft zu und war damit deutlich verschieden, im Vergleich zu der Konzentration, die im Schnitt von den Probanden ausgeatmet wurde.

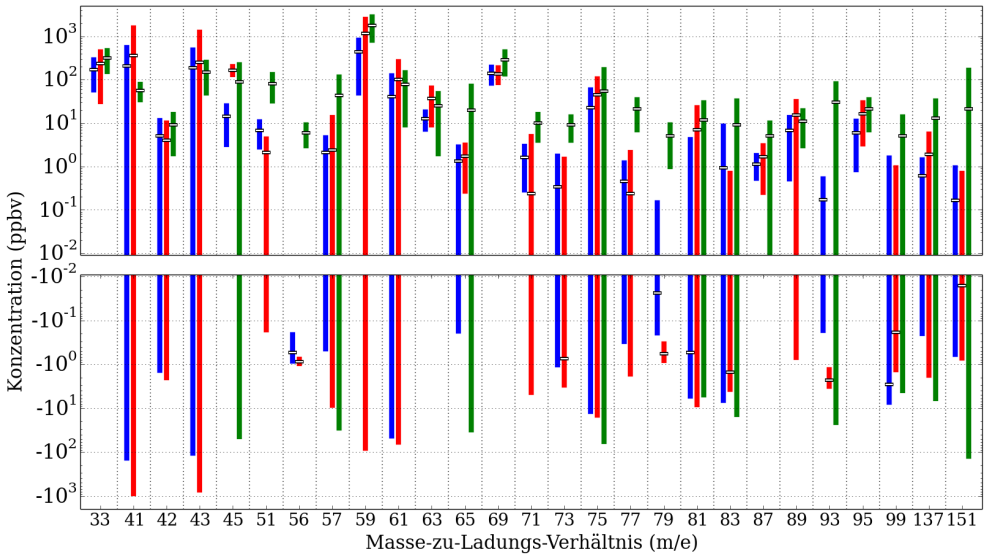


Abb. 4.8: Vergleich mit den Literaturwerten der Onlinemessung: Die schwarzen Querbalken stellen die Mittelwerte für alle Probanden dar und sind mit den zugehörigen Standardabweichungen versehen. Grün sind die Referenzwerte aus der Literatur. Blau sind die Ergebnisse vom ersten Tag und rot die vom Abschlusstag nach zweimonatiger veganer Ernährung.

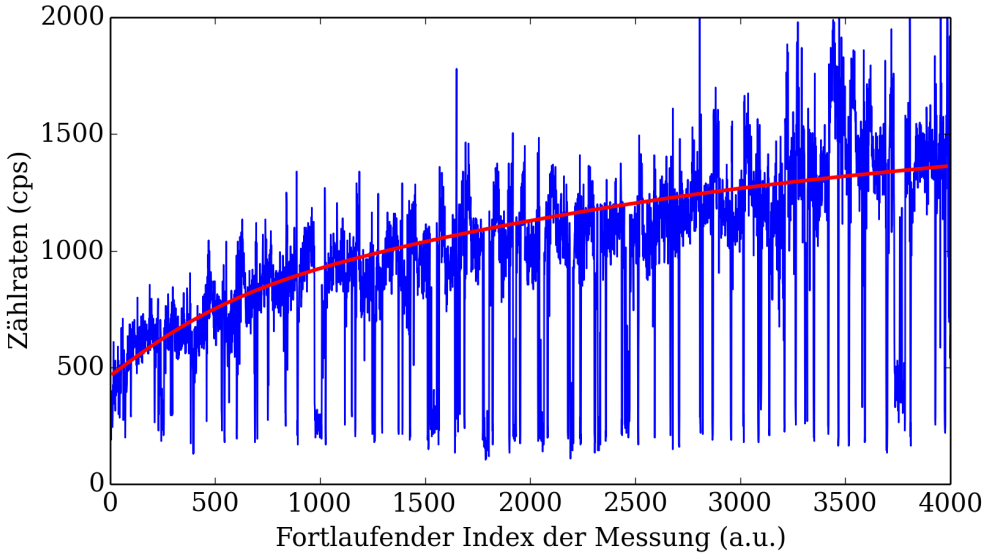


Abb. 4.9: Die Onlinemessung von Kanal 99 (2-Hexenal) ist hier für den gesamten ersten Tag dargestellt. Die Baseline folgt dem rot skizzierten Verlauf, während die Signale aller Probanden näherungsweise auf den gleichen Wert von 250(50) cps fallen.

Letztere sind als negative Signale zu erkennen und spiegeln die Molekülkonzentrationen im Blut der Probanden wieder, welches als Puffer fungiert. Hier wird deutlich, dass es für die Atemgasanalyse oftmals nicht ausreicht zu prüfen, was die Probanden ausatmen, sondern es ist auch wichtig, was sie zuvor eingeatmet haben. Und zwar nicht nur unmittelbar davor, sondern in speziellen Fällen auch bereits Tage zuvor. Das Beispiel des Anästhetikums Propofol mit Spuren, die nach Wochen nach der Aufnahme noch messbar sind, macht dies sehr deutlich.[30, 29]

4.1.3 Reproduzierbarkeit der Onlinemessung für jeweils gleiche Probanden

Im Fall von Kanal 33 (Methanol) ist die Reproduzierbarkeit von zwei nach etwa 10 Minuten aufeinander folgenden Messungen ausgezeichnet. Die Korrelationskoeffizienten nach Pearson der „pre Vegan“-Messung und der „Vegan“-Messung liegen jeweils bei R=0.99 wie in Abb. 4.10 dargestellt. Dass die hier dargestellten Werte von der ersten Messung nicht mit denen der Abschlussmessung korrelieren, ist nicht verwunderlich, da erwartet wird, dass die Methanolkonzentration nicht vom Individuum abhängig ist, sondern immer dann höher wird, wenn beispielsweise gerade Obst verzehrt wurde.[70]. Abb. 4.11 zeigt die Korrelationen jeweils für alle gemessenen Kanäle in Analogie zur Abb. 4.10.

Abhängigkeiten der VOC-Konzentrationen im Atem von der Nahrungsaufnahme

Die Probanden wurden befragt, wann sie die letzte Mahlzeit vor dem Experiment zu sich genommen hatten. Abb. 4.12 zeigt den Zusammenhang zwischen VOC-Konzentration und der Zeit ohne Nahrungsaufnahme vor der Messung. Für die Kanäle 51 (Methanol mit Wasser) und 71 (Crotonaldehyd) zeigte sich, dass die Konzentration abnahm, je länger die Probanden nichts gegessen hatten. Die mit Exponentialfunktionen angepassten Zeitkonstanten lagen hier jeweils bei 8(2) Stunden und 8,4(4,5) Stunden. Für die Kanäle 59, 69 und 95 wurde hingegen ein Anwachsen mit zunehmender Zeit beobachtet.

4.1.4 Konzentrationsverläufe bei der Beutellagerung

Zum Vergleich der Beutelmessung mit der Onlinemessung wird zunächst betrachtet, wie sich die gemessenen Konzentrationen mit der Dauer der Beutellagerung ändern. In Abb. 4.13 ist erkennbar, dass die gemessenen Methanolkonzentrationen langsam aber deutlich abnehmen. Der Fit mit der Funktion $f(t) = A \cdot (exp[-t/t_0] + b)$ liefert für $t_0 = 105(15)$h und für den Offset

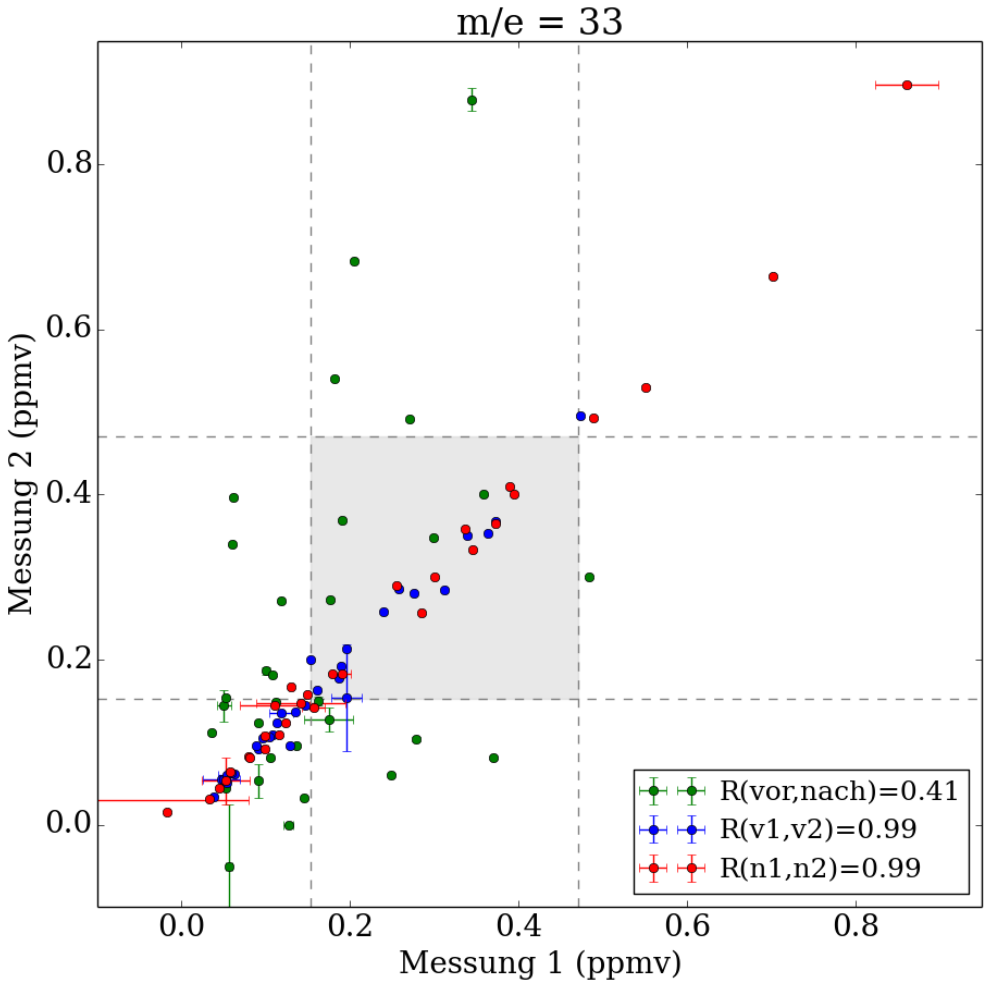


Abb. 4.10: Kanal 33 (Methanol) Korrelationen der Onlinemessung: Die Reproduzierbarkeit von zwei direkt aufeinander folgenden Messungen wird gezeigt. Die jeweils paarweisen Signale aus Abb. 4.7 sind aufgetragen. Blau für den ersten Tag und rot für den letzten Tag zwei Monate später. Grün zeigt den Zusammenhang, der für zwei Signale gemittelten Werte vom ersten mit denen vom letzten Tag, ohne nennenswerte Korrelation. Der grau hinterlegte Bereich stellt den nach den Literaturwerten typischen Konzentrationsbereich dar.

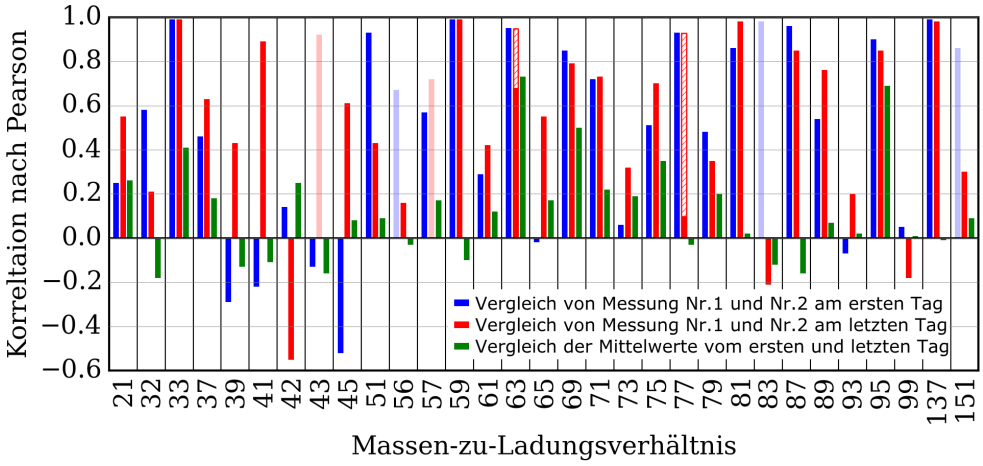


Abb. 4.11: Die Korrelationen R nach Pearson sind aufgetragen über die jeweiligen Kanäle. Die Zuordnung der Farben ist dieselbe wie in Abb. 4.10. Die rot schraffierten Flächen der Kanäle 63 und 77 wurden per Hand gleich denen vom ersten Tag gewählt, da hier bei der Betrachtung der zugehörigen Graphen eindeutig klar wurde, dass jeweils ein Ausreißer die Korrelation am Abschlusstag stark verschlechterte. Umgekehrt wurden Korrelationen der Kanäle 43, 56, 57, 83 und 151 dann blass dargestellt, wenn sie offensichtlich zufällig aufgrund eines Ausreißers besonders gut ausfielen.

$b = 0,15(5)$. Im Vergleich zur Amplitude A der Exponentialfunktion ist der Offset b relativ klein, was darauf schließen lässt, dass das Methanol zwar langsam aber fast restlos durch die Membran aus dem Beutel diffundiert. Alternativ könnte es seinen chemischen Zustand ändern, indem es sich zersetzt oder weitere Bindungen eingeht. Im Vergleich wurde von McGarvey et al. eine deutlich langsamere Abklingzeit publiziert die 279(29) Stunden entspricht.[71] Das würde bedeuten, dass nach 10 Stunden noch 96(1)% und nach 70 Stunden noch 78(2)% vom Ausgangswert übrig wären. Beauchamp et al. hingegen gaben an, dass es jeweils 99% und 67% waren, was allerdings keinem monoexponentiellen Abklingen entspricht. Die Zeitkonstante für die 67% liegt mit 175 Stunden näher an unseren Ergebnissen, wobei nach diesen vom Ausgangswert noch 92(1)% nach 10 Stunden und 57(6)% nach 70 Stunden vorhanden sind. Die Abweichungen in den Zeitkonstanten sind vermutlich weniger durch die Temperatur- und Druckunterschiede bei der Lagerung zu erklären, als vielmehr durch fertigungs- und altersbedingte Unterschiede in der Beutelmembran. Andernfalls hätte man bei den Ergebnissen von Beauchamp ein schnelleres Abklingen als bei uns erwartet, da hier die Beuteltemperatur bei der Lagerung 45 °C war, während sie bei uns nur 21 °C betrug. Die Tabelle aus Abb. 4.14 zeigt den Vergleich des Abkling-

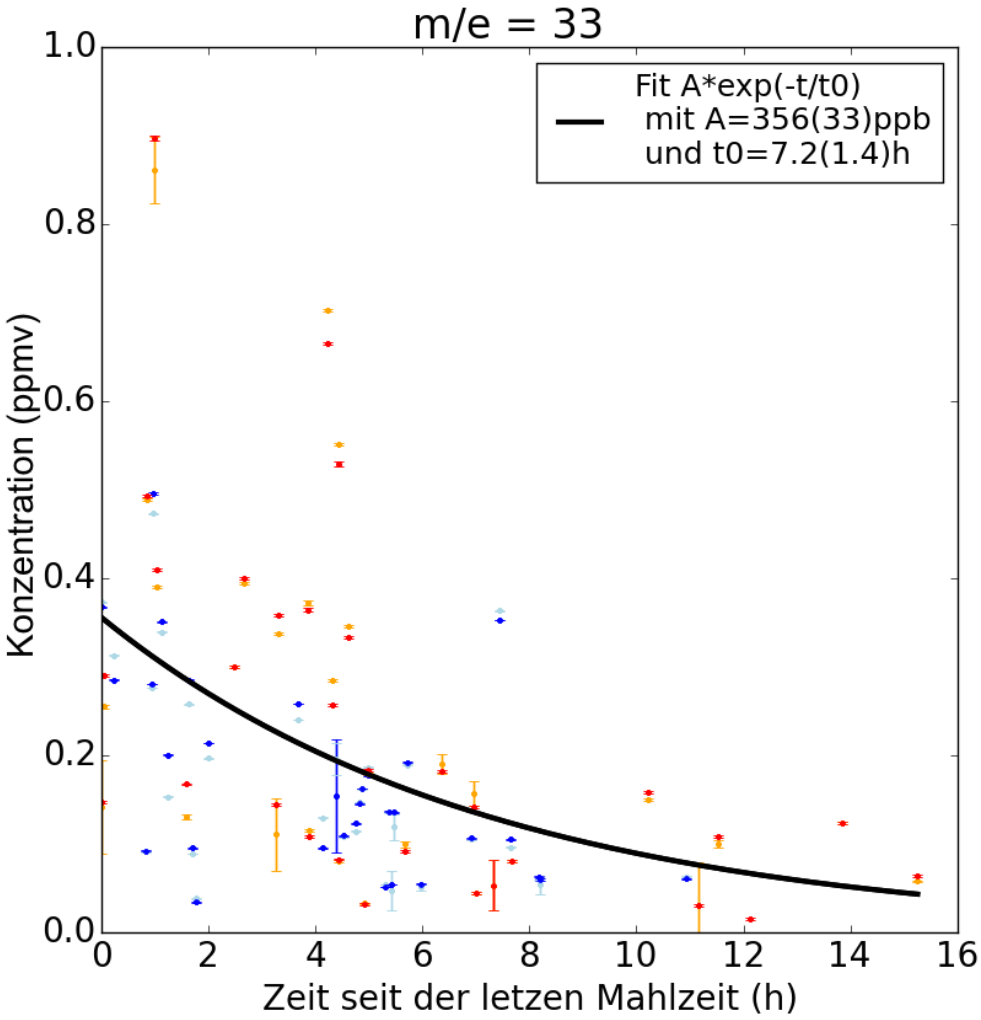


Abb. 4.12: Kanal 33 (Methanol): Konzentrationen abhängig von der Zeit seit der letzten Mahlzeit. Die ausgeatmete Methanolkonzentration nimmt während der gemessenen 16 Stunden ab. Die Zeitkonstante für ein exponentielles Abklingen liegt bei 7(2) Stunden.

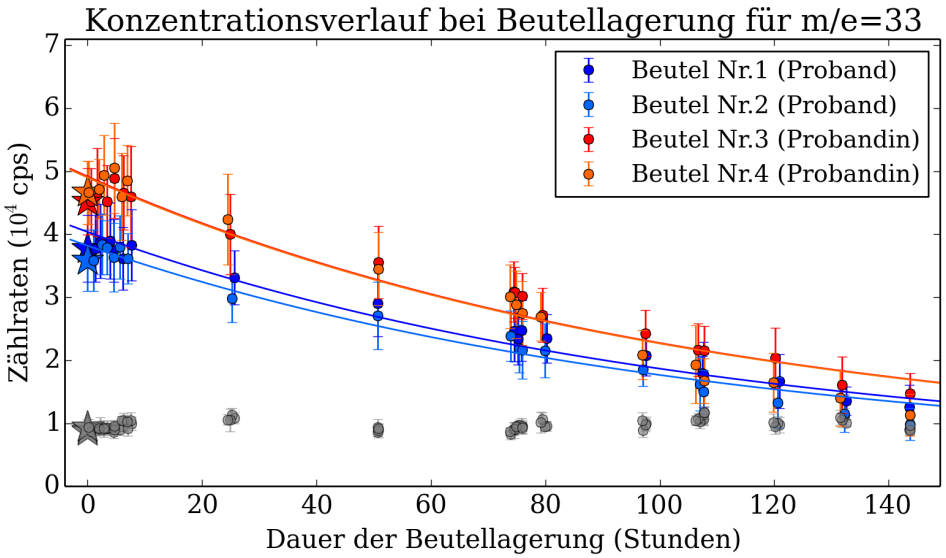


Abb. 4.13: Dargestellt ist der auf Kanal 33 (Methanol) gemessene Konzentrationsverlauf über die Dauer der Beutellagerung. Die Sterne zu Beginn zeigen die Werte der direkten Onlinemessung. In diesem Fall stimmen sie gut mit den Beutelmessungen überein. Die Werte der Baseline sind grau dargestellt. Eine exponentielle Abnahme mit einer Zeitkonstante von $t_0 = 105(15)$h ist erkennbar.

verhaltens bei der Beutellagerung für die Kanäle der Onlinemessung mit den Literaturwerten aus Beauchamp et al.[68] In der Literatur fanden sich zudem noch Abklingzeiten für Moleküle der Kanäle 88, 101 und 107, weshalb diese Kanäle ebenfalls in die Tabelle aufgenommen wurden. Von dem beschriebenen Verhalten der insgesamt 32 Kanäle steigen sechzehn, es fallen neun und sieben bleiben gleich. Lediglich die Kanäle 33, 37, 73 und 137 verhalten sich wie in der Literatur beschrieben. Das Abklingverhalten für Kanal 69 ist im Rahmen der Unsicherheiten noch verträglich, für die restlichen 27 Kanäle ist es signifikant verschieden. Allerdings wurden für die Literaturwerte auch Prüfgase verwendet, während im Rahmen dieser Arbeit Atemluft untersucht wurde. Das macht den direkten Vergleich schwierig und mag bereits eine Erklärung für die abweichenden Konzentrationsverläufe sein. Da bei unseren Ergebnissen die Mehrheit der Kanäle wachsende Zählraten aufweisen, ist es naheliegend, dass in der Umgebungsluft die entsprechenden Molekülkonzentrationen höher waren, als im Innern der Beutel bzw. in der Atemluft, wie es beispielhaft in Abb. 4.9 dargestellt wurde. Insbesondere für die Kanäle 17, 44-47, 61, 88 und 89 ist statt einem Abklingen der Beutelkonzentrationen ein rapides Anwachsen innerhalb der ersten zehn Stunden zu erkennen, wobei die Werte anschließend konstant bleiben, bzw. nicht mehr als ±10% schwanken. Exemplarisch wird der zeitliche Verlauf

m/z	10h(eigen)	Lit.	70h(eigen)	Lit.	140h(eigen)	m/z	10h(eigen)	Lit.	70h(eigen)	Lit.	140h(eigen)
33	91(1)	99	64(5)	67	32(2)	73	100(33)	93	80(27)	75	73(25)
37	33(1)	29	26(1)	23	28(1)	75	100(33)	-	100(33)	-	100(33)
39	120(14)	-	145(15)	-	150(18)	77	113(53)	-	138(58)	-	138(58)
41	112(6)	-	119(6)	-	125(7)	79	100(33)	99	173(53)	84	207(67)
42	100(22)	67	100(22)	9	100(22)	81	100(33)	-	133(51)	-	144(46)
43	250(46)	-	300(56)	-	350(62)	83	100(31)	-	113(40)	-	144(52)
45	193(14)	99	214(15)	85	193(26)	87	160(37)	-	220(55)	-	220(55)
51	117(36)	-	100(33)	-	83(27)	88	667(200)	-	667(200)	-	667(200)
56	100(33)	-	100(33)	-	100(33)	89	433(68)	-	433(81)	-	447(82)
57	117(12)	-	217(30)	-	304(36)	93	100(40)	95	120(55)	73	110(47)
59	98(4)	-	94(4)	-	88(4)	95	81(22)	-	75(21)	-	69(17)
61	6000(2500)	-	6000(2500)	-	6500(2500)	99	125(49)	-	200(67)	-	325(86)
63	100(13)	-	100(13)	-	100(13)	101	100(50)	65	125(56)	73	150(60)
65	100(33)	-	100(33)	-	100(33)	107	200(47)	88	440(98)	95	560(102)
69	94(6)	81	90(6)	61	88(6)	137	100(33)	99	100(33)	86	100(33)
71	113(39)	-	173(63)	-	253(81)	151	100(50)	-	100(50)	-	100(50)

Abb. 4.14: Tabelle zum Konzentrationsverhalten bei der Beutellagerung. Vergleich mit den Literaturwerten von Beauchamp et al.[68]

für Kanal 45 in Abb. 4.15 gezeigt. Der Verlauf wurde angepasst, damit im folgenden Vergleich von Beutel- und Onlinemessung die Beutelmesswerte, welche erst Stunden nach der Probenentnahme vermessen werden konnten, auf den Zeitpunkt der Probennahme extrapoliert werden konnten. Für die Fits wurde daher eine möglichst einfache Funktion gewählt, die den Konzentrationsverlauf in den ersten 150 Stunden gut beschreibt. Für die genannten Kanäle, bei denen das Anwachsen nach etwa 10 Stunden zum Erliegen kommt wurde eine logistische Funktion gewählt, da diese mit nur zwei weiteren Parametern neben der Amplitude die beschleunigte und dann konstante Zunahme und das entschleunigte Annähern an den konstanten Maximalwert gut beschreibt. Ergebnis der in Abb. 4.15 gezeigten Fitfunktionen: $F(t) = G/(1 + 1000 \cdot \exp(-k \cdot G \cdot t)) + A$ mit $G = 107100(4400)$, $k = 0.000014(0.000001)$, wobei A den Ausgangswert der Zählrate zur Probenentnahme angibt. Die Ursache für die Anstiege der Zählraten auf zumindest einigen der genannten Kanälen ist sehr wahrscheinlich dem für die Tedlarbags verwendeten organischen Lösungsmittel DMAC (Dimethylacetamid, Molare Masse 87,12 g/mol, Summenformel: C_4H_9NO) zuzuordnen. Die Reaktionsgleichung zur Herstellung lautet:

$$CH_3CO_2H \cdot HN(CH_3)_2 \rightarrow H_2O + CH_3CON(CH_3)_2 \tag{4.1}$$

Essigsäure (Molare Masse 60,05 g/mol, Summenformel: $C_2H_4O_2$) und Dimethylamin (Molare Masse 45,08 g/mol, Summenformel: C_2H_7N) reagieren zu Wasser und DMAC. Falls die Reaktion auch umgekehrt stattfindet, wären damit die Anstiege auf den Kanälen 46, 61 und 88 zu erklären. Die Anstiege auf weiteren Kanälen lassen sich den entsprechenden Molekülen mit selteneren Isotopen statt den am häufigsten auftretenden zuordnen, wie beispielsweise mit

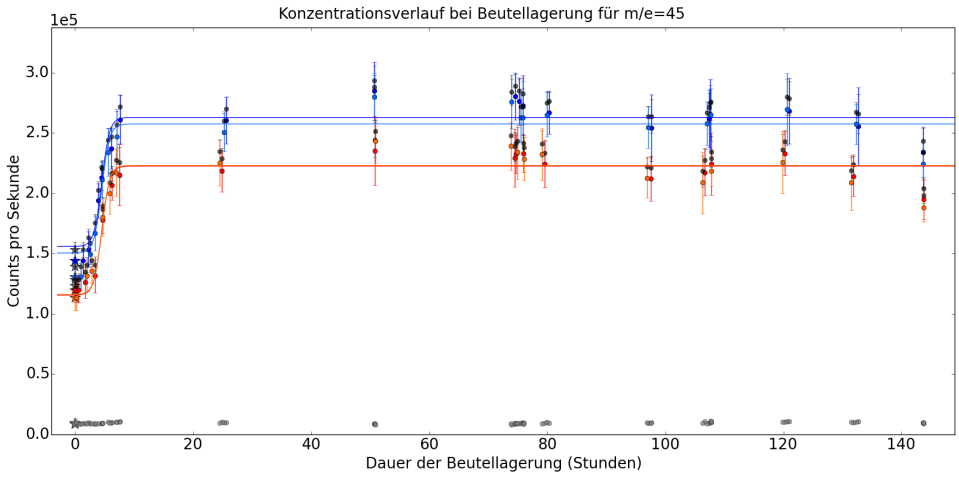


Abb. 4.15: Dargestellt ist der auf Kanal 45 (Acetaldehyd) gemessene Konzentrationsverlauf über die Dauer der Beutellagerung. Rote und orange Symbole stehen für die beiden Beutel der Probandin sowie blaue und hellblaue für die beiden Beutel des Probanden. Nach kurzer Zeit ist eine starke Zunahme erkennbar, die nach etwa 10 Stunden beim doppelten Wert zum Erliegen kommt. Es ist davon auszugehen, dass nur der zu Beginn als Stern dargestellte Wert bei der Probenentnahme dem Molekül Acetaldehyd zuzuordnen ist. Der Anstieg kommt wahrscheinlich wie bei den Kanälen 45, 46, 47, 61, 62, 88 und 89 vom Lösungsmittel im Beutelmaterial. Mehr zum Fit im Text.

Kanal	Startwert (cps)	Endwert (cps)	Differenz (cps)
17	1000	3000	2000
44	0	600	600
45	125000	225000	100000
46	1500	5000	3500
47	300	2000	1700
61	0	4500	4500
88	0	100000	100000
89	0	5000	5000

Tabelle 4.1: Zuwachs der cps bei bestimmten Kanälen

einem ^{13}C-Atom anstatt einem ^{12}C-Atom. Tabelle 4.1 beinhaltet die mittleren Start- und Endwerte der wachsenden Zählraten bei der Beutellagerung für die genannten Kanäle.

4.1.5 Vergleich von Online- und Beutelmessungen

Die Probanden pusteten wenige Minuten vor ihrer jeweiligen Onlinemessung am Abschlusstag der Ernährungsumstellung einen Tedlarbag Atembeutel auf. Nachdem alle Onlinemessungen abgeschlossen waren, wurden die Beutelkonzentrationen vermessen. Es vergingen maximal 13,5 Stunden zwischen Probenentnahme und Beutelmessung. Im Folgenden werden die Onlinewerte mit den unkorrigierten Beutelwerten verglichen. In einem zweiten Vergleich werden die Onlinewerte mit den auf die Zeitpunkte der Probenentnahme korrigierten Werten verglichen. Hierfür werden die Ergebnisse der Fits aus dem Abschnitt 4.1.4 zur Beutellagerung genutzt, um die Konzentration auf den Zeitpunkt der Probenentnahme zu interpolieren. Unabhängig von der Korrektur gab es von den 27 Kanälen lediglich für Nr. 33, 59 und 63 gute Korrelationen zwischen Online- und Beutelmessungen.

Abb. 4.16 zeigt den Zusammenhang der Onlinemesswerte mit den unkorrigierten und korrigierten Beutelmesswerten für Kanal 33 (Methanol). In diesem Fall liefern die Beutelmessungen und die Onlinemessungen die gleichen Ergebnisse. Sollten die Beutel länger gelagert werden, empfiehlt es sich die Abklingzeit von knapp 100 Stunden zu berücksichtigen. Für Kanal 45 (Acetaldehyd) hingegen macht die Korrektur entsprechend der Lagerdauer einen erheblichen Unterschied, wie in Abb. 4.17 zu sehen. Es könnte leicht der Eindruck entste-

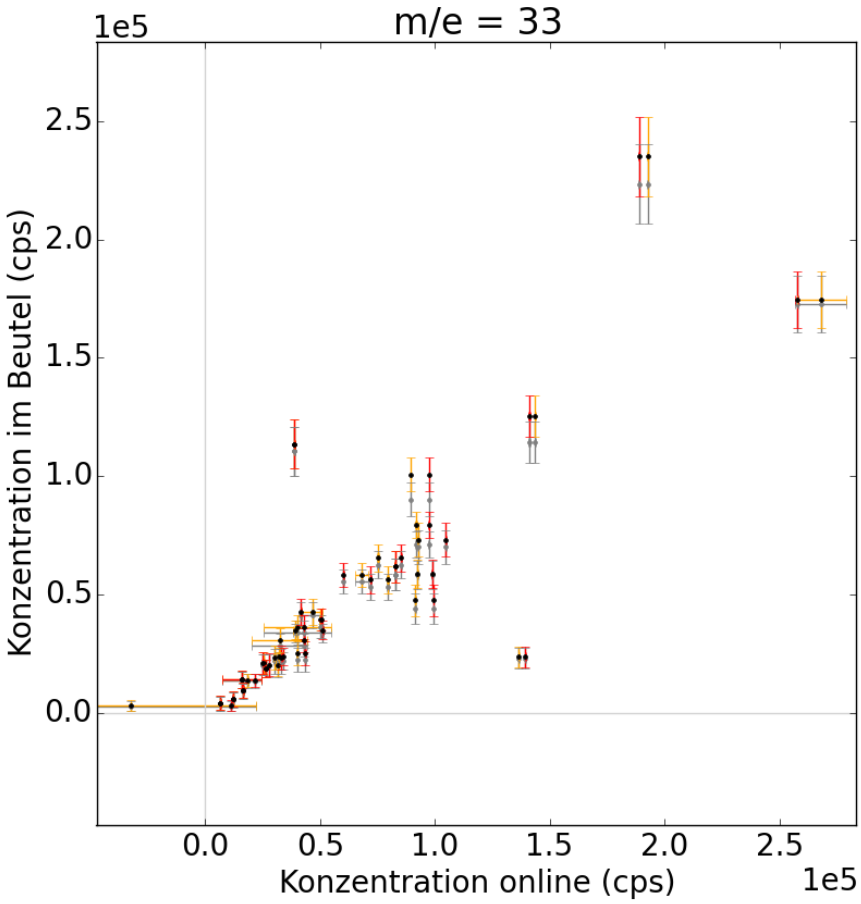


Abb. 4.16: Kanal 33 (Methanol), Vergleich Online und Beutel: Die Korrelation zwischen Beutelmessung und Onlinemessung lag bei R=0,83. Sowohl Beutelmessung als auch Onlinemessung sind für die Bestimmung der Methanolkonzentration in der Atemluft sehr gut geeignet. Die grau dargestellten Werte sind unkorrigiert. Bei den orangenen und roten Werten wurde die Beutellagerzeit berücksichtigt.

hen, dass die Beutelmessung hier sensitiver ist, da größere Zählraten als bei der Onlinemessung verzeichnet wurden. Allerdings sieht man auch, dass nach der Berücksichtigung der Beutellagerung die Ergebnisse deutlich dichter an der Winkelhalbierenden liegen als zuvor. In Abschnitt 4.1.4 hatten wir gezeigt, dass auf Kanal 45 bei der Beutellagerung ein Abbauprodukt vom Lösungsmittel DMAC die gemessene Acetaldehydkonzentration verfälscht. Somit ist hier den Onlinewerten eher zu trauen als den Beutelwerten. Es empfiehlt sich daher entweder bereits Minuten nach der Probenentnahme den Beutel zu vermessen, oder nach mindestens 10 Stunden, wenn der Offset durch DMAC konstant ist und somit besser einkalkuliert werden kann. Die folgende Abb. 4.18 zeigt die Korrelationen nach Pearson für alle Kanäle der Onlinemessung, mit Ausnahme der Primärionen. Bei der kurzen Dauer der Beutellagerung von maximal 13,5 Stunden brachte eine Berücksichtigung der Beutellagerung nur in zwei Fällen eine Verbesserung der Vergleichbarkeit von Online- und Beutelmessung, nämlich für die Kanäle 45 und 89, die im Zusammenhang mit dem Lösungsmittel DMAC stehen. Von den 27 Kanälen liefern lediglich 8 Kanäle eine gute Korrelation mit $R > 0,7$. Für die restlichen Kanäle ist unter den gegebenen Bedingungen von der Beutelmessung abzuraten.

Zusammenfassung der Erkenntnisse beim Vergleich von Online- und Beutelmessungen

Die Onlinemessung ist deutlich verlässlicher und aussagekräftiger als eine Zwischenlagerung der Atemproben im Tedlarbag bei Raumtemperatur. Allerdings gibt es neben dem offensichtlichen Vorteil der räumlichen und zeitlichen Flexibilität ein paar Ausnahmefälle, für die sich die Beutel ebenfalls als nützlich erweisen können. Beispielsweise können die Beutel in kurzer Zeit mit einem Atemzug befüllt und anschließend über viele Minuten vermessen werden. Das verbessert zum einen das SNR und zum anderen besteht so auch mit dem QMS die Möglichkeit sehr viele verschiedene VOCs aus diesem einen Atemzug zu vermessen. Als zweites Beispiel gab es bei Kanal 51 (Methanol mit Wasser) trotz deutlicher Zählraten bei den Onlinemessungen keine nennenswerten Zählraten bei den Beutelmessungen, bis auf bei drei Probanden. Sie atmeten offensichtlich neben Methanol mit Wasser weitere VOCs aus, die auf Kanal 51 detektiert wurden. Der Beutel ermöglichte hier also eine Vortrennung, für die man sonst beispielsweise ein ToF benötigt hätte. Welche VOCs hier gemessen wurden, liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit, allerdings befindet sich im Anhang II eine umfangreiche Tabelle mit weit über tausend der derzeit bekannten VOCs sortiert nach ihren Massen. Außerdem befinden sich im Anhang I Graphen zu den Korrelationen der Messwerte der 31 Probanden untereinander sowie der

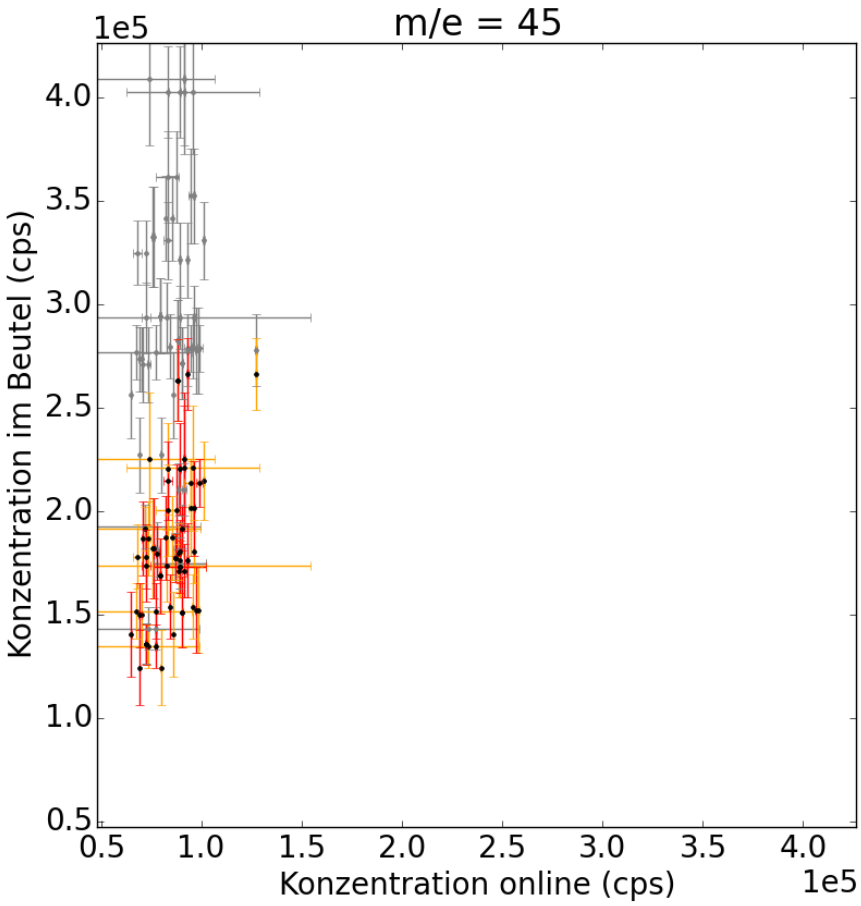


Abb. 4.17: Kanal 45 (Acetaldehyd), Vergleich Online und Beutel: Die Korrelation zwischen korrigierter(unkorrigierter) Beutelmessung und dem ersten Signal der Onlinemessung lag bei R=0,33(0,14). Für die Beutelmessung und das zweite Signal lag sie bei R=0,50(0,27). Die Korrektur entsprechend der Lagerung der Beutel brachte eine deutliche Verbesserung.

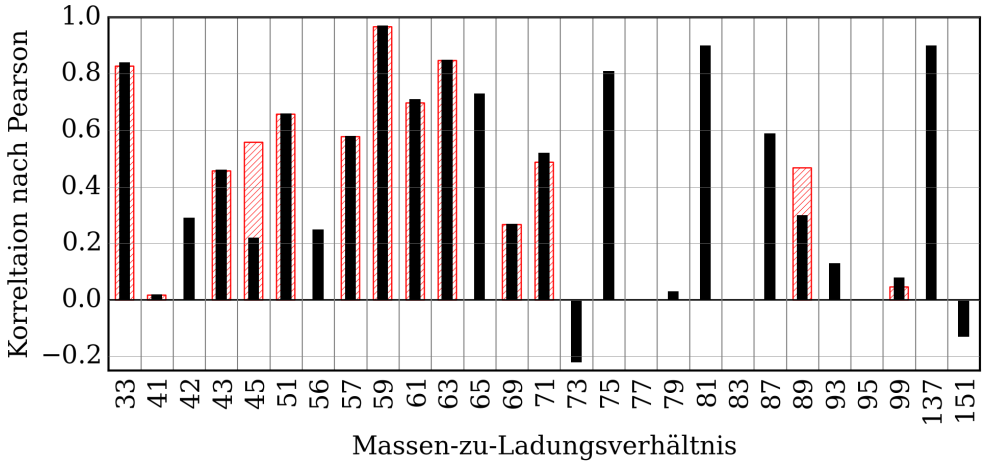


Abb. 4.18: Die Korrelationen zwischen Online- und Beutelmessungen sind aufgetragen über die Kanäle. Die rot schraffierten Flächen zeigen die Korrelationen nach Berücksichtigung der Beutellagerung mit einer deutlichen Verbesserung bei den Kanälen 45 und 89.

200 Kanäle der Beutellagerungen untereinander.

4.2 Einfluss der Gaszusammensetzung auf NDIRS

Oftmals ist es wichtig, das Verhältnis von Gaskonzentrationen zu bestimmen, wie beispielsweise bei der Radiokarbonmethode oder dem LiMAx-Test. Beide sind in den Grundlagen beschrieben. Bei Messungen des $^{13}CO_2$-zu-$^{12}CO_2$-Isotopenverhältnisses mit einem NDIRS wurde ein Einfluss von O_2 auf die Ergebnisse beobachtet. Bei zusätzlicher Sauerstoffversorgung der Patienten wurde ein durchschnittlicher Zuwachs des gemessenen Isotopenverhältnisses um $11,0(4)$ DOB beobachtet.[72] Wie in den Grundlagen Abschnitt 3.8 beschrieben, liegt vergleichsweise der Grenzwert bei 3 DOB, welcher als Folge einer Operation nicht unterschritten werden soll, damit die Patienten sich erholen. 1 DOB entspricht einem Zuwachs des Isotopenverhältnisses um 1 Promille.

O_2 ist nicht IR-aktiv, weshalb kein direkter Einfluss durch Absorption stattfinden kann. Sauerstoff ist allerdings in guter Näherung 8/7 mal schwerer als Stickstoff. Nach $v = \sqrt{\frac{2E}{m}}$ ist es im Schnitt knapp 7% langsamer. Bei gleicher Geometrie und ähnlichem Wirkungsquerschnitt spielt nur die Stoßwahrscheinlichkeit eine Rolle für die Änderung der Lebensdauer der CO_2-Zustände. Durch den langsameren Sauerstoff ist die Lebensdauer länger und die Linien sind folglich schmaler als bei Stickstoff als Stoßpartner. Unter der Annahme, dass der Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Breite der CO_2-Absorptionslinien

die Ursache der verfälschten Ergebnisse sei, wurden im Rahmen dieser Arbeit entsprechende Experimente und Simulationen durchgeführt, welche den Effekt erklären konnten. Es wurde gezeigt, dass es mit TLAS (Tunable Laser Absorption Spectroscopy) möglich ist, den Einfluss auf die Linienbreite zu quantifizieren und unbeeinflusst vom Sauerstoffanteil das Isotopenverhältnis korrekt zu bestimmen.[73, 74, 75, 76]

4.2.1 Quantifizierung des O_2-Einflusses anhand von Prüfgasen

Zunächst sollten die bei Atemtests festgestellte Erhöhung des mit dem NDIRS-Gerät unter Sauerstoffzugabe gemessenen Isotopenverhältnisses mit Prüfgasen im Labor reproduziert und quantifiziert werden. Bei der künstlichen Sauerstoffzugabe im Krankenhaus wird Raumluft und purer Sauerstoff gemischt, wobei das Mischungsverhältnis nur grob über einen Hahn eingestellt wird. Für die Quantifizierung des Sauerstoffeinflusses sollten die Mischungsverhältnisse entsprechend genau bekannt sein. Die Gasgemische wurden in einem zwei Liter großen Mischvolumen aus Prüfgasen der Firma Linde AG präpariert. Die Güte der Prüfgase war hierbei 4.0 oder besser.[1] Für jeden Messpunkt wurde das Mischvolumen zunächst evakuiert und anschließend bis zu einem Gesamtdruck von zwei Bar mit 3% CO_2 und variierten Anteilen von O_2 und N_2 gefüllt. Die Unsicherheit des Sauerstoffanteils im Gasgemisch lag im Prozentbereich und war gegeben durch die Unsicherheit des Manometers an der Mischbatterie. Mit dem Überdruck wurden Aluminiumbeutel befüllt und noch am selben Tag mit dem NDIRS-Gerät des Typs FANci2 der Fischer Analysen Instrumente GmbH vermessen. Die Beutel werden standardmäßig mit dem Gerät zusammen vertrieben und beeinflussen das Isotopenverhältnis nicht merklich, selbst bei Lagerung der Proben über viele Tage. Die Funktionsweise des NDIRS wird in Abschnitt 4.2.3 detailliert beschrieben. Wie in Abb. 4.19 zu sehen, konnte der von Stockmann et al. veröffentlichte sauerstoffbedingte Zuwachs des mit NDIRS gemessenen Isotopenverhältnisses bestätigt und in Abhängigkeit vom Sauerstoffanteil quantifiziert werden. Der Zusammenhang ist linear und bei purem Sauerstoff als Restgas, anstelle von purem Stickstoff, wurde das Isotopenverhältnis um 20(1) Promille zu groß bestimmt.

4.2.2 CO_2-Linienverbreiterungen durch verschiedene Stoßpartner

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss von Sauerstoff, Helium, Argon, Methan und Propan auf die Linienbreite der CO_2-Absorptionslinien im Bereich

[1] 4.0 beschreibt die Reinheit des Gases und bedeutet, dass das gewünschte Gas mindestens ein Anteil von 99,99 % ausmacht.

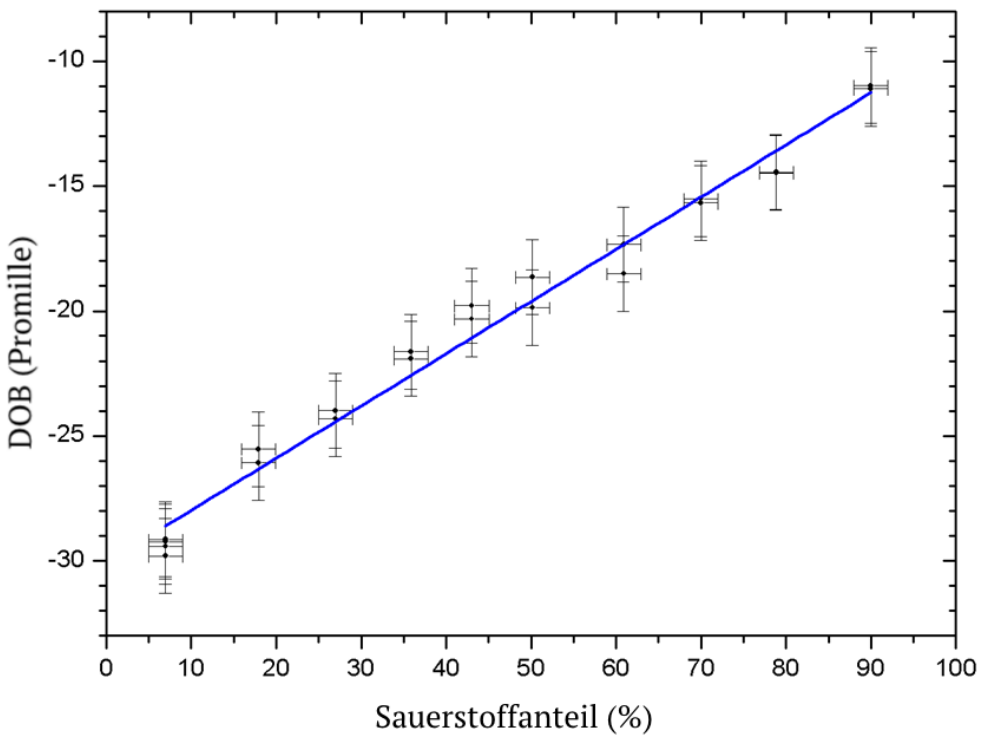


Abb. 4.19: Sauerstoffeinfluss auf den mit NDIRS gemessenen DOB-Wert. Wird als Restgas zu den 3% CO_2 Sauerstoff statt Stickstoff verwendet, so misst das FANci2 laut dem extrapolierten Geradenverlauf 20(1) DOB zu viel.

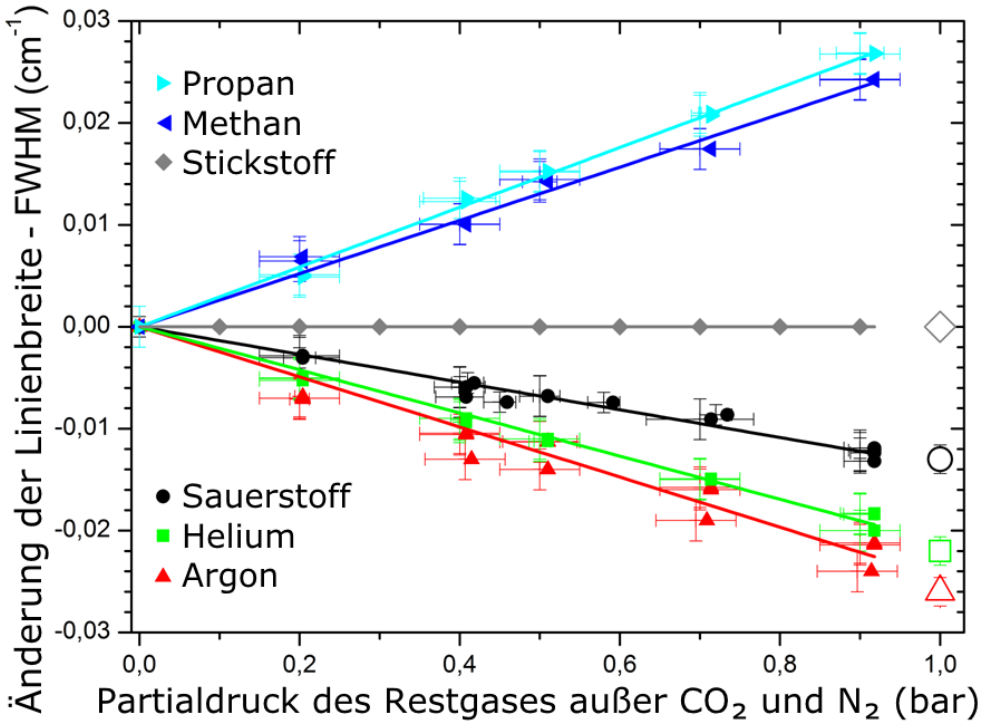


Abb. 4.20: Der Partialdruck des untersuchten Störgases ist auf der x-Achse aufgetragen und der CO_2-Partialdruck betrug 30 mbar, wobei der Restdruck bis zu einem bar mit Stickstoff realisiert wurde. Dargestellt ist die Änderung der CO_2-Linienbreiten gegenüber purem Stickstoff als Störgas. Die großen Symbole am rechten Rand stellen die nach den Literaturwerten erwarteten Linienbreitenänderungen dar. Siehe auch Tabelle 4.2

$2292,75\ \mathrm{cm}^{-1}$ bis $2294.75\ \mathrm{cm}^{-1}$ mit einem durchstimmbaren Quantenkaskadenlaser untersucht. Mit dem oben beschriebenen Verfahren wurden Gasgemische aus 3% CO_2 und variierten Anteilen von Stickstoff und dem zu untersuchenden Restgas präpariert und in einer 12 cm langen Absorptionskammer vermessen. Die Absorptionsspektren wurden mit Voigtprofilen gefittet, wobei die Positionen der Absorptionslinien der HITRAN-Datenbank entnommen wurden. Die gemittelte Abweichung der Linienbreite, bedingt durch das Gasgemisch von der Linienbreite mit reinem Stickstoff als Restgas, ist in Abb. 4.20 dargestellt. Die eigens gemessenen Ergebnisse für den Einfluss von Sauerstoff, Helium und Argon stimmen mit den Literaturwerten überein.[77, 78, 79, 80] Die aus den Literaturwerten berechneten gemittelten Änderungen der Linienverbreiterung sind in Abb. 4.20 als große Symbole bei einem Restgasanteil von eins eingezeichnet. Für Methan und Propan waren keine Literaturwerte vorhanden. Eine Übersicht der Ergebnisse für die einzelnen Absorptionslinien im Vergleich zu

	Anstieg aus Abb. 4.20		Lb (R12 m=13)		Lb (R12 m=13)		Lb (R12 m=13)		
	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Exp.	Lit.	Referenz
O_2	-0,014(2)	-0,013(1)	0,072(3)	0,0704(17)	0,071(3)	0,0684(17)	0,057(3)	0,0570(17)	[77]
Ar	-0,025(2)	-0,026(1)	0,072(3)	0,0635(17)	0,071(3)	0,0604(17)	0,051(3)	0,0450(17)	[78]
He	-0,022(2)	-0,022(1)	0,067(3)	0,0603(17)	0,066(3)	0,0602(17)	0,060(3)	0,0566(17)	[79]
CH_4	0,027(2)	-	0,095(3)	-	0,094(3)	-	0,080(3)	-	-
C_3H_8	0,030(2)	-	0,098(3)	-	0,097(3)	-	0,087(3)	-	-
N_2	0	0	<0,087	0,0805(17)	<0,090	0,079(17)	<0,083	0,0755(17)	[80]

Tabelle 4.2: Ergebnisse der experimentell bestimmten Linienbreitenabhängigkeiten von CO_2 im Vergleich mit den Literaturwerten.

den Literaturwerten ist in Tabelle 4.2 gegeben. Mit den im nächsten Abschnitt folgenden Simulationen soll geprüft werden, ob sich die NDIRS-Messfehler in der Größenordnung 20 DOB durch die Änderung der Linienbreite erklären lassen.

4.2.3 NDIRS (Non-Dispersive Infrared Spectrometry)

Als Grundlage für die Simulation wird von einem optoakustischen Aufbau ausgegangen, welcher möglichst gut der Funktionsweise des NDIRS FANci2 entspricht. In Abb. 4.21 ist dieser dargestellt. Der skizzierte Aufbau verwendet zwei Pfade mit unterschiedlichen optischen Weglängen in den Messkammern, den kürzeren für die $^{12}CO_2$-Detektion und den längeren für die $^{13}CO_2$-Detektion. Die IR-Lichtquelle (IR-light source) ist gewöhnlich ein Schwarzkörperstrahler wie z.B. ein heißer Draht. Das Spektrum der Lichtquelle wird oftmals zur Optimierung des SNR-Verhältnisses durch optische Kantenfilter eingeschränkt. Mit dem Chopper (chopper wheel) wird die Lichtintensität periodisch moduliert. Das Licht kann anschließend in der Messkammer (sample cell) mit dem zu untersuchenden Gas interagieren. Entsprechend der Absorption wird nur ein gewisser Teil des Lichtes transmittiert. Der transmittierte Teil gelangt anschließend jeweils in die Detektionskammern, die mit $^{12}CO_2$ für $^{12}CO_2$-Detektion und mit $^{13}CO_2$ für $^{13}CO_2$-Detektion gefüllt sind. Das Gas in den Detektionskammern absorbiert einen Teil des periodisch eintreffenden Lichts und heizt sich somit periodisch auf. Mit der periodischen Temperaturänderung geht eine periodische Druckänderung einher, die mit dem jeweiligen Mikrofon (microphone) detektiert wird. Bei höherer Konzentration der CO_2-Isotope in der Messkammer wird im entsprechenden Spektralbereich weniger transmittiert und das jeweilige Mikrofonsignal nimmt ab. Zur Simulation der Mikrofonsignale wird zunächst eine konstante spektrale Verteilung der Lichtquelle angenommen. Als nächstes wird die Absorption in den jeweiligen Pfaden der Messkammer benötigt. Mit ihr lässt sich das transmittierte Spektrum berechnen. Multipliziert man dieses

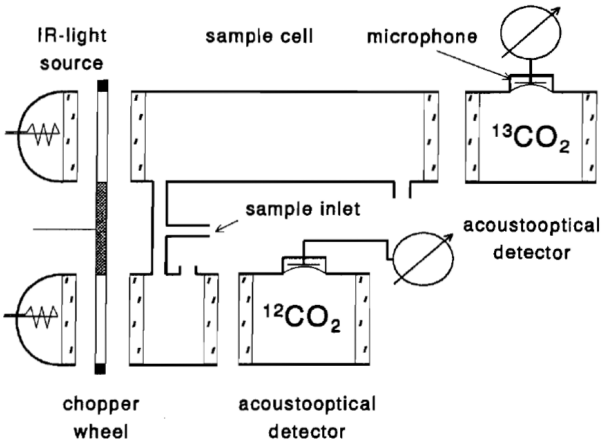


Abb. 4.21: Skizze vom NDIRS FANci2 gemäß Haisch et al.[64, 65] Beschreibung folgt im Text.

mit dem Absorptionsspektrum für die jeweilige Detektionskammer und bildet anschließend das Integral über den verwendeten Wellenlängenbereich, so erhält man die Detektorsignale (Mikrofonsignale).

4.2.4 Simulationen: Linienbreiten und Konzentrationen

Zur Beantwortung der Frage, warum die Linienbreite überhaupt einen Einfluss auf die gemessene Konzentration hat, folgen vier theoretische Szenarien. Sie sollen veranschaulichen, welche Folgen die Überlagerung verschiedener Absorptionsprofile in Kombination mit dem nichtlinearen Zusammenhang zwischen Absorption und Transmission auf die Konzentrationsbestimmung mit NDIRS hat. Zu jedem Szenario gehört ein Paar Graphen. Im jeweils linken Graphen sind exemplarisch für eine CO_2-Konzentration die Absorption (Bildzeile 1) in der Messkammer und die daraus resultierende Transmission (Bildzeile 2) spektral aufgelöst dargestellt. Die Detektorsensitivität (Bildzeile 3) wird entsprechend der Absorption von 3% des jeweiligen CO_2-Isotops mit Stickstoff als Restgas und einer optischen Weglänge von 10 cm berechnet. Das spektrale Integral des Produkts (Bildzeile 4) von Transmission und Detektorsensitivität liefert jeweils das $^{13}CO_2$- und $^{12}CO_2$-Detektorsignal. Die beiden Signale sind jeweils einmal für die schmalen Absorptionslinien (Sauerstoff als Restgas) und für die breiteren Absorptionslinien (Stickstoff als Restgas) im rechten Graphen über die CO_2-Konzentration aufgetragen. Da es sich hier um fiktive Absorptionslinien handelt, sind auch die Achsen mit willkürlichen Einheiten versehen. Allerdings sollten die Szenarien bereits möglichst realistisch sein, weshalb sich an der $^{13}CO_2$-Absorptionslinie bei 2293,0737 cm^{-1} mit einer Linienstärke von

$7,726 \cdot 10^{-22}$ cm/Molekül orientiert wurde. Für die optische Weglänge wurden 20 cm angenommen. Unter diesen Umständen entspricht die Konzentration von 0,9 a.u. im rechten Graphen der typischerweise im Atem vorkommenden CO_2-Konzentration von 3%. Zur Verdeutlichung wurden für die Linienbreiten (FWHM) mit Sauerstoff als Restgas 0,5 cm^{-1} und mit Stickstoff 1,0 cm^{-1} gewählt. Die beiden roten Pfeile im rechten Graphen beschreiben folgendes: Es wird zunächst von einer konzentrationsabhängigen Kalibrierung mit Stickstoff als Restgas ausgegangen (gestrichelte Linie). Bei der eigentlichen Messung ist nun aber Sauerstoff als Restgas vorhanden. Entsprechend werden die Werte der durchgezogenen Linien gemessen. Geht man davon aus, dass in beiden Fällen das Isotopenverhältnis das gleiche ist und das die Konzentration 0,9 a.u. entspricht (grün 3% Linie), so misst man mit Sauerstoff als Restgas die Detektorsignale entsprechend der Anfangspunkte der roten Pfeile. Schaut man sich jedoch an, welchen Konzentrationen diese Detektorsignale entsprechend der Kalibrierung mit Stickstoff als Restgas entsprechen, so befindet man sich auf den gestrichelten Linien an den Spitzen der Pfeile. Im Szenario 1 bedeutet das für die $^{12}CO_2$-Konzentration einen um 11% zu kleinen Wert von 0,801 a.u. und für die $^{13}CO_2$-Konzentration einen um 6% zu großen Wert von 0,954 a.u.. Das gemessene Isotopenverhältnis ist in diesem Fall um den Faktor $1,191 = \frac{1,06}{0,89}$ zu groß bestimmt, was 191 DOB entspricht.

Szenario 1: Einfluss der Linienbreite auf die gemessenen Konzentrationen für je eine Absorptionslinie mit unterschiedlicher Stärke

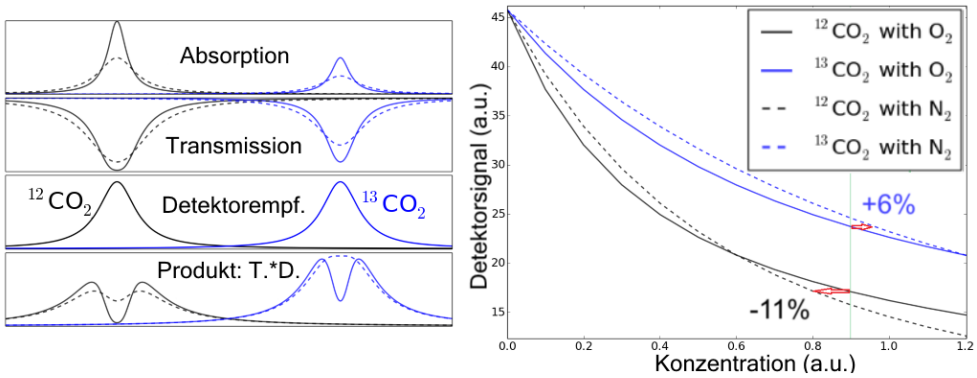


Abb. 4.22: Szenario 1 liefert einen Unterschied von 191 DOB. Beschreibung zur Abbildung im Text vor den Szenarien.

Es wird gezeigt wie sich die schmalere Linienbreite, aufgrund des höheren Sauerstoffanteils, auf die gemessenen Konzentrationen von zwei fiktiven CO_2-Absorptionslinien auswirkt. In diesem Beispiel ist die $^{13}CO_2$-Absorptionslinie halb so stark wie die von $^{12}CO_2$. Im natürlichen Isotopenverhältnis kommt ^{12}C knapp hundert mal häufiger vor als ^{13}C. Das Szenario ist dennoch realistisch, da Spektralbereiche existieren, in denen das Linienstärkenverhältnis von etwa zwei zu eins vorzufinden ist. Bei einem Restgas aus reinem Sauerstoff, statt Stickstoff, liefert das in Abb. 4.22 gezeigte Szenario eine um 6% zu groß bestimmte $^{13}CO_2$-Konzentration und eine um 11% zu kleine $^{12}CO_2$-Konzentration. Für das gemessene Isotopenverhältnis bedeutet dies einen um $1000 \cdot \left(\frac{1{,}06}{0{,}89} - 1\right) = 191$ DOB zu großen Wert.

Szenario 2: Einfluss der Linienbreite auf die gemessenen Konzentrationen für je zwei Absorptionslinien gleicher Stärke mit unterschiedlichem Überlapp

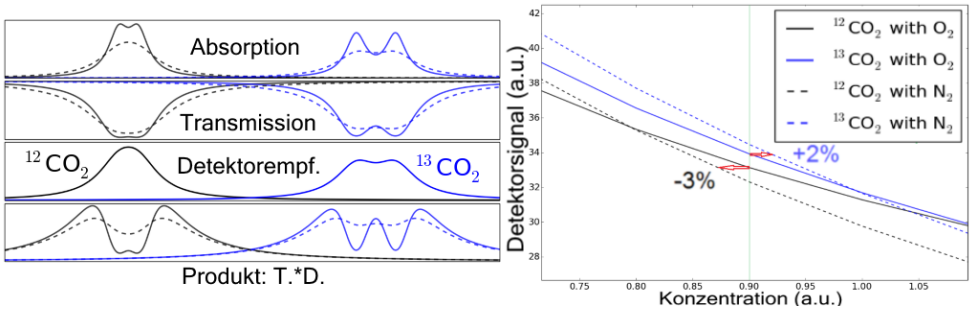


Abb. 4.23: Szenario 2 liefert einen Unterschied von 52 DOB. Beschreibung zur Abbildung im Text vor den Szenarien.

Die $^{13}CO_2$-Absorptionslinien haben den doppelten Abstand zueinander im Vergleich zu den $^{12}CO_2$-Absorptionslinien. Die Linienstärken von allen vier Absorptionslinien sind identisch. Bei einem Restgas aus reinem Sauerstoff, statt Stickstoff, liefert das in Abb. 4.23 gezeigte Szenario eine um 2% zu groß bestimmte $^{13}CO_2$-Konzentration und eine um 3% zu kleine $^{12}CO_2$-Konzentration. Für das gemessene Isotopenverhältnis bedeutet dies einen um $1000 \cdot \left(\frac{1{,}02}{0{,}97} - 1\right) =$ 52 DOB zu großen Wert.

Szenario 3: Einfluss der Linienbreite auf die gemessenen Konzentrationen für je eine Absorptionslinie, wobei eine viel kleiner ist als die andere und beide deutlich überlappen

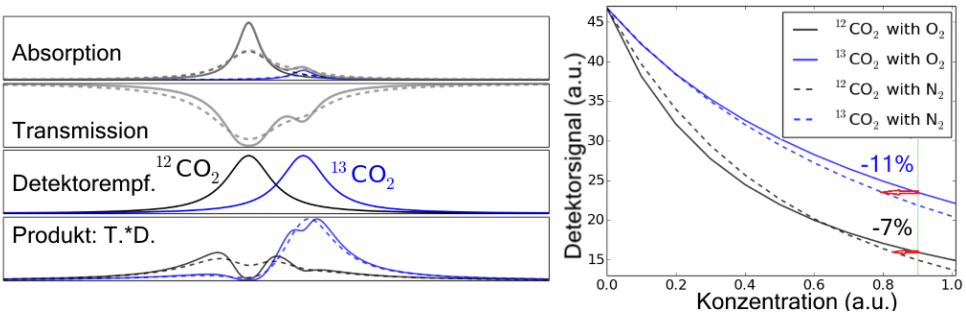


Abb. 4.24: Szenario 3 liefert einen Unterschied von -43 DOB. Beschreibung zur Abbildung im Text vor den Szenarien.

Die Stärke der $^{12}CO_2$-Absorptionslinie ist hier zwanzigmal größer als die der $^{13}CO_2$-Absorptionslinie. Außerdem überlappen beide Linien merklich mit einem Abstand einer vollen Halbwertsbreite für N_2 als Restgas. Bei einem Restgas aus reinem Sauerstoff, statt Stickstoff, liefert das in Abb. 4.24 gezeigte Szenario eine um 11% zu klein bestimmte $^{13}CO_2$-Konzentration und eine um 7% zu kleine $^{12}CO_2$-Konzentration. Für das gemessene Isotopenverhältnis bedeutet dies einen zu kleinen Wert in Höhe von $1000 \cdot \left(\frac{0{,}89}{0{,}93} - 1\right) = -43$ DOB.

Szenario 4: Einfluss der Linienbreite auf die gemessenen Konzentrationen für je zwei Absorptionslinien unterschiedlicher Stärke mit unterschiedlichem Überlapp

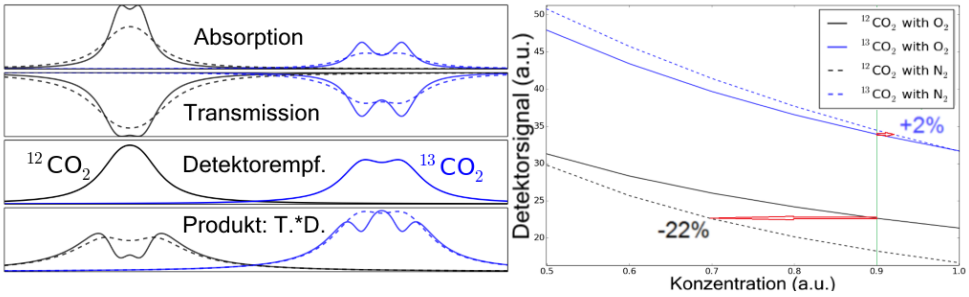


Abb. 4.25: Szenario 4 liefert einen Unterschied von 308 DOB. Beschreibung zur Abbildung im Text vor den Szenarien.

Die $^{13}CO_2$-Absorptionslinien haben den doppelten Abstand zueinander, im Vergleich zu den $^{12}CO_2$-Absorptionslinien. Außerdem sind die Linienstärken der mit $^{13}CO_2$ betitelten halb so groß wie die anderen. Bei einem Restgas aus reinem Sauerstoff, statt Stickstoff, liefert das in Abb. 4.25 gezeigte Szenario eine um 2% zu groß bestimmte $^{13}CO_2$-Konzentration und eine um 22% zu kleine $^{12}CO_2$-Konzentration. Für das gemessene Isotopenverhältnis bedeutet dies einen um $1000 \cdot \left(\frac{1{,}02}{0{,}78} - 1\right) = 308$ DOB zu großen Wert. Dieses Szenario liefert die stärkste Abweichung und ist recht realistisch. Aufgrund des knapp hundertmal häufiger vorhandenen $^{12}CO_2$ sind die entsprechenden Absorptionslinien höher. Beispielsweise für die asymmetrische CO_2-Streckschwingung befinden sich die sogenannten Hotbands von $^{12}CO_2$ in dem Spektralbereich, in dem $^{12}CO_2$ und $^{13}CO_2$ gleichzeitig gut detektierbar sind, daher sind deren Absorptionslinien nur halb so weit auseinander wie die von $^{13}CO_2$, wie in Abschnitt 3.3.6 gezeigt wurde.

Die vier Szenarien verdeutlichen, dass die Linienbreite bereits bei der Überlagerung von zwei Absorptionsprofilen, in Kombination mit dem nichtlinearen Zusammenhang zwischen Absorption und Transmission, einen erheblichen Einfluss auf die Konzentrationsbestimmung mit NDIRS hat. Im folgenden Abschnitt wird der Einfluss in einem realistischen Rahmen für sämtliche CO_2-Absorptionslinien der HITRAN-Datenbank 2012 im spektralen Intervall von 2200-2400 cm^{-1} simuliert.

4.2.5 Kombination der HITRAN-Daten mit den eigenen Ergebnissen zur Simulation des Sauerstoffeinflusses auf den mit NDIRS gemessenen DOB-Wert

In der HITRAN-2012-Datenbank befinden sich die Parametersätze zu 471847 CO_2–Absorptionslinien.[13, 37, 36, 81, 82, 83] Von den eingetragenen Parametern interessieren uns die folgenden:

1. Isotopenindex (gibt nach einem Schlüssel an, um welches Isotop es sich handelt)
2. Vakuumwellenzahl in cm^{-1}
3. Halbe luftdruckinduzierte Verbreiterung in cm^{-1}
4. Halbe eigendruckinduzierte Verbreiterung in cm^{-1}
5. Luftdruckinduzierte Verschiebung in cm^{-1}
6. Rotationsquantenzahl „J“ und P-, Q- oder R-Zweig

Für die Simulation wurden die Absorptionslinien berücksichtigt, welche sich im Spektralbereich von 2200-2400 cm^{-1} befinden. Die stärkste Linie hat einen Wert von $3,5 \cdot 10^{-18}$ cm/Molekül, daher wurden alle ausgelassen, die eine Linienstärke von weniger als 10^{-27} cm/Molekül haben. Für die verbleibenden Linien wurden nun die von der Quantenzahl m abhängigen Verbreiterungen bzw. Verschiebungen der Absorptionslinien in Abhängigkeit von den CO_2-, O_2- und N_2-Partialdrücken benötigt. Die Quantenzahl m wird aus der Rotationsquantenzahl bestimmt. Befindet sich die Absorptionslinie im P-Zweig, so gilt: $m = -J$. Für den Q-Zweig gilt: $m = J$ und für den R-Zweig gilt: $m = J + 1$. Sowohl die Verbreiterung als auch die Verschiebung verhalten sich additiv und linear mit den jeweiligen Partialdrücken. Wird beispielsweise der Sauerstoffpartialdruck eines Gasgemisches verdoppelt, so verdoppelt sich auch der sauerstoffabhängige Beitrag zur Linienbreite. Von Gamache wurden für $-120 \leq m \leq 120$ die Verbreiterungen γ und Verschiebungen δ bedingt durch Luft, Stickstoff und durch Sauerstoff veröffentlicht.[77, 80] Abb. 4.26 zeigt die entsprechenden halben Halbwertsbreiten (HWHM) der CO_2-Absorptionslinien in Abhängigkeit von m und den Restgasen. Neben der Linienverbreiterung wurde die Verschiebung ebenfalls für die Simulation der Absorptionsspektren berücksichtigt. Der Unterschied in der Linienverschiebung durch Sauerstoff statt Stickstoff ist mit maximal einer tausendstel Wellenzahl um eine Größenordnung kleiner als der Unterschied in der Linienbreite, jedoch haben erfahrungsgemäß auch kleine Linienverschiebungen einen nicht vernachlässigbaren Einfluss auf die gemessenen Konzentrationen und die Berücksichtigung bedeutete

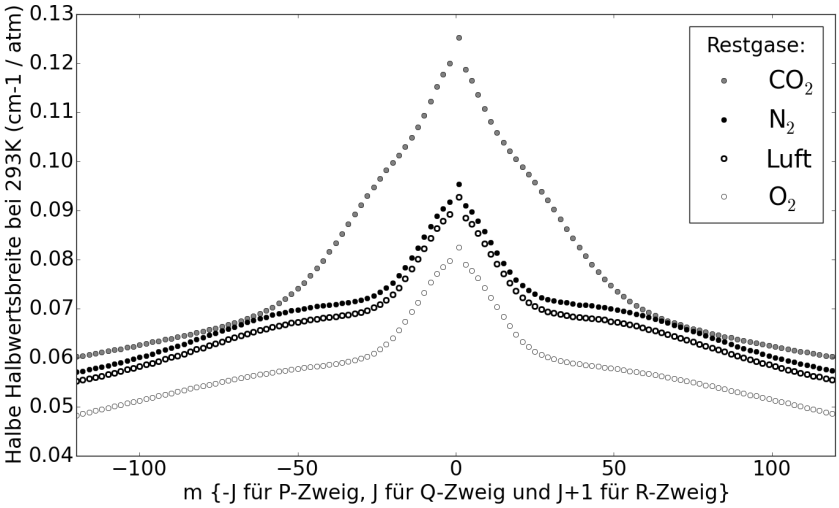


Abb. 4.26: Halbwertsbreiten γ nach Gamache.[77, 80] Die CO_2-Absorptionslinienverbreiterungen (HWHM) in Abhängigkeit von der Quantenzahl m sind hier für unterschiedliche Restgase dargestellt. Es wird für die jeweiligen Restgase von einem Partialdruck von 1013 mbar ausgegangen.

keinen erheblichen Mehraufwand. In Abb. 4.27 ist entsprechend der Zusammenhang zwischen m und der Verschiebung der CO_2-Absorptionslinien bedingt durch verschiedene Restgase dargestellt. Durch Kombination der genannten Parameter für N_2 bzw. O_2 bezüglich der Linienbreiten und Positionen von CO_2 mit den Spektraldaten der 'HITRAN-Database 2012'[2] lassen sich die Absorptionsspektren in Abhängigkeit vom Restgas simulieren. Exemplarisch ist dies in Abb. 4.28 für einen kleinen Spektralbereich dargestellt. Die stärkste gezeigte $^{12}CO_2$-Absorptionslinie liegt bei 2299,643 cm^{-1} im P-Zweig mit $J = 41$ und entsprechend $m = -41$. Daraus folgt für die Verbreiterungen (HWHM) $\gamma_{N_2} = 0,0707 cm^{-1}$ und $\gamma_{O_2} = 0,0585 cm^{-1}$ sowie für die Verschiebungen $\delta_{N_2} = -0,0073 cm^{-1}$ und $\delta_{O_2} = -0,0078 cm^{-1}$. Die stärkste gezeigte $^{13}CO_2$-Absorptionslinie liegt bei 2299,796 cm^{-1} im R-Zweig mit $J = 22$ und entsprechend $m = 23$. Daraus folgt für die Verbreiterungen (HWHM) $\gamma_{N_2} = 0,0738 cm^{-1}$ und $\gamma_{O_2} = 0,0522 cm^{-1}$ sowie für die Verschiebungen $\delta_{N_2} = -0,0069 cm^{-1}$ und $\delta_{O_2} = -0,0072 cm^{-1}$ Zur Berechnung des von der CO_2-Konzentration abhängigen theoretischen Sauerstoffeinflusses auf das mit NDIRS gemessene Isotopenverhältnis wurden nun zwei Fälle betrachtet. Die $^{12}CO_2$- und $^{13}CO_2$-Absorptionen überlappen merklich, weshalb sich beide Detektorsigna-

[2] Die HITRAN-Database ist eine umfangreiche renommierte Datenbank der Atmosphärenspektroskopie.

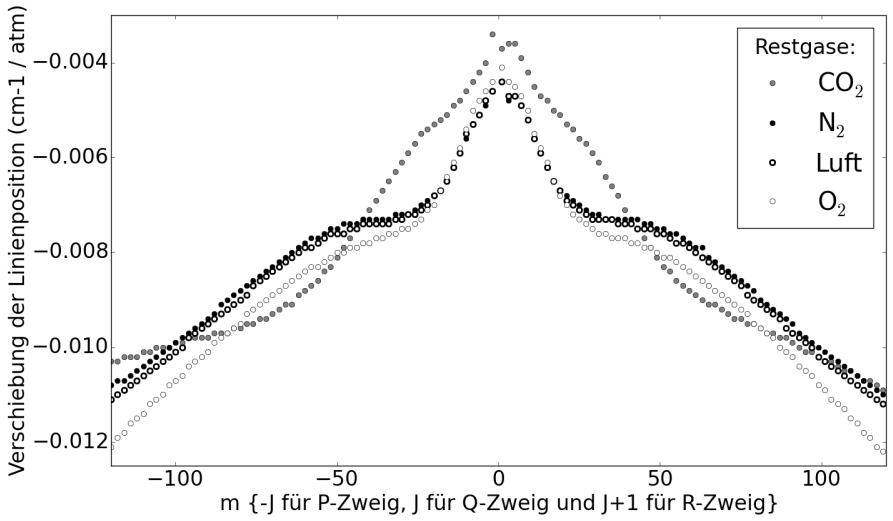


Abb. 4.27: Linienverschiebungen δ von CO_2 nach Gamache.[77, 80] Die CO_2-Absorptionslinienverschiebungen, in Abhängigkeit von der Quantenzahl m, sind hier für unterschiedliche Restgase dargestellt. Es wird für die jeweiligen Restgase von einem Partialdruck von 1013 mbar ausgegangen.

le ändern, auch wenn sich beispielsweise nur die $^{13}CO_2$-Konzentration ändert, während die $^{12}CO_2$-Konzentration konstant bleibt. Um dies zu berücksichtigen, wurde die $^{12}CO_2$-Konzentration von einem bis sechs Prozent in 0,1%-Schritten variiert und dazu wurden jeweils die DOB-Werte von null bis hundert Promille in Schritten von zehn Promille variiert. Die entsprechenden Absorptionsspektren für die beiden unterschiedlichen optischen Wege im NDIRS-Gerät mit den Längen von 1 cm und 20 cm wurden simuliert. Die zugehörigen Transmissionen wurden für den Spektralbereich von 2200 cm^{-1} bis 2400 cm^{-1}, aber auch für spektrale Teilbereiche davon berechnet. Für die Detektionskammern wurde angenommen, dass sie jeweils 3% vom zugehörigen CO_2-Isotop beinhalten, wobei das Restgas sich aus 79% N_2 und 21% O_2 zusammensetzt. Die Ergebnisse sind jeweils ein Array für die Restgase N_2 und O_2 mit Wertepaaren für die Detektorsignale D12 und D13 in Abhängigkeit von den beiden CO_2-Isotopenkonzentrationen.

Für ein solches Array lassen sich durch Interpolation die beiden Isotopenkonzentrationen $^{12}CO_2$ und $^{13}CO_2$ aus den beiden Detektorsignalen D12 und D13 berechnen. Berechnet man nun beispielsweise aus dem Array für N_2 als Restgas für 3% CO_2 im natürlichen Isotopenverhältnis (0 DOB) die Detektorsignale $D12_{N_2}$ und $D13_{N_2}$ und setzt diese für $D12_{O_2}$ und $D13_{O_2}$ im Array

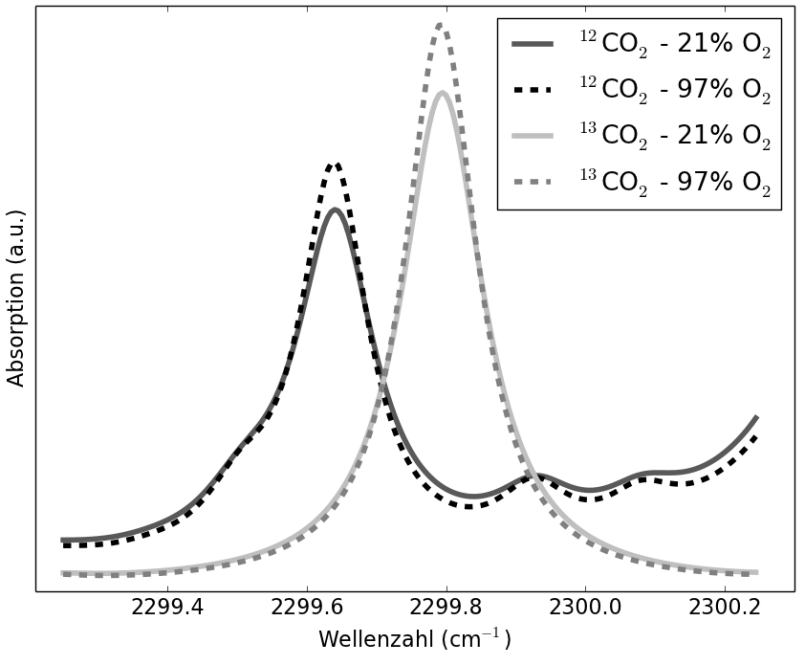


Abb. 4.28: Simuliertes Spektrum für 3% CO_2 mit O_2, bzw. Luft als Restgas. Wird beim Restgas N_2 durch O_2 ersetzt, so werden die CO_2-Absorptionslinien schmaler und entsprechend höher, wie im Text beschrieben. Die Unterschiede in der Linienverschiebung von wenigen 10^{-4} cm^{-1} wird daran deutlich, dass die jeweiligen Schnittpunkte der Graphen mit Luft und Sauerstoff als Restgas nicht symmetrisch zu den Linienmitten liegen.

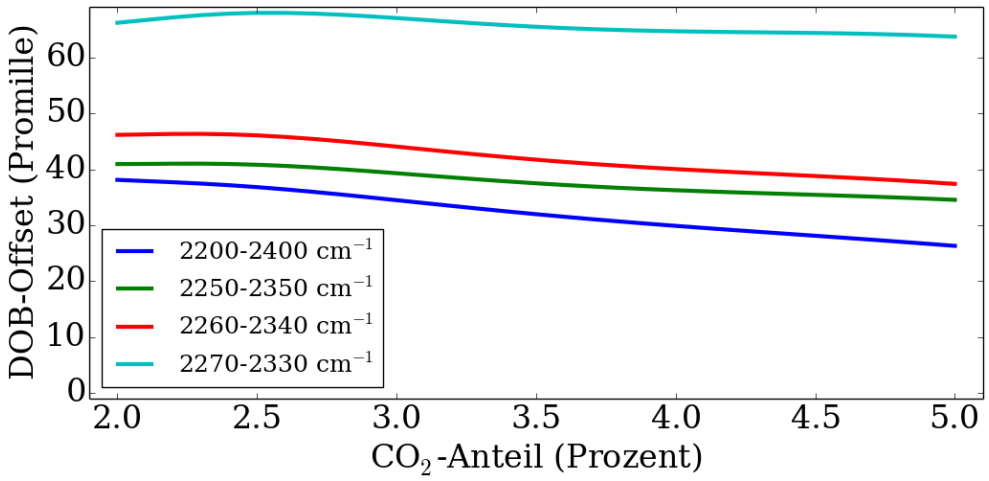


Abb. 4.29: Simulierter, sauerstoffabhängiger DOB-Wert: Aufgetragen ist der simulierte DOB-Offset für die Bestimmung des Isotopenverhältnisses mit NDIRS in Abhängigkeit von der CO_2-Konzentration, falls purer Sauerstoff als Restgas verwendet wird, anstatt purem Stickstoff. Je nach Spektralbereich der Lichtquelle verläuft der konzentrationsabhängige Offset anders, wie hier anhand von vier Beispielen gezeigt wird.

für O_2 als Restgas ein, so erhält man zwei falsche Isotopenkonzentrationen in Analogie zu den rechten Abbildungen in den Szenarien 1-4. Aus den falsch bestimmten Isotopenkonzentrationen lässt sich das durch den Sauerstoffeinfluss falsch gemessene Isotopenverhältnis bestimmen, welches in Abb. 4.29 als DOB-Offset in Abhängigkeit von der CO_2-Konzentration aufgetragen ist. Wird für den Spektralbereich der Lichtquelle der gesamte Bereich von 2200 cm^{-1}-2400 cm^{-1} gewählt, so ergibt die Simulation bei einer CO_2-Konzentration von 3% einen Offset von knapp 35 DOB für das mit NDIRS gemessene Isotopenverhältnis. Mit anderen Worten wird das $^{13}CO_2$-zu-$^{12}CO_2$-Verhältnis um den Faktor 1,035 zu groß bestimmt. Dieses Ergebnis hat das gleiche Vorzeichen und die gleiche Größenordnung wie unser experimentell bestimmter Sauerstoffeinfluss von 20(1) DOB (Abb. 4.20). Eine noch bessere Übereinstimmung ließe sich durch die Anpassung des verwendeten Spektrums der Lichtquelle samt optischer Filter sowie Verwendung der genauen optischen Weglängen und der genauen Gaszusammensetzungen in den Detektorkammern erzielen. Diese Parameter werden jedoch vom Hersteller nicht preisgegeben und außerdem bestätigt die Simulation auch so bereits, dass die Änderung der Linienbreite aufgrund der Restgaszusammensetzung ursächlich für eine fehlerhafte Konzentrationbestimmung mit NDIRS ist und das in einem Umfang der wesentlich größer ist als der für den LiMAx-Test kritische Grenzwert von 3 DOB. Im folgenden Ab-

schnitt wird gezeigt, dass mit spektral aufgelöster Absorptionsspektroskopie das Isotopenverhältnis ohne merklichen Einfluss durch den Sauerstoffgehalt des Restgases gemessen werden kann.

4.2.6 Bestimmung der CO_2-Isotopenkonzentrationen unbeeinflusst durch Linienbreitenänderungen mittels TLAS

Auch wenn sich die Breite der Absorptionslinien durch das Restgas verändert, bleibt die integrale Absorption (Fläche unter der Absorptionslinie) bei einem festen Partialdruck des untersuchten Gases konstant. Möchte man das Isotopenverhältnis unbeeinflusst durch das Restgas bestimmen, empfiehlt es sich daher frequenzaufgelöst zu messen. Eine Möglichkeit bietet die direkte TLAS (Tunable Laser Absorption Spectroscopy). Der während meiner Diplomarbeit in der AG Heyne entwickelte FLIP-Prototyp zur Bestimmung des Isotopenverhältnisses in Echtzeit am Patientenbett misst die integrale Absorption mehrere $^{13}CO_2$- und $^{12}CO_2$-Absorptionslinien. Durch eine Spannungsrampe wird die Temperatur des Lasermediums und somit die Emissionsfrequenz des gepulsten Quantenkaskadenlasers periodisch durchgestimmt. Dies ermöglicht die Absorptionslinien spektral aufgelöst zu vermessen. In Abb. 4.30 ist links der optische Aufbau des FLIP-Gerätes skizziert: Die Strahlung des Lasers (QCL) wird durch eine Linse kollimiert und trifft anschließend unter einem Winkel von knapp 45° auf das Saphirfenster W2 der Kammer, welches als Strahlteiler dient. Der reflektierte Strahl wird auf den Detektor D2 fokussiert und dient als Referenz zur Berücksichtigung von Intensitätsschwankungen des Lasers. Der transmittierte Strahl durchquert die etwa 10 cm lange Messkammer und tritt durch das zweite Saphirfenster wieder aus. Er wird anschließend auf den Detektor D1 fokussiert zur Bestimmung der Absorption nach Lambert-Beer durch die Atemluft in der Messkammer. Das hierbei entstehende Absorptionsspektrum ist in Abb. 4.30 rechts dargestellt. Die nach HITRAN simulierten Absorptionen für $^{12}CO_2$ (schwarz) und $^{13}CO_2$ (blau) haben die Einheit cm^2/Molekül. Das gemessene und gefittete Spektrum (grün) ist in OD angegeben. Die Linienbreite (FWHM) beträgt 0,19 cm^{-1}. Aus den gefitteten integralen Absorptionen wird das Isotopenverhältnis berechnet, wobei die Temperaturabhängigkeiten der einzelnen Linien entsprechend Abschnitt 3.3.4 berücksichtigt werden. Abb. 4.31 zeigt den bei mir gemessenen DOB-Verlauf einer Baselinemessung, wobei in alternierenden Intervallen Raumluft oder reiner Sauerstoff eingeatmet wurde. Der DOB-Wert schwankt um weniger als ±1 Promille und ist unbeeinflusst durch das Restgas, obwohl die Linienbreiten stark variieren. Für Messungen, wie beim LiMAx-Test, die eine hohe Genauigkeit bei der Konzentrationsbe-

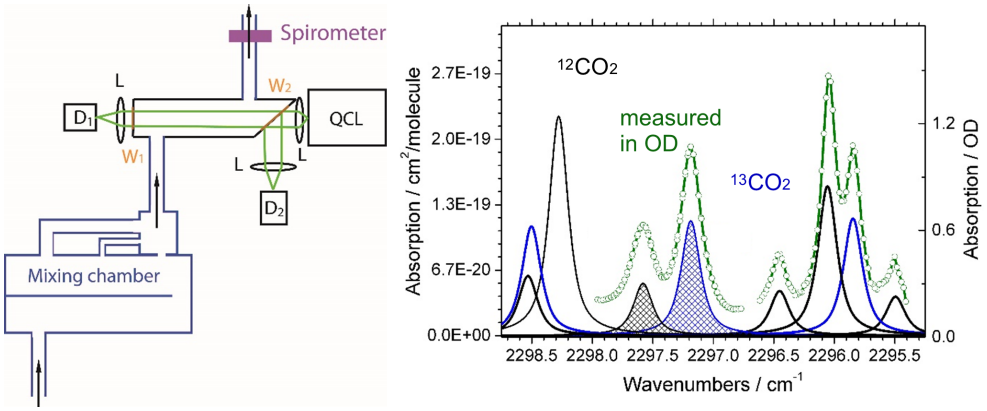


Abb. 4.30: Links ist der FLIP-Aufbau skizziert und rechts sind die Spektren vermessener und simulierter CO_2-Absorptionslinien zu sehen. Die Abbildungen sind aus Rubin et al. und werden detaillierter im Text beschrieben.[84]

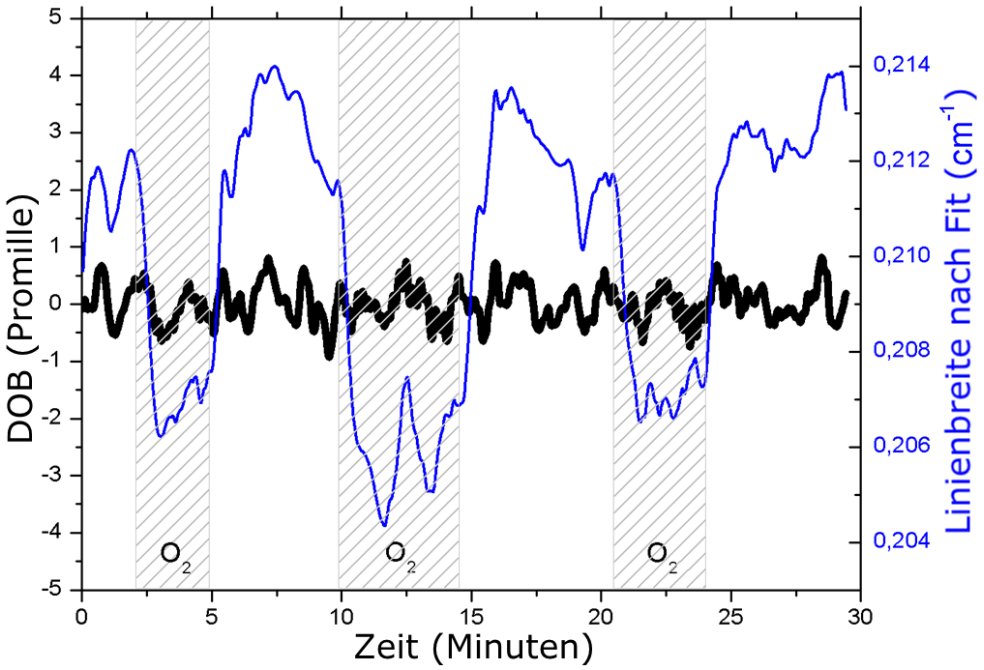


Abb. 4.31: DOB-Verlauf gemessen mit TLAS unter Verwendung des FLIP-Gerätes. Ob der Proband Raumluft oder reinen Sauerstoff einatmet, hat einen erheblichen Einfluss auf die Linienbreiten (blau) der CO_2-Absorptionen. Ein Einfluss auf den DOB-Wert (schwarz) ist jedoch nicht messbar.

stimmung von Partialdrücken benötigen und bei denen die Restgaszusammensetzungen nicht sehr genau bekannt sind, ist eine spektral aufgelöste Messmethode weitaus präziser als NDIRS.

4.3 Planung und Aufbau einer astigmatischen Herriott-Zelle für die Absorptionsspektroskopie

Für die Detektion von sehr geringen Gaskonzentrationen werden möglichst große Weglängen benötigt. Würde man nur eine Linie bzw. einen spektral kleinen Bereich vermessen wollen, so bietet sich die Verwendung von CRDS (Cavity Ring Down Spectroscopy) und CEAS (Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy) an, da die bei Resonatoren erreichten effektiven Lichtwege typischerweise um Größenordnungen länger sind als bei optischen Langwegzellen. Allerdings ist die Reflektivität der hierfür verwendeten Spiegel auf einen oder selten zwei Wellenlängenbereiche optimiert und somit ungeeignet, um eine Vielzahl unterschiedlicher Moleküle zu detektieren. Zum Erreichen einer möglichst großen optischen Weglänge mit der gleichzeitigen Nutzung einer spektral sehr breitbandigen Lichtquelle (mehr als 100 cm^{-1}) wurde eine astigmatische Herriott-Zelle geplant, konstruiert und verwendet. Zunächst erfolgten die Simulationen zum Strahlenverlauf in einer Anordnung aus zwei Zylinderlinsen nach dem Vorbild von Mc Manus et al., Silver et al., and Kasyutich et al.[6, 7, 8]

4.3.1 Simulation von astigmatischen Herriott-Zellen

Es gibt viele Variationen von Dist und Twist die zu sogenannten geschlossenen Konfigurationen führen. Das Thema geschlossene Konfigurationen wurde in den Grundlagen in Abschnitt 3.5.1 behandelt. Bei geschlossenen Konfigurationen wird der Strahl nach einer gegebenen Anzahl an Reflektionen mit wohl definierter Orientierung wieder ausgekoppelt. Abb. 4.32 stellt eine 2D-Karte dar, bei der die Auskopplungen in Abhängigkeit von $d/2f$ und vom Twist verzeichnet sind. Es sollte eine Konfiguration gefunden werden, bei der es auch bei relativ kleinen Spiegeln von zwei Zoll (5,08 cm) Durchmesser und einem Spiegelabstand von knapp $2,5$ m erst nach einigen hundert Metern zu einer Auskopplung des Strahls kommt. Außerdem bestand der Ansatz darin, bereits zuvor Teilstrahlen auszukoppeln und so mit einem Laserpuls bei unterschiedlichen Weglängen zu messen. Hierfür wurde ein Skript zur Simulation des Strahlverlaufs mit der Sprache Python geschrieben mit dem Resultat, dass sich eine Weglänge von mehreren hundert Metern gut realisieren lassen sollte. Ein entsprechendes Spotmuster ist in Abb. 4.33 zu sehen.

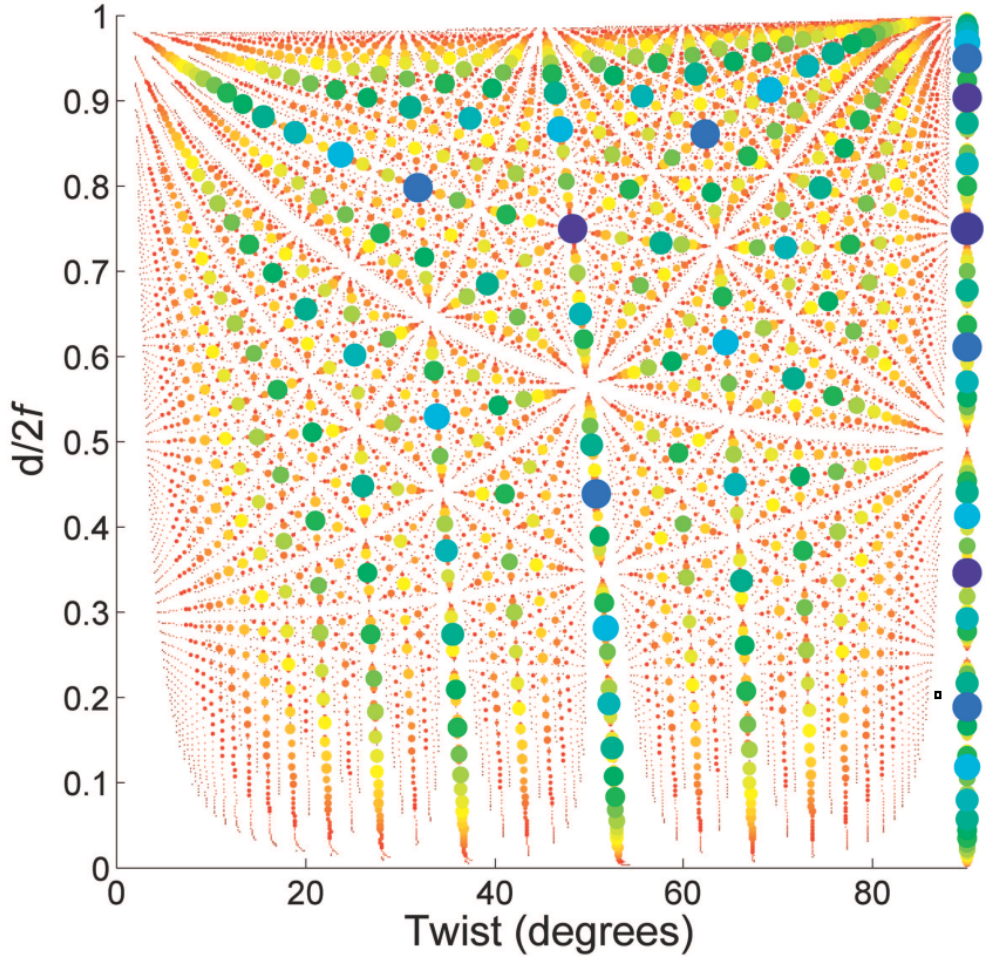


Abb. 4.32: Karte der geschlossenen Konfigurationen einer Astigmatischen HC: Quelle: [7]. Originaltext: „Map of allowed reentrant pass number as a function of mirror separation d and mirror twist angle δ. The magnitude of N is denoted (logarithmically) by the diameter of each spot and by color ranging from dark blue (6 passes, largest) to red (200 passes, smallest)“. Für den im Folgenden verwendeten Aufbau gilt „d/2f=0,2“. Die Konfiguration der erreichten Weglänge mit 237 Durchläufen ist hier nicht zu finden, läge aber beim schwarzen Quadrat bei 87 °.

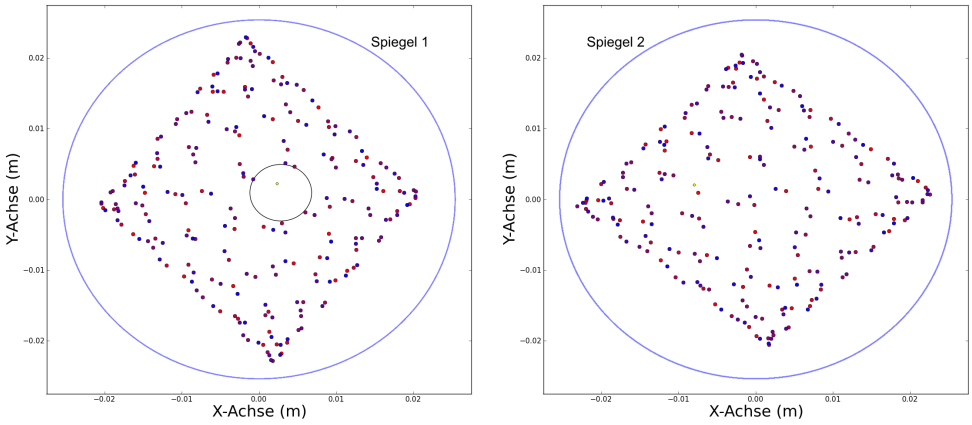


Abb. 4.33: Simulation einer astigmatische Zelle: Der Krümmungsradius R der Zylinderspiegel beträgt 12,6 m, der Spiegelabstand $Dist$ beträgt 2,55 m und der Twist beträgt 87 °. Mit dieser Einstellung hätte prinzipiell eine Weglänge von 1188 m erreicht werden können, mit erwarteten Teilauskopplungen nach jeweils 311, 423, 474, 749 und 765 Metern. Der schwarze Kreis auf Spiegel 1 stellt das Bohrloch dar, durch dessen Zentrum in diesem Fall eingekoppelt wird. Der gelbe Punkt ist die Position der Auskopplung nach 466 Durchläufen.

4.3.2 Lichtlaufzeitmessung mit eigener astigmatischer Herriott-Zelle

Der Aufbau bestand aus der eigentlichen Zelle entsprechend der Simulation, einem gepulsten IR-Quantenkaskadenlaser (QCL), einem HeNe-Laser zur Justage, einem schnellen IR-Detektor mit einer Anstiegszeit weniger ns, einem entsprechend schnellen Speicheroszilloskop sowie der jeweils zugehörigen Elektronik. Die Spiegelanordnung wurde entsprechend der Simulation realisiert, allerdings konnte kein stabiles Signal für eine Auskopplung nach über einem Kilometer erzielt werden. Stattdessen wurde der Spiegel ohne Loch gegen einen mit Loch ausgetauscht und es wurde eine weitere Konfiguration umgesetzt, bei der der Strahl durch den einen Spiegel eingekoppelt und durch den anderen Spiegel wieder ausgekoppelt und detektiert wurde. Abb. 4.34 zeigt ein entsprechendes Foto der beiden Spiegel. Wie bereits oben erläutert, bestand die Idee darin, sich von „zu früh“ auftretenden Teilauskopplungen nicht stören zu lassen, sondern sie zu nutzen. Bei einer Messung mit hoher Zeitauflösung von unter 15 ns können nämlich die einzelnen Auskopplungen quasi simultane Absorptionsmessungen mit unterschiedlichen Weglängen ermöglichen. Die letztlich im Experiment verwendeten Zylinderspiegel mit einer Brennweite von 6,3 m bzw. einem Krümmungsradius von 12,6 m wurden von der Firma Laseroptik Garbsen vergoldet und mit Bohrungen versehen. Wir hatten drei Spiegel mit Bohrungen und drei Spiegel ohne, wobei sie sich alle leicht in ihren Krümmungsradien

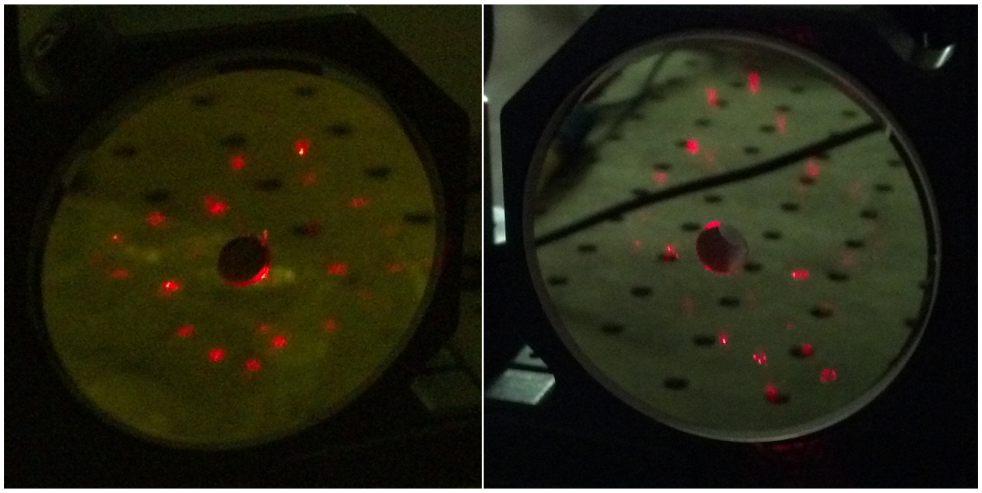


Abb. 4.34: Foto: Astigmatische Zelle: Das Foto zeigt das im folgend beschriebenen Experiment realisierte Spotmuster. Die Intensität der Spots nimmt stark ab, daher sind deutlich weniger erkennbar als die erreichten 188 je Spiegel. Auch hier ist die Brennweite 6,3 m ± 1% und der Spiegelabstand 2,55(1) m.

unterschieden mit maximalen Abweichungen von ± 1%, entsprechend der abgeschätzten Fertigungstoleranz des Herstellers. Die in Abb. 4.35 erkennbaren unterschiedlichen Intensitäten wurden durch eine Änderung der Strahlrichtung des QCL-Laserstrahls verursacht, wie ich sie bereits in meiner Diplomarbeit im Abschnitt: „Pointingproblem“ als Effekt beschrieben hatte, welcher direkt mit der Lasertemperatur korrelierte.[39] Der Laser wurde in diesem Experiment bei Raumtemperatur und ohne aktives Peltierelement betrieben. Das Pointingproblem bestand weiterhin. Es wird angenommen, dass die Ursache hier im Pulsbetrieb lag und sich bei jedem Puls andere Moden mit anderen Orientierungen ausbildeten. Die astigmatische Herriott-Zelle ist justiert und könnte mit einem richtungsstabilen Laser zur Absorptionsmessung genutzt werden, beispielsweise mit einem QCL unter Verwendung einer externen Kavität. Mit einer solchen Lichtquelle, in Kombination mit der realisierten Langwegzelle, lässt sich das Limit der Detektierbarkeit beispielsweise für die CO_2-Absorptionsmessungen bei den starken Absorptionslinien der asymmetrischen Streckschwingung auf unter 200 pptv abschätzen.

Eine derartige Zelle, allerdings mit dielektrischen hochreflektiven Spiegeln als externe Kavität eignet sich prinzipiell zur Erzeugung langer Kohärenzen. Möchte man den Laser ohne stabile Strahlorientierung dennoch in Kombination mit einer optischen Langwegzelle verwenden, so empfiehlt sich die Herriott-Zelle mit sphärischen Spiegeln, die von zentraler Bedeutung im nächsten Kapitel ist.

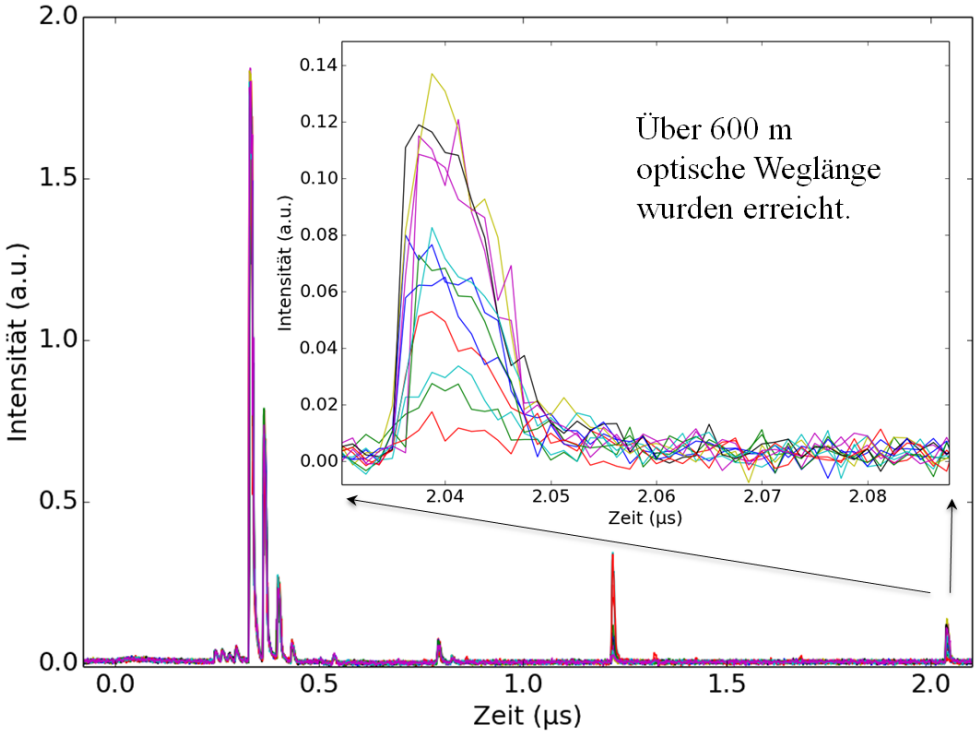


Abb. 4.35: Anzahl der Reflektionen aus der Laufzeit bestimmen: Wie geplant wurden nach unterschiedlichen Entfernungen jeweils Teilstrahlen ausgekoppelt. Die maximal erreichte Weglänge lag entsprechend der 2,03(1) μs für 237 Durchläufe à 2,55(1) m bei insgesamt 604(3) m.

5 Optische Partialdruckbestimmung in der AG Vakuummetrologie der PTB

Das folgende Kapitel befasst sich mit der Untersuchung einer neuartigen, von der PTB zum Patent angemeldeten Herriott-Zelle für die optische Partialdruckbestimmung. Dieses Zellkonzept trägt den Namen „TAC“ für „Transversal Access Cavity“, da hierbei der Laserstrahl von der Seite über ein reflektierendes Plättchen ein- als auch ausgekoppelt wird.

5.1 Überblick und Ziel meiner Arbeit an der PTB

Ziel meiner Arbeit an der PTB war es, eine Weglänge von ca. 30 m in einer TAC zu realisieren, wobei die Zelle samt Außenhülle in ein standardisiertes 19-Zoll-Rack mit maximal drei Höheneinheiten passen sollte (LxBxH≈56x42x13 in cm). Die Funktion der TAC sollte über die Messung einer Linienstärke von Wasserdampf validiert werden. Es wurden insgesamt drei Herriott-Zellen verglichen.

1. Die „GHC“, eine gewöhnliche Herriott-Zelle mit Ein- und Auskopplung des Lichts durch ein Loch im Spiegel. Diese Zelle war bereits vorhanden.

2. Die „TAC“, eine neuartige Herriott-Zelle mit transversaler Ein- und Auskopplung. Die entsprechenden Komponenten waren bereits vorhanden, die Zelle musste jedoch aufgebaut werden.

3. Die „miniTAC“, eine miniaturisierte transportable TAC. Sie wurde im Verlauf dieser Arbeit erstmals realisiert.

Die PTB verfolgt das Ziel, Vielfachreflektionszellen nach Herriott für ein optisches Primärnormal für Partialdrücke einzusetzen.[85, 86] Hierfür muss die optische Weglänge und somit der Strahlenverlauf sehr genau bekannt sein. Das Kapitel beginnt mit der Beobachtung, dass die Spotmuster[1] auf den sphärischen Spiegeln der Herriott-Zelle von Ellipsen abweichen können. Das steht im Widerspruch zu den Formeln der Literatur.[14, 15, 52, 51] Auch zeigte sich, dass die

[1] Spotmuster ist das Muster der Zentren der Reflektionen, also der Punkte der höchsten Intensität

typischerweise in der Literatur verwendeten Formeln für die Spiegelabstände geschlossener Konfigurationen für die Anforderungen an ein Primärnormal nicht genau genug sind. Es folgt die eigene Herleitung der korrekten Spiegelabstände für geschlossene Konfigurationen. Diese sind abhängig vom Radius des Spotmusters und somit auch eine Erklärung für das Abweichen von elliptischen Bahnen. Anschließend werden die optischen Weglängen und effektiven Krümmungsradien der Spiegel samt Unsicherheiten für die drei oben genannten Herriott-Zellen bestimmt. Im nächsten Schritt folgt die Bestimmung der Linienstärke der Wasserdampfabsorption bei 10670,121 cm^{-1}, welche in Übereinstimmung für die drei Zellen untereinander und mit dem Literaturwert erfolgte. Das Kapitel endet mit der Brechzahlmessung von Luft mit der als Interferometer eingesetzten TAC.

5.2 Abweichungen vom elliptischen Spotmuster

Im Experiment zeigte sich, dass die Reflektionen auf den Spiegeln nicht auf den erwarteten Ellipsen verliefen, sondern die Spotmuster teilweise stark davon abwichen. Abb. 5.1 zeigt ein Foto eines Zellenspiegels auf dem dies gut erkennbar ist. Dieser Effekt wird stärker je stärker die Elliptizität[2] des Spotmusters ist. Außerdem ist der Effekt besonders deutlich bei sehr kleinen und sehr großen Spiegelabständen im Vergleich zu ihren Krümmungsradien. Welche Konfigurationen im Detail zu welchen Abweichungen führen, liegt nicht im Rahmen dieser Arbeit, kann aber beispielsweise mittels Raytracing simuliert werden, wie exemplarisch in Abb. 5.2 dargestellt. Die Ellipsen der Spotmuster vollführen hier Apsidendrehungen[3]. Der Vorteil der im Abschnitt 4.3 beschriebenen astigmatischen Spiegel für die Herriott-Zelle lag darin, dass die Spiegelflächen effizienter genutzt werden als bei den elliptischen Spotmustern auf den sphärischen Spiegeln. Wählt man allerdings den Spiegelabstand sowie die Position und Orientierung des eingekoppelten Strahls entsprechend, so lassen sich auch bei sphärischen Spiegeln Spotmuster starker Elliptizität erzeugen und somit aufgrund der Apsidendrehungen Strahlenverläufe realisieren, bei denen fast der komplette Spiegel mit Reflektionen abgedeckt wird. Dabei gibt es noch den Vorteil gegenüber der astigmatischen Variante, dass der äußere Rand der entstehenden Spotmuster rund und kein Parallelogramm ist. Dies lässt prinzipiell ein kleineres Verhältnis von Oberfläche und Volumen zu. Außerdem können die üblicherweise rund gefertigten Spiegel flächendeckender genutzt

[2] Stärke der Elliptizität ist das Verhältnis der großen zur kleinen Achse.

[3] Apsidendrehungen bedeutet, dass die Orientierung der Halbachsen rotiert. Bei Bahnen um die Sonne heißt sie Periheldrehung.

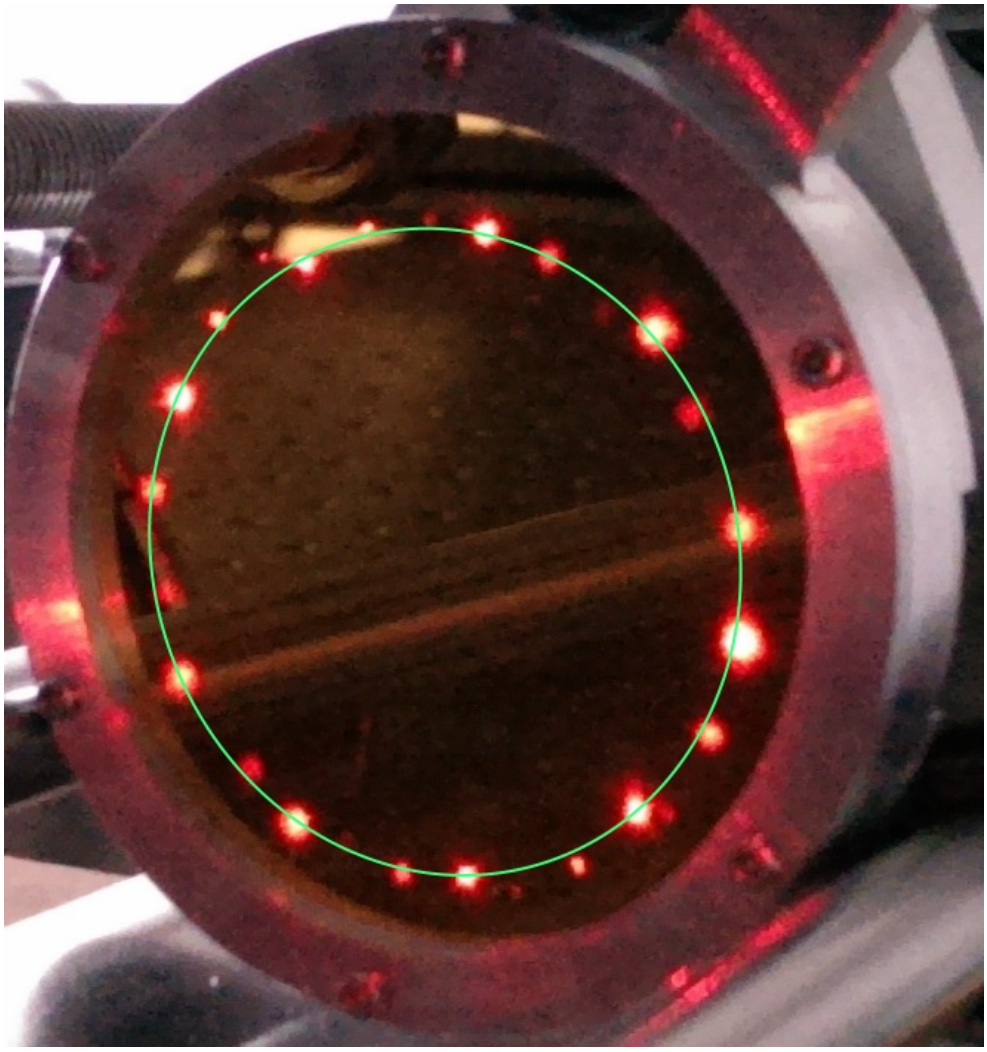


Abb. 5.1: Foto eines Herriott-Zellenspiegels. Trotz sphärischer Spiegel weichen einige der Spots deutlich vom elliptischen Verlauf ab. Nach der Veröffentlichung von Herriott et al. sollten sie allerdings auf einer Ellipse bleiben.[14, 15]

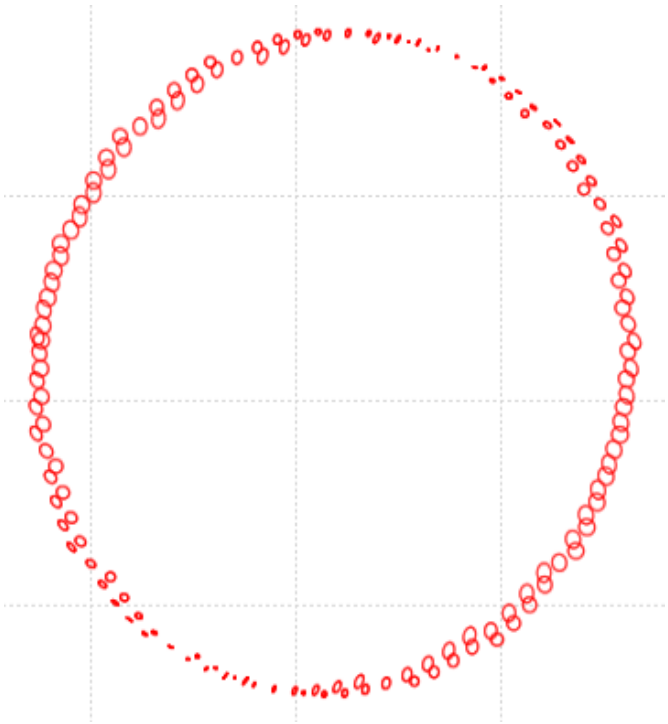


Abb. 5.2: Beispiel für ein mit Raytracing simuliertes Spotmuster auf einem der Spiegel einer Herriott-Zelle. Trotz sphärischer Spiegel weichen die Positionen der Zentren der Reflektionen deutlich erkennbar vom elliptischen Verlauf ab.

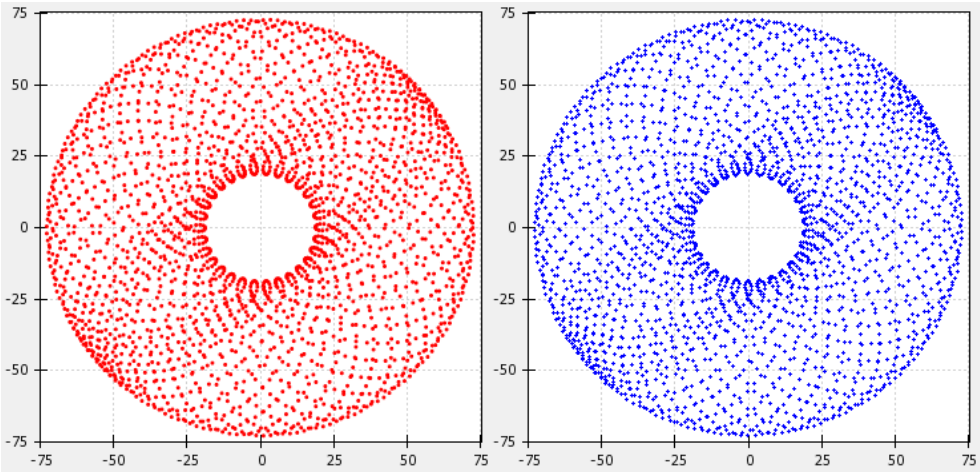


Abb. 5.3: Der Strahl vollführt in dieser Simulation 5000 Reflektionen auf den sphärischen Spiegeln. Da die ellipsenförmigen Auftreffpunkte eine Apsidendrehung vollführen, kommt es nach einem kompletten Umlauf zu einem Versatz, so dass der Strahl die Zelle nicht verlässt. Auf diese Weise lassen sich viel mehr Reflektionen realisieren, als wenn die Spots auf Ellipsen verlaufen würden. Beim Beispiel sind die Zahlenwerte an den Achsen in mm. Der Spiegelabstand betrug 1352 mm und die Krümmungsradien je 1000 mm. Es sind nur die Zentren der Reflektionen als Punkte dargestellt.

werden. Abb. 5.3 zeigt ein Beispiel für solch ein ausgedehntes Spotmuster.

Auch nach insgesamt 5000 Reflektionen gibt es immer noch deutlich isolierte Spots, deren Positionen für die Ein- und Auskopplung geeignet wären. Der Strahldurchmesser muss in der Nähe dieser Ein-Auskoppelpositionen entsprechend klein bleiben, damit es nicht bereits zu früh zu Auskopplungen kommt. Im Beispiel ist das ein Strahldurchmesser von maximal 3,7 mm. Zwar wird der Strahl immer wieder refokussiert, jedoch ist die Konfiguration nur für einen gegebenen Radius des Spotmusters r_s geschlossen. Teile der Reflektionen, deren radialer Abstand zur Spiegelmitte größer bzw. kleiner als r_s sind, eilen daher vor bzw. bleiben etwas zurück. So verformen sich die Strahlprofile und werden länglich, wie in Abb. 5.4 dargestellt. Dieser Effekt ist relativ klein und wird erst nach vielen hundert Reflektionen merklich. Bei Verwendung von Raytracing zur Simulation des Strahlverlaufs fiel neben der Abweichung von den elliptischen Spotmustern auf, dass die Spiegelabstände geschlossener Konfigurationen selbst bei kreisförmigem Spotmuster nicht mit denen nach den typischerweise in der Literatur genutzten Formeln übereinstimmen. Daher wird im folgenden Abschnitt eine neue Formel für die korrekten Spiegelabstände geschlossener Konfigurationen der Herriott-Zelle hergeleitet.

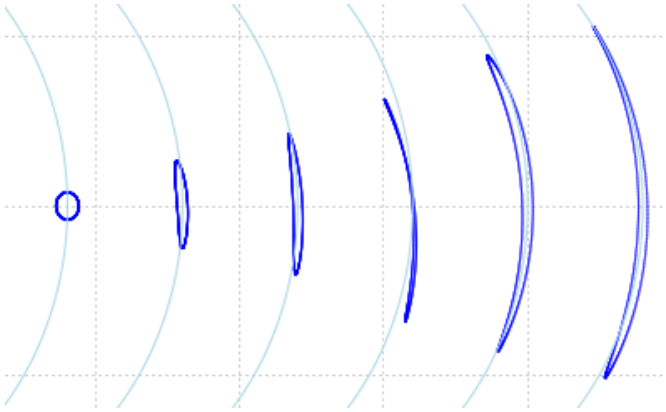


Abb. 5.4: Verformung des Strahlprofils. Von links nach rechts wird das Strahlprofil nach jeweils 10, 2000, 4000, 6000, 8000 und 10000 Reflektionen dargestellt.

5.3 Exakten Berechnung der Spiegelabstände geschlossener Konfigurationen

Die in der Literatur zu findenden Gleichungen 3.50 und 3.51:

$$D = R \cdot \left(1 - \cos\left(\frac{U}{N} \cdot \pi\right)\right)$$

und

$$L = 2N \cdot \left(D + \frac{r_\mathrm{s}^2}{2 \cdot R - D}\right)$$

sind Näherungen für die Spiegelabstände D geschlossener Konfigurationen, bzw. die optischen Weglängen L von Herriott-Zellen und wurden in Abschitt 3.5.1 eingeführt. Für eine präzise Bestimmung der optischen Weglänge wird in diesem Abschnitt der ungenäherte Spiegelabstand D geschlossener Konfigurationen einer Herriott-Zelle mit kreisförmigem Spotmuster hergeleitet. Abb. 5.5 dient der Veranschaulichung. Hierbei geht die z-Achse durch die Zentren der durch die Spiegeloberflächen definierten Sphären. Beide Spiegel haben den Krümmungsradius R und die Mitten ihrer Oberflächen befinden sich auf der z-Achse im Abstand D. Der Spiegel mit dem Einkoppelloch, genannt M_1, hat das Zentrum seiner Sphäre im Ursprung des gewählten Koordinatensystems mit $(x, y, z) = (0, 0, 0)$. Das Einkoppelloch befindet sich auf der x-Achse bei $x_0 = r_s$, wobei r_s der Radius des Spotmusters ist.

Wir betrachten die zwei dicker dargestellten Strahlen im rechten Teil von Abb. 5.5 und stellen uns lediglich für den Strahlenverlauf vor, dass im Spiegel kein Loch sei, sondern der Strahl reflektiert wird.[4] Strahl 1 (oranger Pfeil)

[4]Beispielsweise wurde der Strahl im Innern durch spontane Emission erzeugt und durch ein Gas als Lasermedium im Innern der Herriott-Zelle verstärkt.

geht von Reflektion 7 (rot auf M_2) zur Position des Einkoppellochs mit Reflektion Nummer 0, bzw. $2N$ (grün auf Spiegel M_1). Strahl 2 (violetter Pfeil) geht vom Einkoppelloch zur Reflektion Nummer 1 (rot auf Spiegel M_2). In Punkt 0 verläuft die Spiegeloberfläche parallel zur y-Achse. Demnach startet für ein kreisförmiges Muster der Strahl 1 beim gleichen x-Wert, bei dem Strahl 2 endet. Da es der x-Wert von der ersten Reflektion ist, wird dieser r_{x1} genannt.

Nun wechseln wir zur Draufsicht, welche im linken Teil von Abb. 5.5 dargestellt ist. Auch hier sind die beiden Strahlen 1 und 2 als dicke Pfeile mit den zugehörigen Farben eingezeichnet. Sie sind als Doppelpfeil zu sehen, da sie in Projektion auf die xz-Ebene übereinander liegen müssen um das kreisförmige Spotmuster zu gewährleisten. Da der Strahl in dieser Ansicht in sich selbst reflektiert wird, ist nur die senkrechte Orientierung zur Spiegeloberfläche von M_1 erlaubt. Das bedeutet, dass die Projektion des eingekoppelten Strahls auf die xz-Ebene immer Richtung Sphärenzentrum und somit Ursprung zeigt. In Analogie wird im Experiment beobachtet, dass zur Erhaltung des Kreises als Spotmuster bei Verschiebung von M_2 der eingekoppelte Strahl nur bezüglich y-Richtung nachjustiert werden muss, in x-Richtung bleibt die Orientierung erhalten. Das bringt den Vorteil, dass r_{x1} mittels Strahlensatz berechnet werden kann:

$$\frac{r_{x1}}{r_s} = \frac{z_{r_{x1}}}{z_{r_s}}, \tag{5.1}$$

wobei für die beiden z-Positionen des ersten und des nullten bzw. letzten Auftreffpunktes $z_{r_{x1}}$ und z_{r_s} gilt:

$$z_{r_{x1}} = R - D + s \quad \text{und} \quad z_{r_s} = R - s, \tag{5.2}$$

wobei der Abstand s der Tiefe der Wölbung des sphärischen Spiegels bezüglich dem Ring des Spotmusters entspricht und gegeben ist durch:

$$s = R - \sqrt{R^2 - r_s^2}. \tag{5.3}$$

Für Gleichung 5.1 gilt dann:

$$\frac{r_{x1}}{r_s} = \frac{R - D + s}{R - s} \tag{5.4}$$

$$= \frac{R - s + 2s - D}{R - s} \tag{5.5}$$

$$= 1 + \frac{2s - D}{R - s}, \tag{5.6}$$

wobei aus dem blauen Dreieck im rechten Teil von Abb. 5.5 für den Winkel α folgt:

$$\frac{r_{x1}}{r_s} = \cos\alpha. \tag{5.7}$$

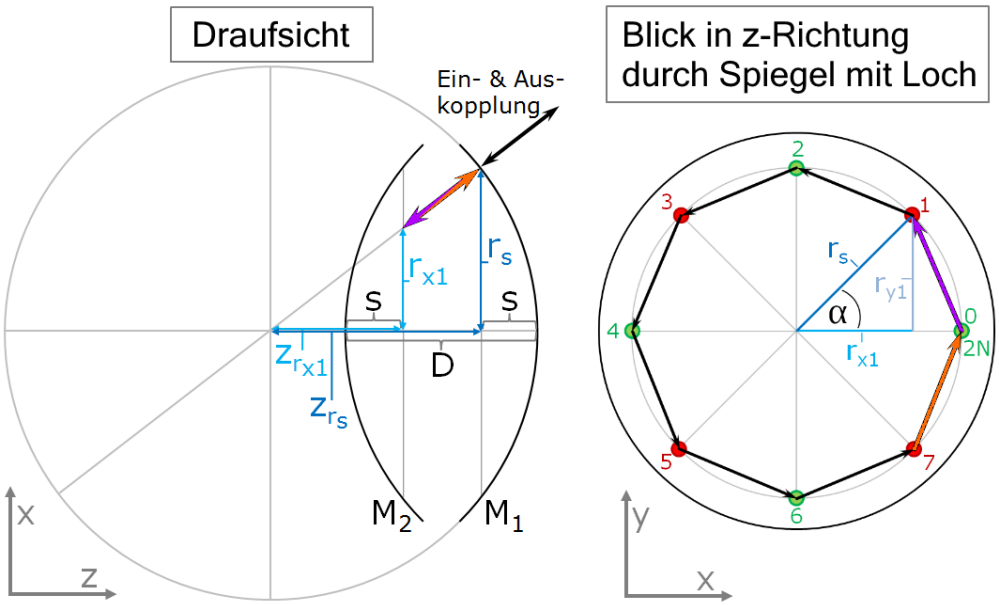


Abb. 5.5: Herleitung korrekter Spiegelabstände für die Herriott-Zelle. Links sieht man die Zelle von oben. Rechts sieht man sie durch den Spiegel M_1 mit Loch hindurch. Farbige Kreise geben die Orte von Reflektionen auf den Spiegeln an, grün auf M_1 und rot auf M_2. Die zugehörigen Zahlen sind die fortlaufende Nr. der Reflektionen. Erklärungen und Formel befinden sich im Text.

Gleichung 5.7 eingesetzt in Gleichung 5.6 liefert:

$$\cos\alpha = 1 + \frac{2s - D}{R - s}. \tag{5.8}$$

Umstellen nach D liefert die korrekte Formel für den Spiegelabstand geschlossener Konfigurationen ohne Näherungen:

$$D = (R - s)(1 - \cos\alpha) + 2s. \tag{5.9}$$

Sie geht für $r_s = 0$ oder aber $D = 2R$ in die Formel 3.50 der Literatur über. Der Winkel α kann Werte zwischen $-\pi$ und π annehmen. Bei maximalem Spiegelabstand von $D = 2R$ beträgt $\alpha = \pm\pi$, beim „quasikonfokalen“ Spiegelabstand $D = R + s$ beträgt $\alpha = \pm\pi/2$. Konvergiert der Spiegelabstand auf Höhe der Auftreffpunkte gegen null ($D \to 2s$), so konvergiert α ebenfalls gegen null. Für eine geschlossene Konfiguration muss gelten, dass der Auftreffpunkt des auszukoppelnden Strahls nach $2N$ Durchläufen mit jeweils einem Winkel von α wieder am Startpunkt landet. Folglich darf kein Rest bleiben, wenn man $2N\alpha$ durch 2π teilt. Es gilt also:

$$\alpha = \pi \cdot \frac{U}{N}, \tag{5.10}$$

wobei U nach vollständigem Kürzen von $\frac{U}{N}$ angibt, beim wievielten 360°-Umlauf in der xy-Ebene der Strahl wieder ausgekoppelt wird. Im rechten Teil von Abb. 5.5 lässt sich der Umlauf nachvollziehen, indem man den Auftreffpunkten ringsum folgt. Im gezeigten Beispiel ist $U = 1$. Wäre der Winkel α allerdings etwas kleiner oder größer, so würde der Strahl am Ende der ersten Runde das Loch verfehlen und weitere Runden umlaufen. Abb. 5.6 zeigt, dass sich Gruppierungen für Umläufe ergeben, wenn man die Anzahl N der Spots pro Spiegel der geschlossenen Konfigurationen über die zugehörigen Winkel α aufträgt. Bei der obigen Herleitung ergibt sich die Orientierung des Einkoppelstrahls zur Realisierung eines kreisförmigen Spotmusters. Geometrisch macht es keinen Unterschied, ob der Strahl vorwärts oder rückwärts verläuft, daher gibt es für die Koordinaten des ersten Auftreffpunktes auf dem Spiegel M_2, außer für den Spiegelabstand von $D = 2R$, immer genau zwei Möglichkeiten:

$$x_1 = r_s \cdot \cos\alpha \quad y_1 = r_s \cdot \pm\sin\alpha. \tag{5.11}$$

5.3.1 Einkoppelwinkel für kreisförmige Spotmuster auf den Spiegeln der Herriott-Zelle

Bei Änderung des Spiegelabstands fiel auf, dass zum Erzielen eines kreisförmigen Spotmusters der durch das Loch eingekoppelte Strahl nur in der Ebene

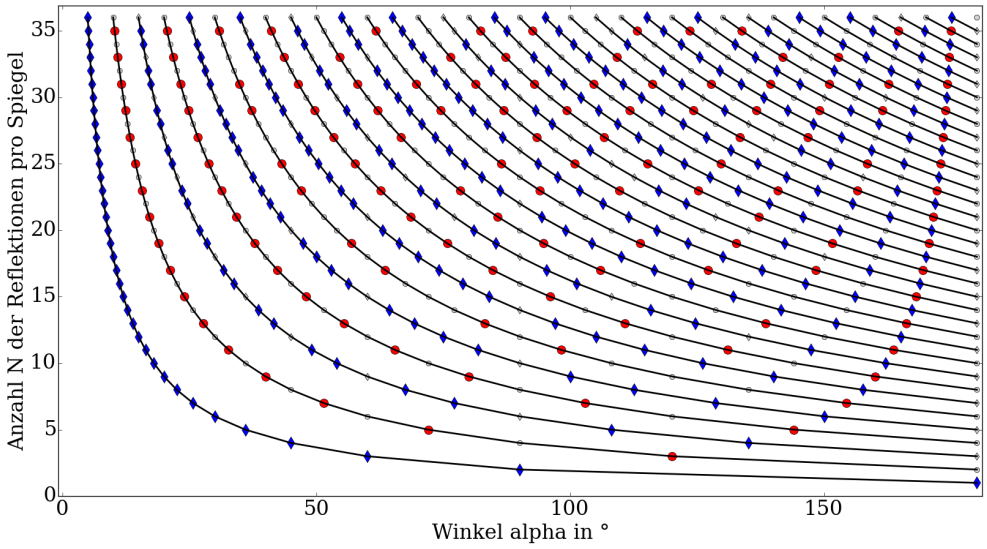


Abb. 5.6: Die Anzahl N der Reflektionen pro Spiegel sind aufgetragen über dem Winkel α. Konfigurationen der Herriott-Zelle mit gleicher Anzahl an Umläufen U sind durch eine schwarze Linie verbunden. Die Werte von U sind fortlaufend und starten mit 1 bei der untersten Linie. Die grau markierten Punkte entstehen, wenn $\frac{U}{N}$ nicht gekürzt wird. Sie existieren nur theoretisch, da der Strahl bereits vorher schon ausgekoppelt wird.

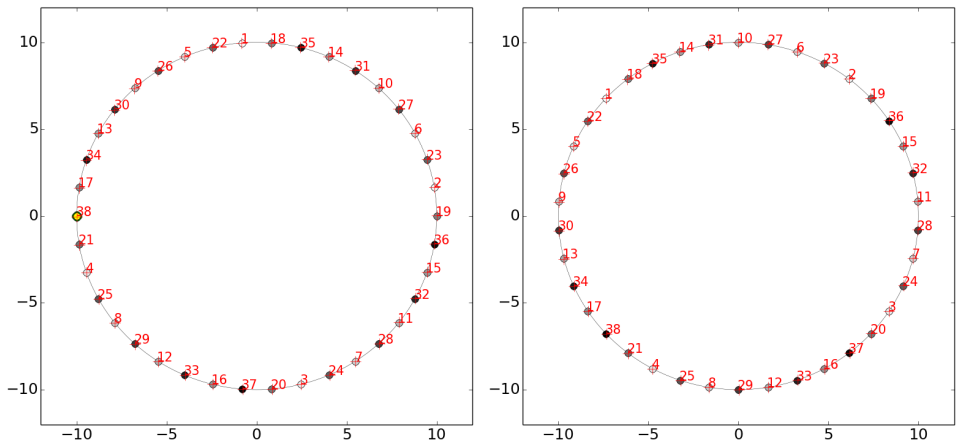


Abb. 5.7: Kreisförmiges Spotmuster: Die Simulation zeigt das kreisförmige Spotmuster und die Reihenfolge der Reflektionen auf den Spiegeln der miniTAC. Der Krümmungsradius der Spiegel beträgt 1,524 m und der Spiegelabstand 402,76 mm. Außerdem gilt für diese Konfiguration: $U = 9$ und $N = 2 \cdot 38 = 76$. Die Werte an den Achsen sind ebenfalls in mm.

nachgestellt werden musste, die senkrecht zur Verbindungsachse von Spiegelmitte und Einkoppelloch liegt. In der anderen Ebene war die für das kreisförmige Muster benötigte Strahlorientierung immer dieselbe. Als Folge dieser Information lässt sich nun die optimale Orientierung des eingekoppelten Strahls herleiten, mit der immer ein kreisförmiges Spotmuster mit dem Radius r_s auf den Spiegeln der HC erreicht wird. Abb. 5.7 zeigt ein solches simuliertes kreisförmiges Spotmuster für die miniTAC. Die x-Achse wird derart gewählt, dass sowohl der Spiegelmittelpunkt mit $x = 0$ als auch der Mittelpunkt des Ein- und Auskoppellochs $x_0 = -r_\mathrm{s}$ auf ihr liegen. In diesem Fall bleibt die Justierung des eingekoppelten Strahls in der xz-Ebene beim Verfahren der Spiegel zueinander konstant. Die Größe des Winkels β_{xz} zwischen z-Achse und Projektion des eingekoppelten Strahls auf die xz-Ebene kann man sich am einfachsten für den Fall überlegen, bei dem sich die Spiegel im Abstand D ihres doppelten Krümmungsradius R befinden. Ihre Oberflächen befinden sich dann auf einer gemeinsamen Sphäre, welche in Abb. 5.5 links grau eingezeichnet ist. Der Strahl ist richtig orientiert, wenn er nach einer Reflektion wieder ausgekoppelt wird. Das ist der Fall, wenn er durch den Mittelpunkt besagter Sphäre geht, auf dem Spiegel ohne Loch bei $r_1 = -r_\mathrm{s}$ reflektiert wird, erneut durch den Mittelpunkt der besagten Sphäre geht und dann wieder beim ersten Spiegel bei x_s ausgekoppelt wird. Für β_{xz} folgt dann zum Erreichen eines kreisförmigen Spotmusters:

$$\beta_{xz} = \arcsin\left(\frac{r_s}{R}\right). \tag{5.12}$$

Bringt man nun die Spiegel dichter zusammen, so gilt für die x-Position der ersten Reflektion:

$$x_1 = -r_\mathrm{s} + 2 \cdot r_\mathrm{s} \cdot \frac{D}{2 \cdot r_\mathrm{k}}. \tag{5.13}$$

Da die Spots auf einem Kreis mit dem Radius r_s liegen, gilt entsprechend für die beiden möglichen Lösungen der y-Position der ersten Reflektion:

$$y_1 = \sqrt{r_\mathrm{s}^2 - x_1^2}. \tag{5.14}$$

Der zugehörige Winkel β_{yz} zwischen der z-Achse und der Projektion des eingekoppelten Strahls auf die yz-Ebene, für den es zwei mögliche Lösungen gibt, ergibt sich aus dem rechtwinkligen Dreieck mit der Ankathete $K_\mathrm{a} = D - 2s$ und der Gegenkathete $K_\mathrm{g} = \pm y_1$ zu:

$$\beta_{yz} = \arctan\left\{\frac{K_\mathrm{g}}{K_\mathrm{a}}\right\} = \arctan\left\{\frac{\pm y_1}{D - 2s}\right\}. \tag{5.15}$$

Die Tiefe s des Spiegels bezüglich des Spotmusterrings ist gegeben durch Gl. 5.3. Die Höhe y_1 wurde in Gl. 5.11 aus dem Winkel α bestimmt mit:

$$y_1 = r_s \cdot \sin(\alpha), \tag{5.16}$$

wobei für α aus Gl. 5.9 folgt:

$$\alpha = \arccos\left[1 - \frac{D + 2s}{R - s}\right] = \arccos\left[\frac{D + R + s}{R - s}\right]. \tag{5.17}$$

Für β_{yz} folgt mit Gleichung 5.17, 5.16 und 5.15:

$$\beta_{yz} = \pm \arctan\left\{\frac{r_s \cdot \sin\left(\arccos\left[\frac{D+R+s}{R-s}\right]\right)}{D - 2s}\right\}. \tag{5.18}$$

Ein eingekoppelter Strahl mit den Winkeln β_{xz} aus Gl. 5.12 und β_{yz} aus Gl. 5.18 bezüglich z-Achse trifft bei (x_1, y_1) auf den gegenüberliegenden Spiegel und erzeugt mit den Zentren der Reflektionen perfekte Kreise auf den Spiegeln der Herriott-Zelle.

5.3.2 Ungenäherte optische Weglängen in Herriott-Zellen

Für die Herleitung der gesamten optischen Weglänge im Innern der Herriott-Zelle werden die Größen aus dem Abschnitt 5.3 weiterverwendet. Aus Symmetriegründen sind beim erzeugten kreisförmigen Spotmuster alle zwischen den Spiegeln hin und her verlaufenden Strahlen gleich lang. Die gesamte Weglänge im Innern der Herriott-Zelle ergibt sich daher zu:

$$L = 2N \cdot L(\text{einzel}). \tag{5.19}$$

Die Strecke $L(\text{einzel})$ lässt sich aus dem Verbindungsvektor zweier Reflektionen berechnen mit:

$$L(\text{einzel}) = \sqrt{\{\Delta x\}^2 + \{\Delta y\}^2 + \{\Delta z\}^2}. \tag{5.20}$$

Hierbei gilt:

$$\begin{aligned} \Delta x &= r_s \cdot (1 - \cos(\alpha)) \\ \Delta y &= r_s \cdot (\sin(\alpha)) \\ \Delta z &= D - 2s = \sqrt{R^2 - r_s^2} \cdot (1 - \cos(\alpha)), \end{aligned} \tag{5.21}$$

so dass sich für $L(\text{einzel})$ ergibt:

$$\begin{aligned} L(\text{einzel}) &= \sqrt{\{r_s \cdot (1 - \cos(\alpha))\}^2 + \{r_s \cdot (\sin(\alpha))\}^2 + \left\{\sqrt{R^2 - r_s^2} \cdot (1 - \cos(\alpha))\right\}^2} \\ &= \sqrt{2r_s^2 \cdot (1 - \cos(\alpha)) + (R^2 - r_s^2) \cdot (1 - \cos(\alpha))^2} \\ &= \sqrt{2r_s^2 \cdot \left(1 - \cos\left(\pi \frac{U}{N}\right)\right) + (R^2 - r_s^2) \cdot \left(1 - \cos\left(\pi \frac{U}{N}\right)\right)^2}. \end{aligned} \tag{5.22}$$

Für die Gesamtweglänge L der Herriott-Zelle in Abhängigkeit vom Spotmusterradius r_s folgt dann:

$$L = 2N \cdot \sqrt{2r_s^2 \cdot \left(1 - \cos\left(\pi \frac{U}{N}\right)\right) + (R^2 - r_s^2) \cdot \left(1 - \cos\left(\pi \frac{U}{N}\right)\right)^2} \tag{5.23}$$

mit dem Spiegelabstand D nach Formel 5.9:

$$D = (R - s)\left(1 - \cos\left(\pi \frac{U}{N}\right)\right) + 2s. \tag{5.24}$$

5.4 Bestimmung von Krümmungsradien, Spiegelabständen und optischen Weglängen der Herriott-Zellen

Die Herriott-Zellen GHC und TAC der PTB besitzen jeweils einen verfahrbaren Spiegel. Die Zellen sind in Vakuumkammern eingebaut, so dass der Spiegelabstand keiner direkten Messung zugänglich ist. Die Messung des Verfahrweges des beweglichen Spiegels durch ein Interferometer ermöglicht jedoch, den Spiegelabstand und den Krümmungsradius mit sehr kleinen Unsicherheiten zu bestimmen. Abb. 5.8 zeigt den entsprechenden Versuchsaufbau. Hierbei ist dargestellt,

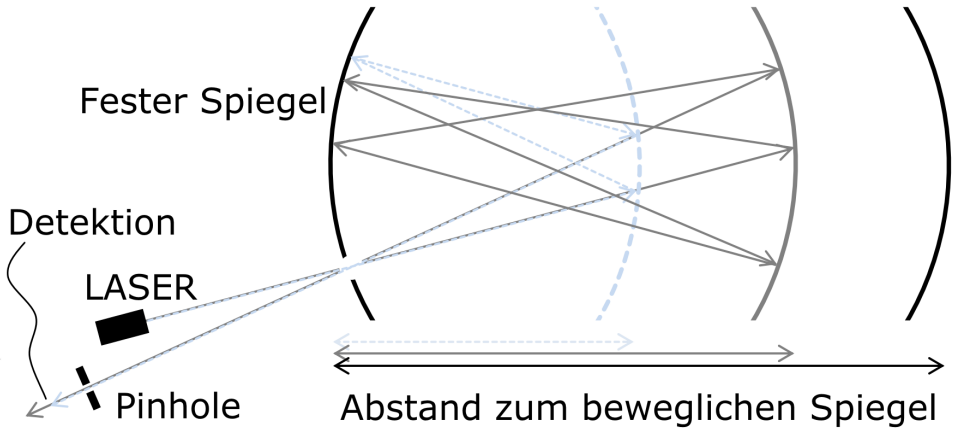


Abb. 5.8: Längenvariable Herriott-Zelle: Der Spiegel mit dem Loch ist unbeweglich. Der andere Spiegel kann verfahren werden, wobei der Verfahrweg mit einem kommerziellen Laserinterferometer (HC 250 der Firma CSO) gemessen wurde.

dass bei geschlossenen Konfigurationen der ausgekoppelte Strahl so verläuft, wie der eingekoppelte Strahl verlaufen würde, wenn er an einer fiktiven Spiegeloberfläche reflektiert werden würde. Diese fiktive Oberfläche stellt die des Spiegels vor der Bohrung des Ein- und Auskoppellochs dar. Der Spiegel mit dem Loch ist unbeweglich, was die Justage des Laserstrahls zur Einkopplung und nach der Auskopplung auf den Detektor erleichtert. Abb. 5.9 zeigt den Vergeich von experimentellen und theoretischen Abständen für Auskopplungen. Besonders bei hohen Intensitäten ist zu erkennen, dass kleine Nebenmaxima innerhalb der Flügel der Reflektionen vorhanden sind. Sie sind das Resultat der Beugung am Pinhole, welches den Durchmesser des Ein- und Auskoppellochs von etwa 4 mm auf weniger als 1 mm verringerte. Beugung wurde an dieser Stelle in Kauf genommen, um möglichst schmale Signale und damit eine hohe Abstandsauflösung zu erreichen. Die Zuordnung der experimentellen zu den berechneten Signalen geschieht folgendermaßen: Es gibt eindeutige Konfigurationen, die sich sehr leicht erkennen lassen, wie beispielsweise die „konfokale Konfiguration“, bei der die Brennpunkte der beiden Spiegel am gleichen Ort liegen und der Spiegelabstand folglich gleich dem Krümmungsradius ist. Hierbei durchläuft der Strahl genau viermal die Zelle und es kommt zu zwei Reflektionen je Spiegel. Dieser Fall tritt nur bei einem Spiegelabstand auf. Der Fall mit je drei Reflektionen pro Spiegel tritt genau zweimal auf, beim halben Krümmungsradius und beim 1,5-fachen Krümmungsradius. Abb. 5.10 zeigt den Zusammenhang zwischen Anzahl der Reflektionen und dem Spiegelabstand nach der trigonometrischen Berechnung

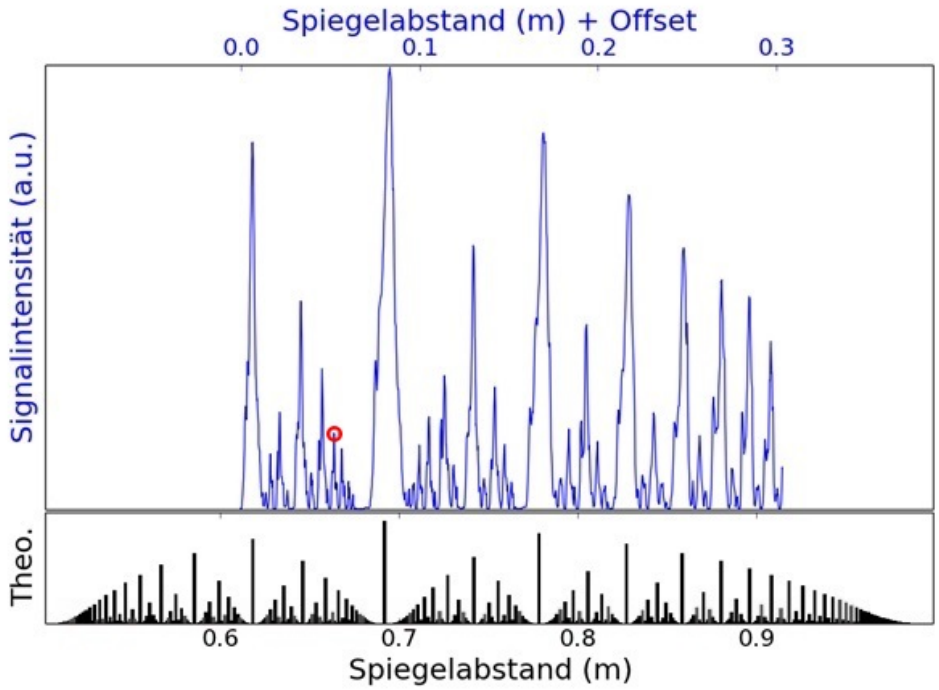


Abb. 5.9: Auskopplungen aus der HC in Abhängigkeit vom Spiegelabstand. Oben dargestellt sind die experimentell bestimmten Abstände zwischen den geschlossenen Konfigurationen. Unten dargestellt sind die zugehörigen theoretisch erwarteten Spiegelabstände für die entsprechenden Konfigurationen bei einem Krümmungsradius von $R = 1$ m.

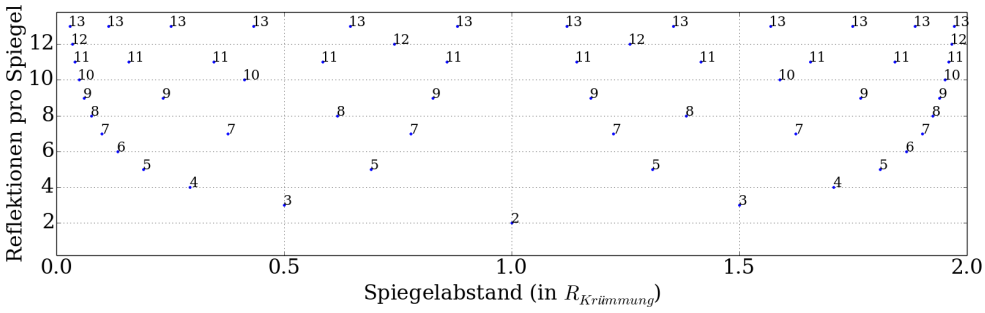


Abb. 5.10: Zuordnung der geschlossenen Konfigurationen. Die Konfiguration, bei der der Spiegelabstand gleich dem Krümmungsradius ist, verfügt als einzige über zwei Reflektionen pro Spiegel und ist daher eindeutig zuzuordnen. So lässt sich experimentell bereits relativ einfach der effektive Krümmungsradius auf wenige mm genau bestimmen.

für alle geschlossenen Konfigurationen mit bis zu 13 Reflektionen je Spiegel. Mittels dieser Zuordnung konnten auch die Signale in Abb. 5.9 eindeutig zugewiesen und anschließend der Spiegelabstand entsprechend dem Offset b aus Abb. 5.11 bestimmt werden. Nach der erfolgten Zuordnung der geschlossenen Konfigurationen wird der mit dem Laserinterferometer auf wenige Nanometer genau gemessene experimentelle Verfahrweg zwischen den Konfigurationen mit dem theoretisch für den Krümmungsradius der Spiegel erwarteten verglichen. Abb. 5.11 zeigt die grafische Auswertung bei der die experimentellen Abstände über die theoretischen aufgetragen wurden. Mit diesem Verfahren lassen sich die effektiven Krümmungsradien und Spiegelabstände sehr präzise vermessen. Die für die GHC verwendeten Spiegel wurden bereits unter Verwendung der alten Formel 3.50 vermessen.[51] Der hierbei im Vakuum bestimmte Krümmungsradius betrug $R_a = 0,99912(11)$ m. Berücksichtigt man den Unterschied zwischen Formel 3.50 und Formel 5.9, so lässt sich mit bekanntem Spotmusterradius r_s der tatsächliche Krümmungsradius aus dem alten Krümmungsradius berechnen:

$$R_{\text{tatsächlich}} = \frac{R_a}{R_a - s} = \frac{R_a}{\sqrt{R_a - r_s}}. \tag{5.25}$$

Der Spotmusterradius betrug bei der damaligen Messung $r_s = 42,5$ mm und entsprechend ist der Krümmungsradius nach der Korrektur $R = 1,00002(11)$ m, und somit gleich dem eigenen Messwert in Abb. 5.11. Die Kompression der Spiegel durch den Gasdruck lässt sich abschätzen über das Kompressionsmodul für Quarzglas von 40 GPa. Daraus folgt, dass sich die Ausdehnung der Spiegel in alle Richtungen und somit auch der Krümmungsradius um den Faktor $2,5 \cdot 10^{-6}$ verringert, wenn er von einem Gas bei Normaldruck umgeben ist, anstatt sich im Vakuum zu befinden. Dieser Effekt ist also vernachlässigbar klein. Es folgen die

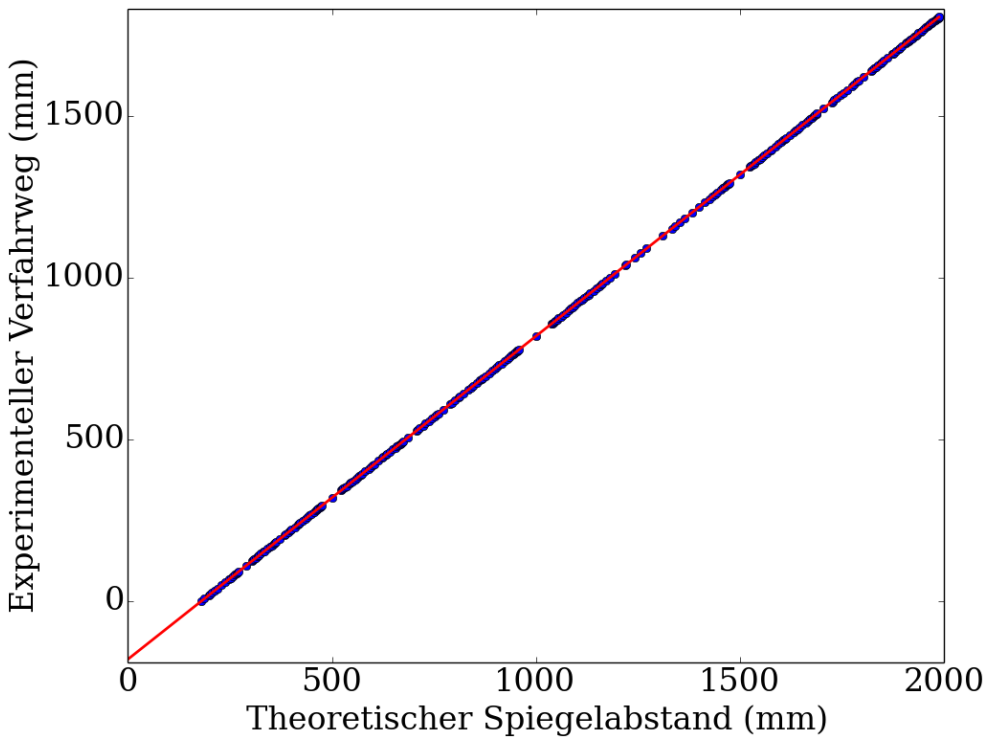


Abb. 5.11: Bestimmung von Spiegelabstand und Krümmungsradius: Der mit dem Laserinterferometer gemessene Verfahrweg zwischen geschlossenen Konfigurationen ist aufgetragen über die theoretisch für die jeweiligen Konfigurationen erwarteten Spiegelabstände, berechnet nach Formel 5.9 mit einem Krümmungsradius $R_{\text{in}} = 1$ m als Eingangsgröße. Verwendet wurde ein linearer Fit mit Offset. Die gefittete Steigung beträgt $m = 1,00008(28)$. Der experimentell bestimmte effektive Krümmungsradius ergibt sich aus dem Produkt von $m \cdot R_{\text{in}}$. Der Spiegelabstand beim Verfahrweg $\Delta z = 0$ entspricht dem Betrag des Offsets mit $b = -181.192(37)$ mm.

Berechnungen der optischen Weglängen der drei verwendeten Herriott-Zellen.

5.4.1 Die GHC (gewöhnliche Herriott-Zelle mit Ein- und Auskopplung durch ein Loch in einem der Spiegel)

Die HC befand sich in einer zylindrischen, etwa 40 Liter fassenden Vakuumkammer mit den äußeren Abmaßen von 125 cm Länge und 20 cm Durchmesser. Die Spiegel hatten einen Durchmesser von 10 cm und einen Krümmungsradius von 1,00008(28) m. Das Loch zum Ein- und Auskoppeln hatte einen Durchmesser von knapp 4 mm und das Lochzentrum befand sich bei r_s =42,5(2) mm. Zur guten Separation zu benachbarten Auskopplungen wurde ein Spiegelabstand von $D = 0,6664(5)$ m verwendet. Die Auskopplung ist im oberen Teil der Abb. 5.9 durch einen roten Kreis markiert. Für sie gilt: $U = 9$ und $2N = 2 \cdot 23 = 46$. Die optische Weglänge im Innern der Zelle ergibt sich nach Gleichung 5.23 zu 30,653(10) m. Bei der Simulation mit Raytracing erhält man dasselbe Ergebnis für die Weglänge und kann durch Variation der Eingangsparameter prüfen, welchen Einfluss der eingestellte Spiegelabstand sowie Position und Orientierung des eingekoppelten Strahls auf die Weglänge haben. Die Gesamtunsicherheit

Symbol	Variation	rel. Abweichung
R	u(m)	±0,30‰
D	(min,max)	±0,70‰
r_s	± 2 mm	±0,26‰
x_1	± 2 mm	$\pm 3{,}3 \cdot 10^{-8}$
y_1	± 2 mm	$\pm 1{,}3 \cdot 10^{-7}$

der optischen Weglänge im Innern der Zelle ergibt sich dann aus der Wurzel der Summe der einzelnen quadrierten Unsicherheiten, welche mittels Raytracing bestimmt wurden:

$$u(L(\text{innen})) = \sqrt{u(L_R)^2 + u(L_D)^2 + u(L_{r_s})^2 + u(L_{x_1})^2 + u(L_{y_1})^2} = 0,8‰. \tag{5.26}$$

Abgesehen von der optischen Weglänge im Innern der Zelle trägt auch die restliche Strecke im Innern der Messkammer zur Absorption bei. Sie setzt sich zusammen aus der Strecke zwischen der Innenseite des Kammerfensters und dem Eintritt in die Herriott-Zelle, bzw. der analogen Strecke für den Austritt. Im Fall der GHC beträgt sie insgesamt L(restl.)=260(10) mm. Für die gesamte optische Weglänge L(GHC) folgt dann mit einer Unsicherheit unter einem

Promille:

$$\begin{aligned} L(\text{GHC}) &= L(\text{innen}) + L(\text{restl.}) \\ &= 30,653(25)\text{m} + 0,260(10)\text{m} \\ &= 30,913(27)\text{m} \end{aligned} \tag{5.27}$$

5.4.2 Die TAC (Transversal gekoppelte Herriott-Zelle)

Die HC wurde gegen die TAC ausgetauscht und so befand sich diese ebenfalls in der 40 Liter Vakuumkammer. Die Spiegel hatten einen Durchmesser von 10 cm und einen gemessenen effektiven Krümmungsradius von 2290,82(1,35) mm. Der Spiegelabstand konnte zwischen $D = 0,43$ m und $D = 0,98$ m variiert werden. Zur guten Separation zu benachbarten Auskopplungen wurde ein Spiegelabstand von $D = 0,8190(5)$ m verwendet, mit $U = 5$ und $2N = 2 \cdot 18 = 36$. Die mittels Raytracing bestimmten Unsicherheiten der Weglänge im Innern der TAC sind in folgender Tabelle dargestellt:

Symbol	Variation	rel. Abweichung
R	u(m)	±0,59‰
D	(min,max)	±1,4‰
r_s	± 2 mm	±0,03‰
x_1	± 2 mm	$< 1 \cdot 10^{-8}$
y_1	± 2 mm	$\pm 3{,}4 \cdot 10^{-8}$

Analog zu Abschnitt 5.4.1 lässt sich die gesamte optische Weglänge $L(\text{TAC})$ bestimmen zu:

$$\begin{aligned} L(\text{TAC}) &= L(\text{innen}) + L(\text{restl.}) \\ &= 29,482(45)\text{m} + 0,480(5)\text{m} \\ &= 29,962(46)\text{m}. \end{aligned} \tag{5.28}$$

5.4.3 Die miniTAC (Miniaturisierte transversal gekoppelte Herriott-Zelle)

Die miniTAC ist eine transportable Version der TAC und sollte so konstruiert werden, dass sie in eine Vakuumkammer integriert in einen Standard 19-Zoll-Einschub mit drei Höheneinheiten passt. Die Spiegel hatten einen Durchmesser von 76,2 mm und einen Krümmungsradius von $R = 1525,86(95)$ mm. Der Spiegelabstand konnte zwischen $D = 0,395$ m und $D = 0,410$ m variiert werden

und wurde auf $D = 403,8(2)$ mm mit $U = 9$ und $2N = 2 \cdot 38 = 76$ eingestellt. Abb. 5.12 zeigt das entsprechende CAD-Model der miniTAC. Die mittels Raytracing bestimmten Unsicherheiten der Weglänge im Innern der miniTAC sind in folgender Tabelle dargestellt:

Symbol	Variation	rel. Abweichung
R	u(m)	±0,62‰
D	(min,max)	±1,2‰
r_s	± 2 mm	$\pm 2{,}84 \cdot 10^{-5}$
x_1	± 2 mm	$\pm 3{,}3 \cdot 10^{-8}$
y_1	± 2 mm	$\pm 1{,}3 \cdot 10^{-7}$

Die gesamte optische Weglänge L(miniTAC) lässt sich in Analogie zu Abschnitt 5.4.1 bestimmen zu:

$$\begin{aligned} L(\text{miniTAC}) &= L(\text{innen}) + L(\text{restl.}) \\ &= 30,691(42)\text{m} + 0,266(1)\text{m} \\ &= 30,957(42)\text{m}. \end{aligned} \tag{5.29}$$

Das Plättchen zur Ein- und Auskopplung kann nicht an beliebiger Stelle zwischen den Spiegeln positioniert werden, da der Strahl typischerweise seine eigene Bahn kreuzt. Abb. 5.13 zeigt den Strahlenverlauf in der umgesetzten miniTAC, wobei die Schnittpunkte des Strahlverlaufs mit sich selber deutlich erkennbar sind. Zur Veranschaulichung wurde der Strahldurchmesser und die Strahldivergenz vernachlässigbar klein gewählt und es ist nur das Strahlzentrum als Linie dargestellt. Das Plättchen muss nun so positioniert werden, dass es den Strahlverlauf nur einmal kreuzt, da der Strahl sonst zu früh abgelenkt wird. Daher schränkt die Größe des Plättchens die maximale Anzahl an Reflektionen ein. Analog schränkt die Größe des Einkoppellochs im Vergleich zum Spotmusterradius bei der GHC die Anzahl der Durchläufe ein. Der Strahl verläuft bei seinen Reflektionen zwischen den Zellenspiegeln näherungsweise auf einer zylindrischen Oberfläche, wie in Abb. 5.13 zu sehen. Je weiter die Spiegel auseinander stehen, desto stärker wird dieser Zylinder tailliert. Bei minimalem Spiegelabstand existiert keine Taillierung, bei maximalem gehen alle Strahlen in der Mitte durch einen Punkt. In der Taille sind die Strahlen dichter zusammen, daher ist eine Position des Einkoppelplättchens nahe einem der beiden Spiegel zu bevorzugen. Abb. 5.14 zeigt die zur z-Achse orthogonalen Ebenenschnitte vom oben gezeigten Strahlverlauf im Innern der miniTAC, diesmal unter Berücksichtigung von Strahldurchmesser und Strahldivergenz. Von den in Abb. 5.14 gezeigten Schnit-

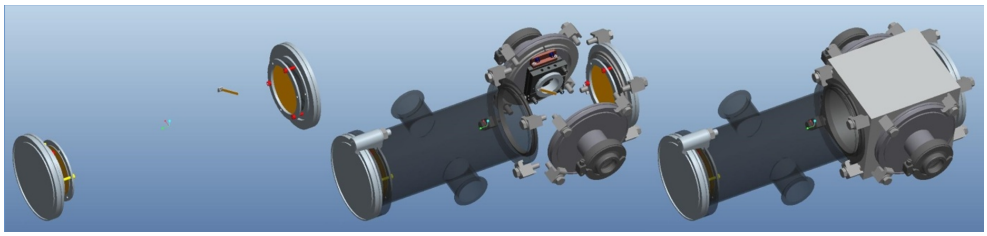


Abb. 5.12: CAD-Model der miniTAC in drei Ansichten. Links sind die beiden sphärischen Spiegel samt Halterungen und das Ein- und Auskoppelplättchen zu sehen. Mittig ist der Fokus auf der Halterung des Plättchens. Rechts stellt die Außenansicht dar.[87]

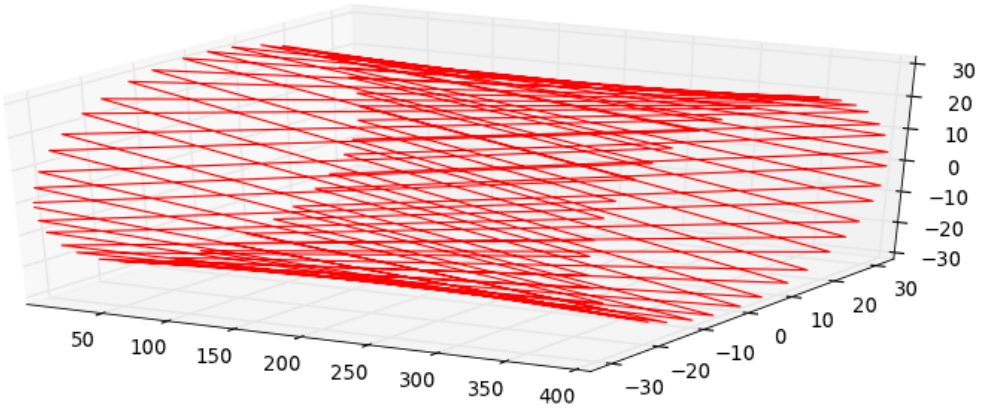


Abb. 5.13: Strahlverlauf in der miniTAC: Zur Veranschaulichung des Strahlverlaufs wurden die Spiegel nicht dargestellt. Der Strahl verläuft näherungsweise auf der Oberfläche eines mittig schwach taillierten Zylinders und kreuzt oft seinen eigenen Weg. Die Achsenbeschriftungen sind in mm und die z-Achse ist gestaucht dargestellt.

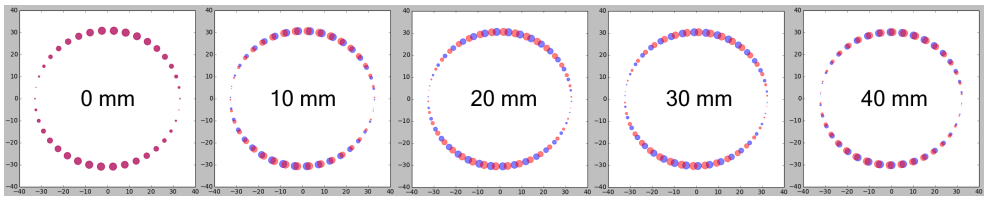


Abb. 5.14: Ebenenschnitte vom Strahlverlauf im Innern der TAC: Simulation des Strahlverlaufs zur Findung einer guten Position des Koppelelementes. Von links nach rechts sind die Querschnitte des Verlaufs aus Abb. 5.13 an den Postionen 0 mm, 10 mm, 20 mm, 30 mm und 40 mm bezüglich Spiegel 1 dargestellt. Rot bedeutet, der Strahl kommt von Spiegel 1 und bei blau kommt er von Spiegel 2. Die Achsenbeschriftungen sind in mm angegeben.

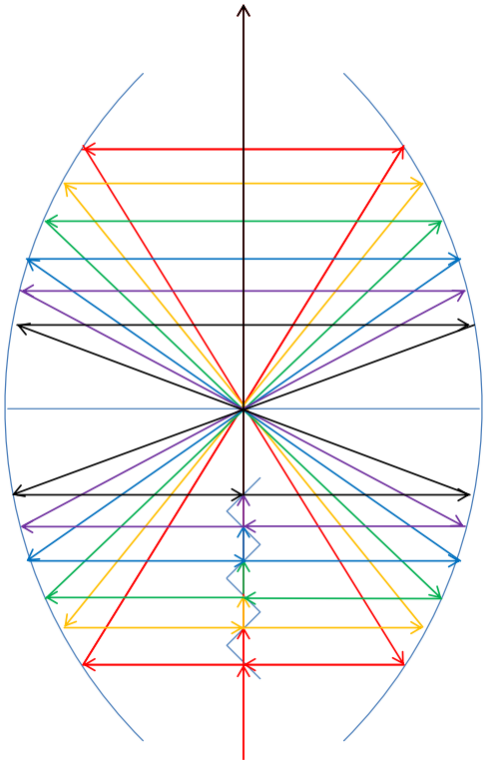


Abb. 5.15: Patent zur Verbesserung der TAC: Der Strahl wird nach einem kompletten Umlauf auf den nächsten Spotmusterradius umgelenkt. Auf diese Weise lässt sich die optische Weglänge vervielfachen. Außerdem hebt sich der Strahlversatz bei paarweisen Umlenkungen näherungsweise auf, so dass immer bei einer geraden Anzahl Spotmusterradien der Strahlversatz vernachlässigbar klein wird.

ten ist der in 20 mm Entfernung von Spiegel 1 am besten geeignet, da hier die rot und blau dargestellten Strahlen der verschiedenen Richtungen am stärksten separiert sind. Die Abstände zwischen den Strahlzentren sind hier allerdings nur halb so groß wie direkt auf den Spiegeln. Daher kann bei gleich großen Spiegeln und gleichen Dimensionen von Lochdurchmesser und Plättchenbreite auch nur die halbe optische Weglänge der GHC mit der TAC realisiert werden. Außerdem kommt es durch die Dicke des Plättchens zu einem Strahlversatz zwischen ein- und ausgekoppeltem Strahl. Zur Behebung beider Nachteile wurde ein Einkoppelelement entwickelt, welches einen Knick aufweist bzw. treppenartig ausgebildet und somit zwei oder mehrere Spotmuster unterschiedlicher Radien auf den Spiegeln ermöglicht. Wie in Abb. 5.15 dargestellt, wird die optische Weglänge somit vervielfacht und der Strahlversatz vernachlässigbar klein.[88, 89]

5.5 Messung der Stärke einer ausgewählten Wasserdampfabsorptionslinie mit HC, TAC und miniTAC

Im Rahmen des MNPQ-Projektes „Entwicklung einer Herriott-Zelle mit transversaler Einkopplung“ sollte ein Vergleich der longitudinal und transversal ge-

koppelten Herriott-Zelle, anhand der Linienstärkenbestimmung einer Wasserdampfabsorptionslinie, durchgeführt werden. Der Wasserdampfpartialdruck im Bereich von 0,1 mbar bis 10 mbar sollte hierfür optisch vermessen werden. Insgesamt wurden die drei unterschiedlichen Zellen mit jeweils vergoldeten Spiegeln verwendet, wobei sich die Krümmungsradien der jeweiligen Spiegel unterschieden. Die Spiegelabstände wurden so gewählt, dass bei allen Zellen eine optische Weglänge von ca. 30 m erreicht wurden. Die genauen optischen Weglängen wurden im Abschnitt 5.4 berechnet. Es folgt der für alle Zellen identisch verwendete Aufbau.

5.5.1 Experimenteller Aufbau

Der für die Absorptionsmessung verwendete cw-Diodenlaser von der Firma: „eagleyard photonics“ mit der Seriennummer „FB-00201“ emittierte im Bereich um 937 nm bzw. 10670 $cm^{-}1$ mit einer Leistung von 92(1) mW beim verwendeten Laserstrom von 130 mA. Durch Änderung der Lasertemperatur mittels des zugehörigen Peltierelements konnte das Emissionsspektrum um sechs Wellenzahlen verstimmt werden. Abb. 5.16 zeigt aus den Parametern der HITRAN-2012-Datenbank simulierte Wasserdampfabsorptionsspektren für dieses Intervall.[90, 35] Die Wasserdampfabsorptionslinie bei 10670,121 cm^{-1} wurde für die experimentelle Linienstärkenbestimmung ausgewählt, da sie spektral gut von störenden benachbarten Linien isoliert ist. Ihre Linienstärke hat zur Folge, dass bei einer optischen Weglänge von 30 m und einem Wasserpartialdruck von 1 mbar auch im Absorptionsmaximum noch etwa 50% der eingehenden Lichtintensität transmittiert werden. Optische Weglänge und Linienstärke sind also in Bezug auf das Signal-Rausch-Verhältnis gut aufeinander abgestimmt. Der zugehörige Versuchsaufbau wird in Abb. 5.17 dargestellt.

Lasereinheit

Der Laser wurde mittels einer 0,3 V bis 0,6 V Sägezahnspannung in der Emissionsfrequenz mit einer Rate von 10 Hz durchgestimmt. Der divergente Strahl wurde mittels eines OAPs (Off-Axis Parabolic Mirror) kollimiert. Zur Verwendung der Lock-in-Technik wurde ein Chopper mit 2 kHz verwendet. Außerdem wurde ein in den Strahlengang klappbarer Justierlaser installiert. Der Laserstrahl wurde für die Zellen (1) und (2) geteilt und zur Vermeidung der Sättigung der Detektoren mit einem Neutraldichtefilter abgeschwächt.

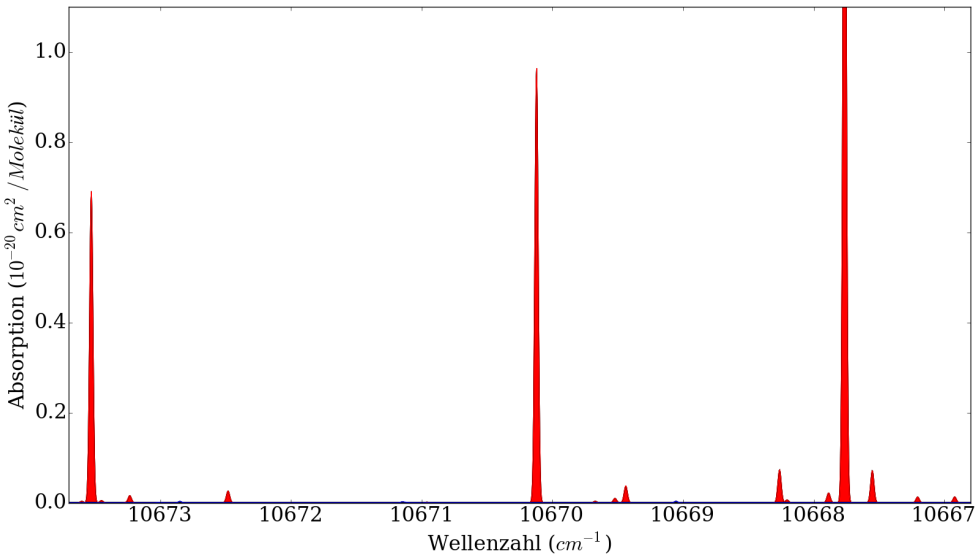


Abb. 5.16: Simulation der Wasserdampfabsorptionslinien nach HITRAN 2012. Die Linienform entspricht der Gaußverbreiterung für Raumtemperatur mit einer Linienbreite von 0,03 cm^{-1}. Die luftdruckabhängige lorentzförmige Linienverbreiterung bei 1 mbar beträgt etwa $\nu = 0,001$ cm^{-1} (HWHM) und wurde hier vernachlässigt. Die Absorptionslinie bei 10670,121 cm^{-1} wurde für die experimentelle Linienstärkenbestimmung ausgewählt, da sie keine störenden benachbarten Absorptionslinien aufweist.

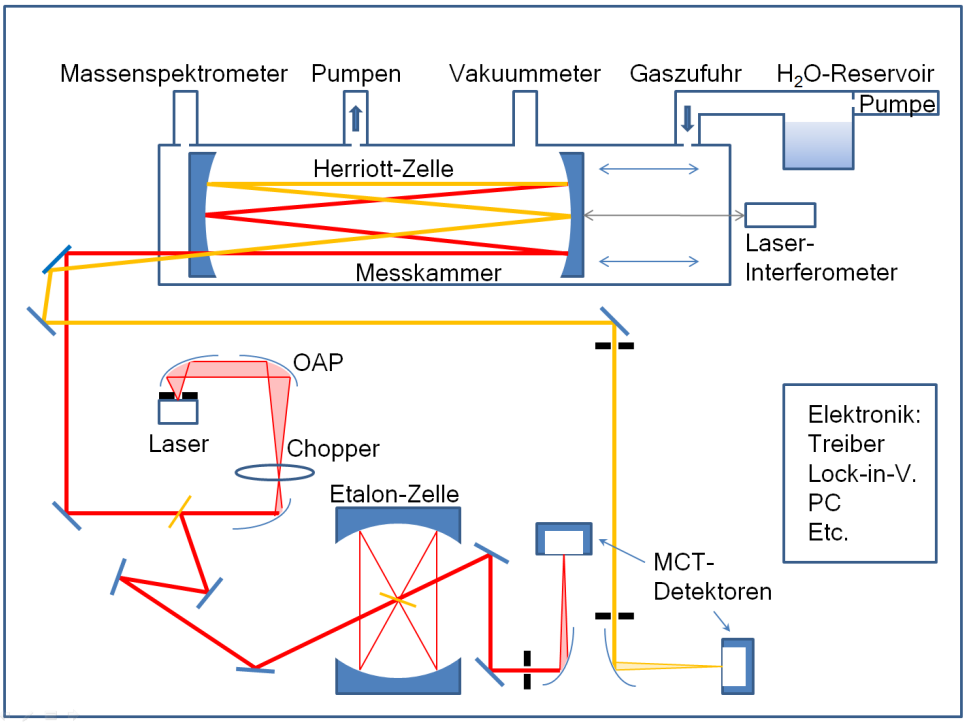


Abb. 5.17: Versuchsaufbau zur Linienstärkenmessung einer Wasserdampfabsorption. Die Hauptelemente sind die Lasereinheit, Herriott-Zelle (1) in der Vakuumkammer zur Messung der Absorption, Herriott-Zelle (2), welche als Etalon fungieren soll, die Detektionseinheit und die Elektronik sowie die Vakuummeter und das Massenspektrometer für die Referenzmessung. Sie werden im folgenden Text beschrieben.

Herriott-Zelle (1) zur Messung der Absorption

Die zuvor beschriebene Langwegzelle mit der optischen Weglänge von 30,72(2) m befand sich im Innern einer etwa 30 Liter fassenden Vakuumkammer. Zur Druckmessung wurden drei im Labor kalibrierte Vakuummeter verwendet: Eines von Paroscientific bis 1 bar, eines von MKS bis 13 mbar und ein Ionisationsmanometer beim Evakuieren. Zur Sicherstellung der Gasreinheit und zur Überprüfung des Isotopenverhältnisses wurde begleitend mit einem Massenspektrometer von der Firma MKS des Typs „Microvision-ip1000c“ bei den Masse-zu-Ladung-Verhältnissen 2, 16, 17, 18, 20, 28, 32, 40 und 44 gemessen.

Herriott-Zelle (2) als Etalon

Zur möglichst genauen Bestimmung der integralen Absorption ist auch eine präzise Kalibrierung der Frequenzachse nötig. Es wurde eine weitere Herriott-Zelle als Etalon verwendet, wie in Abschnitt 5.6 beschrieben. Der Strahlteiler reflektierte etwa zwei Drittel. Die Überlagerung ergab dann ein Verhältnis von 50 zu 50 für die überlagerten Teilstrahlen der beiden Phasen, was einen maximalen Hub der Interferenzmodulationen bedeutete. Die gewählte Konfiguration ($U = 3$, $N = 2 \cdot 6$) benötigt bei dem Spiegelradius von 1 m mit vernachlässigbarer Unsicherheit einen Spiegelabstand von 134 mm und erzeugte eine Weglängendifferenz von etwa 1,60 m und somit einen freien Spektralbereich von $6,2 \cdot 10^{-3}\mathrm{cm}^{-1}$. Aufgrund der Unsicherheit in der Weglänge der als Etalon verwendeten Herriott-Zelle wurde die Unsicherheit der Frequenz auf $\pm 1\%$ abgeschätzt. Der so gemessene spektrale Abstand zur nächsten deutlich erkennbaren Wasserdampfabsorptionslinie im Emissionsbereich des Lasers stimmte im Rahmen der Unsicherheiten mit dem Literaturwert der HITRAN 2012 Datenbank überein und validierte somit die Kalibrierung der Frequenzachse.

Detektoreinheiten

Die Laserstrahlen wurden mit jeweils einem OAP (Off-Axis Parabolic Mirror) auf die peltiergekühlten MCT-Detektoren der Firma Judson fokussiert. Zur Abschwächung bzw. Vermeidung unerwünschter Interferenzen befanden sich Pinholes vor den OAPs. Die Detektorsignale wurden mittels Lock-in-Technik verstärkt und vom Oszilloskop aufgezeichnet. Über eine GPIB-Schnittstelle wurden dann vom PC durch ein Pythonskript das Oszilloskop, die Manometer und die Thermometer am Messkammergehäuse ausgelesen. Zeitgleich wurden die Massenspektrometerdaten über eine Netzwerkschnittstelle erfasst.

5.5.2 Versuchsdurchführung

Zunächst wurden die Kammer, die Leitungen und das Reinstwasserreservoir evakuiert. Das Wasser im Reservoir fing dabei bei Raumtemperatur an zu sieden. Nachdem etwa ein Drittel verdampft war, wurde das Wasserreservoir geschlossen. Das Abpumpen der restlichen Apparatur über 12 Stunden hinterließ einen Restdruck von weniger als $1,4 \cdot 10^{-6}$ mbar in der Vakuumkammer. Damit war sichergestellt, dass keine weiteren Gase als Verunreinigung in der Messkammer verblieben. Anschließend wurde langsam der Druck mit Wasserdampf aus dem Reinstwasserreservoir auf bis zu 10 mbar erhöht und dabei die Absorption der Wasserdampflinie gemessen. Zur Prüfung, ob Druck und Temperatur in den Messkammern gut ausgeglichen sind und in beiden Zellen die selben Bedingungen galten, wurde zwischenzeitlich der Wassereinlass unterbrochen. Es kam zu keinem messbaren Unterschied zwischen dem statischen und dem dynamischen Zustand, was zeigt, dass der Gaseinlass langsam genug war, damit Druck und Temperatur ausgeglichen waren.

5.5.3 Auswertung

Die Auswertung wurde in der Sprache Python programmiert. Zunächst wurden die Absorptionsspektren bestimmt, wobei die frequenzabhängige Laserintensität I_0 bei evakuierter Kammer und der elektronische Offset des Detektorsignals bei geblocktem Laserstrahl bestimmt wurde. Abb. 5.18 zeigt die Transmissionen für die GHC und die MiniTAC bei unterschiedlichen Wasserpartialdrücken. Die Frequenzachse wurde, wie in Abschnitt 5.6 erläutert, über die Modulationen, verursacht durch die Etalon-Herriott-Zelle, kalibriert. Die Kanalbreite des Oszilloskops ergab sich zu 0,00110(1) cm^{-1} und wurde durch Vergleich mit dem spektralen Abstand zur nächsten Wasserdampfabsorptionslinie bei 10669,439 cm^{-1} bestätigt.

Für ein reales Gas berücksichtigt man den Zusammenhang zwischen Druck und Dichte ρ_n durch die Virialentwicklung, Gleichung (3.46):

$$p = \cdot \rho_n \cdot k_B \cdot T \cdot (1 + n \cdot B(T) + ...),$$

mit dem Druck p, der Teilchendichte ρ_n, der Temperatur T und der Boltzmannkonstante k_B. Der zweite Virialkoeffizient für Wasserdampf wurde berechnet in Übereinstimmung mit Rowlinson et al.[46] nach:

$$\begin{aligned} B(296\mathrm{K}) &= 33 - 15,2 \cdot \exp[1300,7\mathrm{K}/T] \\ &\approx -634\mathrm{cm}^3/\mathrm{mol} \end{aligned} \tag{5.30}$$

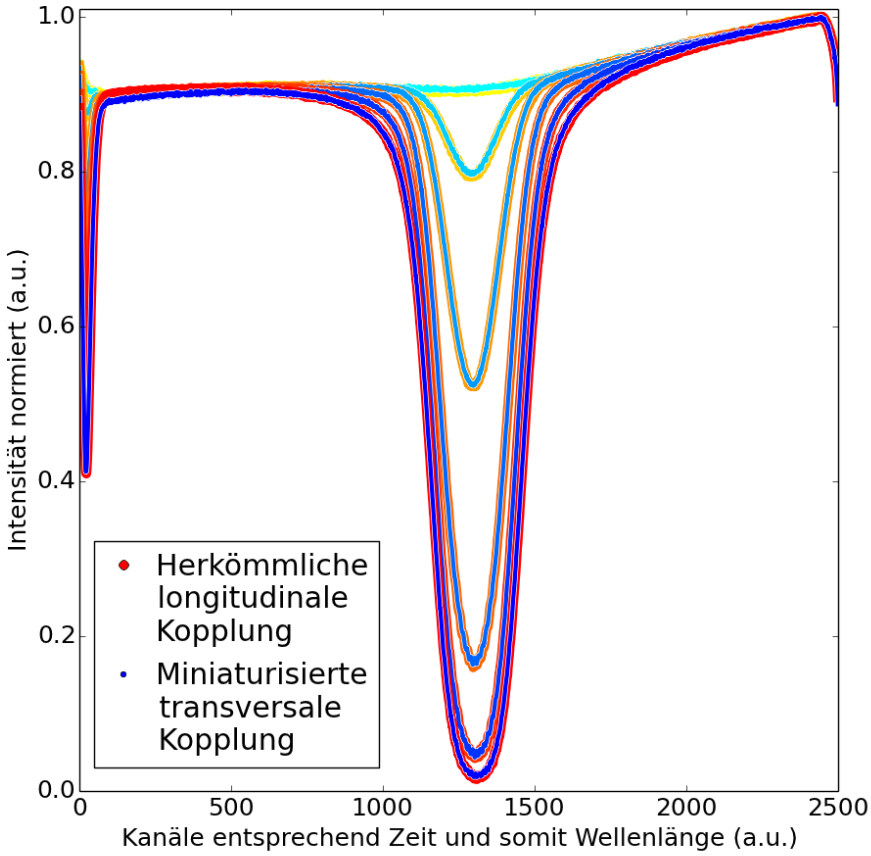


Abb. 5.18: Transmission gemessen mit GHC und MiniTAC bei der Linienstärkenmessung der Wasserdampfabsorptionslinie bei 10670,121 cm^{-1}. Die optischen Weglängen der beiden Zellen unterscheiden sich nur minimal und so zeigen auch die Transmissionen für beide Zellen den gleichen Verlauf.

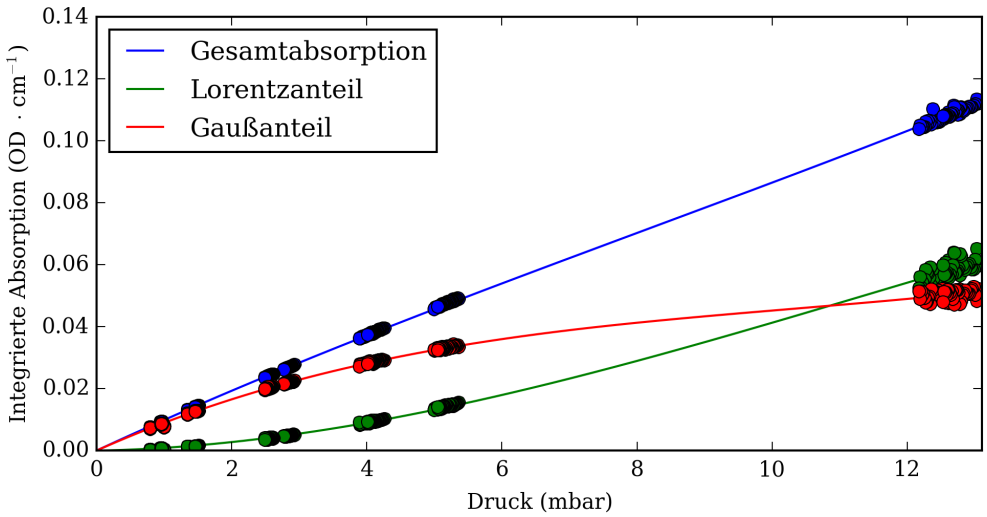


Abb. 5.19: Die mit der TAC gemessene integrale Absorption ist über den Wasserdampfdruck aufgetragen. Bei einem Wasserdampfdruck zwischen 10 und 11 mbar wird der druckabhängige Lorentzanteil des gefitteten Voigtprofils größer als der Gaußanteil, bedingt durch die Raumtemperatur.

Bei dem höchsten gemessenen Druck von 10 mbar beträgt der Einfluss des zweiten Virialkoeffizienten -0,28%.[5] Weitere Virialkoeffizienten höherer Ordnung wurden vernachlässigt.

Das gemessene Wasserisotop $^1H-^{16}O-^1H$ macht 99,73% der Gesamtmenge aus.[47] Der Einfluss durch das reale Gas ist zufällig genauso groß wie der des Isotopenanteils, aber in entgegengesetzter Richtung. Die beiden Effekte kompensieren sich und die verbleibenden 0,01% sind vernachlässigbar gegenüber den anderen Unsicherheiten.

Wie in Abschnitt 3.3.9 eingeführt gilt für die Linienstärke S:

$$S(T) \cdot \rho_n \cdot L = -\int_{+\,\mathrm{inf}}^{-\,\mathrm{inf}} \left\{ \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} \right\} d\nu \tag{5.31}$$

Die integrale Absorption wurde hierbei für verschiedene Wasserdampfpartialdrücke vermessen, wie in Abb. 5.19 exemplarisch für die TAC dargestellt. Die Geradensteigung m_{ln} der in Abb. 5.19 mit blau gefitteten integralen Absorption wird in Formel 5.31 für die integrale Absorption eingesetzt und es folgt:

$$S(T) = \frac{m_{ln}}{\rho_n \cdot L}. \tag{5.32}$$

Hierbei ist ρ_n die Teilchendichte mit $\rho_n = \frac{100\mathrm{kPa}}{k_B \cdot T}$. Der in den Grundlagen (Abschnitt 3.3.4, Abb. 3.8) gezeigte Einfluss der temperaturabhängigen Beset-

[5] $-0,28\% = -\frac{10mbar}{1013mbar} \cdot \frac{634cm^3/mol}{22400cm^3/mol}$

zungswahrscheinlichkeiten auf die gemessenen Linienstärken von 2,2‰/K wird berücksichtigt mit:

$$S(296\text{K}) = S(T) \cdot (1 - 2,2 \cdot 10^{-3} \cdot (T - 296\text{K})). \tag{5.33}$$

Als Ergebnisse für die Stärke der Wasserdampfabsorptionslinie bei 10670,121 cm^{-1} ergeben sich folgende Resultate:

$$\begin{aligned} S(\text{GHC}) &= 3,060(36) \cdot 10^{-22}\text{cm/Molekül} \\ S(\text{TAC}) &= 3,074(36) \cdot 10^{-22}\text{cm/Molekül} \\ S(\text{miniTac}) &= 3,057(36) \cdot 10^{-22}\text{cm/Molekül} \\ S(\text{HITRAN 2012}) &= 3,088(62) \cdot 10^{-22}\text{cm/Molekül.} \end{aligned} \tag{5.34}$$

Die Unsicherheiten mit (k=1) der eigenen Ergebnisse setzen sich aus 1% für die integrale Absorption, 0,5% für die Molekülmenge bzw. Druckmessung und 0,3% für die optische Weglänge zusammen. Weitere Unsicherheiten, wie beispielsweise die der Temperatur, waren vernachlässigbar klein. Für die Unsicherheit des Literaturwertes aus der HITRAN 2012 Datenbank ist ein Wert zwischen 2% und 5% angegeben.[13, 37, 36, 35] Die Ergebnisse der Linienstärkenbestimmung stimmen im Rahmen der Unsicherheiten untereinander und mit dem Literaturwert überein.

5.5.4 Bemerkung zu Querempfindlichkeiten beim Massenspektromer

Befindet sich Wasserdampf in einer Vakuumkammer, so stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Menge Wasserdampf im Volumen und dem an den Kammerwänden adsorbierten Wasser ein. Einige der Wassermoleküle desorbieren, während andere adsorbieren. Fügt man ein zweites Gas hinzu, so erhöht sich die Rate der sich lösenden Wassermoleküle. In einem Nebenexperiment wurde mit dem Aufbau der Linienstärkenmessung geprüft, wie sich das Absorptionssignal und die massenspektroskopischen Zählraten verändern, wenn zunächst eine bestimmte Menge Wasserdampf in die Kammer eingeleitet wird und anschließend lediglich Stickstoff hinzu gegeben wird. Man würde erwarten, dass die Stickstoffmoleküle das an den Kammerwänden haftende Wasser anteilig wieder lösen, sodass mit steigendem Stickstoffdruck auch der Wasserdampfanteil im Kammervolumen steigt. Abb. 5.20 zeigt die Ergebnisse. Bei der Messung mit TLAS steigt der Wasserdampfanteil wie erwartet an. Beim Massenspektrometer fallen die Zählraten für Wasser zunächst sogar und steigen erst bei höheren Stickstoffpartialdrücken in der erwarteten Weise. Die Diskrepanz liegt hier bei knapp 20%. Folglich ist es naheliegend, dass man mit TLAS den gewünschten

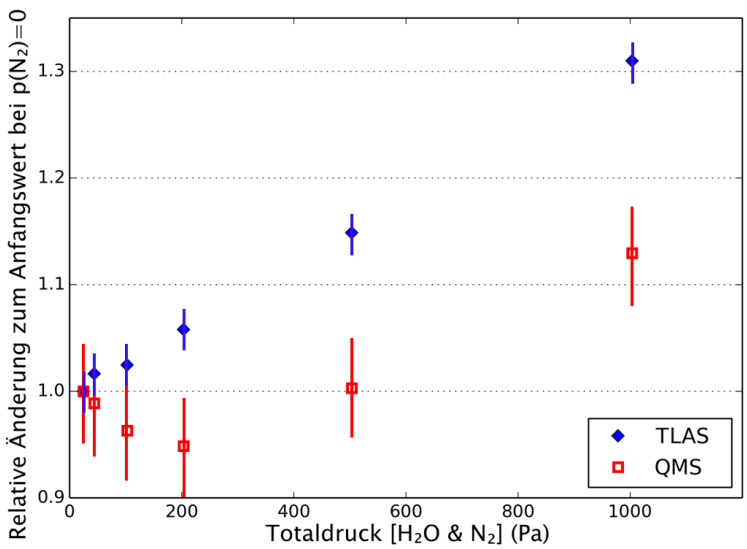


Abb. 5.20: Querempfindlichkeiten beim QMS, Vergleich von TLAS- und QMS-Messergebnissen bei der Partialdruckbestimmung von H_2O bei 24,2 Pa mit N_2 als Restgas. Erwartet wird der mit TLAS gemessene Verlauf.

Partialdurck beispielsweise von Wasserdampf unbeeinflusst durch ein Fremdgas, wie beispielsweise Stickstoff, messen kann, während bei massenspektroskopischen Zählraten Querempfindlichkeiten nicht auszuschließen sind.[91]

5.6 Brechzahlmessung für Raumluft

Im Rahmen dieser Arbeit wurde untersucht, ob die TAC als Interferometer zur Brechzahlmessung eingesetzt werden kann. Als Testgas diente Raumluft. Die Brechzahl von Luft für eine bestimmte Wellenlänge ist abhängig vom Druck, der Temperatur und der Luftfeuchtigkeit. Sind Temperatur und Luftfeuchte bekannt, so lässt sich aus der Änderung der Brechzahl die Änderung des Luftdrucks bestimmen. In diesem Experiment wurde ein Verfahren verwendet, welches einem gewöhnlichen Michelson-Interferometer (Abb. 3.18) ähnlich ist. An Stelle des Michelson-Interferometers wurde die Herriott-Zelle mit transversaler Einkopplung verwendet, wobei ein Teil des Laserstrahls das Einkoppelelement traf und der andere vorbeiging, etwa so, dass das Intensitätsverhältnis der beiden Teilstrahlen auf Höhe des Detektors etwa 50:50 entsprach. Die Weglängendifferenz zwischen „den Strahlarmen“ entspricht der Weglänge eines Durchlaufs durch die Herriott-Zelle. Der Krümmungsradius der verwendeten Spiegel beträgt R = 2289,1(1,4) mm. Der Piezoaktuator, zum Anfahren des gewünschten Spiegelabstands, war zu dieser Zeit defekt und konnte nur an den mechanisch

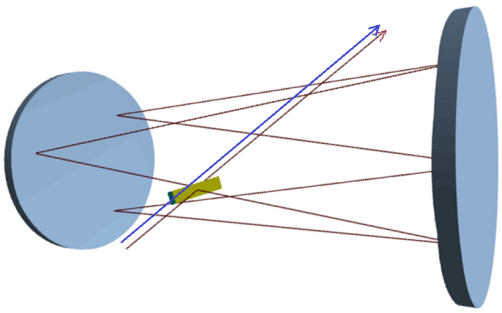


Abb. 5.21: TAC: Herriott-Zelle mit transversaler Einkopplung. In diesem Beispiel ist der Spiegelabstand gleich der Brennweite bzw. gleich dem halben Krümmungsradius. Analog zum Michelson-Interferometer vollführen die zwei Teilstrahlen, hier blau und braun dargestellt, zwei unterschiedliche Wege, wobei die Weglängendifferenz gerade einem kompletten Durchgang in der Herriott-Zelle entspricht.

maximalen Abstand von 437(2) mm verfahren werden. Entsprechend der Berechnungen beträgt der Spiegelabstand der nächstgelegenen geschlossenen Konfiguration 437,18 mm. Bei einem Radius des Spotmusters von 45 mm beträgt die Weglänge 4364(20) mm. Im Vakuum passen 4657000(22000) Wellenzüge à 937 nm in die Weglängendifferenz entsprechend eines kompletten Umlaufs in der Herriott-Zelle. Der Freie Spektralbereich ergibt sich zu:

$$FSR = 1/(436,4\text{cm}) = 0,00229(1)\text{cm}^{-1} \tag{5.35}$$

Wird nun die Frequenz der Laseremission durch das Anlegen einer sägezahnförmigen heizenden Spannungsrampe verstimmt, so wird der Intensitätsverlauf entsprechend dem FSR moduliert. Abb. 5.22 zeigt ein solches Durchstimmen, wobei der Intensitätsverlauf gegeben ist, durch die Kombination aus lasertemperaturabhängiger Emissionsleistung und interferenzbedingter sinusförmiger Modulation. Die angelegte Rampe von ± 0,02 V verstimmt die Frequenz des Lasers um 27,5(5) FSR. Das bedeutet der Laser stimmt mit 2,00(5) cm^{-1}/V durch. Die Brechzahl von Luft beträgt: 1,00026474(4) mit folgenden während des Experiments herrschenden Bedingungen:

- Vakuumwellenlänge = 937(1) nm
- Lufttemperatur = 24,8(5) °C
- Luftdruck = 1013,2(5) mbar
- relative Luftfeuchte = 48(1)%

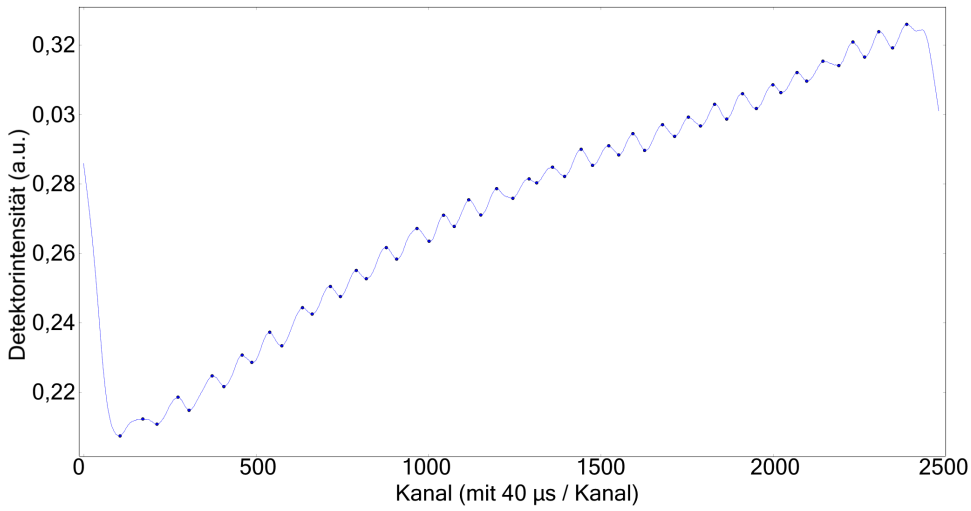


Abb. 5.22: Durch Anlegen einer Rampe ± 0,02 V mit einer Repetitionsrate von 10 Hz wird der Laser periodisch in seiner Emissionswellenlänge durchgestimmt. Der FSR, also auch der Abstand zwischen zwei Maxima in der Modulation, betrug hierbei $0,00229(1)\ cm^{-1}$. Die Punkte markieren die Extrema, welche für die weitere Auswertung verwendet werden.

berechnet nach der Formel von Edlén.[92] Entsprechend würden 1233 Wellenzüge mehr in den Strahlarm passen, falls Raumluft unter Normaldruck statt einem Vakuum als Medium verwendet wird. Bei einem vorausgesetzten linearen Zusammenhang entspricht das 1,217 Perioden pro mbar Druckänderung.

Während des Experimentes stieg die durchschnittlich gemessene Temperatur von etwa 24,95 °C auf 25,05 °C. Bei einem Luftdruck von 10 mbar hat die Temperaturänderung von 0,1 K eine Brechzahländerung kleiner $-1 \cdot 10^{-8}$ zur Folge, was etwa einer zwanzigstel Periode entspricht und an dieser Stelle vernachlässigbar ist.

Wird nun der Druck und damit die Brechzahl verändert, so verschieben sich die Positionen der Extremalstellen der Intensitätsmodulation. Diese Verschiebung lässt sich mit der geringsten Unsicherheit bestimmen, wenn alle Extrema berücksichtigt werden. Die Maxima und Minima wurden durchnummeriert und jeweils mit einem Polynom zweiten Grades für jedes Spektrum gefittet. Das Fitergebnis wird in Abb. 5.23 für ein Spektrum dargestellt. Eine Verschiebung der Extrema durch die Brechzahländerung verursacht eine Änderung des Offsets im gefitteten Polynom. Abb. 5.24 zeigt den Verlauf des Offsets bei wachsendem Druck. Die Frequenz der Laseremission driftet trotz Temperaturreglung. Die Ursache ist ein Temperaturgradient zwischen dem Temperaturfühler im Innern des Lasergehäuses und dem Lasermedium selber. Dieser Gradient ändert sich in

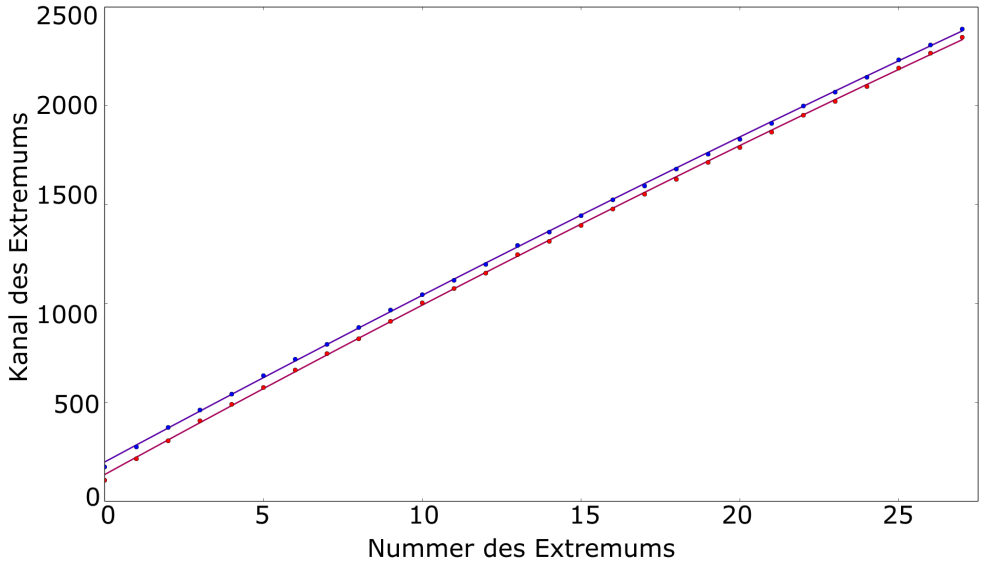


Abb. 5.23: Quadratischer Fit der Kanalpositionen jeweils von den Maxima und Minima der Modulationen für ein Spektrum bei konstantem Druck.

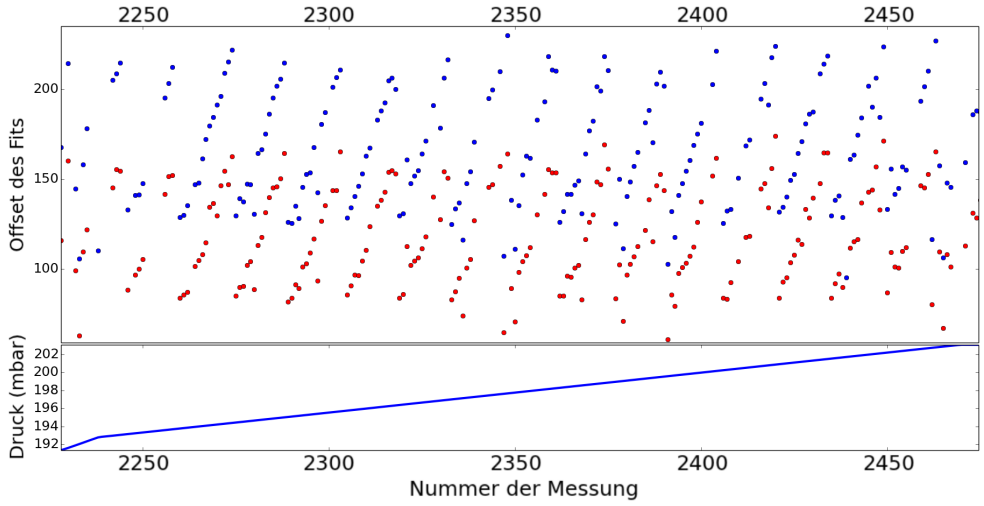


Abb. 5.24: Brechzahlmessung bei wachsendem Luftdruck. Der gemessene Druck ist in der unteren Grafik dargestellt. In der oberen Grafik sieht man die Änderung des Offsets aus Abb. 5.23. Es muss berücksichtigt werden, dass immer, wenn durch die Verschiebung der Modulationen ein neues Extremum im Spektrum erreicht wird, der Offset sprunghaft abfällt, da sich die Nummerierung der Extrema in diesem Moment ändert.

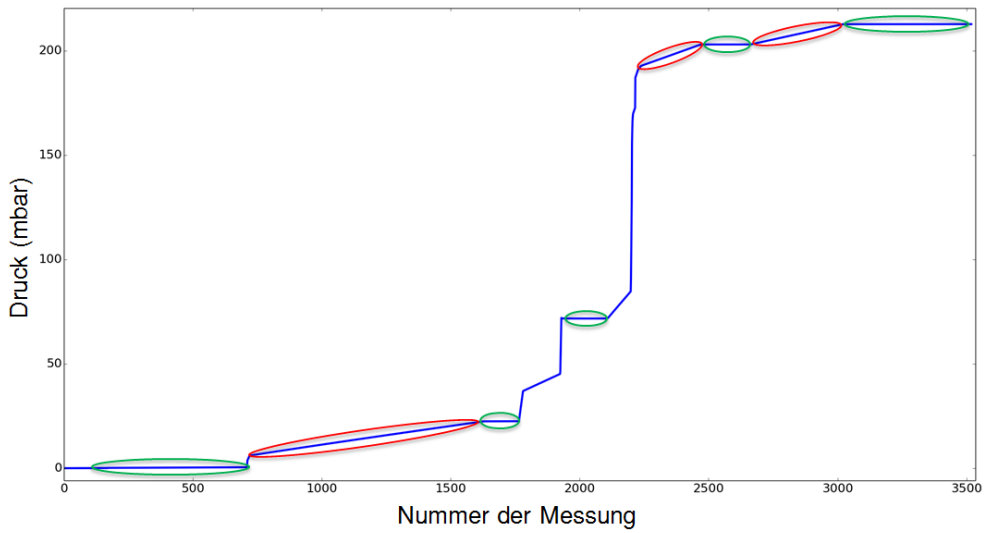


Abb. 5.25: Beabsichtigt unstetiger Druckverlauf über die Gesamtdauer von fünfeinhalb Stunden bei der Brechzahlmessung mit möglichst verschiedenen Druckänderungen und zwischenzeitlich wiederholt konstantem Druck.

Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur. Es dauert teilweise Stunden bis sich die Temperatur von Lasertreiber und Gehäuse stabilisiert haben. Zur Unterscheidung, mit welchem Anteil die Modulationen laserabhängig driften und welcher Anteil durch die Änderung der Brechzahl verursacht wird, wurde der Druck während der Messdauer abschnittsweise mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten erhöht und zwischenzeitlich konstant gehalten. Der Modulationsdrift während der Phasen konstanten Drucks repräsentiert den Frequenzdrift des Lasers. Abb. 5.25 zeigt den entsprechenden Druckverlauf, wobei aus der gesamten Messreihe die fünf grün umrandeten Intervalle zur Bestimmung der Drift der Laserfrequenz und die drei rot umrandeten Intervalle zur Bestimmung der Brechzahländerung verwendet wurden. Zu Beginn der Messreihe driftete der Laser um 0,023(1) Perioden pro Messung und zum Ende hin waren es 0,014(1) Perioden pro Messung, wobei eine Messung aus der Mittelung von 20 Spektren und dem Auslesen des Oszilloskops von insgesamt 6(1) s bestand. Der Modulationsdrift wurde linear interpoliert mit 2,6(7) Perioden/Messung^2 und bei der folgenden Bestimmung der Brechzahländerung berücksichtigt. Hierfür wird die Anzahl der Perioden über die Druckänderung aufgetragen. Die schwarzen Rauten in Abb. 5.26 zeigen die Werte ohne Korrektur und die blauen Kreise zeigen die um die Frequenzdrift korrigierten Werte. Nach der Korrektur streuen die Messwerte wesentlich weniger um den erwarteten linearen Zusammenhang zwischen der Verschiebung der Extrema und dem Druck. Das Ergebnis lautet 1,15(11) Perioden/mbar. Es ist somit 6% kleiner als der zuvor oben berechne-

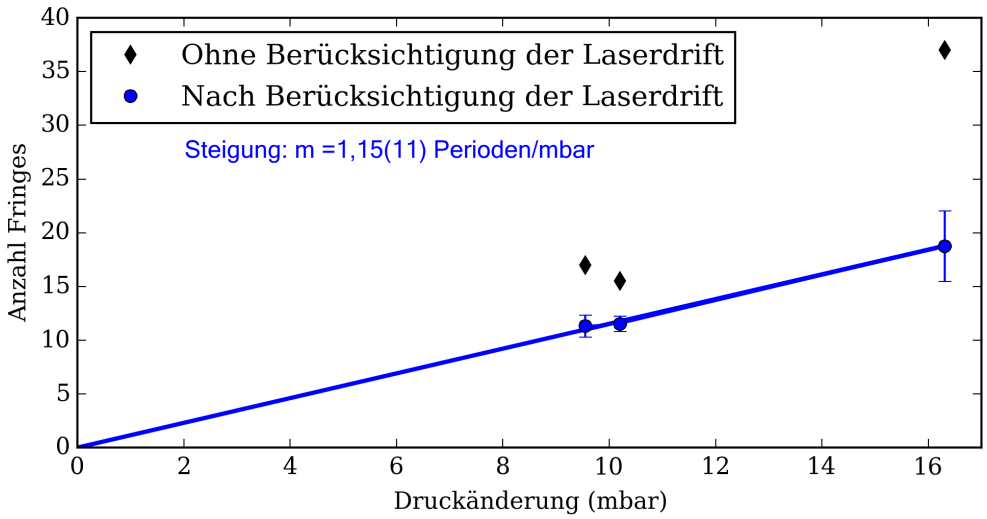


Abb. 5.26: Modulationen pro mbar Raumluft gemessen mit der TAC. Die unkorrigierten Werte sind als schwarze Rauten dargestellt. Die Unsicherheiten ohne Berücksichtigung der Modulationsdrift sind kleiner als die Symbole. Die um die Frequenzdrift korrigierten Messwerte sind blau dargestellt.

te theoretisch erwartete Wert von 1,217 Perioden/mbar. Für die experimentell bestimmte Brechzahl der Raumluft folgt:

$$N(exp) = 1,000251(24), \tag{5.36}$$

in Übereinstimmung mit dem theoretisch erwarteten Wert nach der Edlén Formel[92]:

$$N(theo) = 1,00026474(4). \tag{5.37}$$

Im nächsten Schritt sollte eine Referenzzelle zur gleichzeitigen Aufnahme der Frequenzdrift verwendet und die Auflösung erhöht werden, indem die optische Weglänge der transversal gekoppelten Herriott-Zelle von 4,364(8) m auf 30,691(42) m vergrößert wurde. Entsprechend der siebenfach größeren optischen Weglänge hätte man einen Faktor sieben in der Auflösung gewonnen. Allerdings war es wegen der unzureichenden Kohärenzlänge des Lasers nicht möglich, Interferenzen über diese Weglänge zu erzeugen. Die Kohärenzlänge der verwendeten Laserdiode beträgt laut Hersteller schätzungsweise 10 m. Alternativ wurde ein frequenzstabilisierter He-Ne-Laser verwendet. Somit war kein Durchstimmen mehr möglich und als Messmethode wurde das zeitabhängige Zählen von Modulationen während einer schnelleren Druckänderung verwendet. Abb. 5.27 zeigt zwei mit dem Oszilloskop aufgenommene Intensitätsverläufe bei unterschiedlich schnellen Druckänderungen. Insgesamt wurden fünf Versuchsreihen

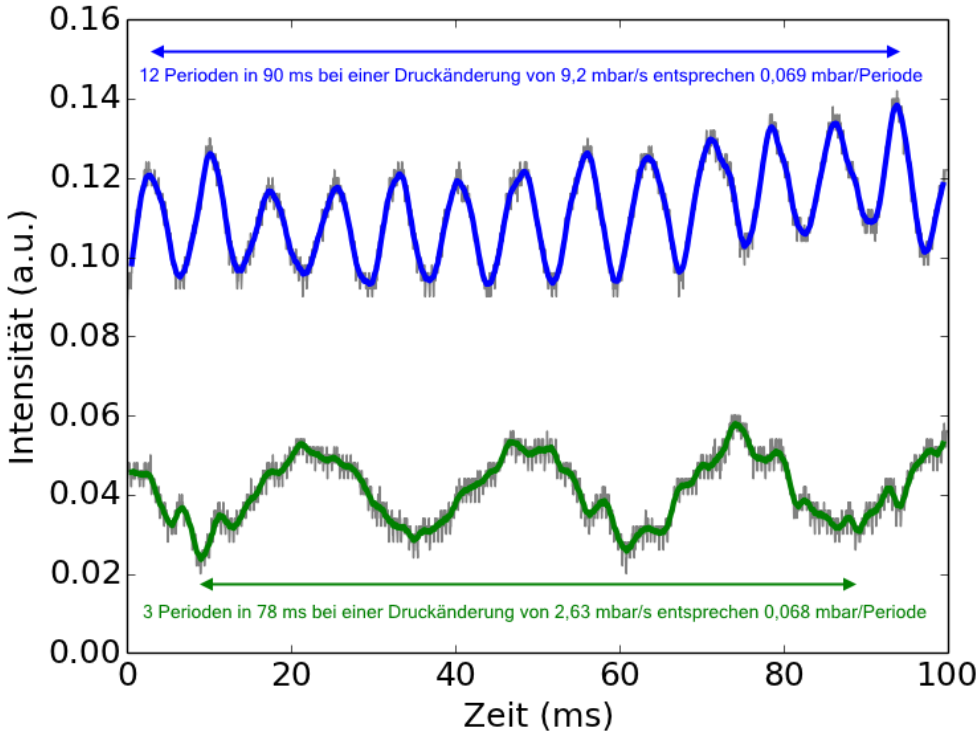


Abb. 5.27: Modulationen mit dem He-Ne-Laser bei der Druckänderung zählen. Die Messkammer füllt sich mit Raumluft. Die so entstehende Brechzahländerung sorgt für alternierende Maxima und Minima. Aus deren Periodizität lässt sich die Brechzahl des eingelassenen Gases bei bekannter Druckänderung bestimmen.

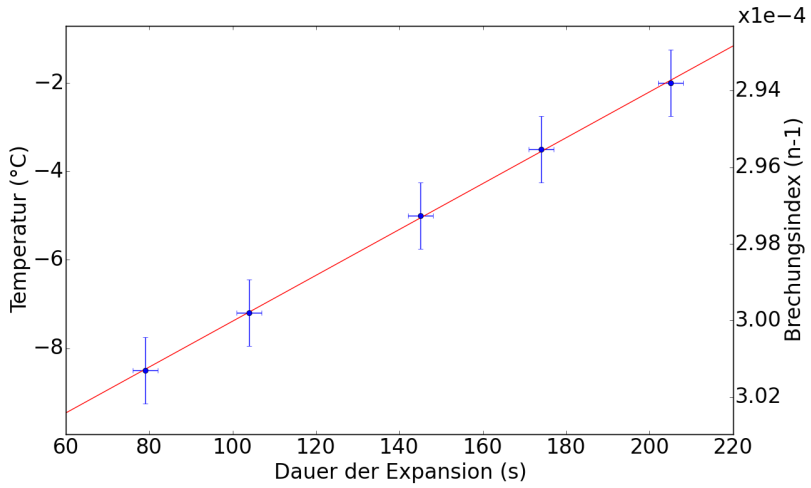


Abb. 5.28: Expansionszeiten und Gastemperaturen berechnet aus den gemessenen Brechzahlen nach der Formel von Ciddor et al.[93, 94, 95]

mit möglichst unterschiedlichen Geschwindigkeiten des Druckzuwachses realisiert. So wurde der Druck von 150 mbar auf 900 mbar während der verschiedenen Messungen binnen 79 s, 104 s, 145 s, 174 s und 205 s erhöht. Die aus den Perioden pro Sekunde berechneten Brechzahlen betrugen 1,00030121, 1,00029981, 1,00029715, 1,00029548 und 1,00029387. Diese unterscheiden sich deutlich von den zunächst erwarteten 1,00026474(4). Als Grund wird die Abkühlung aufgrund der Expansion angenommen. Je schneller die Füllung geschieht, desto geringer ist der Temperaturausgleich mit der Umgebung und desto kälter wird das Gas. Abb. 5.28 verdeutlicht den Zusammenhang zwischen Dauer der Expansion und den aus den Brechzahlen nach der „Ciddor“-Formel berechneten Gastemperaturen.[93, 94, 95] Aus den Ergebnissen dieser Machbarkeitsstudie geht hervor, dass die TAC im „Interferenzmodus“ zur Bestimmung der Brechzahl geeignet ist. Zur Verbesserung der Unsicherheiten sollten jedoch folgende Punkte berücksichtigt werden.

Eine möglichst lange optische Weglänge sorgt für eine hohe Anzahl Perioden pro mbar und somit für eine hohe Empfindlichkeit. Hierfür muss gewährleistet sein, dass die Kohärenz auch nach Durchlauf der gesamten Zelle noch erhalten ist. Eine Zelle mit 300 m optischer Weglänge sollte hier realisierbar sein. Wenn die Lichtquelle zudem zügig durchstimmbar ist, erhöht das die Güte der Messung und auch die Eindeutigkeit, ob eine Druckzunahme oder Druckabnahme vorliegt.[6] Alternativ können auch zwei oder mehrere Lichtquellen sta-

[6]Bei nur einer Frequenz und beispielsweise einer Phase $\phi = \pi/2$ für den Sinus der Modulation ist der Intensitätsverlauf derselbe, ob der Druck wächst oder fällt. Misst man jedoch spektral aufgelöst mindestens einen Wellenzug, so hat man die Informationen über alle

biler aber unterschiedlicher Wellenlänge verwendet werden. Zur Vermeidung einer drastischen Temperaturänderung des Gases durch die Expansion sollte diese nicht zu schnell geschehen und der Wärmeaustausch zwischen Gas und Umgebung möglichst effizient sein. Bei einer Unsicherheit in der Phasenbestimmung von $\pi/10$ und bei einem Zusammenhang von etwa 150 Perioden pro mbar ist eine Auflösung besser 10^{-3} mbar zu erwarten. Bei Normaldruck entspricht das einer relativen Auflösung von 10^{-6}. Es wird hier von Auflösung und nicht Unsicherheit gesprochen, denn die Änderungen der optischen Weglänge, aufgrund der druckabhängigen Kompression bzw. der temperaturabhängigen Ausdehnung der Spiegel samt Abstandshalter, liegen in der gleichen Relation.

Phasen von Null bis zwei Pi und daher eine eindeutige Information.

6 Zusammenfassung

6.1 Vergleich von Online- und Beutelmessung von Atemproben mittels Massenspektroskopie

Der Vergleich der Online- und Beutelmessung zeigt, dass die Onlinemessung wesentlich sensitiver ist. So stimmten die von uns mit der Onlinemessung bestimmten Atemgaskonzentrationen bei 22 von 27 Masse-zu-Ladung-Verhältnissen mit den jeweiligen Literaturwerten überein. Hingegen lieferten Beutelmessung und Onlinemessung lediglich bei 6 von 27 m/e-Verhältnissen die gleichen Ergebnisse. Und zwar für Methanol(33), Aceton(59), Dimethylsulfid und Ethandiol(63), 2,3-Butandion(87) und Monoterpene(137 und 81 für Fragmente). Die gemessenen Abklingzeiten bei der Beutellagerung unterschieden sich teilweise deutlich von den Literaturwerten. Besonders deutlich ist beispielsweise das Abklingen für Methanol erkennbar. Die Literaturwerte für die Halbwertszeit betragen hier 279(29) h bzw. 175 h, während das eigene Ergebnis 105(15) h betrug. Ebenso konnte ein Zusammenhang zwischen der Zeit seit der letzten Mahlzeit und der Methanolkonzentration im Atem gezeigt werden. Die Konzentration nimmt mit einer Halbwertszeit von 8(2) h ab. Insbesondere für die m/e-Verhältnisse: 45, 46, 47, 61, 62, 88 und 89 ist ein rapides Anwachsen der Beutelkonzentrationen innerhalb der ersten zehn Stunden zu erkennen. Es ist naheliegend, dass es sich hierbei um das aus der Beutelmembran ausgasende organische Lösungsmittel Dimethylacetamid (DMAC, Molare Masse: 87,12 g/mol, Summenformel: C_4H_9NO) handelt mit den Bestandteilen Essigsäure (Molare Masse 60,05 g/mol, Summenformel: $C_2H_4O_2$) und Dimethylamin (Molare Masse 45,08 g/mol, Summenformel: C_2H_7N). Bei der Lagerung von Atemproben mit Tedlarbags sind drei Punkte besonders kritisch.

1. Die Membran ist durchlässig, so dass Moleküle je nach Konzentrationsgradienten hinein oder hinaus diffundieren.

2. Lösungsmittel, wie beispielsweise DMAC, aus dem Beutelmaterial gelangen in die Probe.

3. Der Wassergehalt der Probe sinkt rapide bei der Beutellagerung. Außerdem ist der Sättigungsdampfdruck von Wasser stark temperaturabhängig,

was zu entsprechenden Konzentrationsschwankungen führt.

6.2 Einfluss vom Restgas auf die mit NDIRS gemessenen Gaskonzentrationen

Der in der Charité beim Leberfunktionstest auftretende Einfluss von dem Patienten künstlich hinzugefügten Sauerstoff auf das mit NDIRS gemessene $^{13}CO_2$ zu $^{12}CO_2$ Verhältnis konnte im Labor bestätigt werden. Für reinen Sauerstoff statt Stickstoff als Restgas wurde ein Zuwachs von 20,0(1) Promille gemessen. Als Ursache wurde die CO_2-Linienverbreiterung vermutet, welche für Sauerstoff geringer ist als für Stickstoff. In diesem Zusammenhang wurde die Linienverbreiterung durch die Gase Helium, Argon, Methan und Propan ebenfalls neben der durch Sauerstoff bestimmt. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den vorhandenen Literaturwerten. Methan und Propan lieferten als einzige eine stärkere Verbreiterung als Stickstoff. Für sie lagen keine Referenzwerte vor. Der mögliche Einfluss der Linienbreite auf das mit NDIRS gemessene Verhältnis wurde anhand der gefundenen Parameter sowie den Daten aus der HITRAN-2012-Datenbank mit einem eigenen „Python“-Skript simuliert. Die Ergebnisse sind stark abhängig vom gewählten Spektralbereich und von der CO_2-Konzentration in der Probe sowie deren Temperatur. Es wird allerdings deutlich, dass Abweichungen von über 20 Promille sehr realistisch sind. Auch bei sehr konstanter Temperatur und einem geschickt gewählten Spektralbereich für die Emission der Lichtquelle bleibt der Sauerstoffeinfluss selber abhängig von der CO_2-Konzentration. Zur Bestimmung der CO_2-Konzentration braucht man allerdings bereits die Korrektur durch den Sauerstoffgehalt. Eines von beidem muss also bekannt sein, um das andere genau bestimmen zu können. Eine Korrektur scheint daher überhaupt nur möglich, wenn neben den oben genannten Voraussetzungen alle Komponenten und zugehörigen Partialdrücke des Restgases genau genug bekannt sind und sich das Spektrum der Lichtquelle nicht ändert. Als Alternative wurde die spektral aufgelöste Messmethode TLAS (Tunable Laser Absorption Spectroscopy) vorgeschlagen und gezeigt, dass mit ihr selbst bei einer direkten Onlinemessung am Probanden sauerstoffunabhängig das besagte CO_2-Isotopenverhältnis auf $\pm$ 1 Promille genau bestimmt werden kann.

6.3 Simulation und Aufbau einer astigmatischen Herriott-Zelle für die Laserabsorptionsspektroskopie

Mit zwei konkaven Zylinderspiegeln, die gegeneinander verdreht werden, wurde zunächst eine astigmatische Herriott-Zelle simuliert und anschließend im Labor umgesetzt. Die über die Lichtlaufzeit bei einem Spiegelabstand von 2,55(1) m bestimmte Anzahl der Durchläufe beträgt 237. Die daraus bestimmte Weglänge lag bei 604(3) m. Mit einer geeigneten Lichtquelle mit richtungsstabiler Strahlemission können hiermit entsprechend sensitive Absorptionsmessungen durchgeführt werden. Für CO_2 wird hier beispielsweise bei den starken Absorptionslinien der asymmetrischen Streckschwingung ein Limit der Detektierbarkeit von unter 200 pptv erwartet.

6.4 Der Strahlverlauf in Herriott-Zellen und die korrekten Abstände geschlossener Konfigurationen

Im Rahmen dieser Arbeit wurde festgestellt, dass die Formel 3.50 der Abstände D geschlossener Konfigurationen aus der Veröffentlichung von Herriott et al. als Näherung für die angestrebten Unsicherheiten im Subpromillebereich unzureichend ist.[14, 15] Ebenso die darauf aufbauende Formel 3.51 der gesamten optischen Weglänge L aus der Arbeit von Altmann et al.[52]

$$D_{\text{alt}} = R \cdot \left(1 - \cos\left(\frac{U}{N} \cdot \pi\right)\right)$$

und

$$L_{\text{alt}} = 2N \cdot \left(d + \frac{r_{\text{s}}^2}{2 \cdot R - d}\right)$$

Daher wurden während dieser Arbeit eigene Formeln hergeleitet, die auf keiner Näherung basieren. Für den korrekten Spiegelabstand D geschlossener Konfigurationen in Abhängigkeit vom Spotmusterradius r_s gilt nach Formel 5.24:

$$D_{\text{neu}} = (R - s)\left(1 - \cos\left(\pi \frac{U}{N}\right)\right) + 2s$$

mit $s = R - \sqrt{R^2 - r_s^2}$. Für die korrekte gesamte optische Weglänge L im Innern der Zelle gilt nach Formel 5.23:

$$L_{\text{neu}} = 2N \cdot \sqrt{2r_s^2 \cdot \left(1 - \cos\left(\pi \frac{U}{N}\right)\right) + (R^2 - r_s^2) \cdot \left(1 - \cos\left(\pi \frac{U}{N}\right)\right)^2}.$$

Die gefundenen Ergebnisse stimmen mit Raytracingsimulationen überein. Auch lassen sich somit experimentell gefundene Effekte erklären, wie die Abweichung der Reflektionen vom Muster einer Ellipse und die Verformung des Strahlprofils.

6.5 Bestimmung optischer Weglängen der verwendeten Herriott-Zellen

Die effektiven Krümmungsradien der verwendeten Spiegel und die optischen Weglängen der Herriott-Zellen konnten jeweils mit Unsicherheiten unter einem Promille bestimmt werden.

$$\begin{aligned} R(\text{GHC}) &= 1,00008(28)\text{m} \\ R(\text{TAC}) &= 2,29082(135)\text{m} \\ R(\text{miniTAC}) &= 1,52586(95)\text{m} \\ L(\text{GHC}) &= 30,913(27)\text{m} \\ L(\text{TAC}) &= 29,962(46)\text{m} \\ L(\text{miniTAC}) &= 30,957(42)\text{m}. \end{aligned}$$

6.6 Validierung der opt. Weglängen anhand von Linienstärkenmessungen an Wasserdampf

Die bereits vorhandene Herriott-Zelle mit Einkopplung durch ein Loch im Spiegel (GHC) wurde zunächst in Betrieb genommen und mit ihr die Linienstärke der Wasserdampfabsorption bei 10670,121 cm^{-1} vermessen. Anschließend wurde sie durch die Herriott-Zelle mit seitlicher Einkopplung (TAC) ersetzt und die Linienstärkenmessung wiederholt. Die gesammelten Erfahrungen sowie die eigenen Pythonskripte zur Simulation des Strahlverlaufs ermöglichten die Konstruktion der miniaturisierten, transportablen TAC (miniTAC), wobei die Wahl der Konfiguration und die Position des Einkoppelplättchens von besonderer Bedeutung war. Die Konstruktionsplanung mittels CAD war Thema einer Masterarbeit, mit dessen Betreuung ich beauftragt wurde.[87] Die miniTAC entsprach den Anforderungen des Projektpartners neoplas control GmbH und mit ihr wurde abschließend die Linienstärke der Wasserdampfabsorption vermessen. Die Messung wurde simultan mit der GHC am gleichen Gas durchgeführt, da die beiden Messkammern hierbei direkt verbunden waren. Alle Ergebnisse der gemessenen Linienstärken stimmen untereinander und mit dem Literaturwert

der HITRAN 2012 Datenbank überein.

$$\begin{aligned} S(\text{GHC}) &= 3,060(36) \cdot 10^{-22}\text{cm/Molekül} \\ S(\text{TAC}) &= 3,074(36) \cdot 10^{-22}\text{cm/Molekül} \\ S(\text{miniTac}) &= 3,057(36) \cdot 10^{-22}\text{cm/Molekül} \\ S(\text{HITRAN 2012}) &= 3,088(62) \cdot 10^{-22}\text{cm/Molekül.} \end{aligned} \tag{6.1}$$

Mit dem QMS wurde der falsche Partialdruck von Wasserdampf gemessen, sobald Stickstoff als Restgas hinzu kam, während das mit TLAS nicht der Fall war.

6.7 Brechzahlmessung an Raumluft

Mit den als Interferometer eingesetzten Herriott-Zellen wurde die Brechzahl von Raumluft vermessen. Es wurden zwei Messverfahren verwendet. Erstens: Mit einer optischen Weglängendifferenz von 4,364(8) m in der TAC und dem durchstimmbaren IR-Diodenlaser der zuvor beschriebenen Absorptionsmessung wurde folgende Brechzahl bestimmt:

$$N(exp) = 1,000251(21) \tag{6.2}$$

Diese entspricht dem theoretischen Wert nach der Edlén Formel[92] im Rahmen der Unsicherheiten:

$$N(theo) = 1,00026474(4). \tag{6.3}$$

Zweitens: mit einer optischen Weglängendifferenz von 30,691(42) m in der miniTAC mit einem frequenzstabilisierten He-Ne-Laser. Die gemessenen Brechzahlen waren mit den Expansionszeiten zum Befüllen der Messkammer antikorreliert und unterschieden sich deutlich von dem Theoriewert, sodass im Extremfall die Refraktivität um mehr als 10% abwich. Im Gegensatz zum ersten Verfahren wurde die Raumluft hierbei relativ zügig in die Messkammer expandiert und daher blieb keine Zeit für einen guten Temperaturausgleich. Man erwartet tiefere Temperaturen bei schnellerer Befüllung. Berechnet man aus den gemessenen Brechzahlen die Temperatur der Luft, so konnte dieser Zusammenhang bestätigt werden und es zeigte sich, dass die Gastemperatur im Experiment bei einer Expansionszeit von 80 s um knapp 30 K auf unter -8 °C abkühlte.

7 Ausblick

Die Atemgasanalysen haben das Potential, in Zukunft neben den genannten Beispielen in vielen weiteren Bereichen zur sensitiven, spezifischen und patientenfreundlichen Diagnose von Erkrankungen eingesetzt zu werden. Auch wenn bei der Bevölkerung nach eigenen Umfragen ein großer Bedarf besteht, sind für eine Lungenkrebsvorsorgeuntersuchung noch viele Vorarbeiten nötig. Eine mehrjährige Studie an einer Vielzahl vermeintlich gesunder Probanden scheint notwendig, bei der der zeitliche Verlauf der VOC-Konzentrationen berücksichtigt wird. Bei Probanden, welche dann im untersuchten Zeitraum erkranken, könnten die Unterschiede in den VOC-Konzentrationen, unbeeinflusst durch Medikamente oder andere Einflüsse der Behandlung bzw. Krankenhausumgebung, festgestellt werden. Außerdem werden Untersuchungen zur Entwicklung plausibler Modelle hilfreich sein, wie beispielsweise Invitromessungen an Lungenzellkulturen.[96, 97] Filipiak et al. fanden hierbei bereits unter anderem signifikant erhöhte Ethanol- und Octankonzentrationen bei Lungenkrebszellen im Vergleich zu gesunden.[98] Hoffnung auf Erfolg gibt nicht zuletzt der stetige Fortschritt in der Technologie. In diesem Fall sind es sensitivere Messmethoden, unter Berücksichtigung von Querempfindlichkeiten, Verbesserungen in der Auswertung durch Maschinenlernen in Kombination mit den besagten Modellen und biologisch-chemischem Hintergrundwissen sowie ausgeklügelte Varianten der Probennahme und Lagerung.

Die Vakuummetrologie plant ein neues Primärnormal in Form eines optischen Vakuumnormals. Die theoretisch berechnete Refraktivität von He soll mit einer relativen Unsicherheit von 10^{-7} als Ausgangsgröße dienen.[99] Für die Brechzahlmessung von He und N_2 bei Normaldruck wird eine entsprechende Gesamtunsicherheit in Höhe von $5 \cdot 10^{-6}$ (k=2) oder besser angestrebt, wie in Abb. 7.1 dargestellt.

Derzeit ist allerdings geplant einen Fabry-Perot-Resonator anstelle der optischen Langwegzelle einzusetzen, da diese Messmethode geringere Unsicherheiten verspricht.[100, 101, 102] Allerdings bietet auch die Verwendung der TAC zur Messung der Brechzahl Vorteile, beispielsweise wenn besonders schnelle Druckänderungen nachvollzogen werden sollen und die Anforderungen an die Unsicherheiten nicht im unteren ppm-Bereich liegen.

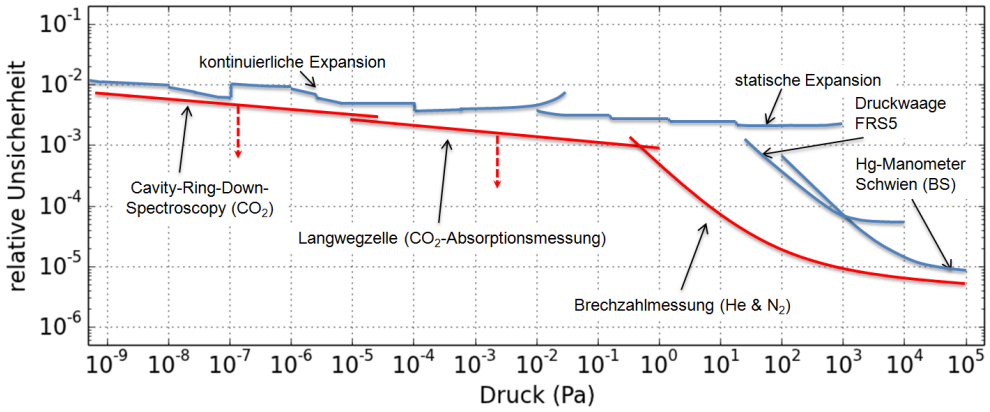


Abb. 7.1: Ausblick für geplante optische Vakuumnormale in der PTB mit zugehörigem Druckbereich und relativen Unsicherheiten. Die blauen Verläufe zeigen den Status Quo. Die roten Verläufe zeigen die Planung für die optischen Methoden.

Ab Drücken unter einem Pascal soll dann die Absorptionsmessung an CO_2 eingesetzt werden. Der derzeit abgeschätzte Ausgangswert der relativen Unsicherheit liegt bei einem Promille, mit entsprechendem Potenzial zu niedrigeren Unsicherheiten. Die eigens hergeleitete Formel der ungenäherten Spiegelabstände und optischen Weglängen von Herriott-Zellen in Kombination mit Raytracingsimulationen liefert vielversprechende Unsicherheiten kleiner 10^{-4} in der optischen Weglänge. Das ist eine deutliche Verbesserung gegenüber der Bestimmungen der optischen Weglänge über den Vergleich gemessener Absorptionen mit Unsicherheiten von $4 \cdot 10^{-3}$.[103]

Für die TAC wurden die Funktionsprinzipien als optische Langwegzelle und als Frequenzmarker bestätigt. Außerdem wurden Ansätze zur weiteren Verbesserung gefunden. Beispielsweise verfolgt die Firma neoplas control GmbH die Absicht, TAC-Zellen zu vertreiben. Für die präzise Bestimmung der effektiven Krümmungsradien der sphärischen Spiegel und für die Kalibrierung der Frequenzachse bietet die Methode der transversalen Ein- und Auskopplung viele Vorteile und wird zu diesem Zweck auch weiterhin in der PTB eingesetzt werden.

Literaturverzeichnis

[1] L. Pauling, A. B. Robinson, R. Teranishi, and P. Cary. Quantitative analysis of urine vapor and breath by gas-liquid partition chromatography. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 68(10):2374–2376, 1971.

[2] T. H. Risby and S. F. Solga. Current status of clinical breath analysis. *Applied Physics B*, 85(2–3):421–426, 2006.

[3] C. Lourenço and C. Turner. Breath analysis in disease diagnosis: methodological considerations and applications. *Metabolites*, 4(2):465–498, 2014.

[4] A. Jordan, A. Hansel, R. Holzinger, and W. Lindinger. Acetonitrile and benzene in the breath of smokers and non-smokers investigated by proton transfer reaction mass spectrometry (ptr-ms). *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*, 148(1):L1–L3, 1995.

[5] K. Heyne, J. Beckmann, and T. Rubin. Method for determining the 14c content of a gas mixture and system suitable therefore, 2010. EP2470882.

[6] J. B. McManus, P. L. Kebabian, and M. S. Zahniser. Astigmatic mirror multipass absorption cells for long-path-length spectroscopy. *Appl. Opt.*, 34(18):3336–3348, Jun 1995.

[7] J. A. Silver. Simple dense-pattern optical multipass cells. *Appl. Opt.*, 44(31):6545–6556, Nov 2005.

[8] V. L. Kasyutich. Laser beam patterns of an optical cavity formed by two twisted cylindrical mirrors. *Applied Physics B*, 96(1):141–148, 2009.

[9] K. Jousten, P. Röhl, and V. A. Contreras. Volume ratio determination in static expansion systems by means of a spinning rotor gauge. *Vacuum*, 52(4):491–499, 1999.

[10] W. Jitschin, R. Lachenmann, A. Jünemann, U. Friedrichsen, E. Lippelt, B. Kossek, H. Grave, K. Galda, K.-H. Bernhardt, G. Livesey, et al. *Wutz Handbuch Vakuumtechnik: Theorie und Praxis.* Springer-Verlag, 2013.

[11] W. Jitschin, K. Jousten, and D. Wandrey. Design and evaluation of a primary high-vacuum standard. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 10(5):3344–3351, 1992.

[12] J. Jäger. Use of a precision mercury manometer with capacitance sensing of the menisci. *Metrologia*, 30(6):553, 1994.

[13] L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, M. Birk, L. Bizzocchi, V. Boudon, L. R. Brown, et al. The hitran2012 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 130:4–50, 2013.

[14] D. R. Herriott, H. Kogelnik, and R. Kompfner. Off-axis paths in spherical mirror interferometers. *Appl. Opt.*, 3(4):523–526, Apr 1964.

[15] D. R. Herriott and H. J. Schulte. Folded optical delay lines. *Appl. Opt.*, 4(8):883–889, Aug 1965.

[16] G. J. Padilla Viquez. Optical component, December 15 2010. US Patent App. 13/579,154.

[17] M. McCulloch, T. Jezierski, M. Broffman, A. Hubbard, K. Turner, and T. Janecki. Diagnostic accuracy of canine scent detection in early-and late-stage lung and breast cancers. *Integrative cancer therapies*, 5(1):30–39, 2006.

[18] R. Ehmann, E. Boedeker, U. Friedrich, J. Sagert, J. Dippon, G. Friedel, and T. Walles. Canine scent detection in the diagnosis of lung cancer: revisiting a puzzling phenomenon. *European Respiratory Journal*, 39(3):669–676, 2012.

[19] F. Röck, N. Barsan, and U. Weimar. Electronic nose: current status and future trends. *Chemical reviews*, 108(2):705–725, 2008.

[20] B. de Lacy Costello, A. Amann, H. Al-Kateb, C. Flynn, W. Filipiak, T. Khalid, D. Osborne, and N. M. Ratcliffe. A review of the volatiles from the healthy human body. *Journal of breath research*, 8(1):014001, 2014.

[21] R. F. Furchgott, L. J. Ignarro, and F. Murad. *Medizin Nobelpreis 1998*, 1998. `https://www.nobelprize.org/nobel_prizes/medicine/laureates/1998/`.

[22] National Lung Screening Trial Research Team et al. Reduced lung-cancer mortality with low-dose computed tomographic screening. *The New England journal of medicine*, 365(5):395, 2011.

[23] N.-Y. Wu, H.-C. Cheng, J. S. Ko, Y.-C. Cheng, P.-W. Lin, W.-C. Lin, C.-Y. Chang, and D.-M. Liou. Magnetic resonance imaging for lung cancer detection: experience in a population of more than 10,000 healthy individuals. *BMC cancer*, 11(1):242, 2011.

[24] P. Kaatsch, C. Spix, S. Hentschel, A. Katalinic, S. Luttmann, C. Stegmaier, S. Caspritz, J. Cernaj, A. Ernst, J. Folkerts, et al. Krebs in deutschland 2009/2010. 2013.

[25] M. Phillips, K. Gleeson, J. M. B. Hughes, J. Greenberg, R. N. Cataneo, L. Baker, and W. P. McVay. Volatile organic compounds in breath as markers of lung cancer: a cross-sectional study. *The Lancet*, 353(9168):1930–1933, 1999.

[26] M. Phillips, R. N. Cataneo, B. A. Ditkoff, P. Fisher, J. Greenberg, R. Gunawardena, C. S. Kwon, O. Tietje, and C. Wong. Prediction of breast cancer using volatile biomarkers in the breath. *Breast cancer research and treatment*, 99(1):19–21, 2006.

[27] M. Phillips, R. N. Cataneo, C. Saunders, P. Hope, P. Schmitt, and J. Wai. Volatile biomarkers in the breath of women with breast cancer. *Journal of breath research*, 4(2):026003, 2010.

[28] M. Hakim, Y. Y. Broza, O. Barash, N. Peled, M. Phillips, A. Amann, and H. Haick. Volatile organic compounds of lung cancer and possible biochemical pathways. *Chemical reviews*, 112(11):5949–5966, 2012.

[29] J. Salerno, J. Jones, M. Jones, C. Plate, D. Lewis, et al. Long-term detection of propofol glucuronide in urine following anesthetic induction and maintenance with propofol. *Pharmacology & Pharmacy*, 4(07):528, 2013.

[30] S. Kamysek, P. Fuchs, H. Schwoebel, J. P. Roesner, S. Kischkel, K. Wolter, C. Loeseken, J. K. Schubert, and W. Miekisch. Drug detection in breath: effects of pulmonary blood flow and cardiac output on propofol exhalation. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 401(7):2093–2102, 2011.

[31] IONICON Analytik GmbH. *factsheet Ionicon Hs Ptr Qms 500*. `http://www.ionicon.com/sites/default/files/uploads/doc/factsheet_ionicon_hs_ptr_qms_500.pdf`.

[32] IONICON Analytik GmbH. *factsheet Ionicon Ptr Tofms 8000.* `http://www.ionicon.com/sites/default/files/uploads/doc/factsheet_ionicon_ptr_tofms_8000.pdf`.

[33] X. Zhan, J. Duan, and Y. Duan. Recent developments of proton-transfer reaction mass spectrometry (ptr-ms) and its applications in medical research. *Mass spectrometry reviews*, 32(2):143–165, 2013.

[34] M. Graus, M. Müller, and A. Hansel. High resolution ptr-tof: Quantification and formula confirmation of {VOC} in real time. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 21(6):1037–1044, 2010.

[35] L. S. Rothman et al. *REFERENCES and SOURCES for HITRAN*, 2013. http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/.

[36] L. S. Rothman et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database. *Journal of quantitative spectroscopy and radiative transfer*, 96:139–204, 2005.

[37] L. S. Rothman, I. E. Gordon, A. Barbe, D. C. Benner, P. F. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, J.-P. Champion, et al. The hitran 2008 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 110(9):533–572, 2009.

[38] G. Herzberg. *Infrared and Raman Spectra.* Van Nostrand Reinhold Company, 1945.

[39] T. M. Rubin. Diplomarbeit: Konzeption und Entwicklung eines Infrarot-Spektrometers zur Bestimmung der Konzentration von $^{13}CO_2$ und $^{12}CO_2$ im Gasfluss. *FU-Berlin, FB Physik*, 2009.

[40] A. H. Nielsen. The infra-red absorption by $^{13}co_2$ at 4.375 μ. *Physical Review*, 53(12):983, 1938.

[41] T. Rubin and K. Heyne. Method for determining the temperature of an infrared-active gas by means of infrared spectroscopy, 2016. WO2015165896.

[42] W. Demtröder. *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken.* Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2000.

[43] S. Plunkett, M. E. Parrish, K. H. Shafer, D. Nelson, J. Shorter, and M. Zahniser. Time-resolved analysis of cigarette combustion gases using a dual infrared tunable diode laser system. *Vibrational Spectroscopy*, 27(1):53–63, 2001.

[44] V. M. Devi, D. C. Benner, C. P. Rinsland, and M. A. H. Smith. Measurements of pressure broadening and pressure shifting by nitrogen in the 4.3-μm band of $^{12}C^{16}O_2$. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 48(5–6):581–589, 1992.

[45] J. Hirmke, F. Hempel, G. D. Stancu, J. Röpcke, S. M. Rosiwal, and R. F. Singer. Gas-phase characterization in diamond hot-filament cvd by infrared tunable diode laser absorption spectroscopy. *Vacuum*, 80(9):967–976, 2006.

[46] J. S. Rowlinson. The lattice energy of ice and the second virial coefficient of water vapour. *Transactions of the Faraday Society*, 47:120–129, 1951.

[47] P. De Bièvre, M. Gallet, N. E. Holden, and I. L. Barnes. Isotopic abundances and atomic weights of the elements. *Journal of physical and chemical reference data*, 13(3):809–891, 1984.

[48] P. Jouy, M. Mangold, B. Tuzson, L. Emmenegger, Y. Chang, L. Hvozdara, H. P. Herzig, P. Wagli, A. Homsy, N. F. de Rooij, A. Wirthmueller, D. Hofstetter, H. Looser, and J. Faist. Mid-infrared spectroscopy for gases and liquids based on quantum cascade technologies. *Analyst*, 139:2039–2046, 2014.

[49] J. U. White. Long optical paths of large aperture. *J. Opt. Soc. Am.*, 32(5):285–288, May 1942.

[50] J. M. Chalmers. *Spectroscopy in process analysis*. VCRC Press LLC, 1999.

[51] G. J. Padilla Víquez. *Investigation of TDLAS for its Application as Primary Standard for Partial Pressure Measurements*. PhD thesis, Technische Universität-Berlin, 2005.

[52] J. Altmann, R. Baumgart, and C. Weitkamp. Two-mirror multipass absorption cell. *Appl. Opt.*, 20(6):995–999, Mar 1981.

[53] N. E. Holden. Total half-lives for selected nuclides. *Pure and Applied Chemistry*, 62(5):941–958, 1990.

[54] M. Stockmann, B. Riecke, M. Fricke, et al. Measuring actual liver function by the new intravenous limax-test (maximal enzymatic liver function capacity based on ^{13}C-methacetin-kinetics) before and after liver resection. *Journal of hepatology*, 30:S77–S78, 2008.

[55] M. Stockmann, J. F. Lock, B. Riecke, K. Heyne, P. Martus, M. Fricke, S. Lehmann, S. M. Niehues, M. Schwabe, A.-J. Lemke, et al. Prediction of postoperative outcome after hepatectomy with a new bedside test for maximal liver function capacity. *Annals of surgery*, 250(1):119–125, 2009.

[56] M. Stockmann and B. Riecke. Analyseverfahren zur Bestimmung eines Organfunktionsparameters unter bevorzugter Verwendung einer Wässrigen ^{13}C-Methacetin-Lösung, April 5 2007. WO Patent App. PCT/DE2006/001,086.

[57] M. Stockmann, B. Riecke, and K. Heyne. Vorrichtung zur spektroskopischen Analyse eines Gases, September 27 2007. WO Patent App. PCT/EP2007/002,525.

[58] J. F. Lock, A. N. Kotobi, M. Malinowski, A. Schulz, M. Jara, P. Neuhaus, and M. Stockmann. Predicting the prognosis in acute liver failure: results from a retrospective pilot study using the limax test. *Ann Hepatol*, 12(4):556–562, 2013.

[59] M. Jara, M. Malinowski, K. Lüttgert, E. Schott, P. Neuhaus, and M. Stockmann. Prognostic value of enzymatic liver function for the estimation of short-term survival of liver transplant candidates: a prospective study with the limax test. *Transplant International*, 28(1):52–58, 2015.

[60] J. F. Lock, E. Schwabauer, P. Martus, N. Videv, J. Pratschke, M. Malinowski, P. Neuhaus, and M. Stockmann. Early diagnosis of primary nonfunction and indication for reoperation after liver transplantation. *Liver Transplantation*, 16(2):172–180, 2010.

[61] C. S. Irving, W. W. Wong, R. J. Shulman, E. O. Smith, and P. D. Klein. ^{13}C-bicarbonate kinetics humans: intra vs. interindividual variations. *Am J. Physiological*, 245:R190–R202, 1983.

[62] R. Hoerr, Y. Yu, D. Wagner, J. Burke, and V. Young. Recovery of ^{13}C in breath from $NaH^{13}CO_3$ infused by gut and vein: effect of feeding. *Am J. Physiological*, 257:E426–E438, 1989.

[63] K. Jonderko, A. Kasicka-Jonderko, M. Kaminska, and B. Blonska-Fajfrowska. A systematic study of a neutral meal suitable for subjects undergoing $^{13}co_2$ breath tests. *Medical Science Monitor*, 14:CR543–CR546, 2008.

[64] M. Haisch, P. Hering, W. Fuss, and W. Fabinski. A sensitive isotope selective nondispersive infrared spectrometer for $^{13}CO_2$ and $^{12}CO_2$ concentration measurements in breath samples. *Isotopenpraxis*, 30:247–251, 1994.

[65] M. Haisch, P. Hering, P. Schadewaldt, H. Brösicke, B. Braden, S. Koletzko, and C. Steffen. Biomedical application of an isotope selective nondispersive infrared spectrometer for $^{13}CO_2$ and $^{12}CO_2$ concentration measurements in breath samples. *Isotopenpraxis*, 30:253–257, 1994.

[66] S. A. Al-Ani. *Analysis of breath allows for non-invasive identification and quantification of diseases and metabolic dysfunction.* PhD thesis, Freie Universität Berlin, 2015.

[67] A. Amann and D. Smith. *Volatile biomarkers: non-invasive diagnosis in physiology and medicine.* Newnes, 2013.

[68] J. Beauchamp, J. Herbig, R. Gutmann, and A. Hansel. On the use of tedlar® bags for breath-gas sampling and analysis. *Journal of breath research*, 2(4):046001, 2008.

[69] J. Herbig, T. Titzmann, J. Beauchamp, I. Kohl, and A. Hansel. Buffered end-tidal (bet) sampling - a novel method for real-time breath-gas analysis. *Journal of Breath Research*, 2(3):37008, 2008.

[70] O. Grüner and N. Bilzer. Zum Methanolgehalt von Fruchtsäften. Seine Bedeutung bei der Begleitstoffanalyse. *Blutalkohol*, 20, 1983.

[71] L. J. McGarvey and C. V. Shorten. The effects of adsorption on the reusability of tedlar® air sampling bags. *AIHAJ-American Industrial Hygiene Association*, 61:375–380, 2000.

[72] B. Riecke, P. Neuhaus, and M. Stockmann. Major influence of oxygen supply on $^{13}CO_2$: $^{12}CO_2$ ratio measurement by nondispersive isotope-selective infrared spectroscopy. *Helicobacter*, 10(6):620–622, 2005.

[73] J. B. McManus, M. S. Zahniser, D. D. Nelson, L. R. Williams, and C. E. Kolb. Infrared laser spectrometer with balanced absorption for measurement of isotopic ratios of carbon gases. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 58(11):2465–2479, 2002.

[74] K. Uehara, K. Yamamoto, T. Kikugawa, and N. Yoshida. Isotope analysis of environmental substances by a new laser-spectroscopic method utilizing

different pathlengths. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 74(1–3):173–178, 2001.

[75] G. Wysocki, M. McCurdy, S. So, D. Weidmann, C. Roller, R. Curl, , and F. Tittel. Pulsed quantum-cascade laser-based sensor for trace-gas detection of carbonyl sulfide. *Applied Optics*, 43(32):6040–6046, 2004.

[76] D. Richter, M. Erdelyi, R. F. Curl, F. K. Tittel, C. Oppenheimer, H. J. Duffell, and M. Burton. Field measurements of volcanic gases using tunable diode laser based mid-infrared and fourier transform infrared spectrometers. *Optics and Lasers in Engineering*, 37(2–3):171–186, 2002.

[77] J. Lamouroux, R. R. Gamache, A. L. Laraia, J.-M. Hartmann, and C. Boulet. Semiclassical calculations of half-widths and line shifts for transitions in the 30012<-00001 and 30013<-00001 bands of co_2 ii: Collisions with o_2 and air. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 113(11):991–1003, 2012.

[78] F. Thibault, B. Calil, J. Buldyreva, M. Chrysos, J.-M. Hartmann, and J.-P. Bouanich. Experimental and theoretical co_2–ar pressure-broadening cross sections and their temperature dependence. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 3(18):3924–3933, 2001.

[79] F. Thibault, B. Calil, J. Boissoles, and J. M. Launay. Experimental and theoretical co_2–he pressure broadening cross sections. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2(23):5404–5410, 2000.

[80] R. R. Gamache, J. Lamouroux, A. L. Laraia, J.-M. Hartmann, and C. Boulet. Semiclassical calculations of half-widths and line shifts for transitions in the 30012<-00001 and 30013<-00001 bands of co_2, i: Collisions with n_2. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 113(11):976–990, 2012.

[81] L. S. Rothman, R. L. Hawkins, R. B. Wattson, and R. R. Gamache. Energy lvls, intensities and linewidths of atmospheric carbon dioxide bands. *Journal of quantitative spectroscopy and radiative transfer*, 48(5):537–566, 1992.

[82] C. E. Miller and L. R. Brown. Near infrared spectroscopy of carbon dioxide ^{16}O-^{12}C-^{16}O line positions. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 228:329–354, 2004.

[83] V. M. Devi, D. C. Benner, M. A. H. Smith, and C. P. Rinsland. Air- and N_2-broadning coefficients and pressure-shift coefficiens in the ^{16}O-^{12}C-^{16}O

laser bands. *Journal of quantitative spectroscopy and radiative transfer*, 59:137–149, 1998.

[84] T. Rubin, T. von Haimberger, A. Helmke, J. Lock, M. Stockmann, and K. Heyne. Liver status assessment by spectrally and time resolved ir detection of drug induced breath gas changes. In *Photonics*, volume 3, page 31. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2016.

[85] K. Jousten, G. J. Padilla-Víquez, and T. Bock. Investigation of tunable diode laser absorption spectroscopy for its application as primary standard for partial pressure measurements. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 100, page 092005. IOP Publishing, 2008.

[86] G. J. Padilla-Víquez, J. Koelliker-Delgado, O. Werhahn, K. Jousten, and D. Schiel. Traceable co_2-r (12) line intensity for laser-spectroscopy-based gas analysis near 2 μm. *Instrumentation and Measurement, IEEE Transactions on*, 56(2):529–533, 2007.

[87] Ü. Sen. Masterarbeit: Konstruktion und Aufbau des Funktionsmusters einer Vielfachreflexionszelle nach Herriott. *Beuth Hochschule für Technik Berlin*, 2014.

[88] T. Rubin and S. Putzke. Langwegzelle, 2016. 102016102431.7.

[89] T. Rubin and S. Putzke. Langwegzelle, 2016. 102016102430.9.

[90] L. S. Rothman and L. D. G. Young. Infrared energy levels and intensities of carbon dioxide. *Journal of quantitative spectroscopy and radiative transfer*, 25:505–524, 1981.

[91] L. Lieszkovszky, A. R. Filippelli, and C. R. Tilford. Metrological characteristics of a group of quadrupole partial pressure analyzers. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 8:3838–3854, 1990.

[92] B. Edlén. The refractive index of air. *Metrologia*, 2(2):71, 1966.

[93] P. E. Ciddor. Refractive index of air: new equations for the visible and near infrared. *Applied optics*, 35(9):1566–1573, 1996.

[94] P. E. Ciddor and R. J. Hill. Refractive index of air. 2. group index. *Applied Optics*, 38(9):1663–1667, 1999.

[95] P. E. Ciddor. Refractive index of air: 3. the roles of co_2, h_2o, and refractivity virials. *Applied optics*, 41(12):2292–2298, 2002.

[96] A. Bajtarevic, C. Ager, M. Pienz, M. Klieber, K. Schwarz, M. Ligor, T. Ligor, W. Filipiak, H. Denz, M. Fiegl, et al. Noninvasive detection of lung cancer by analysis of exhaled breath. *BMC cancer*, 9(1):1, 2009.

[97] W. Filipiak, A. Sponring, A. Filipiak, C. Ager, J. Schubert, W. Miekisch, A. Amann, and J. Troppmair. Td-gc-ms analysis of volatile metabolites of human lung cancer and normal cells in vitro. *Cancer Epidemiology Biomarkers & Prevention*, 19(1):182–195, 2010.

[98] W. Filipiak, A. Filipiak, A. Sponring, T. Schmid, B. Zelger, C. Ager, E. Klodzinska, H. Denz, A. Pizzini, P. Lucciarini, et al. Comparative analyses of volatile organic compounds (vocs) from patients, tumors and transformed cell lines for the validation of lung cancer-derived breath markers. *Journal of breath research*, 8(2):027111, 2014.

[99] K. Piszczatowski, M. Puchalski, J. Komasa, B. Jeziorski, and K. Szalewicz. Frequency-dependent polarizability of helium including relativistic effects with nuclear recoil terms. *Physical review letters*, 114(17):173004, 2015.

[100] P. Egan and J. A. Stone. Absolute refractometry of dry gas to ± 3 parts in 10^9. *Appl. Opt.*, 50(19):3076–3086, Jul 2011.

[101] P. F. Egan, J. A. Stone, J. H. Hendricks, J. E. Ricker, G. E. Scace, and G. F. Strouse. Performance of a dual Fabry-Perot cavity refractometer. *Optics letters*, 40(17):3945–3948, 2015.

[102] Z. Ahmed, N. N. Klimov, K. Douglass, J. Fedchak, J. Scherschligt, J. Hendricks, J. Ricker, and G. Strouse. Towards photonics enabled quantum metrology of temperature, pressure and vacuum. *arXiv preprint arXiv:1603.07690*, 2016.

[103] J. A. Nwaboh, O. Witzel, A. Pogány, O. Werhahn, and V. Ebert. Optical path length calibration: a standard approach for use in absorption cell-based IR-spectrometric gas analysis. *International Journal of Spectroscopy*, 2014, 2014.

8 Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbständig und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Ich habe dazu keine weiteren als die angeführten Hilfsmittel benutzt und die aus den Quellen entnommenen Stellen als solche gekennzeichnet.

Hiermit versichere ich, dass die Arbeit nicht schon in einem früheren Promotionsverfahren angenommen oder als ungenügend beurteilt worden ist.

Berlin, den 31. Mai 2016

9 Danksagung

Karsten Heyne, danke für die Möglichkeit in Deiner AG zu promovieren. Danke für den Freiraum und das Vertrauen, welches Du mir eingeräumt hast und dafür, dass Du Dich bei vielen Möglichkeiten für mich eingesetzt hast.

Christian Frischkorn, danke für die häufigen und anregenden Diskussionen.

Karl Jousten, danke für die Sicherheit und die Möglichkeit diese Arbeit in dieser Form abschließen zu können. Danke für die vorgelebte Sorgfalt und Präzision. Ebenfalls bedanke ich mich bei deiner AG dafür, dass sie mir immer hilfsbereit beistanden. Insbesondere bedanke ich mich bei *Stephan Putzke* für das gemeinsame Programmieren und die Tipps zum Layout. Meinem Freund und Praktikanten *Marian Sarrazin* danke ich für die anregenden Diskussionen in Bezug auf die Formel für die Spiegelabstände der Herriott-Zellen.

Henrik Zimmermann von der neoplas control GMBH und den Kollegen vom INP Greifswald, für die weiterführenden Diskussionen und die Tipps.

Bei meinen sehr guten Freunden *Lina Kosch*, *Dennis Chinouda* und *Martin Steinberg* bedanke ich mich dafür, dass sie immer für mich da sind, wenn ich sie brauche!

Jan Kischkat, danke für die tollen Diskussionen und den Feinschliff beim Englisch.

Julia Löwenstein, danke für die helfenden Hinweise bezüglich der Rechtschreibung.

Bei der Firma Ionicon und besonders bei *Jens Herbig* und *Rene Gutmann* bedanke ich mich für die detaillierte Einweisung in das PTR-MS sowie dessen Leihgabe und die hilfreichen Diskussionen im Nachgang. Bei *Attilla Hildmann* und *Suha Adel* bedanke ich mich für die Organisation der Probanden für die Atemgasanalyse sowie die Unterstützung bei dem Projekt.

Ich bedanke mich bei *Humedics* für die Leihgaben.

Christine Glaser und *Kassandra Rubin* danke ich dafür, dass sie eine Bereicherung meines Lebens sind. Danke auch an die ganze Familie *Glaser*.

Meiner Familie, besonders *Gaby Weigt* danke ich für die viele Unterstützung!

Harald Rubin, Dir danke ich an dieser Stelle für meine Kindheit und allem anderen, was von deiner Seite her dazu beigetragen hat, dass ich der Wissenschaftler wurde, der ich inzwischen bin!

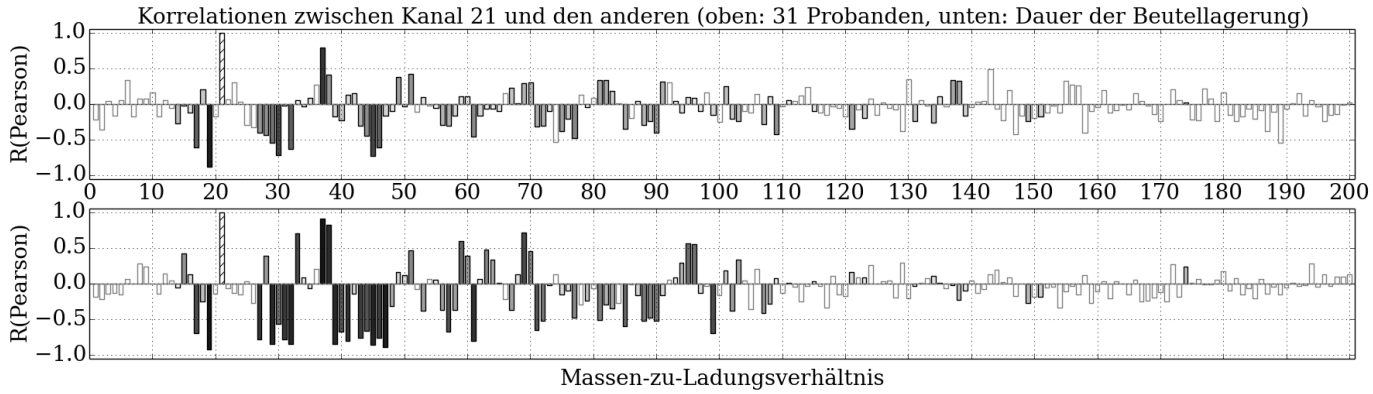
10 Anhang I: Korrelationen bei der Beutelmessung von Atemgasen

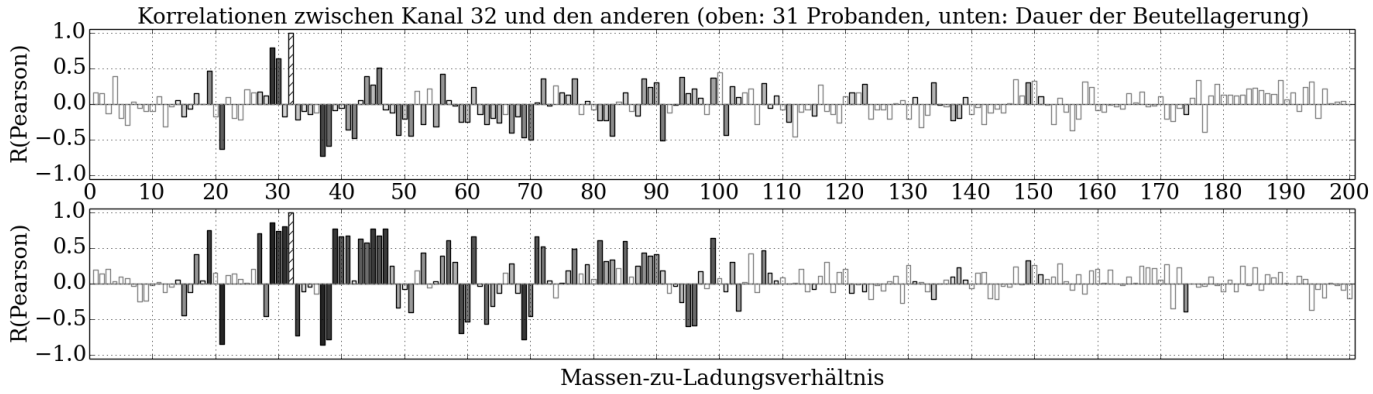
Anhang I:

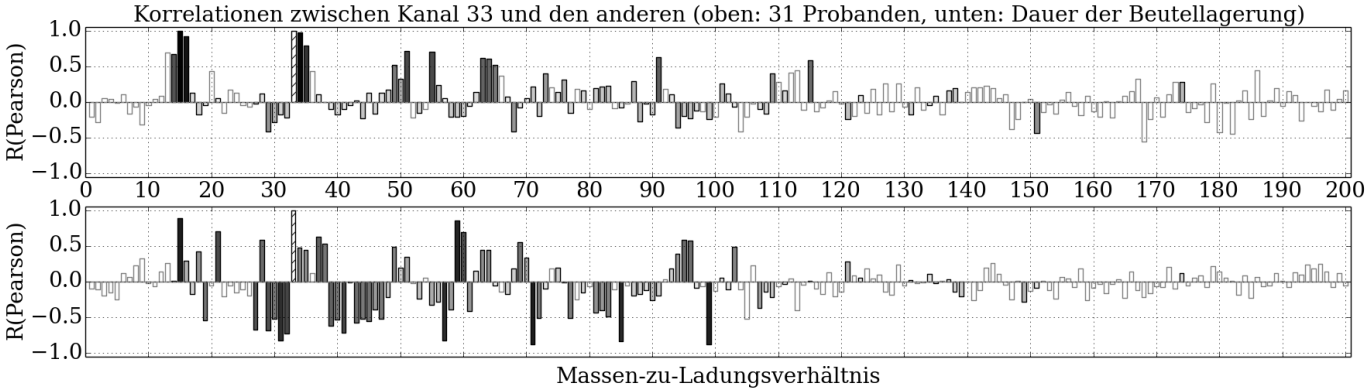
Ergebnisse der Atemgasanalyse mit dem PTR-QMS bei Verwendung von Tedlarbags zur Lagerung der Atemproben. Zu jedem der 32 Kanäle der Onlinemessung gibt es zwei Graphen mit den Korrelationen zu den restlichen der 200 vermessenen Kanälen bzw. Masse-zu-Ladung-Verhältnisse:

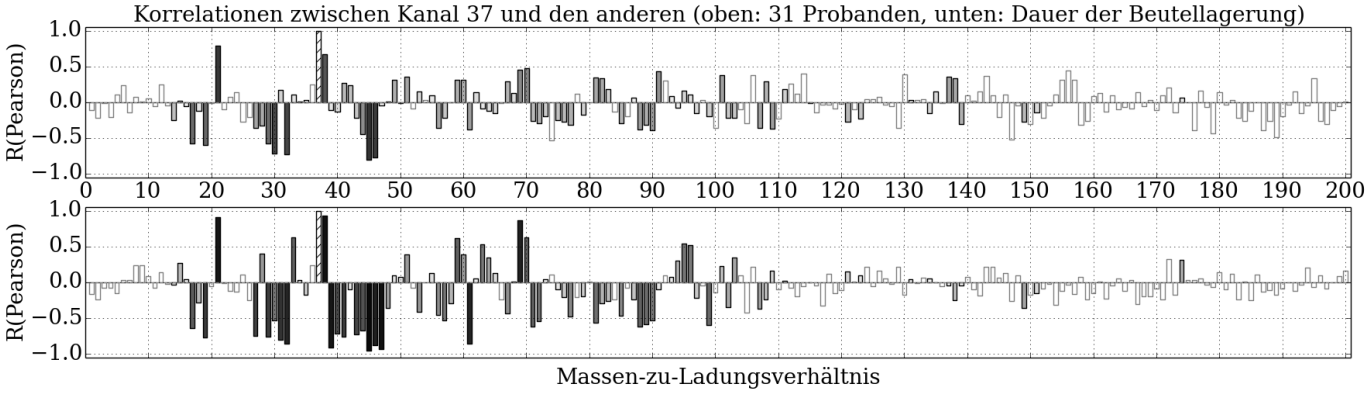
Im oberen Graphen sieht man die Korrelation nach Pearson für den ausgewählten Kanal A (durch die Schraffur hervorgehoben) mit allen anderen gemessenen Kanälen B in Bezug auf die 31 Probanden. Explizit bedeutet das, es gibt zu jedem Masse-zu-Ladung-Verhältnis eine zugehörige Menge M_B aller Peaks aller Probanden. Dargestellt wurde die Korrelation $R(M_A, M_B)$. Sollten zwei Kanäle das gleiche Molekül darstellen, oder beispielsweise Abbauprodukte aus der gleichen Reaktion, so würde bei ihnen eine starke Korrelation vorliegen.

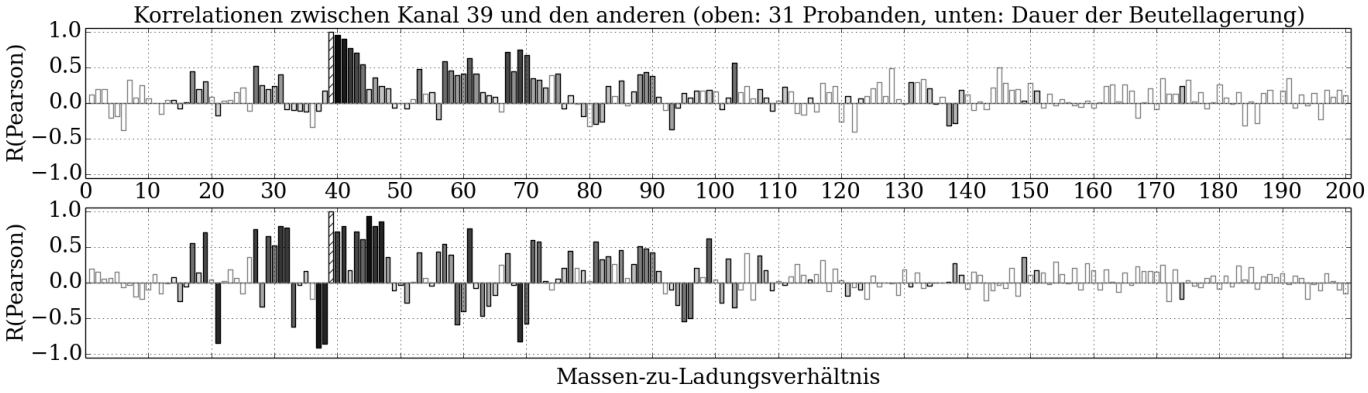
Im unteren Graphen sieht man die Korrelation nach Pearson für den ausgewählten Kanal A mit allen anderen gemessenen Kanälen B in Bezug auf die Beutellagerung. Explizit bedeutet das, es gibt zu jedem Masse-zu-Ladung-Verhältnis eine zugehörige Menge M_B, gegeben durch den zeitlichen Konzentrationsverlauf bei Beutellagerung. Dargestellt wurde $R(M_A, M_B)$. Sollte ein Molekül beispielsweise während der Beutellagerung in zwei andere zerfallen, so wären die entsprechenden beiden Kanäle untereinander stark korreliert und mit dem Kanal des Ausgangsmoleküls stark antikorreliert.

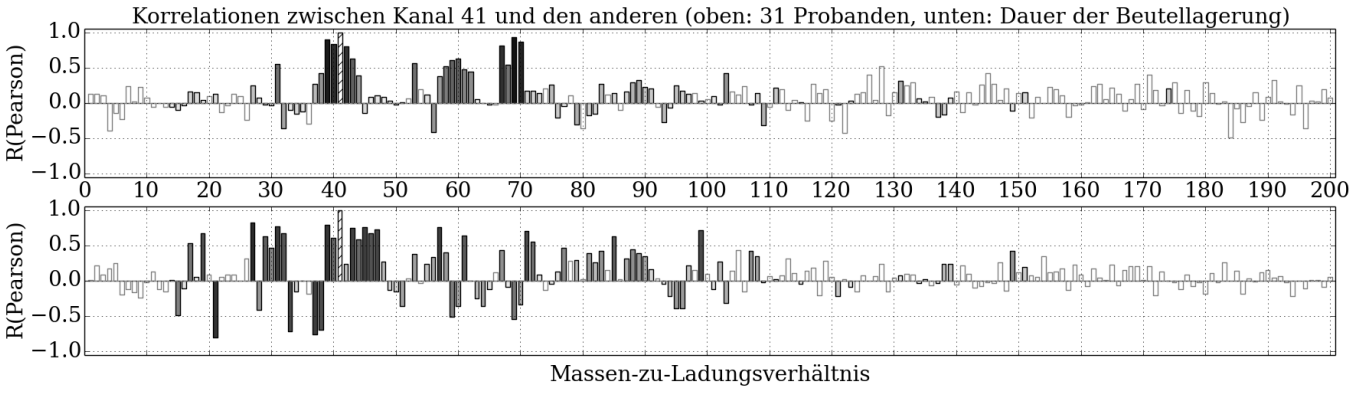


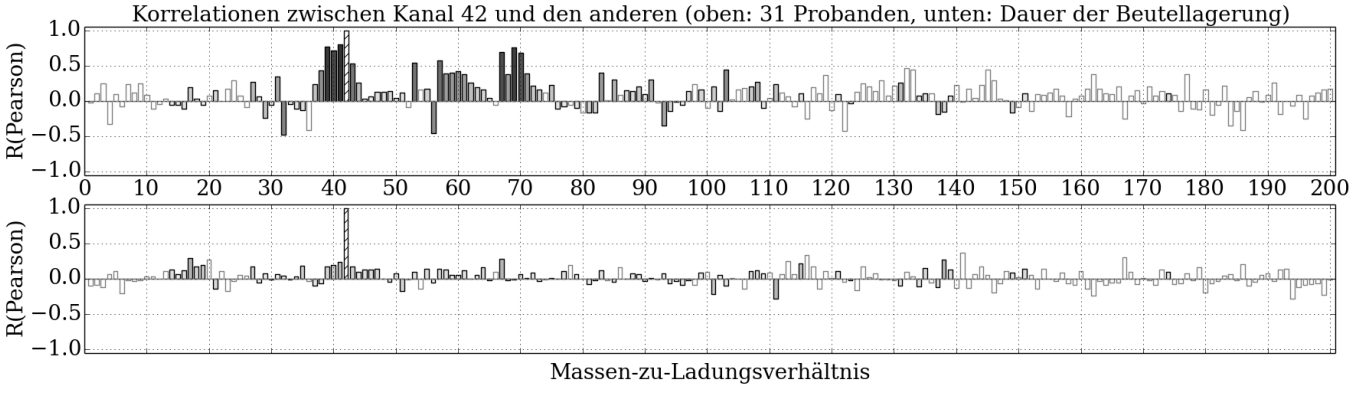


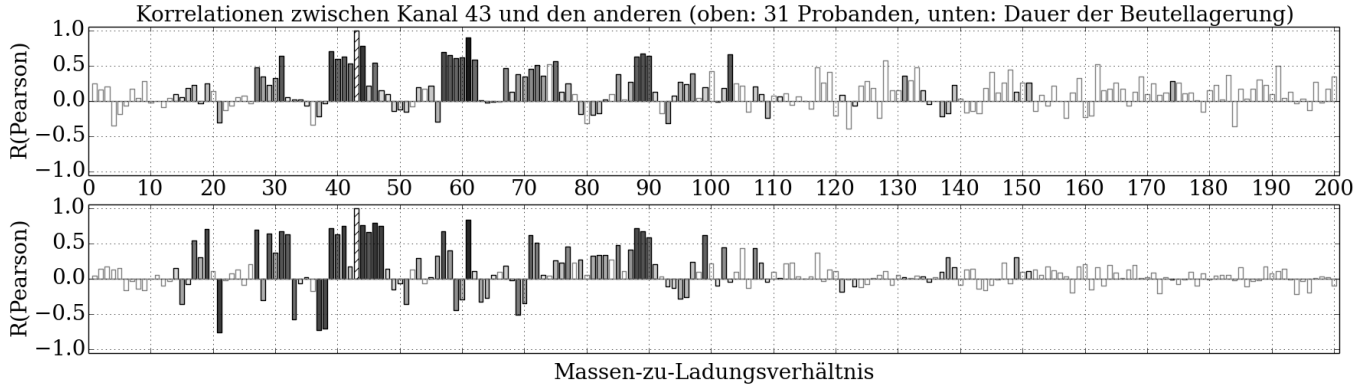

Korrelationen zwischen Kanal 33 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

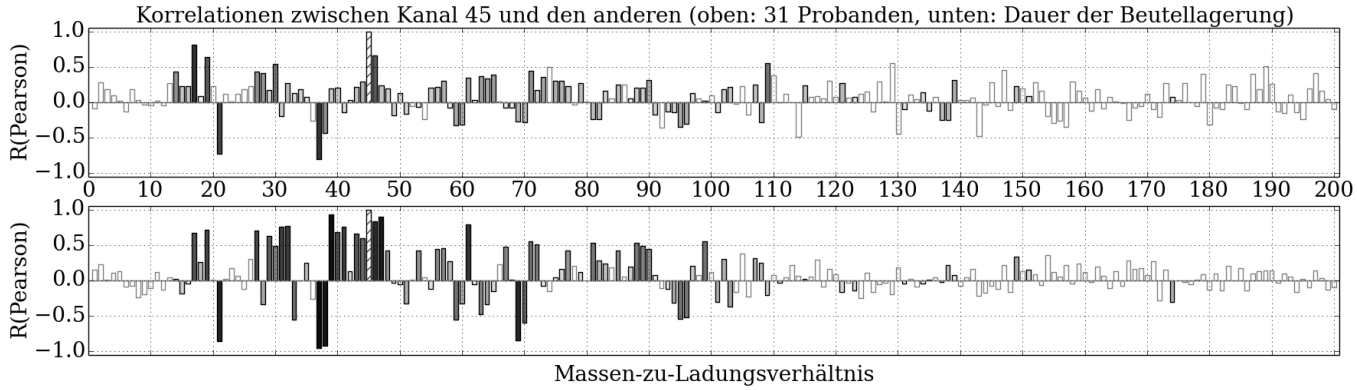

Korrelationen zwischen Kanal 37 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

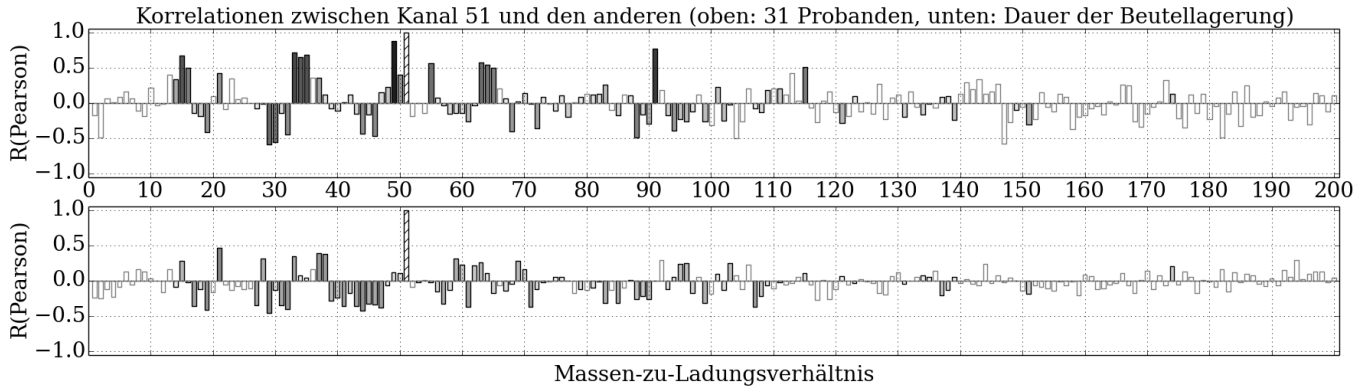

Korrelationen zwischen Kanal 39 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

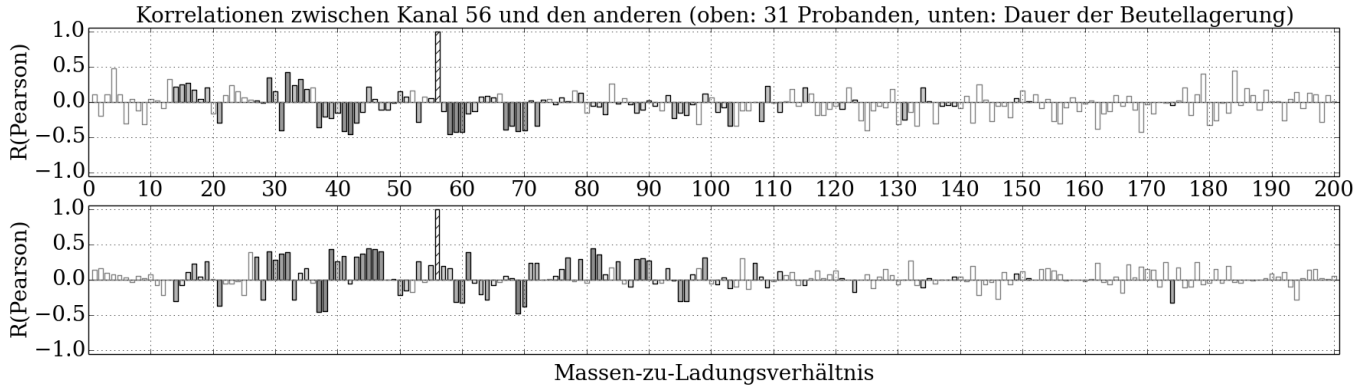

Korrelationen zwischen Kanal 41 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

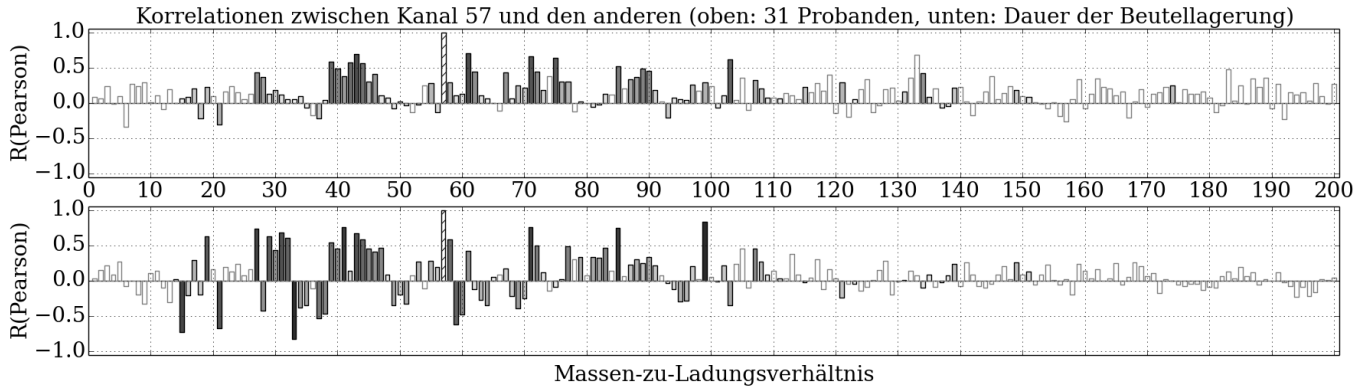

Korrelationen zwischen Kanal 42 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

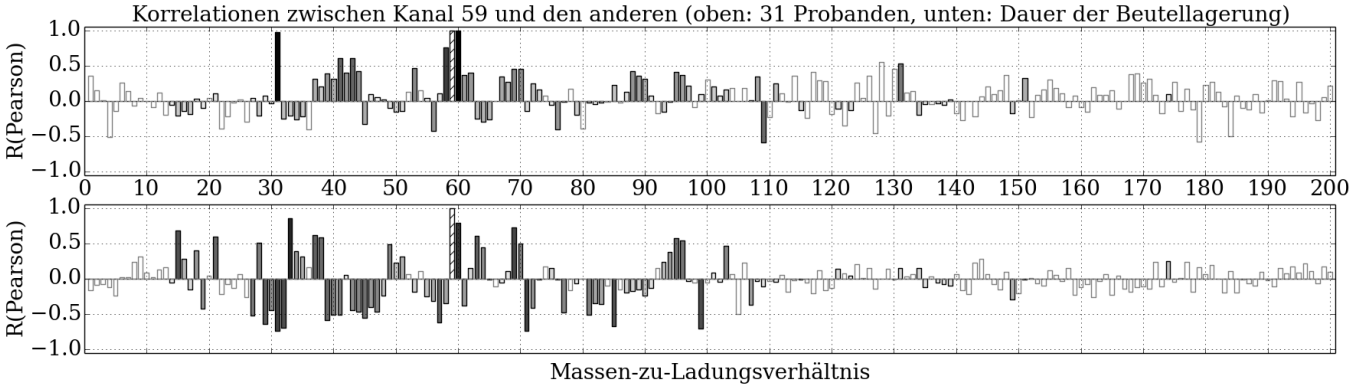

Korrelationen zwischen Kanal 43 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

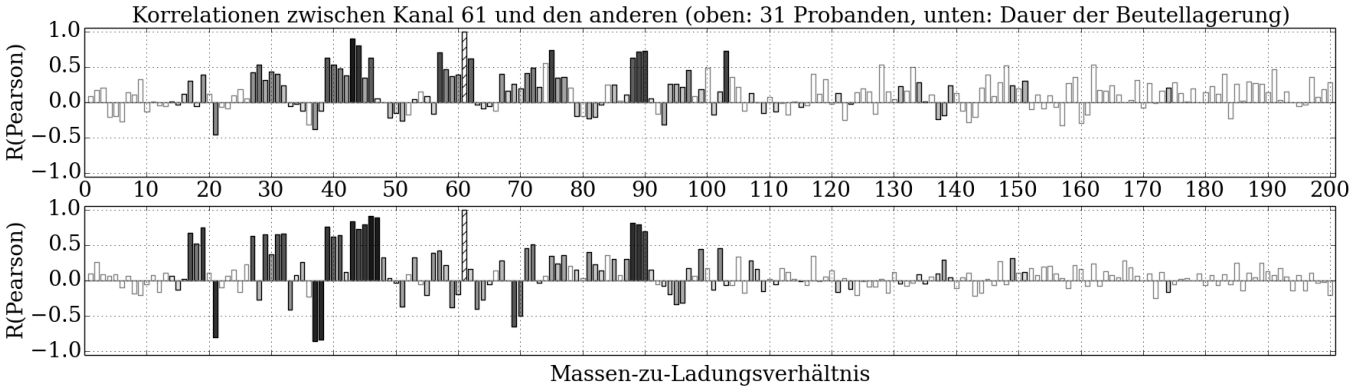

Korrelationen zwischen Kanal 45 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

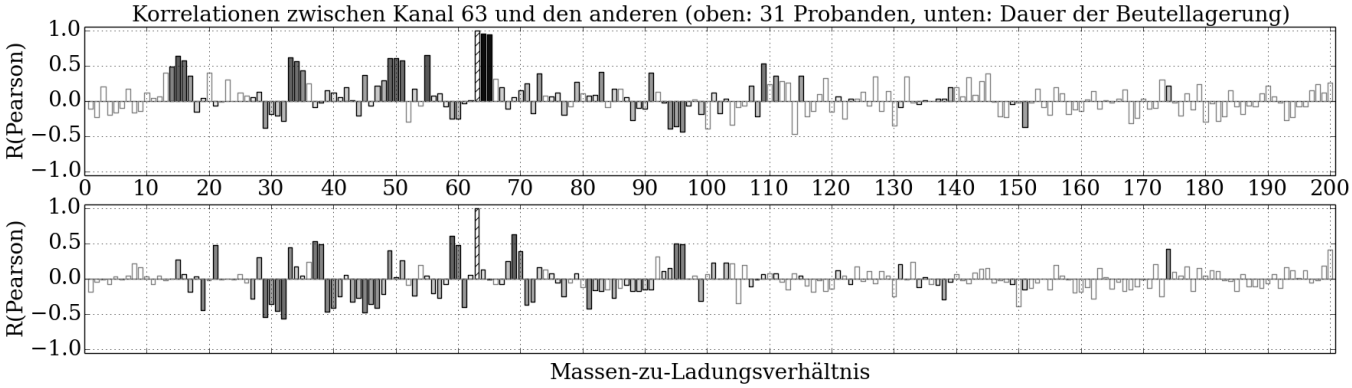

Korrelationen zwischen Kanal 51 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

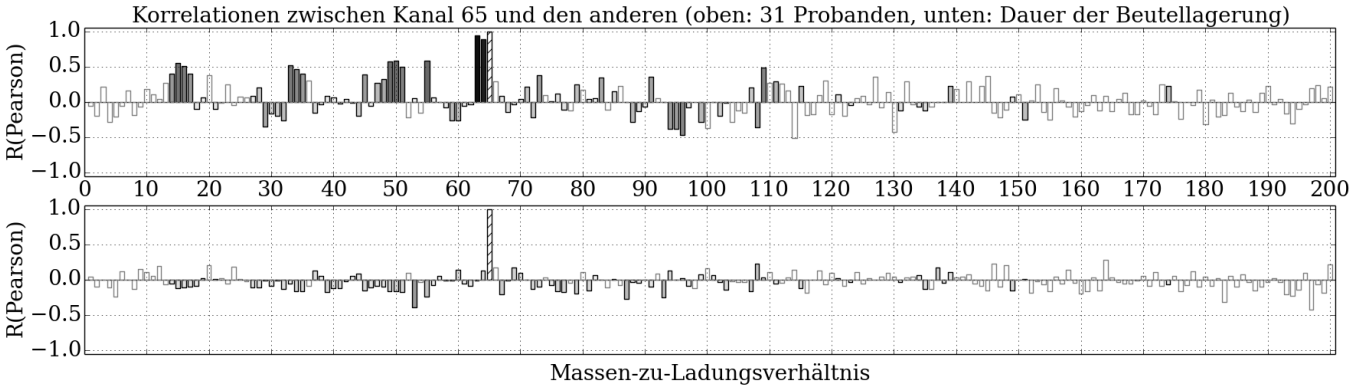

Korrelationen zwischen Kanal 56 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

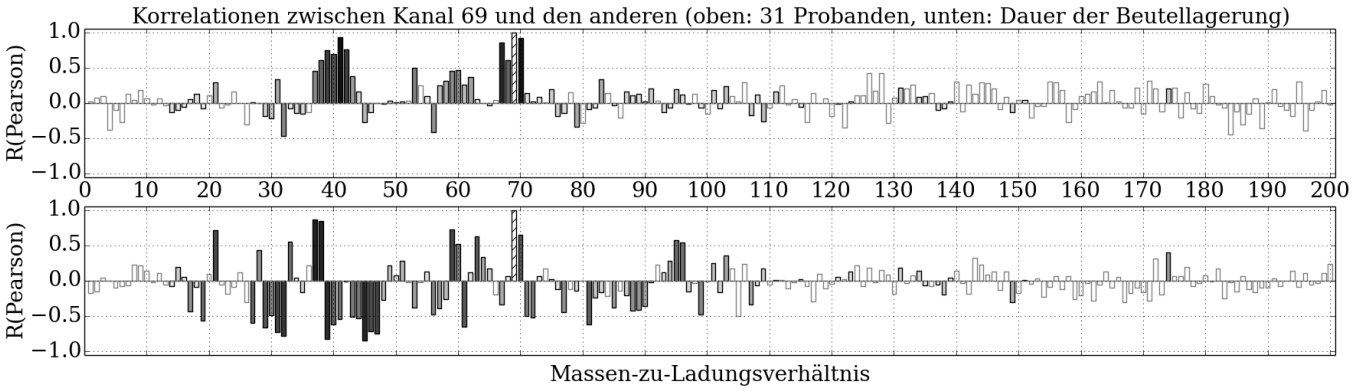

Korrelationen zwischen Kanal 57 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

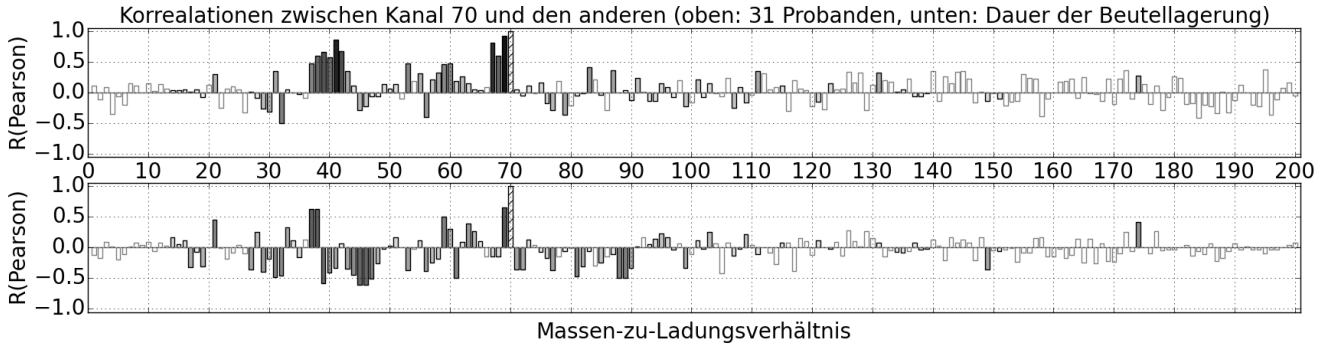

Korrelationen zwischen Kanal 59 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

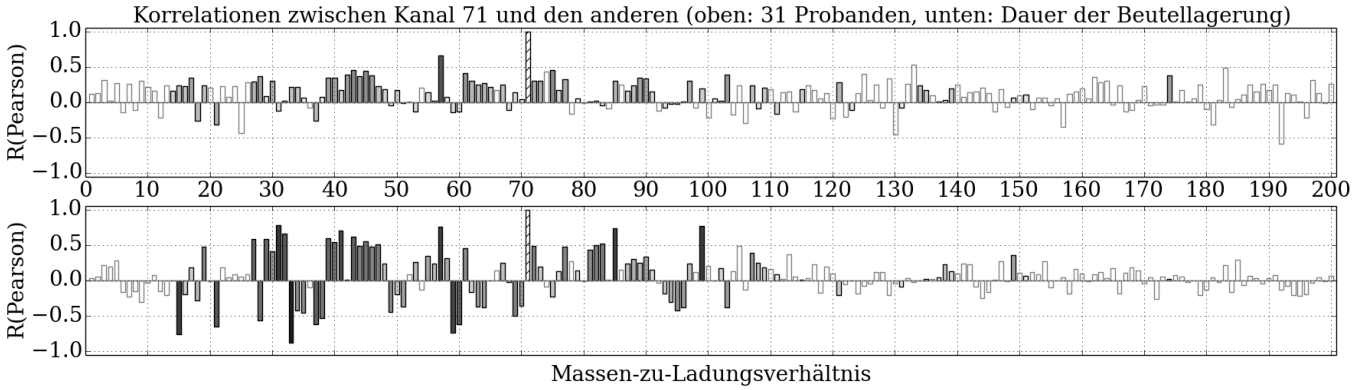

Korrelationen zwischen Kanal 61 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

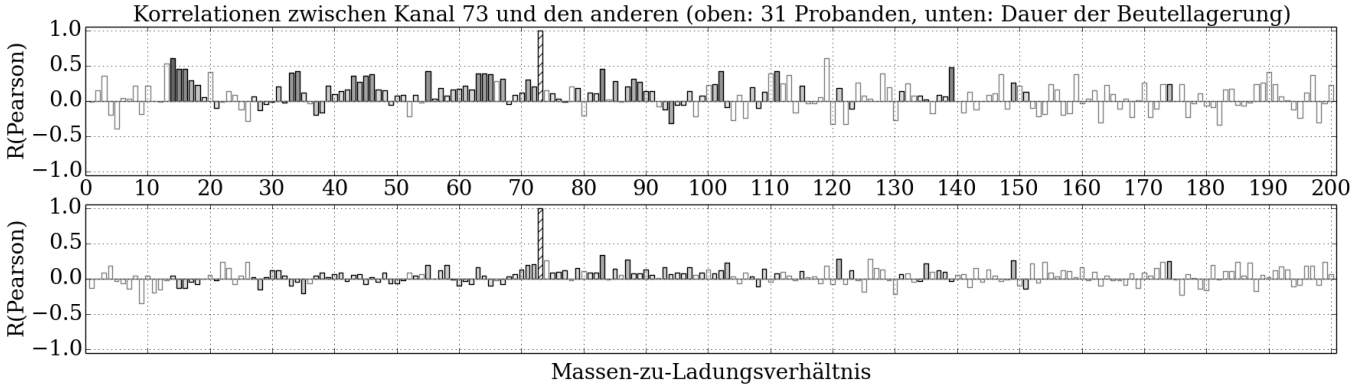

Korrelationen zwischen Kanal 63 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

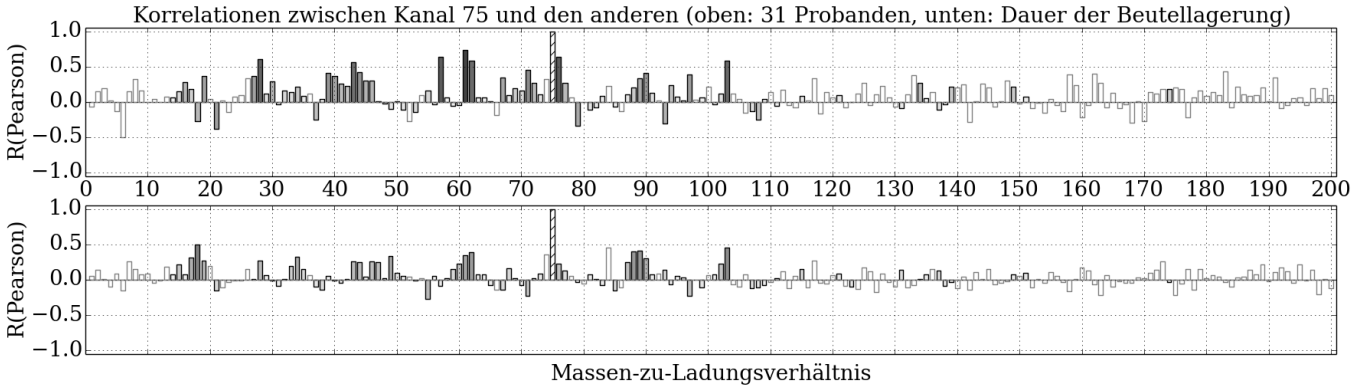

Korrelationen zwischen Kanal 65 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

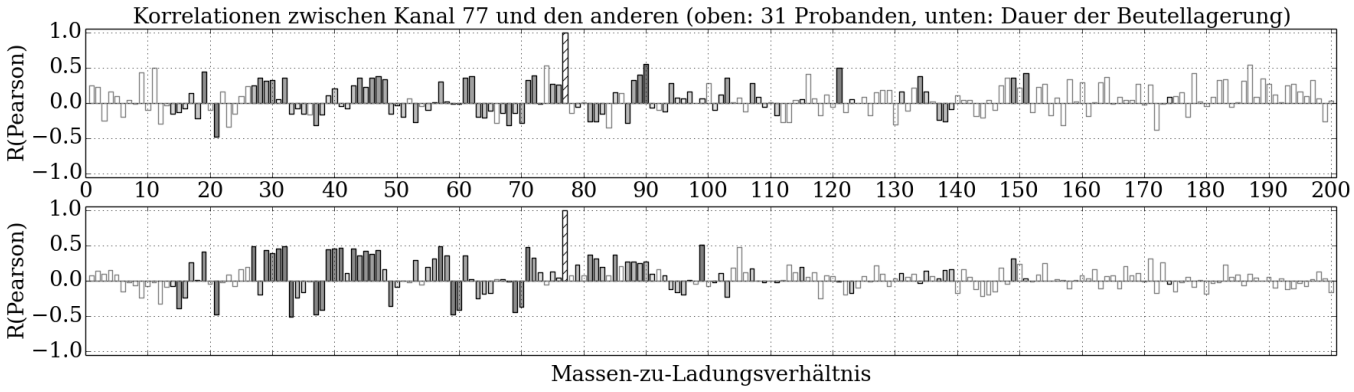

Korrelationen zwischen Kanal 69 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

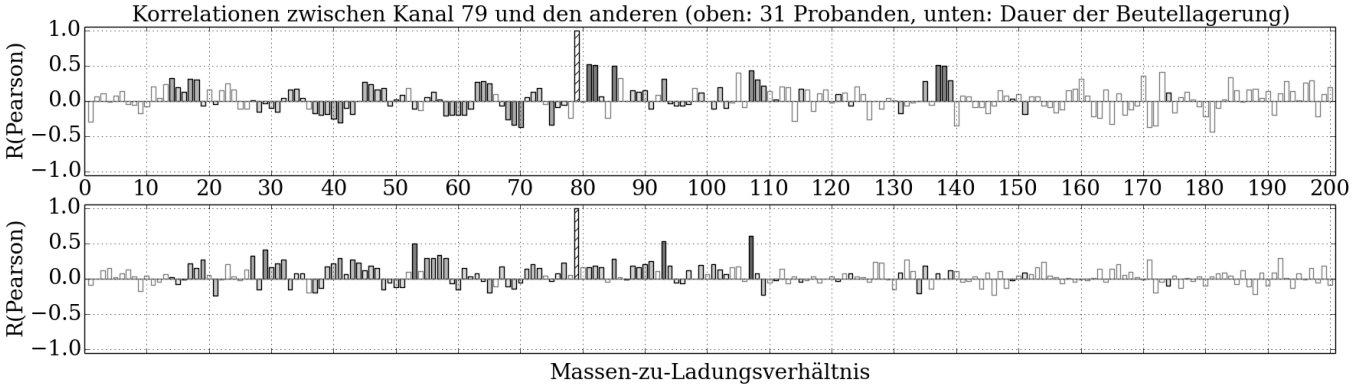

Korrealationen zwischen Kanal 70 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

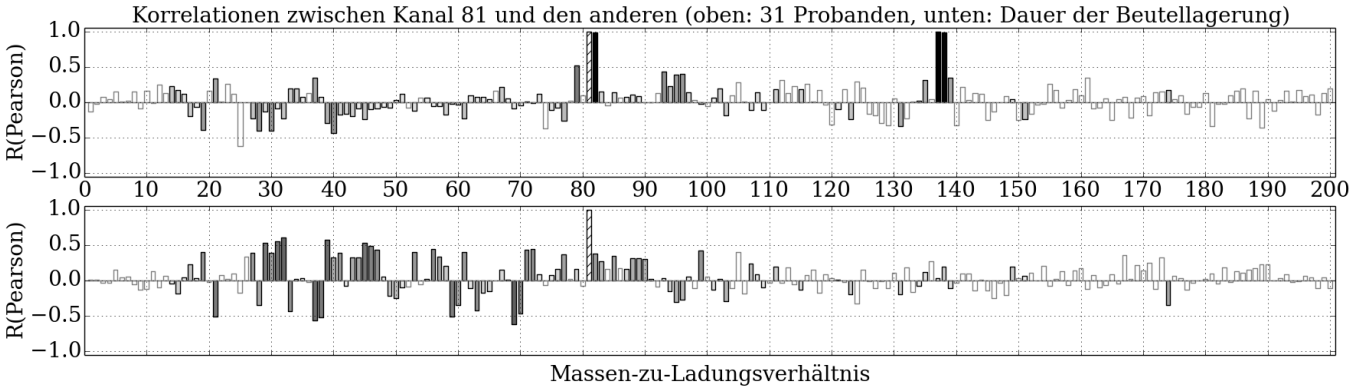

Korrelationen zwischen Kanal 71 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

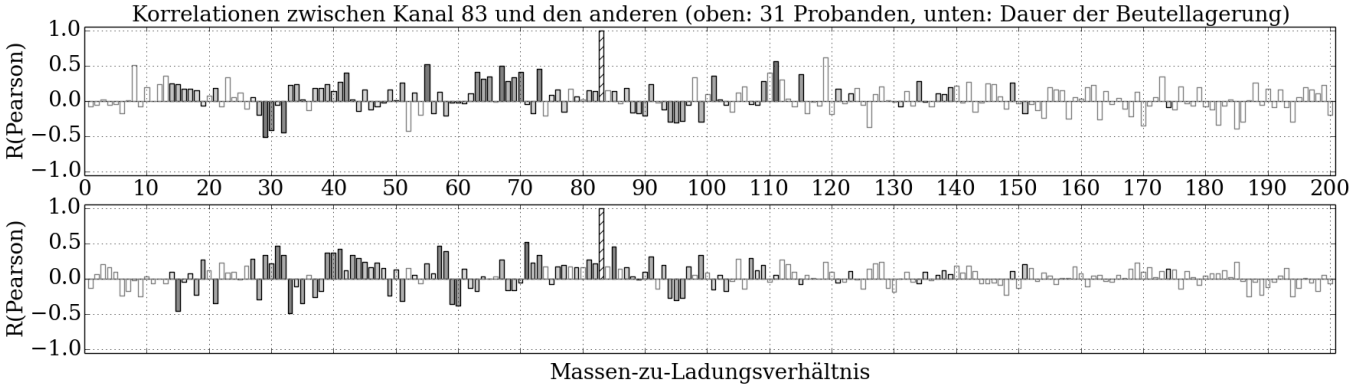

Korrelationen zwischen Kanal 73 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

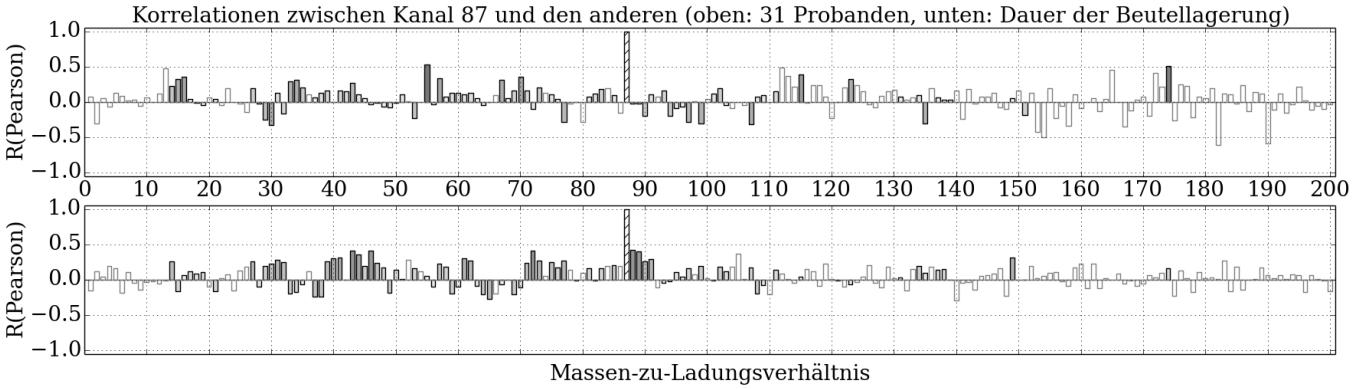

Korrelationen zwischen Kanal 75 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

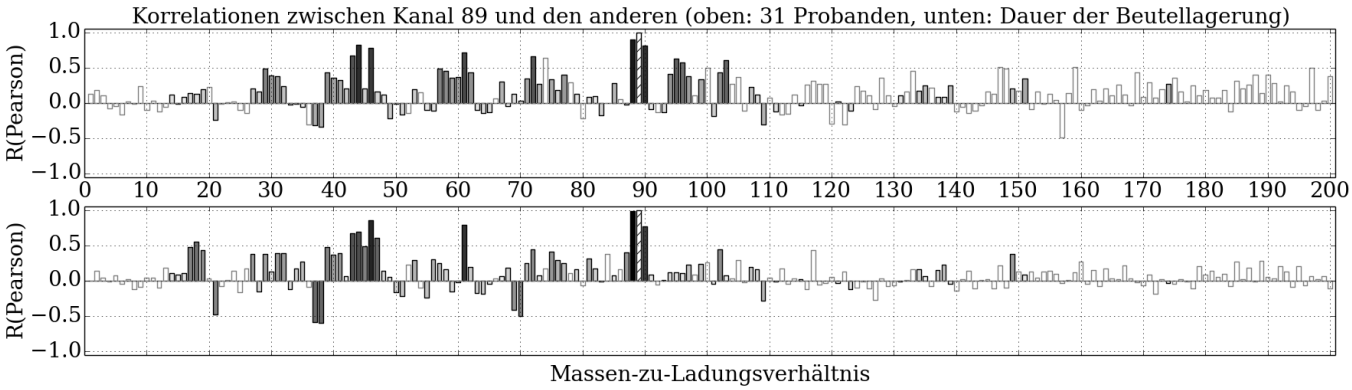

Korrelationen zwischen Kanal 77 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

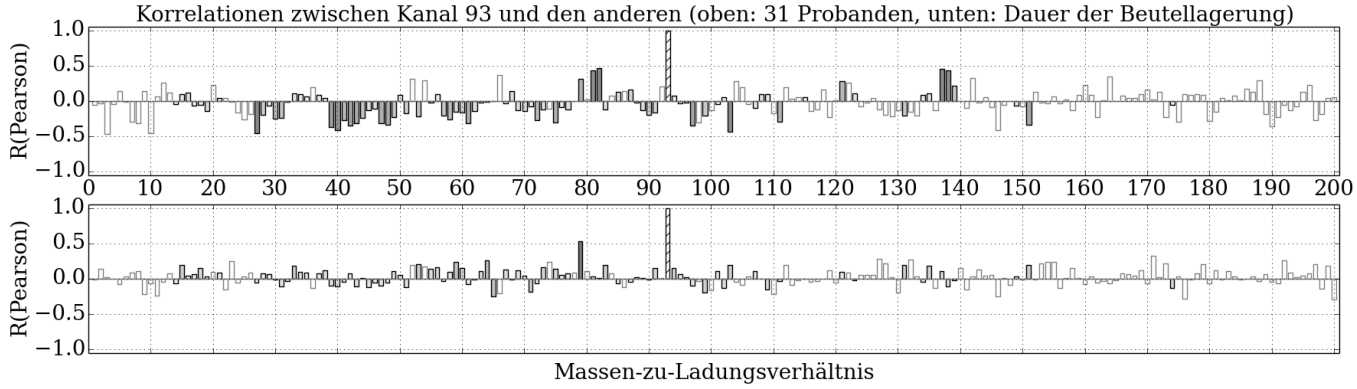

Korrelationen zwischen Kanal 79 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

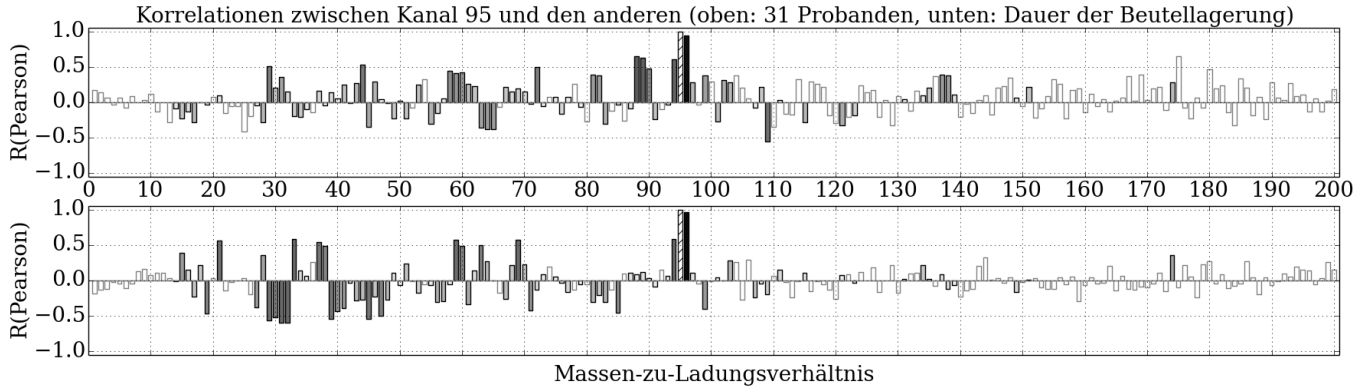

Korrelationen zwischen Kanal 81 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

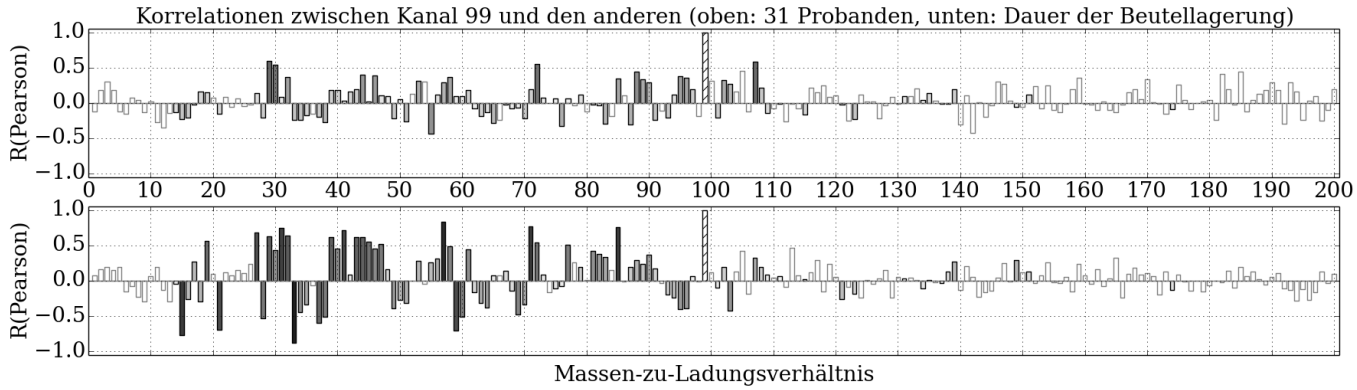

Korrelationen zwischen Kanal 83 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

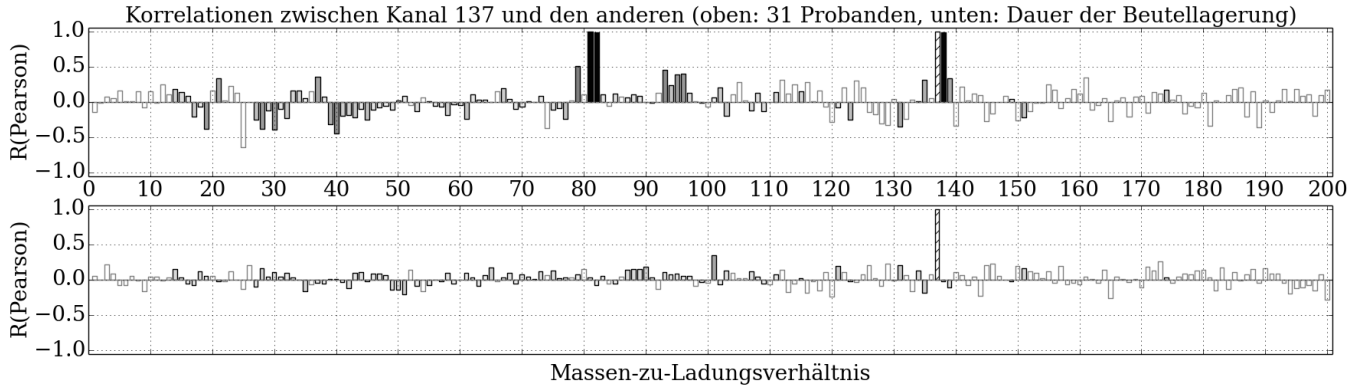

Korrelationen zwischen Kanal 87 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

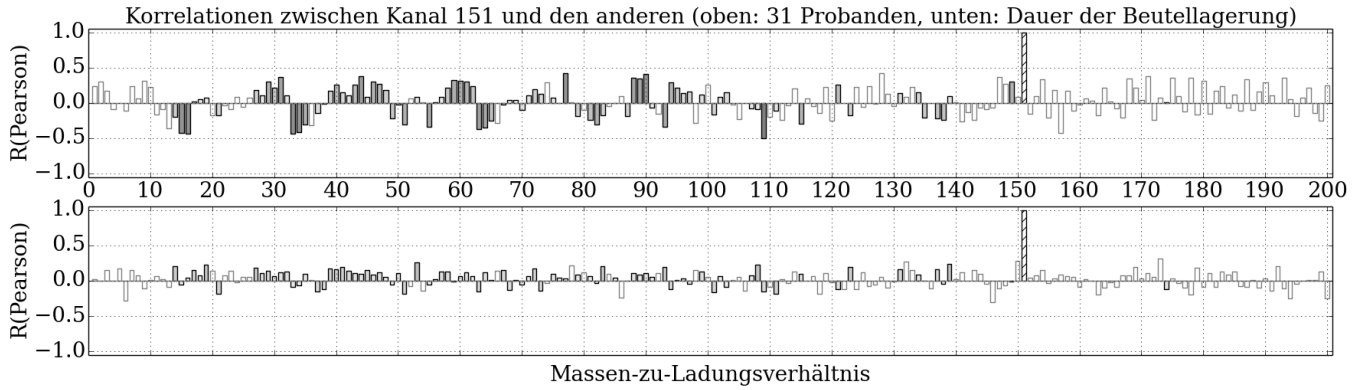

Korrelationen zwischen Kanal 89 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis


Korrelationen zwischen Kanal 93 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis


Korrelationen zwischen Kanal 95 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis


Korrelationen zwischen Kanal 99 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis


Korrelationen zwischen Kanal 137 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis


Korrelationen zwischen Kanal 151 und den anderen (oben: 31 Probanden, unten: Dauer der Beutellagerung)
R(Pearson)
Massen-zu-Ladungsverhältnis

11 Anhang II: Liste menschlicher VOCs mit chemisch-physikalischen Eigenschaften

Anhang II: Liste menschlicher VOCs

Es handelt sich um eine möglichst vollständige Liste der VOCs, die man laut dem Übersichtsartikel von de Lacy et al. in den Fäkalien (Faeces), dem Urin (Urine), der Atemluft (Breath), dem Schweiß (Skin), der Milch (Milk), dem Blut (Blood) und dem Speichel (Saliva) vom Menschen gefunden hat.[de Lacy 2014]

Eine Liste in ähnlicher Form, allerdings speziell für Atemluft von beispielsweise von Suha Adel Al-Ani ausgearbeitet.[66]

Insgesamt sind hier von den 1840 benannten VOCs aus der Veröffentlichung von de Lacy et al. 1369 aufgeführt, für die neben dem molekularen Gewicht auch der Schmelz- und Siedepunkt, die Wasserlöslichkeit und der Dampfdruck recherchiert wurden.

Als Quelle der chemisch-physikalischen Eigenschaften diente die Öffentliche Datenbank: ChemID*plus*

mit dem Link:

http://www.chem.sis.nlm.nih.gov

Für die Zuordnung zu den Kanälen der massenspektroskopischen Messungen im ersten Teil dieser Arbeit muss aufgrund der Protonierung der Moleküle noch eins zum molekularen Gewicht hinzugezählt werden.

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
2,0159	H2	1333-74-0	Fa		Br					hydrogen						
16,0426	C-H4	74-82-8	Fa		Br					methane	-182,0	-162,0	22	25	4,66E+05	25
27,0259	C-H-N	74-90-8			Br					hydrogen cyanide	-13,4	26,0	1,00E+06	25	742	25
28,0536	C2-H4	74-85-1			Br					ethene	-169,0	-104,0	131	25	0	0
30,0258	C-H2-O	50-00-0			Br	Sk				formaldehyde	-92,0	-19,1	4,00E+05	20	3886	25
30,0694	C2-H6	74-84-0			Br					ethane	-183,0	-88,6	60,2	25	3,15E+04	25
31,0139	N-O	10102-43-9			Br			Bl		nitric oxide						
31,0575	C-H5-N	74-89-5			Br					methanamine / methylamine	-93,4	-6,3	1,08E+06	25	2650	25
32,0416	C-H4-O	67-56-1	Fa		Br		Mi	Bl		methanol	-97,6	64,6	1,00E+06	25	127	25
32,0456	H4-N2	302-01-2			Br					hydrazine						
34,0138	H2-O2	7722-84-1			Br					hydrogen peroxide						
34,0818	H2-S	7783-06-4	Fa		Br					hydrogen sulfide						
40,0646	C3-H4	463-49-0			Br					1,2-propadiene	-136,0	-34,4	2150	25	5430	25
40,0646	C3-H4	74-99-7			Br					1-propyne	-103,0	-23,2	3640	25	4310	25
41,0527	C2-H3-N	75-05-8	Fa		Br			Bl	Sa	acetonitrile	-43,8	81,6	1,00E+06	25	88,8	25
42,0804	C3-H6	75-19-4	Fa		Br					cyclopropane	-127,0	-32,8	381	35	5410	25
42,0804	C3-H6	115-07-1	Fa		Br		Mi	Bl		propene	-185,0	-47,6	200	25	8690	25
43,0289	H-N3	7782-79-8			Br					azoimide						
44,0090	C-O2	124-38-9	Fa		Br			Bl		carbon dioxide						
44,0526	C2-H4-O	75-07-0	Fa	Ur	Br	Sk	Mi	Bl	Sa	acetaldehyde	-123,0	20,1	1,00E+06	25	902	25
44,0526	C2-H4-O	75-21-8	Fa		Br					ethylene oxide	-112,0	10,6	1,00E+06	25	1310	25
44,0962	C3-H8	74-98-6			Br		Mi	Bl	Sa	propane	-188,0	-42,1	62,4	25	7150	25
45,0407	C-H3-N-O	75-12-7	Fa		Br					methanamide	2,6	220,0	1,00E+06	25	0,061	25
45,0843	C2-H7-N	124-40-3	Fa	Ur						dimethylamine	-92,2	6,8	1,63E+06	40	0	0
45,0843	C2-H7-N	75-04-7		Ur						ethylamine	-80,5	16,5	1,00E+06	25	1050	25
46,0248	C-H2-O2	64-18-6	Fa	Ur		Sk		Bl		methanoic acid	8,3	101,0	1,00E+06	25	42,6	25
46,0684	C2-H6-O	115-10-6	Fa		Br		Mi			dimethyl ether	-142,0	-24,8	4,60E+04	25	4450	25
46,0684	C2-H6-O	64-17-5	Fa	Ur	Br			Bl	Sa	ethanol	-114,0	78,2	1,00E+06	25	59,3	25
48,1086	C-H4-S	74-93-1	Fa	Ur	Br	Sk				methanethiol / thiomethane	-123,0	5,9	1,54E+04	25	1510	25
50,4877	C-H3-Cl	74-87-3			Br		Mi			chloromethane	-97,7	-24,0	5320	25	4300	25
52,0756	C4-H4	689-97-4			Br					1-buten-3-yne	0,0	5,1	1790	30	1350	25
53,0637	C3-H3-N	107-13-1			Br					2-propenenitrile	-83,5	77,3	7,45E+04	25	109	25
54,0914	C4-H6	106-99-0			Br					1,3-butadiene	-109,0	-4,4	735	25	2110	25
54,0914	C4-H6	590-19-2			Br					1,2-butadiene	-136,0	10,9	688	25	1260	25
54,0914	C4-H6	107-00-6			Br					1-butyne	-126,0	8,0	2870	25	0	0
54,0914	C4-H6	503-17-3			Br					2-butyne	-32,3	26,9	2250	25	706	25
55,0795	C3-H5-N	107-12-0			Br					propanenitrile	-92,8	97,1	1,03E+05	25	47,4	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
56,0636	C3-H4-O	107-02-8	Fa	Ur	Br	Sk			Sa	2-propenal	-87,7	52,6	2,12E+05	25	274	25
56,1072	C4-H8	25167-67-3					Mi			butene ui	-145,0	-1,3	355	25	985	25
56,1072	C4-H8	106-98-9	Fa		Br					but-1-ene	-185,0	-6,2	221	25	2250	25
56,1072	C4-H8	107-01-7			Br					2-butene	-139,0	3,7	424	25	1360	20
56,1072	C4-H8	590-18-1			Br					2-butene, (Z)-	-139,0	3,7	659	25	1600	25
56,1072	C4-H8	624-64-6			Br					2-butene, (E)-	-106,0	0,8	511	25	1760	25
56,1072	C4-H8	287-23-0	Fa		Br					cyclobutane	-90,6	12,6	533	25	1180	25
56,1072	C4-H8	115-11-7	Fa		Br					2-methyl-1-propene	-140,0	-6,9	263	25	2310	25
58,0794	C3-H6-O	67-64-1	Fa	Ur	Br	Sk	Mi	Bl	Sa	acetone	-94,8	56,0	1,00E+06	25	232	25
58,0794	C3-H6-O	123-38-6	Fa	Ur	Br	Sk			Sa	propanal	-80,0	48,0	3,06E+05	25	317	25
58,0794	C3-H6-O	107-18-6			Br				Sa	2-propen-1-ol	-129,0	97,0	1,00E+06	20	26,1	25
58,0834	C2-H6-N2	503-28-6			Br					azomethane	-78,0	1,5	0	0	0	0
58,1230	C4-H10	106-97-8			Br			Bl		n-butane	-138,0	-0,5	61,2	25	1820	25
58,1230	C4-H10	75-28-5			Br					2-methylpropane	-138,0	-11,7	48,8	25	2610	25
59,0675	C2-H5-N-O	60-35-5	Fa		Br					acetamide	81,0	222,0	2,25E+06	25	0	0
59,0675	C2-H5-N-O	123-39-7		Ur					Sa	N-methylformamide	-3,8	199,5	1,00E+06	25	0,253	25
59,1111	C3-H9-N	624-78-2			Br					N-methyl ethanamide	0,0	36,5	1,00E+06	25	390	25
59,1111	C3-H9-N	75-31-0						Bl		propan-2-amine	-95,1	31,7	1,00E+06	25	580	25
59,1111	C3-H9-N	75-50-3		Ur	Br					trimethylamine	-117,0	2,8	8,90E+05	30	1610	25
60,0516	C2-H4-O2	64-19-7	Fa	Ur	Br	Sk	Mi		Sa	acetic acid	16,6	117,9	1,00E+06	25	15,7	25
60,0516	C2-H4-O2	141-46-8			Br					hydroxyacetaldehyde	97,0	0,0	1,00E+06	25	4,97	25
60,0516	C2-H4-O2	107-31-3			Br					methanoic acid, methyl ester / methyl formate	-99,0	31,7	2,30E+05	25	586	25
60,0556	C-H4-N2-O	57-13-6				Sk				urea	132,7	0,0	5,45E+05	25	0	0
60,0760	C-O-S	463-58-1			Br		Mi			carbonyl sulfide						
60,0952	C3-H8-O	540-67-0			Br					1-methoxyethane	-113,0	7,4	5,00E+04	25	1490	25
60,0952	C3-H8-O	71-23-8	Fa	Ur	Br		Mi	Bl	Sa	1-propanol	-126,0	97,2	1,00E+06	25	21	25
60,0952	C3-H8-O	67-63-0	Fa	Ur	Br		Mi	Bl	Sa	2-propanol	-89,5	82,3	1,00E+06	25	45,4	25
60,0992	C2-H8-N2	624-80-6			Br					1-ethylhydrazine						
61,0397	C-H3-N-O2	75-52-5			Br		Mi			nitromethane	-28,5	101,1	1,11E+05	25	35,8	25
61,0833	C2-H7-N-O	1117-97-1			Br					N-methoxymethylamine	0,0	0,0	1,21E+05	25	379	25
62,0238	C-H2-O3	463-79-6							Sa	carbonic acid						
62,0674	C2-H6-O2	107-21-1				Sk		Bl		ethylene glycol	-13,0	197,3	1,00E+06		0,092	25
62,1354	C2-H6-S	75-18-3	Fa		Br	Sk		Bl		dimethylsulfide / thiopropane	-98,3	37,3	2,20E+04	25	502	25
62,1354	C2-H6-S	75-08-1			Br					thioethanol	-148,0	35,1	1,56E+04	25	529	25
62,4987	C2-H3-Cl	75-01-4			Br					vinylchloride	-154,0	-13,3	8800	25	0	0
64,5145	C2-H5-Cl	75-00-3					Mi			chloroethane	-139,0	12,3	6710	25	1010	20
66,0628	C3-H2-N2	109-77-3			Br					dicyanomethane	32,0	218,5	1,33E+05	25	0	0

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
66,1024	C5-H6	542-92-7			Br					1,3-cyclopentadiene	-85,0	41,0	471	25	435	25
66,1024	C5-H6	78-80-8			Br					2-methyl-1-buten-3-yne	-113,0	32,0	0	0	0	0
67,0905	C4-H5-N	126-98-7			Br					2-cyano-1-propene	-35,8	90,3	2,54E+04	25	71,2	25
67,0905	C4-H5-N	4786-20-3			Br					1-cyano-1-propylene	0,0	120,5	2,50E+04	25	32	25
67,0905	C4-H5-N	109-97-7	Fa	Ur	Br		Mi		Sa	pyrrole	-23,4	129,7	4,50E+04	25	8,36	25
68,0746	C4-H4-O	110-00-9		Ur	Br		Mi			furan	-85,6	31,5	1,00E+04	25	600	25
68,1182	C5-H8	142-29-0			Br					cyclopentene	-135,0	44,2	535	25	380	25
68,1182	C5-H8	598-25-4			Br					1,1-dimethylallene	-114,0	40,8	233	25	426	25
68,1182	C5-H8	78-79-5			Br	Sk	Mi	Bl		isoprene	-146,0	34,0	642	25	550	25
68,1182	C5-H8	598-23-2		Ur						3-methyl-1-butyne	-89,7	26,3	0	0	0	0
68,1182	C5-H8	591-95-7			Br					1,2-pentadiene	-137,0	44,9	261	25	368	25
68,1182	C5-H8	504-60-9	Fa		Br					1,3-pentadiene	0,0	42,0	326	25	405	25
68,1182	C5-H8	2004-70-8			Br					1,3-pentadiene, (E)-	-87,4	42,0	326	25	411	25
68,1182	C5-H8	1574-41-0			Br					1,3-pentadiene, (Z)-	-141,0	44,1	326	25	380	25
68,1182	C5-H8	591-93-5	Fa		Br					1,4-pentadiene	-149,0	26,0	558	25	748	25
68,1182	C5-H8	627-21-4			Br					pent-2-yne / 1-ethyl-2-methylacetylene	-109,0	56,1	659	25	236	25
69,0627	C3-H3-N-O	288-42-6			Br	Sk				oxazole / 1,3-oxazole	0,0	69,5	1,07E+05	25	132	25
69,1063	C4-H7-N	78-82-0			Br					1-cyano-1-methylethane	-71,5	103,9	5,50E+04	25	32,7	25
69,1063	C4-H7-N	109-74-0			Br					1-cyanopropane	-112,0	117,6	3,30E+04	25	19,5	25
70,0904	C4-H6-O	123-73-9	Fa		Br		Mi		Sa	2-butenal / crotonaldehyde	-76,0	102,2	1,50E+05	2	30	25
70,0904	C4-H6-O	78-94-4			Br		Mi		Sa	3-buten-2-one / methyl vinyl ketone	< 25	81,4	6,06E+04	25	152	25
70,0904	C4-H6-O	1191-99-7	Fa		Br					2,3-dihydrofuran	0,0	54,5	0	0	0	0
70,0904	C4-H6-O	78-85-3	Fa	Ur	Br				Sa	2-methyl-2-propenal / methacrolein	-81,0	68,4	5,00E+04	20	155	25
70,0904	C4-H6-O	1708-29-8			Br					1-oxa-3-cyclopentene	0,0	66,5	5,48E+04	25	0	0
70,0904	C4-H6-O	7319-38-2		Ur						3-butenal						
70,0944	C3-H6-N2	1467-79-4			Br					dimethylcyanamide	0,0	163,5	1,82E+05	25	16	25
70,1340	C5-H10	287-92-3	Fa		Br		Mi			cyclopentane	-93,8	49,3	156	25	318	25
70,1340	C5-H10	513-35-9			Br					2-methyl-2-butene	-134,0	38,5	193	25	468	25
70,1340	C5-H10	563-45-1			Br					3-methyl-1-butene	-169,0	20,1	130	25	903	25
70,1340	C5-H10	563-46-2			Br					2-methyl-1-butene	-138,0	31,2	130	25	610	25
70,1340	C5-H10	25377-72-4				Sk	Mi			pentene ui	-180,0	35,0	210	25	0	0
70,1340	C5-H10	109-67-1			Br					1-pentene	-165,0	29,9	148	25	635	25
70,1340	C5-H10	109-68-2			Br					2-pentene	0,0	37,0	203	25	528	25
70,1340	C5-H10	627-20-3			Br					2-pentene, (Z)-	-151,0	36,9	203	25	495	25
70,1340	C5-H10	646-04-8			Br					2-pentene, (E)-	-140,0	36,3	203	25	506	25
71,0785	C3-H5-N-O	109-90-0			Br					isocyanato-ethane	0,0	60,0	0	0	0	0
71,1221	C4-H9-N	2516-34-9	Fa		Br					cyclobutylamine	0,0	82,0	0	0	0	0

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
71,1221	C4-H9-N	123-75-1			Br					pyrrolidine	-57,8	86,5	1,00E+06	20	62,7	25
72,0626	C3-H4-O2	542-78-9			Br					propanedial / malondialdehyde	72,0	0,0	0	0	0	0
72,0626	C3-H4-O2	78-98-8			Br					1,2-propanedione	< 25	72,0	1,00E+06	25	26,7	25
72,0626	C3-H4-O2	79-10-7				Sk				2-propenoic acid	13,5	141,2	1,00E+06		3,97	25
72,1062	C4-H8-O	123-72-8	Fa		Br	Sk	Mi			butanal	-99,0	74,8	7,10E+04	25	111	25
72,1062	C4-H8-O	78-93-3	Fa	Ur	Br	Sk	Mi	Bl	Sa	2-butanone	-86,6	79,5	2,23E+05	25	90,6	25
72,1062	C4-H8-O	6117-91-5			Br					2-buten-1-ol	0,0	0,0	1,00E+06		0	0
72,1062	C4-H8-O	78-84-2	Fa	Ur	Br	Sk	Mi			2-methylpropanal	-65,9	64,5	8,90E+04	25	173	25
72,1062	C4-H8-O	109-99-9	Fa				Mi			tetrahydrofuran	-108,0	65,0	1,00E+06	20	162	25
72,1062	C4-H8-O	109-92-2			Br					vinyl ethyl ether	-116,0	35,5	1,00E+04	37	511	25
72,1498	C5-H12	78-78-4			Br					2-methylbutane	-160,0	27,8	48	25	689	25
72,1498	C5-H12	109-66-0	Fa		Br			Bl		pentane	-130,0	36,0	38	25	514	25
73,0943	C3-H7-N-O	68-12-2		Ur	Br				Sa	N,N-dimethylformamide	-60,4	153,0	1,00E+06	25	3,87	25
73,0943	C3-H7-N-O	79-16-3					Mi			methyl acetamide	28,0	205,0	1,00E+06	20	0,44	23
73,0943	C3-H7-N-O	79-05-0	Fa		Br	Sk				propanamide	81,3	213,0	4,91E+05	25	0,0378	25
73,1187	C2-H3-N-S	556-61-6	Fa							isothiocyanatomethane	36,0	119,0	7600	20	3,54	25
73,1187	C2-H3-N-S	556-64-9	Fa	Ur						methyl thiocyanate	-5,0	132,9	4,27E+04	25	12,1	25
73,1379	C4-H11-N	4747-21-1			Br					N-methyl-2-methylpropanamine	0,0	50,4	0	0	0	0
74,0784	C3-H6-O2	79-20-9	Fa		Br					acetic acid, methyl ester	-98,0	56,8	2,43E+05	20	216	25
74,0784	C3-H6-O2	646-06-0			Br					1,3-dioxolan	-95,0	78,0	1,00E+06	25	79	20
74,0784	C3-H6-O2	116-09-6	Fa		Br					1-hydroxy-2-propanone	-17,0	145,5	1,00E+06	20	2,95	25
74,0784	C3-H6-O2	109-94-4			Br			Bl		methanoic acid, ethyl ester / ethyl formate	-79,6	54,4	8,82E+04	25	245	25
74,0784	C3-H6-O2	10312-83-1			Br					2-methoxyacetaldehyde	0,0	92,0	0	0	0	0
74,0784	C3-H6-O2	79-09-4	Fa		Br	Sk			Sa	propanoic acid / propionic acid	-20,7	141,1	1,00E+06	25	3,53	25
74,0824	C2-H6-N2-O	598-50-5				Sk				methylurea	103,0	0,0	1,00E+06	20	1,09	25
74,1220	C4-H10-O	71-36-3	Fa	Ur	Br	Sk	Mi	Bl	Sa	1-butanol	-89,8	117,7	6,32E+04	25	6,7	25
74,1220	C4-H10-O	78-92-2	Fa		Br	Sk		Bl	Sa	2-butanol	-115,0	99,5	1,81E+05	25	18,3	25
74,1220	C4-H10-O	60-29-7	Fa		Br			Bl		diethyl ether	-116,0	34,5	6,04E+04	25	538	25
74,1220	C4-H10-O	75-65-0			Br		Mi	Bl		2-methyl-2-propanol	25,4	82,4	1,00E+06	25	40,7	25
74,1220	C4-H10-O	78-83-1	Fa	Ur	Br			Bl	Sa	2-methyl-1-propanol	-108,0	107,8	8,50E+04	25	10,5	25
74,1464	C3-H6-S	870-23-5		Ur					Sa	allyl mercaptan	0,0	65,0	5510	25	524	25
74,1464	C3-H6-S	1072-43-1		Ur						methylthiirane	-91,0	72,5	0	0	0	0
74,1464	C3-H6-S	1072-43-1		Ur	Br					propylenesulfide	-91,0	72,5	0	0	0	0
75,1101	C3-H9-N-O	1184-78-7			Br					trimethylamine-N-oxide	0,0	0,0	0	0	0	0
76,0942	C3-H8-O2	109-87-5			Br					dimethoxymethane	-105,0	42,0	2,44E+05	16	398	25
76,0942	C3-H8-O2	109-86-4			Br					1-hydroxy-2-methoxyethane	-85,1	124,1	1,00E+06	25	9,5	25
76,0942	C3-H8-O2	57-55-6			Br					1,2-propanediol	-60,0	187,6	1,00E+06	20	0,129	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
76,1186	C2-H4-O-S	507-09-5		Ur						thioacetic acid	-17,0	93,0	0	0	0	0
76,1226	C-H4-N2-S	62-56-6				Sk				thiourea	182,0	0,0	1,42E+05	25	0	0
76,1430	C-S2	75-15-0	Fa	Ur	Br	Sk	Mi			carbon disulfide						
76,1622	C3-H8-S	624-89-5		Ur	Br					ethylmethylsulfide	-106,0	66,7	6430	25	160	25
76,1622	C3-H8-S	107-03-9	Fa	Ur						1-propanethiol	-113,0	67,8	1900	25	154	25
77,0576	C2-H4-F-N-O	640-19-7						Bl		2-fluoroacetamide	108,0	0,0	1,00E+06	25	0,991	25
78,1134	C6-H6	71-43-2	Fa	Ur	Br	Sk	Mi	Bl	Sa	benzene	5,5	80,0	1790	25	94,8	25
78,1344	C2-H6-O-S	67-68-5	Fa	Ur	Br			Bl		dimethylsulfoxide	18,5	189,0	1,00E+06		0,61	25
79,1015	C5-H5-N	110-86-1	Fa	Ur	Br	Sk				pyridine	-41,6	115,2	1,00E+06	25	20,8	25
80,0896	C4-H4-N2	290-37-9		Ur	Br	Sk				pyrazine	55,0	115,0	2,18E+05	25	0	0
80,0896	C4-H4-N2	289-95-2			Br					pyrimidine	22,0	123,8	1,00E+06	25	12,9	25
80,1292	C6-H8	592-57-4			Br					1,3-cyclohexadiene	-89,0	80,5	295	25	97,3	25
80,1292	C6-H8	628-41-1			Br					1,4-cyclohexadiene	-49,2	85,5	700	25	0	0
80,1292	C6-H8	1574-33-0			Br					3-methyl-3-penten-1-yne	0,0	66,5	0	0	0	0
80,1292	C6-H8	96-39-9			Br					1-methyl-1,3-cyclopentadiene						
81,1173	C5-H7-N	636-41-9		Ur	Br	Sk				2-methyl-(1H)-pyrrole	-35,6	147,0	0	0	0	0
81,1173	C5-H7-N	616-43-3	Fa	Ur	Br	Sk				3-methyl-(1H)-pyrrole	-48,4	143,0	0	0	0	0
81,1173	C5-H7-N	96-54-8	Fa	Ur	Br					1-methyl-pyrrole	0,0	115,0	1,21E+04	25	21,4	25
81,1173	C5-H7-N	4403-61-6		Ur						2-cyano-2-butene						
81,1173	C5-H7-N	4786-19-0		Ur	Br					methallyl cyanide						
81,1173	C5-H7-N	16529-56-9			Br					2-methyl-3-butenenitrile						
82,1014	C5-H6-O	930-30-3			Br					2-cyclopenten-1-one	0,0	136,0	0	0	0	0
82,1014	C5-H6-O	534-22-5	Fa	Ur	Br	Sk				2-methylfuran	-87,5	65,0	3000	20	0	0
82,1014	C5-H6-O	930-27-8	Fa	Ur	Br	Sk				3-methylfuran	0,0	66,0	3030	25	72,7	25
82,1014	C5-H6-O	27137-41-3					Mi			methylfuran ui						
82,1054	C4-H6-N2	1453-58-3	Fa		Br					3-methyl-(1H)-pyrazole	36,5	204,0	0	0	0	0
82,1450	C6-H10	110-83-8		Ur	Br					cyclohexene	-104,0	82,9	213	25	89	25
82,1450	C6-H10	513-81-5			Br					2,3-dimethyl-1,3-butadiene	-76,0	68,8	326	25	152	25
82,1450	C6-H10	917-92-0			Br					3,3-dimethyl-1-butyne	-78,2	37,7	0	0	0	0
82,1450	C6-H10	592-48-3			Br					1,3-hexadiene, cis+trans ui	0,0	72-75	75,3	25	0	0
82,1450	C6-H10	592-45-0			Br					1,4-hexadiene	< 25	65,0	117	25	172	25
82,1450	C6-H10	592-46-1			Br					2,4-hexadiene ui	-79,0	80,0	0	0	0	0
82,1450	C6-H10	5194-51-4			Br					2,4-hexadiene, (E,E)-	-44,9	82,2	101	25	87,9	25
82,1450	C6-H10	5194-50-3			Br					2,4-hexadiene, (E,Z)-	-96,1	83,5	101	25	83,1	25
82,1450	C6-H10	26856-30-4					Mi			hexyne ui	0,0	0,0	366	25	136	25
82,1450	C6-H10	693-89-0			Br					1-methyl-1-cyclopentene	-127,0	75,5	0	0	0	0
82,1450	C6-H10	1120-62-3			Br					3-methyl-1-cyclopentene	0,0	64,9	0	0	0	0

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
82,1450	C6-H10	1759-81-5			Br					1-methyl-3-cyclopentene	-161,0	65,7	0	0	0	0
82,1450	C6-H10	1528-30-9			Br					methylenecyclopentane	0,0	75,5	0	0	0	0
82,1450	C6-H10	926-54-5			Br					2-methyl-1,3-pentadiene, (E)-	75-76	0,0	105	25	140	25
82,1450	C6-H10	926-56-7			Br					4-methyl-1,3-pentadiene	0,0	76,5	105	25	140	25
82,1450	C6-H10	3404-63-5			Br					2-ethyl-1,3-butadiene						
82,1450	C6-H10	7318-67-4			Br					1,4-hexadiene, (Z)-						
82,1450	C6-H10	1115-08-8			Br					3-methyl-1,4-pentadiene						
83,1331	C5-H9-N	18936-17-9			Br					2-cyanobutane	0,0	125,0	8890	25	10,3	25
83,1331	C5-H9-N	625-28-5			Br					2-methylbutane secondary mononitrile	-101,0	127,5	8550	25	10,3	25
84,0736	C4-H4-O2	497-23-4			Br					2(5H)-furanone	4,5	0,0	4,18E+05	25	0,981	25
84,1172	C5-H8-O	120-92-3		Ur	Br					cyclopentanone	-51,3	130,5	9180	25	11,4	25
84,1172	C5-H8-O	765-43-5		Ur						1-cyclopropylethanone	-68,3	111,3	4,90E+04	25	44,7	25
84,1172	C5-H8-O	110-87-2		Ur	Br		Mi			2,3-dihydropyran	-70,0	86,0	3,31E+04	25	0	0
84,1172	C5-H8-O	107-86-8	Fa		Br					3-methyl-2-butenal	0,0	134,0	0	0	0	0
84,1172	C5-H8-O	497-03-0	Fa	Ur	Br	Sk			Sa	2-methyl-2-butenal	0,0	117,0	2,50E+04		0	0
84,1172	C5-H8-O	814-78-8		Ur	Br				Sa	3-methyl-3-buten-2-one	-54,0	98,0	0	0	0	0
84,1172	C5-H8-O	1629-58-9			Br				Sa	1-penten-3-one	0,0	103,0	0	0	0	0
84,1172	C5-H8-O	625-33-2	Fa	Ur	Br		Mi		Sa	3-penten-2-one	0,0	122,5	4,62E+04	25	39,1	25
84,1172	C5-H8-O	34314-83-5				Sk				2,3-dihydro-4-methylfuran						
84,1172	C5-H8-O	31424-04-1				Sk	Mi			n-pentenal						
84,1172	C5-H8-O	1576-87-0					Mi			(E)-2-pentenal						
84,1212	C4-H8-N2	534-26-9				Sk				4,5-dihydro-2-methyl-(1H)-imidazole	107,0	196,5	4,62E+04	25	0,01	25
84,1212	C4-H8-N2	926-64-7		Ur	Br				Sa	2-(dimethylamino)acetonitrile	0,0	137,5	0	0	0	0
84,1416	C4-H4-S	110-02-1		Ur	Br					thiophene	-39,4	84,0	3010	25	79,7	25
84,1608	C6-H12	110-82-7	Fa		Br		Mi		Sa	cyclohexane	6,6	80,7	55	25	96,9	25
84,1608	C6-H12	558-37-2			Br					3,3-dimethyl-1-butene	-115,0	41,2	94,4	25	431	25
84,1608	C6-H12	563-78-0	Fa		Br					2,3-dimethyl-1-butene	-157,0	55,6	78,5	25	252	25
84,1608	C6-H12	563-79-1	Fa		Br					2,3-dimethyl-2-butene	-74,6	73,3	71	25	126	25
84,1608	C6-H12	760-21-4			Br					2-ethyl-1-butene / 3-methylenepentane	-132,0	64,7	67,9	25	175	25
84,1608	C6-H12	25264-93-1					Mi			hexene ui	-98,0	65,0	50	20	173	25
84,1608	C6-H12	592-41-6			Br					1-hexene	-140,0	63,4	50	25	184	25
84,1608	C6-H12	592-43-8			Br					2-hexene	-98,0	68,0	88,5	25	150	25
84,1608	C6-H12	4050-45-7			Br					2-hexene, (E)-	-133,0	67,9	88,5	25	155	25
84,1608	C6-H12	7688-21-3			Br					2-hexene, (Z)-	-141,0	68,8	88,5	25	150	25
84,1608	C6-H12	592-47-2			Br					3-hexene	-90,0	67,0	88,5	25	165	25
84,1608	C6-H12	96-37-7			Br		Mi	Bl	Sa	methylcyclopentane	-143,0	71,8	42	25	138	25
84,1608	C6-H12	763-29-1			Br					2-methyl-1-pentene	-136,0	62,1	78	25	195	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
84,1608	C6-H12	760-20-3			Br					3-methyl-1-pentene	-153,0	54,2	87,6	25	269	25
84,1608	C6-H12	691-37-2			Br					4-methyl-1-pentene	-154,0	53,9	48	25	272	25
84,1608	C6-H12	625-27-4			Br					2-methyl-2-pentene	-135,0	67,3	79,3	25	158	25
84,1608	C6-H12	922-61-2	Fa		Br					3-methyl-2-pentene	0,0	69,0	79,3	25	157	25
84,1608	C6-H12	616-12-6			Br					3-methyl-2-pentene, (E)-	-139,0	70,4	0	0	0	0
84,1608	C6-H12	922-62-3			Br					3-methyl-2-pentene, (Z)-	-135,0	67,7	0	0	0	0
84,1608	C6-H12	4461-48-7			Br	Sk				4-methyl-2-pentene / 1,1-dimethyl-2-butene (cis,trans)	-120,0	59,0	102	25	207	21
84,1608	C6-H12	674-76-0			Br					4-methyl-2-pentene, (E)-	-141,0	58,6	102	25	223	25
84,1608	C6-H12	691-38-3			Br					4-methyl-2-pentene, (Z)-	-135,0	56,3	102	25	244	25
84,9328	C-H2-Cl2	75-09-2	Fa	Ur	Br		Mi	Bl	Sa	methylene chloride / dichloromethane	-95,1	40,0	1,30E+04	25	435	25
85,1053	C4-H7-N-O	616-45-5			Br					2-oxopyrrolidine	23,0	245,0	1,00E+06	20	0,00949	25
85,1297	C3-H3-N-S	288-47-1			Br				Sa	1,3-thiazole	0,0	118,0	5,38E+04	25	0	0
85,1489	C5-H11-N	110-89-4		Ur						piperidine	-11,0	106,2	1,00E+06	20	32,1	25
86,0894	C4-H6-O2	108-05-4	Fa							acetic acid, ethenyl ester	-93,2	72,5	2,00E+04	20	90,2	20
86,0894	C4-H6-O2	431-03-8	Fa	Ur	Br		Mi		Sa	2,3-butanedione	-2,4	88,0	2,00E+05	15	56,8	25
86,0894	C4-H6-O2	107-93-7				Sk				2-butenoic acid	72,0	184,7	9,40E+04	25	0	0
86,0894	C4-H6-O2	96-48-0	Fa		Br					dihydro-2(3H)-furanone	-43,3	204,0	1,00E+06		0,45	25
86,1330	C5-H10-O	6921-35-3	Fa							3,3-dimethyloxetane	0,0	80,6	0	0	0	0
86,1330	C5-H10-O	590-86-3	Fa	Ur	Br				Sa	3-methylbutanal	-51,0	92,5	1,40E+04	20	50	25
86,1330	C5-H10-O	96-17-3	Fa	Ur	Br	Sk			Sa	2-methylbutanal	91,0	0,0	1,12E+04	25	47,4	25
86,1330	C5-H10-O	563-80-4		Ur	Br					3-methyl-2-butanone	-92,0	94,3	6,08E+04	25	52,2	25
86,1330	C5-H10-O	556-82-1	Fa							3-methyl-2-buten-1-ol	0,0	140,0	0	0	0	0
86,1330	C5-H10-O	763-32-6	Fa	Ur						3-methyl-3-buten-1-ol	0,0	132,0	3,51E+04	25	0	0
86,1330	C5-H10-O	96-47-9			Br					2-methyltetrahydrofuran	0,0	78,0	1,39E+05	25	97,3	25
86,1330	C5-H10-O	110-62-3	Fa	Ur	Br		Mi		Sa	pentanal	-91,5	103,0	1,17E+04	25	26	20
86,1330	C5-H10-O	107-87-9	Fa	Ur	Br	Sk	Mi		Sa	2-pentanone	-76,9	102,2	4,30E+04	25	35,4	25
86,1330	C5-H10-O	96-22-0	Fa	Ur		Sk		Bl		3-pentanone	-39,0	101,9	4,81E+04	25	37,7	25
86,1330	C5-H10-O	1576-96-1					Mi			E-2-penten-1-ol	0,0	138,0	0	0	0	0
86,1330	C5-H10-O	1576-95-0					Mi			Z-2-penten-1-ol	0,0	138,0	0	0	0	0
86,1330	C5-H10-O	926-65-8						Bl		vinyl isopropyl ether / 2-(ethenyloxy) propane	-140,0	55,5	0	0	0	0
86,1370	C4-H10-N2	4025-37-0	Fa							2-(aziridin-1-yl) ethanamine						
86,1766	C6-H14	75-83-2			Br					2,2-dimethylbutane	-99,0	49,7	18,4	25	319	25
86,1766	C6-H14	79-29-8			Br					2,3-dimethylbutane	-129,0	57,9	22,5	25	235	25
86,1766	C6-H14	110-54-3	Fa	Ur	Br	Sk		Bl	Sa	hexane	-95,3	68,7	9,5	25	151	25
86,1766	C6-H14	107-83-5	Fa		Br			Bl	Sa	2-methylpentane	-154,0	60,2	14	25	211	25
86,1766	C6-H14	96-14-0	Fa		Br			Bl	Sa	3-methylpentane	-163,0	63,2	17,9	25	190	25
86,4679	C-H-Cl-F2	75-45-6					Mi			chlorodifluoromethane	-157,0	-40,7	2770	25	7250	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
87,1211	C4-H9-N-O	127-19-5			Br					N,N-dimethylacetamide	-20,0	165,0	1,00E+06	25	2	25
88,1052	C4-H8-O2	141-78-6	Fa	Ur	Br		Mi	Bl	Sa	acetic acid, ethyl ester / ethyl acetate	-83,6	77,1	8,00E+04	25	93,2	25
88,1052	C4-H8-O2	107-92-6	Fa	Ur	Br	Sk	Mi		Sa	butanoic acid / butyric acid	-5,7	163,7	6,00E+04	25	1,65	25
88,1052	C4-H8-O2	123-91-1			Br			Bl		1,4-diethylene dioxide	11,8	101,5	1,00E+06	20	38,1	25
88,1052	C4-H8-O2	107-89-1			Br					3-hydroxybutanal	< 25	0,0	1,00E+06		0	0
88,1052	C4-H8-O2	513-86-0	Fa		Br				Sa	3-hydroxy-2-butanone	15,0	143,0	1,00E+06	20	2,69	25
88,1052	C4-H8-O2	110-74-7			Br					methanoic acid, 1-propyl ester / n-propyl formate	-92,9	80,9	2,20E+04	22	82,6	25
88,1052	C4-H8-O2	79-31-2	Fa		Br				Sa	2-methylpropanoic acid	-46,0	154,4	1,67E+05	20	1,81	25
88,1052	C4-H8-O2	554-12-1	Fa		Br				Sa	propanoic acid, methyl ester	-87,5	79,8	6,24E+04	25	84	25
88,1092	C3-H8-N2-O	598-94-7		Ur						N,N-dimethylurea	183,5	0,0	3,46E+04	25	0,44	25
88,1488	C5-H12-O	625-54-7			Br					2-ethoxypropane	0,0	54,1	2,42E+04	25	233	25
88,1488	C5-H12-O	123-51-3	Fa	Ur				Bl	Sa	3-methyl-1-butanol	-117,0	131,1	2,67E+04	25	2,37	25
88,1488	C5-H12-O	137-32-6	Fa	Ur						2-methyl-1-butanol	0,0	128,0	2,97E+04	25	3,12	25
88,1488	C5-H12-O	598-75-4		Ur						3-methyl-2-butanol	0,0	112,0	5,60E+04	25	9,15	25
88,1488	C5-H12-O	1634-04-4			Br		Mi	Bl		methyl tert-butyl ether	-109,0	55,2	5,10E+04	25	250	25
88,1488	C5-H12-O	71-41-0	Fa	Ur	Br	Sk	Mi	Bl	Sa	pentanol	-78,9	137,9	2,20E+04	25	2,2	25
88,1488	C5-H12-O	6032-29-7	Fa							2-pentanol	-73,0	119,3	4,46E+04	25	6,11	25
88,1488	C5-H12-O	584-02-1	Fa							3-pentanol	-69,0	116,2	5,15E+04	25	8,77	25
88,1528	C4-H12-N2	110-60-1			Br					1,4-butanediamine / putrescine	27,5	158,5	1,00E+06	25	4,12	25
88,1528	C4-H12-N2	616-40-0			Br					1,1-diethylhydrazine	0,0	99,0	0	0	0	0
88,1528	C4-H12-N2	590-88-5				Sk				1,3-butanediamine						
88,1528	C4-H12-N2	108-00-9				Sk				N,N-dimethyl-1,2-ethanediamine						
88,1732	C4-H8-S	10152-76-8		Ur	Br				Sa	allyl methylsulfide	0,0	92,0	0	0	0	0
89,0933	C3-H7-N-O2	51-79-6				Sk				ethyl carbamate	49,0	185,0	4,80E+05	15	0	0
89,0933	C3-H7-N-O2	2043-43-8			Br					2-hydroxypropanamide	0,0	0,0	7,82E+05	25	0	0
89,1613	C3-H7-N-S	758-16-7			Br					dimethylthioformamide						
89,1613	C3-H7-N-S	504-78-9				Sk				thiazolidine						
90,0774	C3-H6-O3	616-38-6			Br			Bl		dimethyl carbonate	3,0	90,5	1,38E+05	25	0	0
90,0774	C3-H6-O3	50-21-5			Br	Sk				lactic acid ui	16,8	0,0	1,00E+06		0,0813	25
90,0774	C3-H6-O3	625-45-6			Br					2-methoxyacetic acid	7,7	203,5	1,00E+06	20	0	0
90,0774	C3-H6-O3	110-88-3			Br					1,3,5-trioxan	60,2	114,5	1,75E+05	25	0	0
90,1210	C4-H10-O2	513-85-9		Ur	Br					2,3-butanediol	25,0	182,0	1,00E+06	20	0,243	25
90,1210	C4-H10-O2	110-80-5	Fa		Br					2-ethoxyethanol	-70,0	135,0	1,00E+06		5,31	25
90,1210	C4-H10-O2	107-98-2			Br					1-methoxy-2-hydroxypropane	-142,0	119,0	1,00E+06		12,5	25
90,1454	C3-H6-O-S	1534-08-3	Fa		Br					ethanethioic acid, (S)-methyl ester						
90,1454	C3-H6-O-S	24653-75-6	Fa		Br					mercaptoacetone						
90,1494	C2-H6-N2-S	598-52-7			Br					1-methyl-2-thiourea	120,0	0,0	2,41E+05	25	2,22	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
90,1890	C4-H10-S	75-66-1		Ur						2-methyl-2-propanethiol	-0,5	64,3	2050	25	181	25
90,1890	C4-H10-S	3877-15-4	Fa		Br				Sa	1-(methylthio)-propane	-113,0	95,6	2960	25	50,8	25
92,0932	C3-H8-O3	56-81-5			Br	Sk				1,2,3-propanetriol	18,2	290,0	1,00E+06	25	1,68E-04	25
92,1402	C7-H8	544-25-2	Fa							1,3,5-cycloheptatriene	-79,5	117,0	620	25	23,5	25
92,1402	C7-H8	108-88-3	Fa	Ur	Br	Sk	Mi	Bl	Sa	toluene	-94,9	110,6	526	25	28,4	25
92,1402	C7-H8	52097-85-5	Fa							2-propenylidene-cyclobutene						
92,5681	C4-H9-Cl	109-69-3			Br			Bl		1-chlorobutane	-123,0	78,6	1100	25	101	25
92,5681	C4-H9-Cl	78-86-4						Bl		2-chlorobutane	-140,0	68,0	1000	25	157	25
92,5681	C4-H9-Cl	513-36-0			Br					1-chloro-2-methylpropane	-130,0	68,5	926	13	150	25
93,1283	C6-H7-N	62-53-3					Mi			aniline	-6,0	184,1	3,60E+04	25	0,49	25
93,1283	C6-H7-N	109-06-8				Sk			Sa	2-methylpyridine	-66,7	129,3	1,00E+06		11,2	25
93,1283	C6-H7-N	108-99-6		Ur	Br				Sa	3-methylpyridine	-18,1	144,1	1,00E+06	25	6,05	25
93,1283	C6-H7-N	108-89-4			Br					p-picoline	3,7	145,3	1,00E+06	25	5,77	25
94,1124	C6-H6-O	108-95-2	Fa	Ur	Br	Sk			Sa	phenol	40,9	181,8	8,28E+04	25	0,35	25
94,1124	C6-H6-O	1487-18-9			Br		Mi			2-vinylfuran	-94,0	99,5	0	0	0	0
94,1124	C6-H6-O	31093-57-9	Fa	Ur						vinylfuran ui						
94,1164	C5-H6-N2	5053-43-0			Br					2-methyl-1,3-diazine	-4,0	138,0	1,34E+05	25	4,63	25
94,1164	C5-H6-N2	109-08-0	Fa	Ur	Br					2-methylpyrazine	-29,0	137,0	1,00E+06	20	0	0
94,1164	C5-H6-N2	462-08-8				Sk				3-pyridinamine	64,5	252,0	1,00E+06	20	0,437	25
94,1164	C5-H6-N2	504-24-5				Sk				4-pyridinamine	158,5	273,0	8,33E+04	20	3,40E-04	25
94,1334	C2-H6-O2-S	67-71-0		Ur	Br	Sk				dimethylsulfone	109,0	238,0	1,00E+06	25	5,15	25
94,1362	C6-H7-N	1333-41-1		Ur						picoline						
94,1560	C7-H10	4054-38-0			Br					1,3-cycloheptadiene	-110,0	120,5	60,7	25	18,4	25
94,1560	C7-H10	4313-57-9		Ur	Br					1-methyl-1,4-cyclohexadiene						
94,2014	C2-H6-S2	624-92-0	Fa	Ur			Mi		Sa	dimethyldisulfide	-85,0	109,8	3000	25	28,7	25
94,9387	C-H3-Br	74-83-9			Br					bromomethane	-93,7	3,5	1,52E+04	25	1620	25
95,1005	C5-H5-N-O	108-96-3				Sk				4(1H)-pyridinone						
95,1441	C6-H9-N	625-82-1			Br					2,4-dimethyl-(1H)-pyrrole	0,0	168,0	0	0	0	0
95,1441	C6-H9-N	625-84-3		Ur	Br					2,5-dimethylpyrrole ui	7,7	171,0	6700	25	0,805	25
95,1441	C6-H9-N	600-28-2			Br					2,3-dimethyl-(1H)-pyrrole						
96,0846	C5-H4-O2	498-60-2	Fa	Ur						3-furaldehyde	0,0	145,0	4,40E+04	25	5,33	25
96,0846	C5-H4-O2	98-01-1	Fa	Ur	Br	Sk	Mi			furfural / furaldehyde	-36,5	161,7	7,70E+04	25	2,21	25
96,0846	C5-H4-O2	504-31-4			Br					2-pyranone / 5-hydroxy-2,4-pentadienoic acid, delta-lactone	8,5	207,5	0	0	0	0
96,1282	C6-H8-O	930-68-7			Br					1-cyclohexen-3-one	-53,0	170,0	3,62E+04	25	3,62	25
96,1282	C6-H8-O	3710-43-8		Ur	Br				Sa	2,4-dimethylfuran	0,0	94,0	0	0	0	0
96,1282	C6-H8-O	625-86-5	Fa	Ur	Br			Bl		2,5-dimethylfuran	-62,8	93,5	1470	25	25,9	25
96,1282	C6-H8-O	3208-16-0		Ur	Br					2-ethylfuran	0,0	92,0	1070	25	25,9	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
96,1282	C6-H8-O	1120-73-6		Ur	Br					2-methyl-2-cyclopentene-1-one	0,0	157,0	0	0	0	0
96,1282	C6-H8-O	2758-18-1			Br					1-methyl-1-cyclopenten-3-one	0,0	157,5	0	0	0	0
96,1282	C6-H8-O	142-83-6			Br					1,3-pentadiene-1-carboxaldehyde	0,0	174,0	8140	25	4,81	25
96,1282	C6-H8-O	28802-49-5					Mi			dimethylfuran ui						
96,1282	C6-H8-O	14920-89-9		Ur						2,3-dimethylfuran						
96,1322	C5-H8-N2	67-51-6			Br					(1H)-3,5-dimethylpyrazole	107,5	218,0	1,65E+04	25	0,143	25
96,1718	C7-H12	628-92-2			Br					1-cycloheptene	-56,0	115,0	66	25	19,7	25
96,1718	C7-H12	19037-72-0			Br					4,4-dimethyl-1-cyclopentene	0,0	88,0	0	0	0	0
96,1718	C7-H12	16491-15-9			Br					1,2-dimethyl-2-cyclopentene	-118,0	99,0	0	0	0	0
96,1718	C7-H12	1000-86-8			Br					2,4-dimethyl-1,3-pentadiene	-114,0	93,2	0	0	0	0
96,1718	C7-H12	628-71-7			Br					1-heptyne	-81,0	99,7	94	25	52,5	25
96,1718	C7-H12	2586-89-2			Br					hept-3-yne / 1-ethyl-2-propylacetylene	-131,0	107,2	0	0	0	0
96,1718	C7-H12	591-47-9			Br					4-methyl-1-cyclohexane	-116,0	102,7	0	0	0	0
96,1718	C7-H12	591-49-1			Br					1-methyl-1-cyclohexene	-120,0	110,3	52	25	30,6	25
96,1718	C7-H12	1192-37-6			Br					1-methylenecyclohexane	-107,0	102,5	30,1	25	0	0
96,1718	C7-H12	1000-87-9			Br					2,4-dimethyl-2,3-pentadiene						
96,1718	C7-H12	763-88-2			Br					5-methyl-1,4-hexadiene						
96,9438	C2-H2-Cl2	75-35-4						Bl		1,1-dichloroethene	-123,0	31,6	2420	25	600	25
96,9438	C2-H2-Cl2	156-60-5						Bl		(E)-1,2-dichloroethene	-49,8	48,7	4520	25	0	0
96,9438	C2-H2-Cl2	156-59-2						Bl		(Z)-1,2-dichloroethene	-80,0	60,1	6410	25	200	25
97,1599	C6-H11-N	628-73-9	Fa							hexanenitrile	-80,3	163,6	2480	25	2,85	25
97,1599	C6-H11-N	542-54-1			Br					4-methylpentanenitrile	-51,0	156,5	3130	25	3,69	25
97,9517	C2-H2-Cl2	25323-30-2					Mi			dichloroethene ui	0,0	0,0	1810	25	634	25
98,1004	C5-H6-O2	4412-91-3	Fa							3-furanmethanol	0,0	0,0	2,13E+05	25	0,429	25
98,1004	C5-H6-O2	98-00-0		Ur	Br	Sk	Mi			2-furanmethanol / furfuryl alcohol	-31,0	171,0	1,00E+06	25	0,609	25
98,1004	C5-H6-O2	591-11-7			Br					4-methyl-2(5H)-furanone	-17,0	209,0	0	0	0	0
98,1004	C5-H6-O2	22122-36-7			Br	Sk				3-methyl-2(5H)-furanone						
98,1440	C6-H10-O	108-94-1		Ur	Br			Bl		cyclohexanone	-31,0	155,4	2,50E+04	25	4,33	25
98,1440	C6-H10-O	505-57-7					Mi	Bl	Sa	2-hexenal	0,0	0,0	5260	25	6,6	25
98,1440	C6-H10-O	6789-80-6					Mi			Z-hex-3-enal	0,0	121,0	0	0	0	0
98,1440	C6-H10-O	109-49-9			Br					1-hexen-5-one	0,0	129,5	1,59E+04	25	21,3	25
98,1440	C6-H10-O	2497-21-4	Fa		Br					4-hexen-3-one	0,0	138,5	0	0	0	0
98,1440	C6-H10-O	763-93-9			Br					3-hexen-2-one	0,0	140,0	0	0	0	0
98,1440	C6-H10-O	1120-72-5			Br	Sk				2-methylcyclopentan-1-one	-75,0	139,5	0	0	0	0
98,1440	C6-H10-O	623-36-9	Fa		Br				Sa	2-methyl-2-pentenal	0,0	136,5	0	0	0	0
98,1440	C6-H10-O	141-79-7	Fa	Ur	Br					4-methyl-3-penten-2-one	-59,0	130,0	2,89E+04	20	8,21	25
98,1440	C6-H10-O	25044-01-3	Fa							2-methyl-1-penten-3-one	-69,5	118,5	0	0	0	0

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
98,1440	C6-H10-O	1629-60-3					Mi			1-hexene-3-one						
98,1440	C6-H10-O	1757-42-2		Ur		Sk				3-methylcyclopentanone						
98,1440	C6-H10-O	5362-56-1			Br					4-methyl-2-pentenal						
98,1440	C6-H10-O	565-62-8			Br					3-methyl-2-penten-4-one						
98,1684	C5-H6-S	554-14-3			Br					2-methylthiophene	-63,4	112,6	1210	25	24,9	25
98,1684	C5-H6-S	616-44-4	Fa		Br					3-methylthiophene	-69,0	115,5	400	25	22,2	25
98,1876	C7-H14	291-64-5			Br					cycloheptane	-8,0	118,4	30	25	21,6	25
98,1876	C7-H14	1638-26-2			Br					1,1-dimethylcyclopentane	-69,8	87,5	31,6	25	76,2	25
98,1876	C7-H14	822-50-4			Br					1,2-dimethylcyclopentane, (1R,2R)-rel	-118,0	91,9	33,9	25	64	25
98,1876	C7-H14	1192-18-3			Br					1,2-dimethylcyclopentane, (1R,2S)-rel-	-54,0	99,5	33,9	25	47,2	25
98,1876	C7-H14	1759-58-6			Br					trans-1,3-dimethylcyclopentane	-134,0	91,7	33,9	25	65,8	25
98,1876	C7-H14	625-65-0			Br				Sa	2,4-dimethyl-2-pentene	-128,0	83,4	0	0	0	0
98,1876	C7-H14	24910-63-2			Br					3,4-dimethyl-2-pentene	-124,0	89,0	32,2	25	67,6	25
98,1876	C7-H14	4914-91-4			Br					3,4-dimethyl-2-pentene, (Z)-	-113,0	89,3	0	0	0	0
98,1876	C7-H14	690-08-4			Br				Sa	4,4-dimethyl-2-pentene, (E)-	-115,0	76,7	38,7	25	111	25
98,1876	C7-H14	592-76-7			Br					1-heptene	-120,0	93,6	18,2	25	59,3	25
98,1876	C7-H14	592-77-8			Br				Sa	2-heptene	0,0	0,0	15	24	48,4	25
98,1876	C7-H14	14686-13-6			Br				Sa	hept-2-ene, (E)-	-110,0	98,0	14,5	25	48,9	25
98,1876	C7-H14	6443-92-1			Br					2-heptene, (Z)-	0,0	98,4	31,1	25	48,5	25
98,1876	C7-H14	14686-14-7			Br				Sa	hept-3-ene, (E)-	-137,0	95,7	31,1	25	52,4	25
98,1876	C7-H14	108-87-2	Fa							methylcyclohexane	-127,0	100,9	14	25	46	25
98,1876	C7-H14	6094-02-6				Sk				2-methyl-1-hexene	-103,0	92,0	23,8	25	60,9	25
98,1876	C7-H14	3404-61-3			Br					3-methyl-1-hexene	0,0	83,9	30,8	25	82,4	25
98,1876	C7-H14	3769-23-1			Br					4-methyl-1-hexene	-142,0	86,7	30,8	25	73,5	25
98,1876	C7-H14	3524-73-0			Br					5-methyl-1-hexene	0,0	85,3	0	0	0	0
98,1876	C7-H14	692-24-0			Br					2-methyl-trans-3-hexene	-142,0	85,9	0	0	0	0
98,1876	C7-H14	2453-00-1			Br					1,3-dimethylcyclopentane						
98,1876	C7-H14	25339-56-4					Mi			heptene ui						
98,1876	C7-H14	3404-55-5			Br					4-methyl-2-hexene						
98,9596	C2-H4-Cl2	75-34-3						Bl		1,1-dichloroethane	-96,9	57,4	5040	25	227	25
98,9596	C2-H4-Cl2	107-06-2			Br			Bl		1,2-dichloroethane	-35,5	83,5	8600	25	78,9	25
99,1321	C5-H9-N-O	111-36-4		Ur						butylisocyanate	-70,0	115,0	1380	25	17,6	25
99,1321	C5-H9-N-O	675-20-7	Fa		Br	Sk				2-piperidinone	39,5	256,0	2,91E+05	25	0,00438	25
99,1321	C5-H9-N-O	27154-43-4		Ur						piperidinone ui						
99,1565	C4-H5-N-S	57-06-7	Fa	Ur	Br				Sa	3-isothiocyanato-1-propene	-80,0	152,0	2000	20	3,7	30
99,1565	C4-H5-N-S	3581-87-1			Br					2-methylthiazole	0,0	128,5	0	0	0	0
99,1565	C4-H5-N-S	56601-42-4		Ur					Sa	isothiocyanatocyclopropane						

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
99,1757	C6-H13-N	18328-90-0			Br					2-propen-1-amine, n-ethyl-2-methyl-						
100,1160	C5-H8-O2	80-62-6			Br					2-methylpropenonic acid, methyl ester / methyl methacrylate	-48,0	100,5	1,50E+04	25	38,5	25
100,1160	C5-H8-O2	626-98-2			Br					2-pentenoic acid	0,0	0,0	6,29E+04	20	0	0
100,1160	C5-H8-O2	105-38-4					Mi			propanoic acid, vinyl ester	-80,0	91,2	1,06E+04	25	36,6	25
100,1160	C5-H8-O2	108-29-2	Fa	Ur	Br		Mi			dihydro-5-methyl-2(3H)-furanone / gamma valerolactone						
100,1160	C5-H8-O2	3188-00-9		Ur						2-methyltetrahydrofuran-3-one						
100,1162	C5-H8-O2	600-14-6	Fa	Ur			Mi		Sa	2,3-pentanedione	0,0	108,0	6,67E+04	15	0	0
100,1162	C5-H8-O2	140-88-5			Br					2-propenoic acid, ethyl ester	-71,2	99,4	1,50E+04	25	38,6	25
100,1162	C5-H8-O2	13201-46-2			Br	Sk				2-methyl-2-butenoic acid						
100,1598	C6-H12-O	108-93-0		Ur						cyclohexanol	25,4	160,8	4,20E+04	10	0,8	25
100,1598	C6-H12-O	75-97-8		Ur						3,3-dimethyl-2-butanone	-52,5	106,1	1,90E+04	25	31,5	25
100,1598	C6-H12-O	97-96-1		Ur	Br					2-ethylbutanal	0,0	0,0	3930	25	16,9	25
100,1598	C6-H12-O	66-25-1	Fa	Ur	Br	Sk	Mi	Bl	Sa	hexanal	-56,0	131,0	5640	30	11,3	25
100,1598	C6-H12-O	591-78-6	Fa	Ur	Br	Sk				2-hexanone	-55,5	127,6	1,75E+04	20	11,6	25
100,1598	C6-H12-O	123-15-9			Br				Sa	2-methylpentanal	0,0	117,0	4200	25	17,9	25
100,1600	C6-H12-O	2144-41-4			Br					2,5-dimethyltetrahydrofuran	0,0	0,0	8380	25	36,4	25
100,1600	C6-H12-O	589-38-8	Fa	Ur	Br					3-hexanone	-55,5	123,5	1,47E+04	25	13,9	25
100,1600	C6-H12-O	4798-44-1				Sk				1-hexen-3-ol	0,0	134,0	2,52E+04	25	2,79	25
100,1600	C6-H12-O	928-92-7				Sk				4-hexen-1-ol	0,0	159,0	0	0	0	0
100,1600	C6-H12-O	1462-03-9				Sk				1-methylcyclopentanol	36,0	136,0	0	0	0	0
100,1600	C6-H12-O	18729-48-1				Sk				3-methylcyclopentanol	0,0	148,5	0	0	0	0
100,1600	C6-H12-O	15877-57-3				Sk				3-methylpentanal	0,0	121,0	0	0	0	0
100,1600	C6-H12-O	108-10-1	Fa	Ur	Br	Sk		Bl	Sa	4-methyl-2-pentanone	-84,0	116,5	1,90E+04	25	19,9	25
100,1600	C6-H12-O	565-61-7	Fa	Ur	Br					3-methyl-2-pentanone	0,0	118,0	2,09E+04	25	11,6	25
100,1600	C6-H12-O	565-69-5	Fa	Ur						2-methyl-3-pentanone	0,0	113,5	1,55E+04	25	18,1	25
100,1600	C6-H12-O	2390-94-5	Fa							trans-tetrahydro-2,5-dimethylfuran	0,0	0,0	8380	25	36,4	25
100,1600	C6-H12-O	2305-21-7				Sk				2-hexen-1-ol						
100,1600	C6-H12-O	63072-44-6					Mi			methyl pentanone ui						
100,1600	C6-H12-O	918-85-4							Sa	3-methyl-1-penten-3-ol						
100,1638	C5-H12-N2	109-01-3				Sk				1-methylpiperazine	136,0	138,0	0	0	0	0
100,2030	C7-H16	590-35-2			Br					2,2-dimethylpentane	-124,0	79,2	4,4	25	105	25
100,2030	C7-H16	565-59-3			Br					2,3-dimethylpentane	0,0	89,7	5,25	25	68,9	25
100,2030	C7-H16	108-08-7			Br					2,4-dimethylpentane	-120,0	80,4	5,5	25	79,4	25
100,2030	C7-H16	562-49-2			Br					3,3-dimethylpentane	-135,0	86,0	5,92	25	82,7	25
100,2030	C7-H16	617-78-7			Br					3-ethylpentane	-119,0	93,5	23,2	25	57,9	25
100,2030	C7-H16	142-82-5			Br	Sk		Bl	Sa	n-heptane	-90,6	98,5	3,4	25	46	25
100,2030	C7-H16	589-34-4			Br					3-methylhexane	-119,0	91,0	4,95	25	61,5	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
100,2030	C7-H16	591-76-4			Br					2-methylhexane	-118,0	90,0	2,54	25	66	25
100,2030	C7-H16	464-06-2	Fa							2,2,3-trimethylbutane	-25,0	80,8	28,9	25	102	25
101,1480	C5-H11-N-O	617-84-5			Br					N,N-diethylformamide	0,0	177,5	1,00E+06	20	0	0
102,0880	C4-H6-O3	108-24-7	Fa		Br					acetic anhydride	-73,0	139,5	1,20E+05	20	5,1	25
102,1320	C5-H10-O2	109-60-4	Fa		Br				Sa	acetic acid, propyl ester	-93,0	101,5	1,89E+04	20	35,9	25
102,1320	C5-H10-O2	108-21-4			Br				Sa	acetic acid, isopropyl ester / iso-propylacetate	-73,4	88,6	3,09E+04	20	60,4	25
102,1320	C5-H10-O2	623-42-7	Fa			Sk				butanoic acid, methyl ester	-85,8	102,8	1,50E+04	25	32,3	25
102,1320	C5-H10-O2	592-84-7	Fa							methanoic acid, butyl ester	-91,5	106,1	7560	27	28,9	25
102,1320	C5-H10-O2	116-53-0	Fa	Ur						2-methylbutanoic acid	0,0	176,5	4,50E+04	20	0,491	25
102,1320	C5-H10-O2	503-74-2	Fa		Br	Sk				3-methylbutanoic acid	-29,3	176,5	4,07E+04	20	0,44	25
102,1320	C5-H10-O2	547-63-7	Fa							2-methyl-propanoic acid, methyl ester	-84,7	92,5	9270	25	49,3	25
102,1320	C5-H10-O2	109-52-4	Fa		Br		Mi		Sa	pentanoic acid	-34,0	186,1	2,40E+04	25	0,196	25
102,1320	C5-H10-O2	105-37-3	Fa		Br					propanoic acid, ethyl ester	-73,9	99,1	1,92E+04	20	35,9	25
102,1350	C8-H6	536-74-3					Mi			phenyl acetylene	-44,8	143,0	456	25	2,06	25
102,1560	C4-H6-O-S	1003-10-7	Fa	Ur						dihydro-2-(3H)-thiophenone						
102,1756	C6-H14-O	111-27-3	Fa	Ur		Sk			Sa	1-hexanol	-44,6	157,6	5900	25	0,928	25
102,1756	C6-H14-O	108-11-2		Ur	Br					4-methyl-2-pentanol	-90,0	131,6	1,64E+04	25	5,3	25
102,1760	C6-H14-O	108-20-3		Ur				Bl		diisopropylether	-86,8	68,5	8800	20	149	25
102,1760	C6-H14-O	97-95-0			Br					2-ethyl-1-butanol	-15,0	147,0	4000	25	1,53	25
102,1760	C6-H14-O	637-92-3			Br					ethyl tert-butyl ether	-94,0	73,1	1,20E+04	20	124	25
102,1760	C6-H14-O	626-93-7				Sk				2-hexanol	0,0	136,0	1,37E+04	25	2,49	25
102,1760	C6-H14-O	623-37-0				Sk			Sa	3- hexanol	0,0	134,8	1,61E+04	25	4,81	25
102,1760	C6-H14-O	589-35-5			Br					3-methyl-1-pentanol	0,0	0,0	4300	25	0	0
102,1760	C6-H14-O	626-89-1	Fa							4-methyl-1-pentanol	0,0	151,9	7600	25	1,7	25
102,1760	C6-H14-O	565-67-3				Sk				2-methyl-3-pentanol	0,0	126,5	2,01E+04	25	5,38	25
102,1760	C6-H14-O	77-74-7			Br					3-methyl-3-pentanol	-23,6	122,4	4,26E+04	25	5,56	25
102,1800	C5-H14-N2	462-94-2			Br					1,5-pentanediamine / cadaverine	9,0	179,0	0	0	0	0
103,1200	C4-H9-N-O2	625-74-1		Ur						2-methyl-1-nitropropane	-76,9	140,5	2970	25	6,88	25
103,1230	C7-H5-N	100-47-0	Fa		Br		Mi			benzonitrile	-12,7	191,1	2000	25	0,768	25
104,1040	C4-H8-O3	300-85-6			Br					3-hydroxybutanoic acid, / 3-hydroxy-butyric acid	46,0	0,0	0	0	0	0
104,1042	C4-H8-O3	547-64-8				Sk				lactic acid, methyl ester / methyl lactate	-66,0	145,0	1,00E+06	25	1,85	25
104,1042	C4-H8-O3	6290-49-9			Br					methoxyacetic acid, methyl ester	0,0	131,0	0	0	0	0
104,1042	C4-H8-O3	623-53-0			Br					ethylmethylcarbonate						
104,1120	C6-H4-N2	100-54-9	Fa							3-pyridinecarbonitrile	51,0	206,9	1,35E+05	20	0,296	25
104,1510	C8-H8	629-20-9	Fa							1,3,5,7-cyclooctatetraene	-4,7	140,5	77,3	25	7,8	25
104,1510	C8-H8	100-42-5	Fa	Ur	Br	Sk	Mi	Bl	Sa	styrene	-31,0	145,0	310	25	6,4	25
104,1722	C4-H8-O-S	3268-49-3	Fa	Ur			Mi			3-(methylthio)-propanal						

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
104,1760	C3-H8-N2-S	6972-05-0				Sk				N,N-dimethylthiourea	0,0	0,0	1,32E+05	25	2	25
104,2160	C5-H12-S	628-29-5				Sk				1-methylthiobutane	-97,8	123,5	1030	25	0	0
104,2160	C5-H12-S	616-31-9		Ur						3-pentanethiol	-111,0	105,0	0	0	0	0
104,4580	C-Cl-F3	75-72-9					Mi			chlorotrifluoromethane	-181,0	-81,4	90	25	2,14E+04	25
106,1234	C7-H6-O	100-52-7	Fa	Ur	Br	Sk	Mi	Bl	Sa	benzaldehyde	-26,0	179,0	6570	25	0,127	25
106,1270	C6-H6-N2	4177-16-6		Ur						2-vinylpyrazine						
106,1670	C8-H10	100-41-4	Fa	Ur	Br	Sk	Mi	Bl		ethylbenzene	-94,9	136,1	169	25	9,6	25
106,1670	C8-H10	106-42-3	Fa		Br	Sk	Mi	Bl	Sa	p-xylene	13,2	138,3	162	25	8,84	25
106,1670	C8-H10	108-38-3	Fa		Br		Mi	Bl		m-xylene	-47,8	139,1	161	25	8,29	25
106,1670	C8-H10	95-47-6	Fa		Br		Mi	Bl	Sa	o-xylene	-25,2	144,5	178	25	6,61	25
106,1880	C4-H10-O-S	505-10-2	Fa							3-(methylthio)-1-propanol						
106,5949	C5-H11-Cl	543-59-9			Br					1-chloropentane	-99,0	107,8	197	25	32,9	25
106,5950	C5-H11-Cl	29656-63-1					Mi			chloropentane ui						
107,1550	C7-H9-N	108-48-5	Fa		Br					2,6-dimethylpyridine	-6,1	144,1	3,00E+05	34	5,65	25
107,1550	C7-H9-N	536-78-7			Br					3-ethylpyridine	-76,9	165,0	3,70E+05	196	2,53	25
107,1550	C7-H9-N	100-61-8					Mi			N-methyl aniline	-57,0	196,2	5620	25	0,453	25
107,1550	C7-H9-N	100-45-8				Sk				4-cyanocyclohexene						
107,1551	C7-H9-N	95-53-4					Mi			o-methyl aniline / o-toluidine	-16,3	200,3	1,66E+04	25	0,26	25
107,1749	C8-H10	1330-20-7		Ur			Mi	Bl		xylene ui	0,0	138,5	106	25	7,99	25
108,1390	C7-H8-O	100-51-6	Fa	Ur	Br	Sk			Sa	benzyl alcohol	-15,2	205,3	4,29E+04	25	0,094	25
108,1392	C7-H8-O	108-39-4			Br	Sk				1-hydroxy-3-methylbenzene	11,8	202,2	2,27E+04	25	0,11	25
108,1392	C7-H8-O	106-44-5	Fa	Ur	Br	Sk			Sa	4-methylphenol / p-cresol	35,5	201,9	2,15E+04	25	0,11	25
108,1430	C6-H8-N2	4553-62-2			Br					1,3-dicyanobutane	-45,0	263,0	3,48E+04	25	0,0051	25
108,1430	C6-H8-N2	5910-89-4		Ur						2,3-dimethylpyrazine	0,0	156,0	3,82E+04	25	1,5	25
108,1430	C6-H8-N2	123-32-0		Ur						2,5-dimethylpyrazine	15,0	155,0	3,20E+04	25	1,5	25
108,1430	C6-H8-N2	108-50-9		Ur		Sk				2,6-dimethylpyrazine	47,5	155,6	3,82E+04	25	1,5	25
109,0290	C2-H6-Se	593-79-3			Br					dimethylselenide	0,0	55,0	2,44E+04	25	240	25
109,1273	C6-H7-N-O	1192-58-1			Br					1-methyl-(1H)-pyrrole-2-carbaldehyde / 2-formyl-1-methylpyrrole						
109,1710	C7-H11-N	930-87-0			Br					1,2,5-trimethyl-(1H)-pyrrole	0,0	171,0	0	0	0	0
109,1710	C7-H11-N	2199-41-9			Br					2,3,5-trimethyl-(1H)-pyrrole						
110,1110	C6-H6-O2	1192-62-7	Fa	Ur	Br		Mi			2-acetylfuran	33,0	175,0	3,91E+04	25	3,47	25
110,1114	C6-H6-O2	620-02-0	Fa	Ur	Br					5-methyl-2-furancarboxaldehyde	0,0	187,0	2,91E+04	25	1,92	25
110,1550	C7-H10-O	1703-52-2	Fa	Ur	Br					2-ethyl-5-methylfuran	0,0	118,5	0	0	0	0
110,1550	C7-H10-O	4313-03-5					Mi			(E,E)-2,4-heptadienal	84,5	0,0	0	0	0	0
110,1550	C7-H10-O	1193-18-6		Ur	Br					3-methyl-2-cyclohexen-1-one	-21,0	201,0	0	0	0	0
110,1550	C7-H10-O	4229-91-8			Br					2-n-propylfuran	0,0	115,0	0	0	0	0
110,1550	C7-H10-O	2161-90-2			Br					1,3-cyclohexadien-1-yl methyl ether						

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
110,1550	C7-H10-O	4313-02-4					Mi			(E,Z)-2,4-heptadienal						
110,1550	C7-H10-O	10504-04-8		Ur	Br					2,3,5-trimethylfuran						
110,1990	C8-H14	1674-10-8			Br					1,2-dimethyl-1-cyclohexene	-84,1	138,0	0	0	0	0
110,1990	C8-H14	764-13-6			Br				Sa	2,5-dimethyl-2,4-hexadiene / 1,1,4,4-tetramethyl-1,3-butadiene	14,0	134,5	32	25	17,6	25
110,1990	C8-H14	1453-24-3			Br					1-ethyl-1-cyclohexene	-110,0	137,0	0	0	0	0
110,1990	C8-H14	1003-64-1			Br					ethylideneyclohexane / cyclohexane, ethylidene-	0,0	136,0	0	0	0	0
110,1990	C8-H14	3710-30-3							Sa	Z-1,3-octadiene	0,0	115,5	0	0	0	0
110,1990	C8-H14	2080-89-9				Sk				3-ethyl-1,4-hexadiene						
110,1990	C8-H14	19780-56-4			Br					1-ethyl-2-methylcyclopentene						
111,1471	C5-H9-N3	105-20-4	Fa							(1H)-pyrazole-3-ethanamine / betazole	< 25	0,0	0	0	0	0
112,1270	C6-H8-O2	4245-37-8							Sa	2-propenoic acid, 2-methyl-ethenyl ester						
112,1708	C7-H12-O	1070-66-2		Ur						2-n-butylacrolein						
112,1708	C7-H12-O	18829-55-5					Mi	Bl	Sa	2-heptenal						
112,1708	C7-H12-O	6728-31-0					Mi			Z-4-heptenal						
112,1710	C7-H12-O	2883-45-6				Sk				1,6, heptadien-4-ol	0,0	151,0	0	0	0	0
112,1710	C7-H12-O	591-24-2		Ur						3-methylcyclohexanone	0,0	169,5	1500	20	1,5	25
112,1710	C7-H12-O	929-22-6					Mi			E-4-heptenal						
112,1950	C6-H8-S	638-00-6		Ur						2,4-dimethylthiophene	0,0	140,7	0	0	0	0
112,1950	C6-H8-S	872-55-9			Br					2-ethylthiophen	0,0	134,0	292	25	0	0
112,1952	C6-H8-S	632-15-5		Ur						3,4-dimethylthiophene						
112,2140	C8-H16	292-64-8			Br					cyclooctane	14,8	149,0	7,9	25	0	0
112,2140	C8-H16	590-66-9			Br					1,1-dimethylcyclohexane	-33,3	119,6	10,9	25	22,7	25
112,2140	C8-H16	6876-23-9			Br					1,trans-2-dimethylcyclohexane	-90,0	123,5	5,2	20	19,4	25
112,2140	C8-H16	583-57-3			Br					1,2-dimethylcyclohexane	0,0	124,0	6	25	14,5	25
112,2140	C8-H16	638-04-0			Br					1,3-dimethylcyclohexane	-75,6	120,1	11,7	25	21,5	25
112,2140	C8-H16	2207-04-7			Br					1,4-dimethylcyclohexane, trans-	-36,9	119,4	3,84	25	22,7	25
112,2140	C8-H16	7116-86-1			Br					5,5-dimethyl-1-hexene	0,0	104,0	0	0	0	0
112,2140	C8-H16	1678-91-7			Br					ethylcyclohexane	-111,0	131,9	6,3	20	12,8	25
112,2140	C8-H16	1632-16-2	Fa		Br				Sa	3-methyleneheptane	0,0	120,0	8,2	25	19,7	25
112,2140	C8-H16	15870-10-7			Br	Sk				2-methyl-1-heptene	-90,0	119,3	8,2	25	20,2	25
112,2140	C8-H16	4810-09-7							Sa	3-methyl-1-heptene	0,0	111,0	0	0	0	0
112,2140	C8-H16	5026-76-6			Br					6-methyl-1-heptene	0,0	113,2	10,6	25	25,2	25
112,2140	C8-H16	627-97-4			Br					2-methyl-2-heptene	0,0	122,6	9,57	25	17,8	25
112,2140	C8-H16	25377-83-7					Mi			octene ui	-109,0	123,0	3,88	25	2,03	25
112,2140	C8-H16	111-66-0			Br	Sk				1-octene	-102,0	121,2	4,1	25	17,4	25
112,2140	C8-H16	111-67-1	Fa		Br	Sk		Bl		2-octene	-80,0	124,0	10,7	25	0	0
112,2140	C8-H16	13389-42-9			Br				Sa	2-octene, (E)-	-87,7	125,0	10,7	25	16,4	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
112,2140	C8-H16	7642-04-8			Br				Sa	2-octene, (Z)-	-100,0	125,6	10,7	25	14	25
112,2140	C8-H16	14919-01-8	Fa		Br				Sa	3-octene, (E)-	-110,0	123,3	0	0	0	0
112,2140	C8-H16	14850-22-7							Sa	3-octene, (Z)-	-126,0	122,9	0	0	0	0
112,2140	C8-H16	592-99-4				Sk				4-octene	-90,0	129,0	10,7	25	17,8	25
112,2140	C8-H16	7642-15-1			Br					4-octene, (Z)-	-119,0	122,5	0	0	0	0
112,2140	C8-H16	107-39-1			Br					2,4,4-trimethyl-1-pentene	-93,5	101,4	4,04	25	44,7	25
112,2140	C8-H16	598-96-9			Br					3,4,4-trimethyl-2-pentene	0,0	112,0	0	0	0	0
112,2140	C8-H16	692-70-6			Br					2,5-dimethyl-trans-3-hexene						
112,2140	C8-H16	592-98-3	Fa			Sk		Bl		3-octene						
112,2140	C8-H16	2815-57-8			Br					1,2,3-trimethylcyclopentane ui						
112,2140	C8-H16	2815-58-9			Br					1,2,4-trimethylcyclopentane						
112,2144	C8-H16	13151-05-8			Br					4-methyl-1-heptene	0,0	112,8	0	0	0	0
112,2144	C8-H16	107-40-4			Br					2,2,4-trimethyl-3-pentene	-106,0	104,9	12,9	25	35,9	25
112,2144	C8-H16	3404-75-9			Br					3-methyl-2-heptene						
112,5585	C6-H5-Cl	108-90-7			Br	Sk	Mi	Bl		chlorobenzene / benzene chloride	-45,2	131,7	498	25	12	25
112,9860	C3-H6-Cl2	78-87-5						Bl		1,2-dichloropropane	-100,0	95,5	2800	25	53,3	25
112,9860	C3-H4-Cl2	26952-23-8					Mi			dichloropropene	0,0	0,0	2700	20	24	25
113,1589	C6-H11-N-O	105-60-2			Br					1-aza-2-cycloheptanone	69,3	270,0	7,72E+05	10	0	0
113,1590	C6-H11-N-O	931-20-4		Ur						1-methyl-2-piperidinone						
113,1830	C5-H7-N-S	3386-97-8		Ur						4-isothiocyanato-1-butene	0,0	0,0	460	20	0	0
113,2020	C7-H15-N	1484-80-6				Sk				2-ethylpiperidine	0,0	0,0	5,10E+04	25	0	0
114,1430	C6-H10-O2	695-06-7	Fa	Ur						gamma-hexalactone	-18,0	215,5	0	0	0	0
114,1430	C6-H10-O2	110-13-4			Br	Sk				2,5-hexandione	-5,5	194,0	1,79E+05	25	2,93	25
114,1430	C6-H10-O2	4437-51-8	Fa							3,4-hexanedione	-10,0	130,0	0	0	0	0
114,1430	C6-H10-O2	10321-71-8			Br					4-methyl-2-pentenoic acid	35,0	217,0	0	0	0	0
114,1430	C6-H10-O2	925-60-0			Br					2-propenoic acid, propyl ester / 1-propyl acrylate	0,0	0,0	3650	25	14,5	25
114,1430	C6-H10-O2	820-71-3			Br					acetic acid, 2-methylprop-2-en-1-yl ester / 1-acetoxy-2-methyl-2-propene						
114,1430	C6-H10-O2	823-22-3		Ur						delta-hexalactone						
114,1430	C6-H10-O2	3848-24-6	Fa						Sa	2,3-hexanedione						
114,1670	C5-H6-O-S	16839-97-7		Ur						2-methoxythiophene	0,0	0,0	1600	25	2,52	25
114,1670	C5-H6-O-S	28588-74-1		Ur						2-methylmercaptofuran						
114,1866	C7-H14-O	111-71-7	Fa	Ur	Br	Sk	Mi	Bl	Sa	heptanal	-43,3	152,8	1250	25	3,52	25
114,1866	C7-H14-O	110-43-0	Fa	Ur	Br		Mi		Sa	2-heptanone	-35,0	151,0	4300	25	3,86	25
114,1866	C7-H14-O	106-35-4	Fa	Ur	Br		Mi			3-heptanone	-39,0	147,0	4300	20	2,6	20
114,1866	C7-H14-O	110-12-3	Fa						Sa	5-methyl-2-hexanone	-74,0	144,0	5400	25	5,77	25
114,1870	C7-H14-O	565-80-0	Fa						Sa	2,4-dimethyl-3-pentanone	-69,0	125,4	5700	25	13,4	25
114,1870	C7-H14-O	123-19-3	Fa	Ur	Br		Mi		Sa	4-heptanone	-33,0	144,0	3200	25	6,12	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
114,1870	C7-H14-O	105-42-0			Br					4-methyl-2-hexanone	0,0	144,5	0	0	0	0
114,1870	C7-H14-O	7379-12-6					Mi		Sa	2-methyl-3-hexanone	0,0	135,0	0	0	0	0
114,1870	C7-H14-O	17042-16-9		Ur						4-methyl-3-hexanone	0,0	134,5	0	0	0	0
114,1870	C7-H14-O	2550-21-2		Ur	Br					3-methylhexan-2-one	0,0	143,5	0	0	0	0
114,1870	C7-H14-O	623-56-3	Fa	Ur	Br					5-methyl-3-hexanone	0,0	135,0	0	0	0	0
114,1870	C7-H14-O	4938-52-7				Sk				1-hepten-3-ol						
114,1910	C6-H14-N2	106-55-8				Sk				2,5-dimethylpiperazine	116,0	164,0	9,99E+05	25	0	0
114,1910	C6-H14-N2	3385-21-5			Br					1,3-diaminocyclohexane						
114,2300	C8-H18	590-73-8			Br					2,2-dimethylhexane	-121,0	106,8	0,2	25	34	25
114,2300	C8-H18	584-94-1			Br					2,3-dimethylhexane	0,0	115,6	9,2	25	23,4	25
114,2300	C8-H18	589-43-5			Br	Sk				2,4-dimethylhexane	< 25	109,5	9,87	25	30,4	25
114,2300	C8-H18	592-13-2			Br					2,5-dimethylhexane	-91,0	109,1	9,2	25	30,3	25
114,2300	C8-H18	563-16-6			Br					3,3-dimethylhexane	-126,0	111,9	8,58	25	28,6	25
114,2300	C8-H18	619-99-8			Br					3-ethylhexane	0,0	118,6	7,97	25	20	25
114,2300	C8-H18	609-26-7			Br					2-methyl-3-ethylpentane	-115,0	115,6	9,2	25	24	25
114,2300	C8-H18	592-27-8			Br				Sa	2-methylheptane	-109,0	117,6	7,97	25	20,7	25
114,2300	C8-H18	589-81-1	Fa		Br				Sa	3-methylheptane	-100,0	118,0	0,792	25	19,6	25
114,2300	C8-H18	589-53-7			Br					4-methylheptane	-121,0	117,7	7,97	25	20,5	25
114,2300	C8-H18	111-65-9	Fa		Br	Sk			Sa	octane	-56,8	125,6	0,66	25	14,1	25
114,2300	C8-H18	594-82-1			Br					2,2,3,3-tetramethylbutane	100,7	106,4	10,7	25	20,9	25
114,2300	C8-H18	540-84-1			Br			Bl		2,2,4-trimethylpentane	-107,0	99,2	2,44	25	49,3	25
114,2300	C8-H18	560-21-4			Br					2,3,3-trimethylpentane	-101,0	114,8	9,91	25	27	25
114,2300	C8-H18	564-02-3			Br					2,2,3-trimethylpentane	-112,0	110,0	2,4	25	32,1	25
114,2300	C8-H18	565-75-3			Br					2,3,4-trimethylpentane	-109,0	113,5	2,3	25	27,1	25
114,5517	C-H3-Cl-O2-S	124-63-0				Sk				methanesulfonylchloride A	0,0	162,0	8590	25	3,09	25
115,1747	C6-H13-N-O	628-02-4			Br					caproamide	101,0	255,0	8380	25	3,74E-03	25
115,1750	C6-H13-N-O	685-91-6			Br					N,N-diethylacetamide	< 25	185,5	5,35E+04	25	0,897	25
115,1750	C6-H13-N-O	100-74-3				Sk				4-ethylmorpholine	-64,0	138,5	1,00E+06	25	5,03	20
115,1990	C5-H9-N-S	592-82-5		Ur						butylisothiocyanate	0,0	168,0	335	25	2,55	25
115,1990	C5-H9-N-S	59121-24-3		Ur						4-methylthiobutane nitrile						
116,1588	C6-H12-O2	110-19-0			Br					acetic acid, isobutyl ester / isobutyl acetate	-98,8	116,5	6300	25	17,8	25
116,1588	C6-H12-O2	105-54-4	Fa		Br					butanoic acid, ethyl ester	-98,0	121,5	4900	20	12,8	20
116,1588	C6-H12-O2	110-45-2					Mi			methanoic acid, isopentyl ester	-93,5	123,5	3500	25	15,3	25
116,1588	C6-H12-O2	638-49-3	Fa							methanoic acid, pentyl ester	-73,5	130,4	0	0	0	0
116,1588	C6-H12-O2	646-07-1	Fa		Br					4-methylpentanoic acid	-33,0	200,5	5270	25	0,445	25
116,1588	C6-H12-O2	624-24-8	Fa							pentanoic acid, methyl ester	0,0	127,4	5060	25	19,1	25
116,1588	C6-H12-O2	105-43-1				Sk				3-methylpentanoic acid						

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
116,1590	C6-H12-O2	123-86-4	Fa		Br					acetic acid, butyl ester	-78,0	126,1	8400	25	11,5	25
116,1590	C6-H12-O2	142-62-1	Fa		Br	Sk				hexanoic acid / caproic acid	-3,0	205,2	1,03E+04	25	0,0435	25
116,1590	C6-H12-O2	21856-89-3				Sk				6-hydroxyhexan-2-one	0,0	227,0	0	0	0	0
116,1590	C6-H12-O2	97-62-1	Fa							2-methylpropanoic acid, ethyl ester	-88,2	110,1	3170	25	25,4	25
116,1590	C6-H12-O2	106-36-5	Fa		Br					propanoic acid, propyl ester	-75,9	122,5	5300	25	13,9	25
116,1590	C6-H12-O2	868-57-5	Fa							2-methylbutanoic acid, methyl ester						
116,1630	C5-H12-N2-O	634-95-7			Br					1,1-diethylurea	75,0	0,0	0	0	0	0
116,1630	C5-H12-N2-O	632-22-4			Br					tetramethylurea	-1,2	176,5	1,00E+06	20	13,9	71
116,2020	C7-H16-O	4747-07-3				Sk				1-methoxyhexane	0,0	126,1	0	0	0	0
116,2020	C7-H16-O	13231-81-7					Mi			3-methylhexanol						
116,2020	C7-H16-O	623-55-2		Ur						5-methyl-3-hexanol						
116,2024	C7-H16-O	111-70-6	Fa							1-heptanol	-34,0	176,4	1670	25	0,216	25
117,1500	C8-H7-N	120-72-9	Fa	Ur		Sk			Sa	indole	52,5	254,0	3560	25	0,0122	25
117,2149	C5-H11-N-S	24050-09-7			Br					2-ethyl-1,3-thiazolidine						
118,1310	C5-H10-O3	687-47-8				Sk				lactic acid, ethyl ester / ethyl (-)lactate						
118,1344	C8-H6-O	271-89-6			Br	Sk	Mi			1-benzofuran	-18,0	174,0	678	25	0,44	25
118,1750	C6-H14-O2	111-76-2		Ur	Br					2-butoxyethan-1-ol	-74,8	168,4	1,00E+06	20	0,88	25
118,1750	C6-H14-O2	105-57-7				Sk				diethyl acetal	-100,0	102,2	4,40E+04	25	27,6	25
118,1750	C6-H14-O2	10143-66-5				Sk				dimethoxybutane						
118,1780	C9-H10	300-57-2			Br					1-benzylethene	-40,0	156,0	178	25	1,69	25
118,1780	C9-H10	873-49-4	Fa							cyclopropylbenzene	-31,0	173,6	164	25	1,32	25
118,1780	C9-H10	496-11-7	Fa		Br					indane	-51,4	177,9	109	25	0	0
118,1780	C9-H10	611-15-4			Br					2-methylstyrene	-68,5	169,8	117	25	1,85	25
118,1780	C9-H10	98-83-9			Br					alpha-methylstyrene	-23,2	165,4	116	25	0	0
118,1780	C9-H10	637-50-3			Br					1-phenyl-1-propene	-27,1	175,5	55,3	25	0,97	25
118,1780	C9-H10	1319-73-9					Mi			methyl styrene ui						
118,1990	C5-H10-O-S	2432-51-1	Fa							butane thioic acid, (S)-methyl ester						
118,6060	C6-H11-Cl	542-18-7		Ur	Br					chlorocyclohexane	-44,0	142,0	500	25	0	0
119,3780	C-H-Cl3	67-66-3	Fa	Ur	Br		Mi	Bl		chloroform	-63,6	61,1	7950	25	197	25
120,1470	C5-H12-O3	623-69-8			Br					1,3-dimethoxy-2-propanol	0,0	169,0	0	0	0	0
120,1470	C5-H12-O3	77-85-0				Sk				2-(hydroxymethyl)-2-methyl-1,3-propanediol	204,0	283,0	0	0	0	0
120,1500	C8-H8-O	496-16-2			Br					2,3-dihydro-1-benzofuran	-21,5	188,5	1490	25	0,748	25
120,1502	C8-H8-O	98-86-2	Fa	Ur	Br	Sk	Mi		Sa	acetophenone	20,0	202,0	6130	25	0,397	25
120,1502	C8-H8-O	104-87-0	Fa							4-methylbenzaldehyde	-6,0	204,5	2270	25	0,25	25
120,1502	C8-H8-O	122-78-1	Fa				Mi			phenyl acetaldehyde / phenylethanal / benzene acetaldehyde	33,5	195,0	3030	25	0,392	25
120,1938	C9-H12	103-65-1				Sk				propylbenzene	-99,5	159,2	52,2	25	3,42	25
120,1940	C9-H12	98-82-8	Fa		Br					cumene	-96,0	152,4	61,3	25	4,5	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
120,1940	C9-H12	611-14-3	Fa		Br		Mi	Bl		1-ethyl-2-methylbenzene / 2-ethyltoluene	-80,8	165,2	74,6	25	2,61	25
120,1940	C9-H12	620-14-4			Br		Mi			1-ethyl-3-methylbenzene / 3-ethyltoluene	-95,5	161,3	40	25	3,04	25
120,1940	C9-H12	622-96-8	Fa		Br		Mi			1-ethyl-4-methylbenzene / 4-ethyltoluene	-62,3	162,0	94,9	25	3	25
120,1940	C9-H12	108-67-8			Br					1,3,5-trimethylbenzene	-44,7	164,7	48,2	25	2,48	25
120,1940	C9-H12	526-73-8	Fa		Br		Mi			1,2,3-trimethylbenzene	-25,4	176,1	75,2	25	1,69	25
120,1940	C9-H12	95-63-6			Br		Mi			1,2,4-trimethylbenzene	-43,8	169,3	57	25	2,1	25
120,2390	C4-H8-S2	2179-58-0		Ur						allyl methyldisulfide						
120,6217	C6-H13-Cl	25495-90-3					Mi			chlorohexane ui	0,0	0,0	109	25	25,6	25
120,6220	C6-H13-Cl	544-10-5				Sk				1-chlorohexane	-94,0	135,0	91	25	9,37	25
120,6220	C6-H13-Cl	638-28-8			Br					2-chlorohexane	0,0	122,5	109	25	13,6	25
120,9130	C-Cl2-F2	75-71-8					Mi			dichlorodifluoromethane	-158,0	-29,8	280	25	4850	25
121,1581	C8-H8-O	1334-78-7			Br					tolualdehyde ui	0,0	0,0	1180	25	0,335	25
121,1820	C8-H11-N	121-69-7			Br					N,N-dimethylaniline	2,5	193,5	1450	25	0,7	25
121,1820	C8-H11-N	95-68-1	Fa							2,4-dimethylbenzenamine	-14,3	214,0	6070	25	0,133	25
122,1224	C7-H6-O2	65-85-0	Fa	Ur	Br	Sk				benzoic acid	122,4	249,2	3400	25	7,00E-04	25
122,1224	C7-H6-O2	90-02-8	Fa							2-hydroxybenzaldehyde	-7,0	197,0	1,70E+04	86	0,593	25
122,1660	C8-H10-O	104-93-8	Fa							1-methoxy-4-methylbenzene	-32,0	175,5	670	25	1,14	25
122,1660	C8-H10-O	60-12-8	Fa			Sk	Mi		Sa	phenylethyl alcohol / phenyl ethanol	-27,0	218,2	2,22E+04	25	0,0868	25
122,1660	C8-H10-O	108-68-9			Br					1,3,5-xylenol	63,6	221,7	4880	25	0	0
122,1660	C8-H10-O	526-75-0			Br					1,2,3-xylenol	72,8	216,9	4570	25	0	0
122,1700	C7-H10-N2	14667-55-1		Ur						2,3,5-trimethylpyrazine	0,0	171,5	1,52E+04	25	0,608	25
122,1700	C7-H10-N2	13925-03-6		Ur						2-methyl-6-ethyl-pyrazine						
122,1870	C4-H10-O2-S	22551-26-4				Sk				3-(methylthio)-1,2-propanediol						
122,2100	C9-H14	529-16-8		Ur						santene	0,0	140,5	0	0	0	0
122,2550	C4-H10-S2	2179-60-4	Fa	Ur						methylpropyldisulfide						
123,1980	C8-H13-N	589-33-3		Ur						1-butylpyrrole	0,0	170,5	0	0	0	0
124,1380	C7-H8-O2	3194-15-8			Br					1-(2-furyl)-1-propanone	28,0	0,0	0	0	0	0
124,1380	C7-H8-O2	1193-79-9	Fa		Br				Sa	2-acetyl-5-methylfuran						
124,1382	C7-H8-O2	90-05-1		Ur	Br		Mi			2-methoxyphenol	32,0	205,0	1,87E+04	15	0,103	25
124,1382	C7-H8-O2	150-76-5						Bl		4-methoxyphenol	57,0	243,0	4,00E+04	25	8,30E-03	25
124,1818	C8-H12-O	1604-28-0	Fa			Sk				6-methyl-3,5-heptadien-2-one						
124,1820	C8-H12-O	932-66-1			Br					1-acetylcyclohexene	73,0	201,5	0	0	0	0
124,1820	C8-H12-O	4466-24-4	Fa				Mi		Sa	2-n-butylfuran						
124,1820	C8-H12-O	30361-28-5					Mi			octa-2,4-dienal						
124,1820	C8-H12-O	38284-27-4					Mi			3,5-octadien-2-one						
124,2250	C9-H16	6709-39-3			Br					2,6-dimethyl-1,5-heptadiene	-70,0	143,0	0	0	0	0
124,2250	C9-H16	2114-42-3							Sa	prop-2-enylcyclohexane	0,0	132,0	0	0	0	0

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
125,1700	C7-H11-N-O	3173-53-3			Br					isocyanatocyclohexane	-80,0	172,0	236	25	1,02	25
126,1100	C6-H6-O3	1334-76-5				Sk				methyl furoate						
126,1104	C6-H6-O3	67-47-0				Sk				5-(hydroxymethyl)-2-furaldehyde	31,5	0,0	0	0	0	0
126,1314	C2-H6-O4-S	77-78-1	Fa							dimethyl sulfuric acid ester	-27,0	188 dec	2,80E+04	18	0,677	25
126,1540	C7-H10-O2	1670-46-8			Br					2-acetyl-cyclopentanone						
126,1540	C7-H10-O2	1073-11-6			Br					5-ethenyldihydro-5-methyl-2(3H)-furanone						
126,1580	C6-H10-N2-O	5807-02-3			Br					2-(N-morpholino)-acetonitrile						
126,1976	C8-H14-O	645-62-5						Bl	Sa	2-ethyl-2-hexenal	0,0	195,0	586	25	0	0
126,1976	C8-H14-O	110-93-0	Fa	Ur	Br	Sk			Sa	6-methyl-5-hepten-2-one	173,5	0,0	0	0	0	0
126,1980	C8-H14-O	2548-87-0	Fa				Mi			2-octenal, (E)-						
126,1980	C8-H14-O	4312-99-6		Ur			Mi		Sa	1-octen-3-one						
126,1980	C8-H14-O	1669-44-9	Fa				Mi			3-octen-2-one						
126,1980	C8-H14-O	14129-48-7					Mi			4-octen-3-one						
126,2410	C9-H18	6236-88-0			Br					trans-1-ethyl-4-methylcyclohexane	-80,8	149,0	0	0	0	0
126,2410	C9-H18	1678-92-8			Br					n-propylcyclohexane	-94,9	156,7	3,42	25	4,19	25
126,2410	C9-H18	7094-26-0			Br					1,1,2-trimethylcyclohexane	-29,0	145,2	0	0	0	0
126,2410	C9-H18	19549-87-2			Br	Sk				2,4-dimethyl-1-heptene						
126,2410	C9-H18	3728-56-1			Br					1-ethyl-4-methylcyclohexane						
126,2410	C9-H18	6434-78-2			Br					2-nonene, (E)-						
126,2410	C9-H18	20237-46-1			Br					3-nonene, (Z)-						
126,2410	C9-H18	2198-23-4				Sk				4-nonene						
126,2410	C9-H18	1839-63-0			Br					1,3,5-trimethylcyclohexane ui						
126,2410	C9-H18	2234-75-5			Br					1,2,4-trimethylcyclohexane						
126,2412	C9-H18	2216-38-8			Br					2-nonene						
126,2670	C2-H6-S3	3658-80-8	Fa	Ur					Sa	dimethyltrisulfide						
127,1860	C7-H13-N-O	766-93-8			Br					cyclohexylformamide	39,5	260,0	0	0	0	0
127,5730	C6-H6-Cl-N	108-42-9				Sk				3-chlorobenzeneamine	-10,4	230,5	5400	20	0,054	20
128,1260	C6-H8-O3	3658-77-3					Mi			4-hydroxy-2,5-dimethyl-3(2H)furanone						
128,1262	C6-H8-O3	28664-35-9		Ur			Mi			3-hydroxy-4,5-dimethyl-2(5H)furanone						
128,1340	C8-H4-N2	623-26-7				Sk				1,4-benzenedicarbonitrile	224,0	0,0	8160	25	5,69E-03	25
128,1698	C7-H12-O2	98-89-5	Fa							cyclohexanecarboxylic acid	31,5	232,5	4600	25	0,039	25
128,1698	C7-H12-O2	96-04-8	Fa						Sa	2,3-heptanedione						
128,1700	C7-H12-O2	105-21-5				Sk			Sa	gamma-heptalactone						
128,1730	C10-H8	91-20-3	Fa		Br	Sk	Mi		Sa	naphthalene	80,2	217,9	31	25	0,085	25
128,1940	C6-H8-O-S	13678-59-6		Ur						2-methyl-5-(methylthio)furan						
128,2130	C8-H16-O	5715-23-1							Sa	3,4-dimethylcyclohexanol	0,0	189,0	0	0	0	0
128,2130	C8-H16-O	5441-52-1							Sa	3,5-dimethylcyclohexanol	11,6	187,0	2340	25	0,123	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
128,2130	C8-H16-O	2371-19-9		Ur	Br					3-methyl-2-heptanone	0,0	164,0	0	0	0	0
128,2130	C8-H16-O	928-68-7	Fa		Br					6-methyl-2-heptanone	0,0	167,0	0	0	0	0
128,2130	C8-H16-O	626-33-5		Ur						2-methyl-4-heptanone	0,0	155,0	0	0	0	0
128,2130	C8-H16-O	589-63-9		Ur				Bl		4-octanone	0,0	163,0	0	0	0	0
128,2130	C8-H16-O	3391-86-4	Fa			Sk		Bl		1-octen-3-ol						
128,2130	C8-H16-O	22104-78-5				Sk	Mi	Bl		2-octen-1-ol						
128,2130	C8-H16-O	53907-72-5					Mi			7-octen-4-ol						
128,2134	C8-H16-O	123-05-7			Br					2-ethylhexanal	-100,0	163,0	400	25	1,8	20
128,2134	C8-H16-O	624-42-0		Ur	Br					6-methyl-3-heptanone	0,0	164,0	1370	25	2,75	25
128,2134	C8-H16-O	124-13-0	Fa	Ur	Br	Sk	Mi	Bl	Sa	octanal	-23,0	171,0	560	25	0	0
128,2134	C8-H16-O	111-13-7	Fa	Ur	Br				Sa	2-octanone	-16,0	172,5	900	20	1,35	25
128,2134	C8-H16-O	106-68-3	Fa	Ur	Br		Mi		Sa	3-octanone	0,0	167,5	2600	20	2	20
128,2134	C8-H16-O	27457-18-7					Mi			octanone ui						
128,2570	C9-H20	1071-26-7			Br					2,2-dimethylheptane	-113,0	132,7	2,9	25	10,8	25
128,2570	C9-H20	3074-71-3			Br					2,3-dimethylheptane	-116,0	140,5	0	0	0	0
128,2570	C9-H20	2213-23-2	Fa	Ur	Br					2,4-dimethylheptane	0,0	132,9	0	0	0	0
128,2570	C9-H20	2216-30-0			Br					2,5-dimethylheptane	0,0	136,0	0	0	0	0
128,2570	C9-H20	1072-05-5			Br					2,6-dimethylheptane	-103,0	135,2	0	0	0	0
128,2570	C9-H20	926-82-9			Br					3,5-dimethylheptane	0,0	136,0	0	0	0	0
128,2570	C9-H20	3221-61-2			Br					2-methyloctane	-80,3	143,2	0	0	6,21	25
128,2570	C9-H20	2216-33-3			Br					3-methyloctane	-108,0	144,2	0	0	6,25	25
128,2570	C9-H20	2216-34-4	Fa		Br					4-methyloctane	-113,0	142,4	0,115	25	6,83	25
128,2570	C9-H20	111-84-2			Br	Sk			Sa	n-nonane	-53,5	150,8	220	25	4,45	25
128,2570	C9-H18	27215-95-8					Mi			nonene ui	0,0	0,0	3,62	25	3,75	25
128,2570	C9-H20	1069-53-0			Br					2,3,5-trimethylhexane	-128,0	131,4	3,59	25	11,7	25
128,2570	C9-H20	16747-26-5			Br					2,2,4-trimethylhexane	-120,0	126,5	3,35	25	15,9	25
128,2570	C9-H20	3522-94-9			Br					2,2,5-trimethylhexane	-106,0	124,0	1,15	25	16,6	25
128,2570	C9-H20	921-47-1			Br					2,3,4-trimethylhexane	0,0	139,1	3,59	25	0	0
128,2570	C9-H20	16747-30-1			Br					2,4,4-trimethylhexane	-113,0	130,7	3,35	25	13,4	25
129,1580	C6-H11-N-O2	1696-20-4			Br					1-morpholin-4-yl-ethanone	14,5	0,0	0	0	0	0
129,1580	C6-H11-N-O2	1122-60-7			Br					nitrocyclohexane	-34,0	205,0	0	0	0	0
129,1823	C5-H7-N-O-S	29926-41-8	Fa							1-(4,5-dihydro-2-thiazolyl)ethanone						
129,2020	C7-H15-N-O	3040-44-6				Sk				1-piperidineethanol	17,9	202,0	1,43E+05	25	0,021	25
130,1420	C6-H10-O3	141-97-9						Bl		acetoacetic acid, ethyl ester / ethyl acetotacetate / ethyl-3-oxobutanoate	-45,0	180,8	1,10E+05	17	0,78	25
130,1856	C7-H14-O2	626-38-0			Br					acetic acid, 1-methylbutyl ester / 1-methylbutyl acetate	-100,0	130,5	1070	25	9,78	25
130,1856	C7-H14-O2	123-92-2			Br					acetic acid, isopentyl ester / isopentyl acetate	-78,5	142,5	2000	25	5,6	25
130,1856	C7-H14-O2	105-66-8	Fa		Br				Sa	butanoic acid, propyl ester	-95,2	143,0	1620	17	5,95	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
130,1856	C7-H14-O2	111-14-8	Fa		Br	Sk				heptanoic acid	-7,5	222,2	2820	25	0,0107	25
130,1856	C7-H14-O2	106-70-7	Fa			Sk				hexanoic acid, methyl ester	-71,0	149,5	1330	20	3,72	25
130,1860	C7-H14-O2	624-41-9			Br					acetic acid, 2-methylbutyl ester / 2-methyl butyl acetate	0,0	140,0	0	0	0	0
130,1860	C7-H14-O2	628-63-7	Fa							acetic acid, pentyl ester	-70,8	149,2	1700	20	3,5	25
130,1860	C7-H14-O2	108-64-5			Br					3-methylbutanoic acid, ethyl ester / ethylisovalerate	-99,3	135,0	2000	20	8,3	25
130,1860	C7-H14-O2	644-49-5	Fa						Sa	2-methylpropanoic acid, propyl ester / n-propyl isobutyrate	0,0	135,4	1070	25	8,4	25
130,1860	C7-H14-O2	539-82-2	Fa							pentanoic acid, ethyl ester	-91,2	146,1	2210	25	4,8	25
130,1860	C7-H14-O2	590-01-2	Fa							propanoic acid, butyl ester	-89,0	146,8	1500	20	4,42	25
130,1860	C7-H14-O2	58888-87-2				Sk				4-ethylpentanoic acid						
130,1860	C7-H14-O2	7452-79-1	Fa		Br					2-methylbutanoic acid, ethyl ester / 2-methylbutyric acid, ethyl ester ui						
130,1860	C7-H14-O2	4536-23-6				Sk				2-methylhexanoic acid						
130,1860	C7-H14-O2	3780-58-3				Sk				3-methylhexanoic acid						
130,1890	C10-H10	108-57-6			Br					1,3-divinylbenzene	-52,3	0,0	52,5	25	0,579	25
130,1890	C10-H10	105-06-6			Br					1,4-divinylbenzene	31,0	0,0	0	0	0	0
130,2290	C8-H18-O	142-96-1	Fa							di-n-butyl ether	-95,2	140,2	300	25	6,01	25
130,2290	C8-H18-O	106-67-2			Br					2-ethyl-4-methyl-1-pentanol	0,0	0,0	1590	25	0	0
130,2290	C8-H18-O	589-98-0	Fa							3-octanol	-45,0	171,0	1380	25	0,256	25
130,2292	C8-H18-O	104-76-7	Fa	Ur	Br	Sk	Mi		Sa	2-ethyl-1-hexanol	-70,0	184,6	880	25	0,136	25
130,2292	C8-H18-O	111-87-5	Fa	Ur		Sk				1-octanol	-15,5	195,1	540	25	0,0794	25
131,1770	C9-H9-N	95-20-5			Br					2-methyl indole	61,0	272,0	628	25	6,03E-03	25
131,1770	C9-H9-N	614-96-0			Br					5-methyl indole	60,0	267,0	468	25	6,03E-03	25
131,1771	C9-H9-N	83-34-1	Fa	Ur			Mi		Sa	3-methyl-indole	97,5	266,0	498	25	0	0
131,1771	C9-H9-N	933-67-5			Br					7-methyl indole	85,0	266,0	592	25	6,03E-03	25
131,3889	C2-H-Cl3	79-01-6			Br		Mi	Bl		1,1,2-trichloroethene / algylen	-84,7	87,2	1280	25	69	25
132,1580	C6-H12-O3	108-65-6			Br					acetic acid, 1-methoxy-2-propyl ester / 1-methoxy-2-propyl acetate	0,0	145-146	1,98E+05	25	3,92	25
132,1580	C6-H12-O3	111-15-9			Br					1-acetoxy-2-ethoxyethane	-61,7	156,4	2,47E+05	20	2,34	25
132,1580	C6-H12-O3	123-63-7						Bl		2,4,6-trimethyl-1,3,5-trioxane / paraldehyde	12,6	124,3	1,12E+05	30	11	25
132,1580	C6-H12-O3	10191-24-9				Sk				3-hydroxyhexanoic acid						
132,1610	C9-H8-O	4265-25-2	Fa							2-methylbenzofuran	0,0	197,5	160	25	0,487	25
132,1612	C9-H8-O	104-55-2	Fa						Sa	3-phenyl-2-propenal	-7,5	246,0	1420	25	0	0
132,2010	C7-H16-O2	5131-66-8			Br					1-butoxypropan-2-ol	0,0	171,5	0	0	0	0
132,2048	C10-H12	1195-32-0	Fa	Ur	Br				Sa	1-methyl-4-(1-methylethenyl)-benzene / dehydro-p-cymene	-20,0	185,3	0	0	0	0
132,2048	C10-H12	2039-93-2			Br					2-phenyl-1-butene	0,0	182,0	0	0	0	0
132,2048	C10-H12	27576-03-0					Mi			dimethylstyrene ui						
132,2050	C10-H12	7525-62-4			Br					m-ethylstyrene	-101,0	190,0	27,9	25	0	0
132,2050	C10-H12	768-49-0			Br					(2-methylpropenyl)-benzene	0,0	0,0	46	25	0,551	25
132,2050	C10-H12	1560-06-1			Br					1-phenyl 2-butene	0,0	176,0	0	0	0	0

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
132,2050	C10-H12	2039-90-9			Br					1,3-dimethyl-2-ethenylbenzene						
132,2050	C10-H12	2234-20-0			Br					2,4-dimethylstyrene						
132,2050	C10-H12	5379-20-4			Br					1,3-dimethyl-5-vinylbenzene						
132,2050	C10-H12	3290-53-7	Fa	Ur						2-methyl-2-propenylbenzene						
132,2050	C10-H12	824-90-8			Br			Bl		1-phenyl-1-butene / 1-butenylbenzene						
132,2260	C6-H12-O-S	23747-45-7	Fa							3-methylbutanethioc acid, S-methyl ester						
132,2300	C5-H12-N2-S	2782-91-4			Br					1,1,3,3-tetramethyl-2-thiourea	79,3	245,0	5400	25	1,45	25
132,7490	C4-H12-Ge	865-52-1			Br					tetramethylgermane	0,0	0,0	134	25	30	25
133,1490	C8-H7-N-O	3173-56-6				Sk				isocyanato-3-methylbenzene						
133,1493	C8-H7-N-O	59-48-3	Fa						Sa	1,3-dihydro-(2H)-indol-2-one	128,0	0,0	9130	25	1,32E-04	25
133,1929	C9-H11-N	635-46-1				Sk				1,2,3,4-tetrahydroquinoline	20,0	251,0	989	25	0,046	25
133,4050	C2-H3-Cl3	71-55-6					Mi	Bl		1,1,1-trichloroethane	-30,4	74,0	1290	25	124	25
133,4050	C2-H3-Cl3	79-00-5						Bl		1,1,2-trichlorethane	-36,6	113,8	4590	25	23	25
134,1334	C8-H6-O2	1074-12-0	Fa							phenylglyoxal						
134,1740	C6-H14-O3	111-90-0	Fa		Br					2-(2-ethoxyethoxy)-ethanol	-76,0	196,0	1,00E+06	20	0,126	25
134,1740	C6-H14-O3	20637-49-4				Sk				1,2,3-trimethoxypropane	0,0	148,0	0	0	0	0
134,1740	C6-H14-O3	110-98-5				Sk				1,1'-oxybis-2-propanol						
134,1770	C9-H10-O	122-00-9			Br					p-acetyltoluene	28,0	226,0	372	15	0,221	25
134,1770	C9-H10-O	577-16-2	Fa		Br					1-(2-methylphenyl)-ethanone	0,0	214,0	0	0	0	0
134,1770	C9-H10-O	103-79-7	Fa							1-phenyl-2-propanone	-15,0	216,5	5210	25	0,221	25
134,1770	C9-H10-O	93-55-0	Fa							1-phenyl-1-propanone	18,6	217,5	2000	20	0,17	25
134,2206	C10-H14	527-84-4	Fa	Ur	Br					o-cymene / 1-methyl-2-(1-methylethyl)-benzene	-71,5	178,1	23,3	25	1,5	25
134,2206	C10-H14	25340-17-4						Bl		diethylbenzene	0,0	181,0	31,9	20	0,571	25
134,2206	C10-H14	535-77-3	Fa	Ur	Br			Bl		1-methyl-3-(1-methylethyl)-benzene	-63,7	175,1	42,5	25	1,72	25
134,2210	C10-H14	104-51-8			Br					1-butylbenzene	-87,9	183,3	11,8	25	1,06	25
134,2210	C10-H14	99-87-6		Ur	Br	Sk			Sa	p-cymene / 1-methyl-4-(1-methylethyl)-benzene	-68,9	177,1	23,4	25	1,46	25
134,2210	C10-H14	1074-55-1		Ur	Br					4-cymene / p-methylpropylbenzene	-63,6	183,4	10,4	25	1,1	25
134,2210	C10-H14	105-05-5			Br					1,4-diethylbenzene	-42,8	183,7	24,8	20	1,06	25
134,2210	C10-H14	135-01-3			Br					1,2-diethylbenzene	-31,2	184,0	71,1	20	1,05	25
134,2210	C10-H14	141-93-5			Br					1,3-diethylbenzene	-83,9	181,1	24	25	1,13	25
134,2210	C10-H14	933-98-2			Br					1,2-dimethyl-3-ethyl benzene	-49,5	194,0	17,4	25	0,622	25
134,2210	C10-H14	934-74-7			Br					1,3-dimethyl-5-ethyl benzene	-84,3	183,6	11,5	25	1,03	25
134,2210	C10-H14	1758-88-9			Br			Bl		2-ethyl-1,4-dimethylbenzene / 2-ethyl-p-xylene	-53,7	186,9	14,6	25	0	0
134,2210	C10-H14	874-41-9			Br			Bl		1-ethyl-2,4-dimethylbenzene / 4-ethyl-m-xylene	-62,9	188,4	13,5	25	0	0
134,2210	C10-H14	934-80-5	Fa		Br			Bl		4-ethyl-1,2-dimethylbenzene	-66,9	189,5	12,7	25	0,748	25
134,2210	C10-H14	1074-17-5			Br					1-methyl-2-n-propyl benzene	-60,3	185,0	12,7	25	0,994	25
134,2210	C10-H14	488-23-3			Br					1,2,3,4-tetramethylbenzene	-6,2	205,0	33,9	25	0	0

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
134,2210	C10-H14	527-53-7			Br					1,2,3,5-tetramethylbenzene	-23,7	198,0	27,9	25	0,498	25
134,2210	C10-H14	95-93-2		Ur	Br					1,2,4,5-tetramethylbenzene	79,3	196,8	3,48	25	0	0
134,2416	C6-H14-O-S	51755-83-0				Sk				2-sulfanylhexan-1-ol						
134,6480	C7-H15-Cl	629-06-1				Sk				1-chloroheptane	-69,5	159,0	13,6	25	0	0
135,1650	C8-H9-N-O	36357-38-7	Fa							5-acetyl-2-methylpyridine	17,6	0,0	0	0	0	0
135,1650	C8-H9-N-O	613-89-8					Mi			2-aminoacetophenone	20,0	251,0	0	0	0	0
135,1895	C7-H5-N-S	95-16-9			Br	Sk				1,3-benzothiazole	2,0	231,0	4300	25	0,014	25
136,1490	C8-H8-O2	103-82-2				Sk	Mi		Sa	phenylacetic acid	76,7	265,5	1,66E+04	20	0	0
136,1492	C8-H8-O2	99-93-4			Br					1-(4-hydroxyphenyl)ethanone	109,5	0,0	9900	22	7,48E-03	25
136,1492	C8-H8-O2	123-11-5				Sk				4-methoxybenzaldehyde / p-anisaldehyde	0,0	248,0	4290	25	0	0
136,1928	C9-H12-O	122-97-4	Fa							3-phenylpropan-1-ol	-18,0	235,0	5680	25	0	0
136,1970	C8-H12-N2	13360-65-1				Sk				3-ethyl-2,5-dimethylpyrazine	0,0	180,5	0	0	0	0
136,2360	C10-H16	79-92-5	Fa		Br		Mi		Sa	camphene	51,2	160,0	4,6	25	0	0
136,2360	C10-H16	13877-91-3			Br					3,7-dimethyl-1,3,6-octatriene	0,0	0,0	2,01	25	2,68	25
136,2360	C10-H16	138-86-3	Fa	Ur	Br		Mi		Sa	dl-limonene	-95,0	176,0	13,8	25	1,55	25
136,2360	C10-H16	3387-41-5	Fa							4-methylene-1-(1-methylethyl)-bicyclo[3,1,0]hexane	0,0	0,0	0	0	0	0
136,2360	C10-H16	123-35-3	Fa		Br				Sa	beta-myrcene / 7-methyl-3-methylene-1,6-octadiene	-10,0	167,0	5,6	25	2,01	25
136,2360	C10-H16	555-10-2	Fa	Ur	Br				Sa	beta-phellandrene	0,0	171,5	2,45	25	1,59	25
136,2360	C10-H16	99-83-2	Fa	Ur	Br				Sa	alpha-phellandrene	< 25	172,0	2,86	25	1,4	25
136,2360	C10-H16	99-86-5		Ur	Br				Sa	alpha-terpinene / 1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,3-cyclohexadiene	< 25	175,0	0	0	0	0
136,2360	C10-H16	99-84-3			Br				Sa	beta-terpinene	0,0	173,5	0	0	0	0
136,2360	C10-H16	99-85-4	Fa	Ur	Br				Sa	gamma-terpinene / 1-methyl-4-(1-methylethyl)-1,4-cyclohexadiene	-10,0	183,0	8,68	22	1,09	25
136,2360	C10-H16	586-62-9	Fa	Ur	Br				Sa	delta terpinene / terpinolene / 1-methyl-4-(1-methylethylidene)-cyclohexene	< 25	186,0	9,5	23	0,743	24
136,2360	C10-H16	2867-05-2	Fa							3-thujene / 2-methyl-5-(1-methylethyl)-bicyclo[3,1,0]hex-2-ene	0,0	151,0	0	0	0	0
136,2360	C10-H16	508-32-7							Sa	tricyclene	67,5	152,5	0	0	0	0
136,2360	C10-H16	13466-78-9	Fa		Br					3,7,7-trimethyl-bicyclo[4,1,0]hept-3-ene	< 25	170,0	2,91	25	3,72	25
136,2360	C10-H16	673-84-7							Sa	2,6-dimethyl-2,4,6-octatriene						
136,2360	C10-H16	1743-61-9			Br					1,4-dimethyl-4-vinylcyclohexene						
136,2360	C10-H16	471-84-1							Sa	alpha-fenchene						
136,2360	C10-H16	1461-27-4			Br					5-isopropenyl-1-methyl-1-cyclohexene						
136,2360	C10-H16	586-63-0							Sa	isoterpinolene						
136,2360	C10-H16	3338-55-4							Sa	cis-beta-ocimene						
136,2360	C10-H16	3779-61-1							Sa	trans-beta-ocimene						
136,2364	C10-H16	29714-87-2			Br					3,7-dimethyl-1,3,?-octatriene	< 25	0,0	0	0	0	0
136,2364	C10-H16	5989-27-5					Mi			d-limonene	-74,3	176,0	13,8	25	1,98	25
136,2364	C10-H16	127-91-3	Fa	Ur	Br				Sa	beta-pinene	-61,5	166,0	4,89	25	2,93	25
136,2364	C10-H16	80-56-8	Fa		Br	Sk	Mi	Bl	Sa	alpha-pinene	-64,0	155,9	2,49	25	4,75	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
136,2820	C5-H12-S2	4396-19-4		Ur						1,1'-(methylene-bis(thio))bis ethane						
137,3680	C-Cl3-F	75-69-4					Mi			trichlorofluoromethane	-111,0	23,7	1100	25	803	25
138,1214	C7-H6-O3	99-96-7				Sk				4-hydroxybenzoic acid	214,5	0,0	5000	25	0	0
138,1250	C6-H6-N2-O2	3167-49-5				Sk				6-amino-3-pyridine carboxylic acid	312,0	0,0	0	0	0	0
138,1650	C8-H10-O2	151-10-0	Fa							1,3-dimethoxybenzene	-52,0	217,5	1110	25	0,528	25
138,1650	C8-H10-O2	122-99-6	Fa		Br	Sk			Sa	2-phenoxyethanol	14,0	245,0	2,67E+04	20	0,007	25
138,2086	C9-H14-O	78-59-1		Ur						isophorone / 3,5,5-trimethylcyclohex-2-en-1-one	-8,1	215,2	1,20E+04	25	0,438	25
138,2086	C9-H14-O	6750-03-4				Sk	Mi		Sa	2,4-nonadienal						
138,2090	C9-H14-O	70286-20-3			Br					dl-4-acetyl-1-methylcyclohexene						
138,2090	C9-H14-O	26370-28-5					Mi			2,6-nonadienal						
138,2090	C9-H14-O	3777-69-3	Fa	Ur	Br		Mi		Sa	2-pentylfuran						
138,2520	C10-H18	500-00-5			Br				Sa	p-menth-3-ene						
138,2520	C10-H18	554-59-6			Br					3,7,7-trimethyl-bicyclo[4,1,0]heptane / carane ui						
138,2522	C10-H18	473-55-2		Ur						pinane	< 25	151,0	4,73	25	5,16	25
138,2522	C10-H18	2436-90-0	Fa						Sa	3,7-dimethyl-1,6-octadiene (S)-						
140,1412	C6-H8-N2-O2	874-14-6			Br					1,3-dimethyl-2,4(1H,3H)-pyrimidinedione	0,0	0,0	1,18E+04	25	0	0
140,1888	C6-H12-N4	100-97-0			Br					methenamine	>250	0,0	4,49E+05	12	0,004	25
140,2227	C9-H16-O	50874-76-5						Bl		trimethylcyclohexanone						
140,2240	C9-H16-O	18829-56-6				Sk	Mi		Sa	2-nonenal, (E)	< 25	0,0	0	0	0	0
140,2240	C9-H16-O	2408-37-9		Ur						2,2,6-trimethylcyclohexanone	-31,8	178,5	0	0	0	0
140,2240	C9-H16-O	60784-31-8					Mi			2-nonenal, (Z)						
140,2244	C9-H16-O	2463-53-8				Sk				2-nonenal						
140,2244	C9-H16-O	30551-15-6				Sk				nonenal						
140,2244	C9-H16-O	32064-72-5				Sk				2-nonen-4-one						
140,2680	C10-H20	25339-53-1					Mi			decene ui	-94,0	170,0	1	25	2,87	25
140,2680	C10-H20	99-82-1				Sk				menthane	-87,6	170,7	0,28	25	2,69	25
140,2680	C10-H20	19689-19-1			Br	Sk				5-decene						
140,2940	C3-H8-S3	42474-44-2	Fa							methyl(methylthio)methyl disulfide						
141,2370	C7-H11-N-S	1122-82-3			Br					isothiocyanatocyclohexane	0,0	220,0	0	0	0	0
141,9347	C-H3-I	74-88-4				Sk				iodomethane	-66,4	42,5	1,38E+04	20	405	25
142,1530	C7-H10-O3	698-10-2		Ur						5-ethyl-3-hydroxy-4-methyl-2(5H)-furanone / abhexone						
142,1966	C8-H14-O2	4630-82-4	Fa							cyclohexanecarboxylic acid, methyl ester	0,0	183,0	0	0	0	0
142,1966	C8-H14-O2	97-88-1						Bl		2-methyl-2-propenoic acid, butyl ester	-75,0	160,0	800	25	2,12	25
142,1966	C8-H14-O2	97-86-9			Br					2-methylpropenonic acid, 2-methylpropyl ester / 2-methylpropyl methacrylate	0,0	155,0	1300	25	3,63	25
142,1966	C8-H14-O2	585-25-1							Sa	2,3-octanedione						
142,1970	C8-H14-O2	7299-91-4				Sk				2-butenoic acid, butyl ester						
142,1970	C8-H14-O2	3050-69-9	Fa							hexanoic acid, ethenyl ester						

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
142,1970	C8-H14-O2	3002-23-1	Fa							6-methyl-2,4-heptanedione						
142,1970	C8-H14-O2	104-50-7				Sk				gamma-octalactone / g-c8-lactone						
142,2400	C9-H18-O	4485-09-0		Ur						4-nonanone	0,0	187,5	0	0	0	0
142,2402	C9-H18-O	124-19-6	Fa	Ur	Br	Sk	Mi		Sa	nonanal	0,0	191,0	96	25	0,37	25
142,2402	C9-H18-O	821-55-6	Fa	Ur	Br	Sk	Mi		Sa	2-nonanone	-7,5	195,3	371	25	0,624	25
142,2840	C10-H22	124-18-5	Fa		Br	Sk			Sa	decane	-29,7	174,1	0,052	25	1,43	25
142,2840	C10-H22	2051-30-1			Br					2,6-dimethyloctane	0,0	160,4	1,04	25	0	0
142,2840	C10-H22	15869-94-0			Br					3,6-dimethyloctane	0,0	160,8	0	0	0	0
142,2840	C10-H22	15869-86-0			Br					4-ethyloctane	0,0	163,7	0	0	0	0
142,2840	C10-H22	5881-17-4			Br					3-ethyloctane	0,0	166,5	0	0	0	0
142,2840	C10-H22	871-83-0	Fa		Br					2-methylnonane	-74,6	167,1	0,899	25	1,89	25
142,2840	C10-H22	5911-04-6			Br					3-methylnonane	-84,8	167,9	0	0	0	0
142,2840	C10-H22	17301-94-9			Br					4-methylnonane	-99,0	165,7	0	0	0	0
142,2840	C10-H22	15869-85-9			Br					5-methylnonane	-87,7	165,1	0	0	0	0
142,2840	C10-H22	7154-80-5							Sa	3,3,5-trimethylheptane	0,0	155,7	0	0	0	0
144,1250	C6-H8-O4	28564-83-2				Sk				2,3-dihydro-3,5-dihydroxy-6-methyl-(4H)-pyran-4-one						
144,1250	C6-H8-O4	95-96-5			Br					3,6-dimethyl-1,4-dioxane-2,5-dione ui / lactide						
144,2120	C8-H16-O2	142-92-7	Fa							acetic acid, hexyl ester	-80,9	171,5	511	25	1,32	25
144,2120	C8-H16-O2	109-21-7	Fa	Ur						butanoic acid, butyl ester	-91,5	166,0	500	20	1,81	25
144,2120	C8-H16-O2	106-73-0	Fa							heptanoic acid, methyl ester	-56,0	174,0	309	25	1,56	25
144,2120	C8-H16-O2	123-66-0	Fa				Mi		Sa	hexanoic acid, ethyl ester / ethyl hexanoate	-67,0	167,0	629	25	1,56	25
144,2120	C8-H16-O2	112-23-2	Fa							methanoic acid, heptyl ester	0,0	178,1	0	0	0	0
144,2120	C8-H16-O2	624-54-4	Fa							propanoic acid, pentyl ester	-73,1	168,6	810	25	3,6	25
144,2120	C8-H16-O2	37064-20-3	Fa							2-methylbutanoic acid, propyl ester						
144,2120	C8-H16-O2	1188-02-9				Sk				2-methylheptanoic acid						
144,2124	C8-H16-O2	149-57-5	Fa	Ur	Br	Sk				2-ethylhexanoic acid	0,0	228,0	2000	20	0,03	20
144,2124	C8-H16-O2	124-07-2	Fa		Br	Sk	Mi			octanoic acid	16,3	239,0	789	30	0,00371	25
144,2560	C9-H20-O	143-08-8	Fa							1-nonanol	-5,0	213,3	140	25	0,0227	25
144,2560	C9-H20-O	628-99-9	Fa							2-nonanol	-35,5	193,5	259	15	0,0676	25
146,1410	C6-H10-O4	124-04-9				Sk				hexanedioic acid	153,2	337,5	3,08E+04	34	0	0
146,1440	C9-H6-O2	91-64-5		Ur		Sk			Sa	2H-1-benzopyran-2-one / coumarin	71,0	301,7	1900	20	0	0
146,1846	C7-H14-O3	763-69-9			Br					3-ethoxypropionic acid, ethyl ester	0,0	0,0	5,55E+04	25	0	0
146,1880	C10-H10-O	28715-26-6		Ur	Br				Sa	4,7-dimethylbenzofuran	0,0	216,0	0	0	0	0
146,1880	C10-H10-O	4411-89-6	Fa							alpha-ethylidenebenzeneacetaldehyde						
146,1880	C10-H10-O	101-39-3							Sa	methylcinnamaldehyde						
146,2280	C8-H18-O2	144-19-4					Mi			2,2,4-trimethylpentan-1,3-diol	51,5	235,0	1,90E+04	25	0,011	25
146,2320	C11-H14	4489-84-3							Sa	(3-methyl-2-butenyl)-benzene						

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
146,2770	C6-H10-S2	2179-57-9		Ur						diallyl disulfide						
147,0036	C6-H4-Cl2	95-50-1			Br			Bl		1,2-dichlorobenzene	-16,7	180,0	156	25	1,36	25
147,0036	C6-H4-Cl2	106-46-7		Ur	Br		Mi	Bl		1,4-dichlorobenzene	52,7	174,0	81,3	25	1,74	25
147,0040	C6-H4-Cl2	541-73-1			Br			Bl		1,3-dichlorobenzene / 1,3-dichlorbenzol	-24,8	173,0	125	25	2,15	25
147,2200	C10-H13-N	5961-33-1							Sa	3-methyl-3-phenylazetidine						
147,2410	C6-H13-N-O-S	37174-63-3				Sk			Sa	methyl-N,N-diethylthiocarbamate						
148,0115	C6-H4-Cl2	25321-22-6					Mi			dichlorobenzene	0,0	0,0	80	25	1,47	25
148,1166	C8-H4-O3	85-44-9					Mi	Bl		phthalic anhydride / phthalolactone / 2-benzofuran-1(3H)-one	130,8	295,0	6200	25	0	0
148,2000	C7-H16-O3	13429-07-7			Br	Sk				1-(2-methoxypropoxy)-2-propanol						
148,2004	C7-H16-O3	20324-32-7			Br					1-(2-methoxy-1-methylethoxy)-2-propanol						
148,2038	C10-H12-O	104-46-1	Fa		Br				Sa	anethole / 1-methoxy-4-(1-propenyl)benzene	21,3	235,0	111	25	0	0
148,2038	C10-H12-O	122-03-2		Ur						4-(1-methylethyl)-benzaldehyde	0,0	235,5	0	0	0	0
148,2040	C10-H12-O	140-67-0	Fa		Br				Sa	p-allyl anisole / estragole	0,0	215,5	178	25	0	0
148,2040	C10-H12-O	5445-77-2	Fa							2-methyl-3-phenylpropanal						
148,2474	C11-H16	1595-16-0							Sa	1-methyl-4-(1-methylpropyl)-benzene						
148,6750	C8-H17-Cl	628-61-5			Br					1-methylheptyl chloride	0,0	172,0	12,2	25	1,37	25
149,2360	C10-H15-N	30273-11-1				Sk				4-sec-butylaniline	0,0	238,0	0	0	0	0
150,1760	C9-H10-O2	140-11-4				Sk			Sa	acetic acid, benzyl ester / benzyl acetate / acetic acid, phenylmethyl ester	-51,3	213,0	3100	25	0,177	25
150,2162	C7-H16-O3	34590-94-8			Br					(2-methoxymethylethoxy)propanol	0,0	188,3	1,00E+06	25	0,55	25
150,2196	C10-H14-O	99-49-0			Br					carvone	0,0	231,0	1300	25	0,16	25
150,2196	C10-H14-O	499-75-2	Fa							2-methyl-5-(1-methylethyl)- phenol	1,0	237,7	1250	25	0	0
150,2196	C10-H14-O	2111-75-3							Sa	perilla aldehyde / (S)-4-(1-methylethenyl)-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	< 25	240,0	0	0	0	0
150,2196	C10-H14-O	116-26-7		Ur						safranal	< 25	0,0	0	0	0	0
150,2196	C10-H14-O	494-90-6		Ur	Br				Sa	4,5,6,7-tetrahydro-3,6-dimethylbenzofuran	86,0	0,0	0	0	0	0
150,2196	C10-H14-O	89-83-8							Sa	thymol	51,5	232,5	900	20	0,0022	25
150,2200	C10-H14-O	2244-16-8		Ur	Br				Sa	(S)-carvone / (+)-carvone / (S)-2-methyl-5-(1-methylethenyl)-2-cyclohexen-1-one	<15	231,0	1300	18	0	0
150,2200	C10-H14-O	536-60-7		Ur						cuminyl alcohol	28,0	249,0	0	0	0	0
150,2200	C10-H14-O	104-45-0			Br				Sa	1-methoxy-4-propyl-benzene	0,0	211,5	0	0	0	0
150,2200	C10-H14-O	1197-01-9		Ur						p-cymene-8-ol						
150,3090	C6-H14-S2	629-19-6	Fa							dipropyldisulfide	-85,6	193,5	39,9	25	0	0
151,2080	C9-H13-N-O	37421-04-8				Sk				2-phenoxyethylmethylamine						
152,1480	C8-H8-O3	19438-10-9				Sk				3-hydroxybenzoic acid, methyl ester	73,0	281,0	6860	25	5,63E-03	25
152,1480	C8-H8-O3	1075-06-5	Fa							2,2-dihydroxy-1-phenylethanone						
152,1482	C8-H8-O3	119-36-8	Fa	Ur						salicylic acid, methyl ester / methylsalicylate	-8,0	222,9	700	30	0,0343	25
152,2350	C10-H16-O	768-95-6			Br					adamantyl alcohol / tricyclo[3,3,1,13,7]decan-1-ol	247 sub	0,0	3570	25	0,018	25
152,2350	C10-H16-O	21391-98-0		Ur						4-(1-methylethyl)-1-cyclohexene-1-carboxaldehyde	0,0	223,0	0	0	0	0
152,2350	C10-H16-O	89-81-6		Ur	Br				Sa	3-methyl-6-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-one	< 25	233,0	0	0	0	0

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
152,2350	C10-H16-O	76-22-2			Br	Sk	Mi			1,7,7-trimethyl-bicyclo[2,2,1]heptan-2-one / camphor	180,0	204,0	1600	25	0,65	25
152,2350	C10-H16-O	2363-88-4					Mi			2,4-decadienal						
152,2350	C10-H16-O	5524-05-0							Sa	(+)-dihydrocarvone						
152,2350	C10-H16-O	5948-04-9							Sa	trans-dihydrocarvone						
152,2350	C10-H16-O	1786-08-9		Ur						3,6-dihydro-4-methyl-2-(2-methyl-1-propenyl)-(2H)-pyran						
152,2350	C10-H16-O	3777-70-6			Br					2-hexylfuran						
152,2350	C10-H16-O	5113-66-6			Br					5-methyl-2-(1-methylethyl)-2-cyclohexen-1-one / 2-cyclohexen-1-one, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-						
152,2354	C10-H16-O	99-48-9		Ur	Br					(-)-carveol	0,0	228,0	0	0	0	0
152,2354	C10-H16-O	5392-40-5				Sk				3,7-dimethyl-2,6-octadienal	-10,0	227,0	1340	37	0,091	25
152,2354	C10-H16-O	141-27-5				Sk			Sa	geranial	0,0	229,0	0	0	0	0
152,2354	C10-H16-O	89-82-7		Ur					Sa	pulegone	< 25	224,0	0	0	0	0
153,8230	C-Cl4	56-23-5			Br		Mi	Bl		carbon tetrachloride	-23,0	76,8	793	25	115	25
154,2110	C12-H10	92-52-4			Br					1,1'-biphenyl	69,0	256,1	6,94	25	0,00893	25
154,2110	C12-H10	827-54-3			Br					2-ethenylnaphthalene	66,0	0,0	0	0	0	0
154,2510	C10-H18-O	470-67-7		Ur						1,4- cineole / isocineole	1,0	173,5	153	25	1,93	25
154,2510	C10-H18-O	470-82-6		Ur	Br		Mi		Sa	1,8-cineole / eucalyptol	1,5	176,4	3500	21	1,9	25
154,2510	C10-H18-O	619-01-2							Sa	dihydrocarveol	0,0	224,5	0	0	0	0
154,2510	C10-H18-O	78-70-6	Fa	Ur		Sk	Mi			3,7-dimethyl-1,6-octadien-3-ol / linalool	< 25	197,0	1590	25	0,16	25
154,2510	C10-H18-O	106-24-1				Sk			Sa	E-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol / geraniol	-15,0	230,0	100	25	0	0
154,2510	C10-H18-O	513-23-5							Sa	isothujol	0,0	209,0	0	0	0	0
154,2510	C10-H18-O	98-55-5	Fa			Sk				p-menth-1-en-8-ol	0,0	220,0	710	25	0,0423	24
154,2510	C10-H18-O	1196-31-2			Br					5-methyl-2-(1-methylethyl)-cyclohexanone, (2R,5R)-	0,0	204,0	0	0	0	0
154,2510	C10-H18-O	10482-56-1	Fa	Ur	Br	Sk	Mi			alpha-terpineol / 4-terpinol	33,0	217,5	670	25	0	0
154,2510	C10-H18-O	2497-25-8					Mi			2-decenal, (Z)-						
154,2510	C10-H18-O	10458-14-7			Br				Sa	(dl) p-menthan-3-one / 2-isopropyl-5-methylcyclohexanone / cyclohexanone, 5-methyl-2-(1-methylethyl)-						
154,2510	C10-H18-O	586-81-2				Sk			Sa	gamma-terpineol						
154,2512	C10-H18-O	106-25-2							Sa	nerol	-15,0	225,0	0	0	0	0
154,2512	C10-H18-O	3913-81-3					Mi			2-decenal, (E)-						
154,2512	C10-H18-O	7392-19-0		Ur						2-ethenyltetrahydro-2,6,6-trimethyl-(2H)-pyran						
154,2512	C10-H18-O	7416-35-5		Ur	Br					tetrahydro-2,2-dimethyl-5-(1-methyl-1-propenyl)furan						
154,2948	C11-H22	764-96-5			Br					5-undecene, (Z)-	-107,0	192,3	0	0	0	0
154,2950	C11-H22	4292-92-6			Br					1-cyclohexylpentane	-57,5	203,7	0,378	25	0	0
154,2950	C11-H22	28761-27-5					Mi			undecene ui	-77,0	194,0	3,61	25	5,24	25
154,2950	C11-H22	821-95-4			Br					1-undecene	-49,2	192,7	0,374	25	0,493	25
156,2230	C9-H16-O2	3301-94-8		Ur						delta nonalactone						
156,2234	C9-H16-O2	3289-28-9	Fa							cyclohexanecarboxylic acid, ethyl ester	0,0	196,0	0	0	0	0
156,2234	C9-H16-O2	104-61-0		Ur		Sk	Mi		Sa	gamma nonalactone / g-nonanolactone / gamma-c9-lactone						

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
156,2670	C10-H20-O	112-31-2	Fa		Br	Sk	Mi		Sa	decanal	-5,0	208,5	60,8	25	0,103	25
156,2670	C10-H20-O	693-54-9	Fa			Sk	Mi		Sa	2-decanone	14,0	210,0	76,8	25	0	0
156,2670	C10-H20-O	106-22-9				Sk				3,7-dimethyl-6-octen-1-ol / citronellol	< 25	224,5	212	25	0,013	25
156,2670	C10-H20-O	1490-04-6			Br					2-isopropyl-5-methyl-cyclohexanol	0,0	0,0	420	25	0	0
156,2670	C10-H20-O	2216-51-5							Sa	(-)-menthol	43,0	212,0	490	25	0	0
156,2670	C10-H20-O	89-78-1	Fa	Ur		Sk				menthol / 5-methyl-2-(1-methylethyl)cyclohexanol	35,0	212,0	456	25	0	0
156,2670	C10-H20-O	21129-27-1			Br					1-methyl-4-(1-methylethyl)cyclohexanol	0,0	208,5	0	0	0	0
156,2670	C10-H20-O	18479-58-8	Fa	Ur		Sk				2,6-dimethyl-7-octen-2-ol / dihydromycenol						
156,3110	C11-H24	13151-34-3			Br					2-ethylnonane	-92,9	188,1	0	0	0	0
156,3110	C11-H24	6975-98-0			Br					2-methyldecane	-48,9	189,3	0,297	25	0	0
156,3110	C11-H24	2847-72-5			Br					4-methyldecane	-77,5	187,0	0	0	0	0
156,3110	C11-H24	1120-21-4	Fa		Br	Sk			Sa	undecane	-25,6	195,9	0,0044	25	0,412	25
156,3110	C11-H24	13151-35-4			Br					5-methyldecane						
156,3110	C11-H24	62016-33-5			Br					2,3,6-trimethyloctane						
157,2550	C9-H19-N-O	761-65-9					Mi			N,N-dibutylformamide						
158,2390	C9-H18-O2	106-27-4			Br					butanoic acid, isopentyl ester / isoamyl butanoate	-73,2	179,0	118	25	0,95	20
158,2390	C9-H18-O2	626-77-7	Fa							hexanoic acid, propyl ester	-68,7	187,0	102	25	2	43
158,2390	C9-H18-O2	5921-82-4				Sk				acetic acid, 1-methylhexyl ester / 1-methylhexyl acetate						
158,2390	C9-H18-O2	109-19-3	Fa							3-methylbutanoic acid, butyl ester						
158,2390	C9-H18-O2	3004-93-1				Sk				2-methyloctanoic acid						
158,2390	C9-H18-O2	54947-74-9				Sk				4-methyloctanoic acid						
158,2390	C9-H18-O2	2445-69-4			Br					2-methylpropanoic acid, 2-methylbutyl ester / 2-methylbutyl 2-methylpropanoate						
158,2392	C9-H18-O2	106-30-9	Fa							heptanoic acid, ethyl ester	-66,1	187,0	290	25	0,68	25
158,2392	C9-H18-O2	112-05-0		Ur	Br	Sk	Mi		Sa	nonanoic acid	12,3	254,5	284	20	0,00165	25
158,2392	C9-H18-O2	591-68-4	Fa							pentanoic acid, butyl ester	-92,8	185,8	0	0	0	0
158,2392	C9-H18-O2	2445-76-3	Fa							propanoic acid, hexyl ester	-57,5	190,0	0	0	0	0
158,2828	C10-H22-O	112-30-1	Fa			Sk				1-decanol	6,9	231,1	37	25	0,00851	25
158,2830	C10-H22-O	1120-06-5				Sk				2-decanol						
158,3330	C2-H6-S4	5756-24-1		Ur						dimethyltetrasulfide						
160,1680	C7-H12-O4	111-16-0				Sk				heptanedioic acid	106,0	342,0	5,00E+04	20	0	0
160,2110	C8-H16-O3	112-07-2			Br					1-acetoxy-2-butoxyethane	-63,0	192,0	9000	20	0,375	20
160,2110	C8-H16-O3	764-89-6				Sk				8-hydroxyoctanoic acid						
160,2114	C6-H16-O3	14292-27-4				Sk				3-hydroxyoctanoic acid						
160,2580	C12-H16	2388-14-9							Sa	1-(1-methylethenyl)-4-(1-methylethyl)-benzene	-30,6	220,8	0	0	0	0
162,0180	C6-H5-Cl2-N	608-27-5				Sk				2,3-dichlorobenzeneamine	24,0	252,0	262	25	0,021	25
162,2270	C8-H18-O3	54446-78-5			Br					1-(2-butoxyethoxy)ethanol	0,0	0,0	1,41E+05	25	0,018	25
162,2310	C11-H14-O	645-13-6				Sk				isopropylacetophenone	0,0	254,0	191	25	0,057	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
162,2346	C10-H14-N2	54-11-5				Sk				nicotine	-79,0	247,0	1,00E+06		0	0
162,2742	C12-H18	1077-16-3							Sa	hexylbenzene	-61,0	226,1	0,902	25	0,121	25
162,7020	C9-H19-Cl	2473-01-0				Sk				1-chlorononane	-39,4	203,5	3,47	25	0,267	25
163,2190	C10-H13-N-O	10546-70-0				Sk	Mi		Sa	n-propylbenzamide						
163,8290	C-H-Br-Cl2	75-27-4						Bl		bromodichloromethane	-57,0	90,0	3030	30	0	0
164,2028	C10-H12-O2	97-53-0				Sk			Sa	eugenol	-7,5	253,2	2460	25	0	0
164,2028	C10-H12-O2	97-54-1				Sk			Sa	isoeugenol	-10,0	266,0	356	25	0	0
164,2028	C10-H12-O2	103-25-3	Fa							phenylpropanoic acid, methyl ester	0,0	238,5	683	25	0,062	25
164,2030	C10-H12-O2	103-45-7				Sk				acetic acid, 2-phenylethyl ester / phenylethylester acetic acid	-31,1	232,6	711	25	0	0
164,2460	C11-H16-O	488-10-8				Sk			Sa	jasmone	0,0	258,0	0	0	0	0
165,1910	C9-H11-N-O2	85-91-6				Sk				N-methylanthranilic acid, methyl ester / methyl-N-methylanthranilate	19,0	255,0	0	0	0	0
165,1910	C9-H11-N-O2	2475-92-5						Bl		methoxyphenyl oxime						
165,8340	C2-Cl4	127-18-4		Ur	Br		Mi	Bl	Sa	tetrachloroethylene	-22,3	121,3	206	25	18,5	25
166,1750	C9-H10-O3	501-97-3							Sa	p-hydroxyhydrocinnamic acid	130,8	0,0	6,18E+04	25	2,05E-05	25
166,1790	C8-H10-N2-O2	3665-80-3						Bl		n-ethyl-4-nitroaniline	96-98	0,0	461	25	2,57E-03	25
166,2230	C9-H14-N2-O	24683-00-9					Mi			3-isobutyl-2-methoxypyrazine	0,0	0,0	230	25	0,035	25
167,8500	C2-H2-Cl4	79-34-5		Ur				Bl		tetrachloroethane / 1,1,2,2-tetrachloroethane	-43,8	146,5	2830	25	4,62	25
168,1472	C8-H8-O4	520-45-6				Sk				3-acetyl-6-methyl-2H-pyran-2,4(3H)dione	109,0	270,0	690	25	0	0
168,1472	C8-H8-O4	121-34-6				Sk				4-hydroxy-3-methoxybenzoic acid	211,5	0,0	1500	14	1,71E-05	25
168,2780	C11-H20-O	53448-07-0			Br		Mi			2-undecenal, E-						
168,3216	C12-H24	25378-22-7					Mi			dodecene ui	-35,2	213,8	0,11	25	0,42	25
168,3220	C12-H24	112-41-4			Br	Sk			Sa	1-dodecene	-35,2	213,8	0,113	25	0,159	25
169,2260	C12-H11-N	122-39-4							Sa	diphenylamine	52,9	302,0	53	20	0	0
169,2460	C13-H12	28652-72-4				Sk			Sa	methyl biphenyl ui						
170,2100	C12-H10-O	101-84-8				Sk			Sa	diphenyl ether	26,8	258,0	18	25	0,0225	25
170,2500	C10-H18-O2	706-14-9		Ur		Sk	Mi			gamma-decalactone / gamma-c10-lactone	0,0	0,0	292	25	5,12E-03	25
170,2500	C10-H18-O2	705-86-2		Ur		Sk	Mi			delta-decalactone						
170,2500	C10-H18-O2	14436-32-9				Sk				9-decenoic acid						
170,2500	C10-H18-O2	5989-33-3		Ur						trans-linaloloxide						
170,2940	C11-H22-O	112-44-7	Fa		Br	Sk	Mi		Sa	undecanal	-4,0	0,0	0	0	0	0
170,2940	C11-H22-O	112-12-9	Fa			Sk	Mi		Sa	2-undecanone	15,0	231,5	19,7	25	0	0
170,3370	C12-H26	112-40-3	Fa		Br	Sk	Mi		Sa	dodecane	-9,6	216,3	0,0037	25	0,135	25
170,3370	C12-H26	7045-71-8			Br					2-methylundecane						
170,3370	C12-H26	1002-43-3			Br					3-methylundecane						
170,3370	C12-H26	1632-70-8			Br					5-methylundecane						
170,3374	C12-H26	2801-84-5			Br					2,4-dimethyldecane						
171,2820	C10-H21-N-O	1563-90-2					Mi			N,N-dibutylacetamide						

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
172,2660	C10-H20-O2	103-09-3			Br				Sa	acetic acid, 2-ethyl-1-hexanol ester / 2-ethyl-1-hexanol acetate	-80,0	199,0	0	0	0,23	25
172,2660	C10-H20-O2	334-48-5				Sk	Mi			decanoic acid	31,9	268,7	61,8	25	3,66E-04	25
172,2660	C10-H20-O2	626-82-4	Fa							hexanoic acid, butyl ester	-64,3	208,0	33,4	25	0,211	25
172,2660	C10-H20-O2	1731-84-6				Sk				nonanoic acid, methyl ester	0,0	213,5	22,9	25	0,211	25
172,2660	C10-H20-O2	106-32-1				Sk				octanoic acid, ethyl ester	-43,1	208,5	70,1	25	0,211	25
172,2660	C10-H20-O2	16493-80-4				Sk	Mi			4-ethyloctanoic acid / goat acid						
172,2660	C10-H20-O2	24323-21-5				Sk				2-methylnonanoic acid						
172,2690	C13-H16	30364-38-6		Ur						1,2-dihydro-1,1,6-trimethylnaphthalene						
172,2700	C9-H20-N2-O	1187-03-7			Br					1,1,3,3-tetraethylurea	0,0	209,0	4,00E+04		0	0
172,3100	C11-H24-O	1653-30-1	Fa	Ur						2-undecanol	0,0	0,0	197	25	0	0
173,3180	C11-H24-O	30207-98-8				Sk				undecanol						
173,8350	C-H2-Br2	74-95-3						Bl		dibromomethane	-52,5	97,0	1,19E+04	30	44,4	25
174,1950	C8-H14-O4	627-93-0				Sk				hexanedioic acid, dimethyl ester	10,3	0,0	6000		0	0
176,1700	C10-H8-O3	531-59-9		Ur						7-methoxycoumarin	0,0	0,0	133		0	0
176,2138	C11-H12-O2	21040-45-9				Sk				acetic acid, cinnamyl ester / E-cinnamyl acetate						
176,3010	C13-H20	1078-71-3			Br				Sa	1-phenylheptane	-48,0	240,0	0,447	25	0,031	25
176,7289	C10-H21-Cl	28519-06-4					Mi			chlorodecane ui	0,0	0,0	1,13	25	0,139	25
180,2020	C10-H12-O3	4191-73-5				Sk				4-hydroxybenzoic acid, propyl ester						
181,4490	C6-H3-Cl3	108-70-3			Br		Mi			1,3,5-trichlorobenzene	63,5	208,0	6,01	25	0,24	25
182,2210	C13-H10-O	119-61-9	Fa			Sk			Sa	benzophenone	47,8	305,4	137	25	0	0
182,3480	C13-H26	25377-82-6					Mi			tridecene ui						
184,2770	C11-H20-O2	57084-17-0		Ur		Sk			Sa	gamma-undecalactone	0,0	286,0	0	0	0	0
184,2770	C11-H20-O2	112-38-9				Sk				10-undecenoic acid	24,5	275,0	73,7	30	0	0
184,3206	C12-H24-O	112-54-9	Fa			Sk	Mi		Sa	dodecanal	44,5	0,0	4,65	25	0,0153	25
184,3210	C12-H24-O	6175-49-1	Fa			Sk			Sa	2-dodecanone	21,0	246,5	14	25	0	0
184,3640	C13-H28	629-50-5	Fa		Br	Sk	Mi		Sa	tridecane	-5,3	235,4	0,0047	25	0,0558	25
186,2928	C11-H22-O2	110-42-9				Sk	Mi			decanoic acid, methyl ester	-18,0	224,0	4,4	20	0,037	25
186,2930	C11-H22-O2	112-37-8				Sk	Mi			undecanoic acid	28,6	280,0	52,2	30	0	0
186,2930	C11-H22-O2	24323-23-7				Sk				2-methyldecanoic acid						
186,3360	C12-H26-O	3913-02-8							Sa	2-butyl-1-octanol						
186,3364	C12-H26-O	112-53-8	Fa			Sk			Sa	1-dodecanol	24,0	259,0	4	25	8,48E-04	25
187,3750	C2-Cl3-F3	76-13-1					Mi			1,1,2-trichloro-1,2,2-trifluoroethane / Freon 113	-35,0	47,7	170	25	363	25
188,2650	C10-H20-O3	33044-91-6				Sk				3-hydroxydecanoic acid						
190,2840	C13-H18-O	13215-88-8							Sa	megastigmatrienone						
190,2842	C13-H18-O	51407-46-6				Sk				2-(4-tert-butylphenyl) propanal						
190,2842	C13-H18-O	23726-93-4		Ur						beta-damascenone						
191,2723	C12-H17-N-O	134-62-3				Sk				N,N-diethyl-3-methylbenzamide / DEET	-45,0	290,0	912	25	0,002	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
192,3000	C13-H20-O	127-41-3		Ur		Sk			Sa	ionone (alpha)	< 25	0,0	1,00E+06	25	0	0
192,3000	C13-H20-O	65416-59-3		Ur						vitispirane						
193,2480	C14-H11-N	948-65-2						Bl		2-phenylindole	190,5	0,0	0	0	0	0
194,3160	C13-H22-O	689-67-8				Sk				6,10-dimethyl-5,9-undecadien-2-one						
194,3160	C13-H22-O	3796-70-1					Mi			geranylacetone						
194,3160	C13-H22-O	36431-72-8		Ur						theaspirane / 2,6,10,10-tetramethyl-1-oxaspiro[4,5]dec-9-ene						
196,2010	C10-H12-O4	4707-47-5				Sk				2,4-dihydroxy-3,6-dimethylbenzoic acid, methyl ester						
196,2880	C12-H20-O2	141-12-8				Sk				acetic acid, (Z)-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol ester / neryl acetate	< 25	235,0	0	0	0	0
196,2880	C12-H20-O2	105-87-3				Sk			Sa	acetic acid, (E)-3,7-dimethyl-2,6-octadien-1-ol ester / geranyl acetate	< 25	240,0	6,89	25	0	0
196,2880	C12-H20-O2	80-26-2							Sa	acetic acid, alpha-terpinyl ester / alpha-terpinyl acetate	0,0	0,0	0	0	0	0
196,2880	C12-H20-O2	18679-18-0					Mi			(Z)-6-gamma-dodecenolactone						
196,2880	C12-H20-O2	125-12-2		Ur		Sk	Mi		Sa	ionone (beta)						
196,3750	C14-H28	1120-36-1							Sa	1-tetradecene	-12,0	233,0	4,00E-04	25	0,015	25
196,3750	C14-H28	295-17-0				Sk			Sa	cyclotetradecane						
196,3752	C14-H28	41446-78-0				Sk				tetradecene						
198,0420	C5-H11-I	628-17-1					Mi			iodopentane	-85,6	155,0	41,2	25	4,39	25
198,0420	C5-H11-I	541-28-6					Mi			3-methyl-1-iodobutane	0,0	147,0	0	0	0	0
198,1730	C9-H10-O5	55-10-7							Sa	4-hydroxy-3-methoxymandelic acid	132 dec	0,0	0	0	0	0
198,3038	C12-H22-O2	89-48-5							Sa	acetic acid, menthyl ester / menthyl acetate	< 25	227,0	0	0	0	0
198,3038	C12-H22-O2	713-95-1					Mi			delta-dodecalactone						
198,3040	C12-H22-O2	20298-69-5				Sk				acetic acid, cis-2-tert-butylcyclohexyl ester / cis-2-tert-butylcyclohexyl acetate						
198,3040	C12-H22-O2	32210-23-4				Sk				acetic acid, 4-t-butylcyclohexyl ester / vertenex / 4-t-butylcyclohexyl acetate						
198,3040	C12-H22-O2	53767-93-4				Sk				acetic acid, dihydromyrcenyl ester / dihydromyrcenol acetate						
198,3040	C12-H22-O2	150-84-5				Sk				acetic acid, 3,7-dimethyl-6-octen-1-ol ester / citronellol acetate						
198,3040	C12-H22-O2	2305-05-7					Mi			gamma-dodecalactone						
198,3070	C15-H18	483-78-3							Sa	cadalene	0,0	294,0	0	0	0	0
198,3470	C13-H26-O	593-08-8				Sk	Mi		Sa	2-tridecanone	30,5	263,0	4,53	25	0	0
198,3470	C13-H26-O	74962-98-4	Fa							2-tridecen-1-ol						
198,3474	C13-H26-O	10486-19-8	Fa			Sk			Sa	tridecanal	14,0	0,0	0	0	0	0
198,3910	C14-H30	629-59-4	Fa	Ur		Sk	Mi		Sa	tetradecane	5,8	253,5	0,0022	25	0,0116	25
200,3200	C12-H24-O2	110-38-3					Mi			decanoic acid, ethyl ester	-20,0	241,5	15,9	25	0,031	25
200,3200	C12-H24-O2	143-07-7				Sk	Mi		Sa	dodecanoic acid	43,2	298,9	4,81	25	0	0
200,3200	C12-H24-O2	1731-86-8				Sk				undecanoic acid, methyl ester						
200,3632	C13-H28-O	112-70-9	Fa	Ur	Br	Sk				1-tridecanol	32,5	0,0	1,36	25	4,36E-04	25
202,2952	C14-H18-O	122-40-7				Sk			Sa	pentyl cinnamaldehyde	80,0	0,0	0	0	0	0
202,3388	C15-H22	4176-17-4							Sa	ar-curcumene / 1-methyl-4-[(2R)-6-methylhept-5-en-2-yl]benzene						
202,3390	C15-H22	6617-49-8							Sa	calamenene ui						

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
202,3390	C15-H22	644-30-4	Fa	Ur						1-(1,5-dimethyl-4-hexen-1-yl)-4-methylbenzene						
202,4034	C12-H26-S	112-55-0				Sk				1-thiododecane	-8,0	274,0	0,225	25	0,00853	25
204,3110	C14-H20-O	80-54-6				Sk			Sa	lilial / a-methyl-b-(p-tert-butylphenyl) propanal						
204,3546	C15-H24	87-44-5	Fa			Sk	Mi		Sa	caryophyllene / beta-caryophyllene	< 25	0,0	0	0	0	0
204,3546	C15-H24	502-61-4				Sk				alpha-farnesene	< 25	0,0	0	0	0	0
204,3546	C15-H24	483-76-1							Sa	delta-cadinene						
204,3546	C15-H24	21747-46-6							Sa	(+)-ledene						
204,3546	C15-H24	10208-80-7							Sa	alpha-muurolene						
204,3550	C15-H24	523-47-7							Sa	beta-cadinene	0,0	274,0	0	0	0	0
204,3550	C15-H24	6753-98-6	Fa							alpha-caryophyllene	< 25	0,0	0	0	0	0
204,3550	C15-H24	3856-25-5	Fa						Sa	alpha-copaene	0,0	248,5	0	0	0	0
204,3550	C15-H24	18794-84-8	Fa							beta-farnesene	< 25	0,0	0	0	0	0
204,3550	C15-H24	118-65-0							Sa	isocaryophyllene	< 25	0,0	0	0	0	0
204,3550	C15-H24	14912-44-8							Sa	ylangene	< 25	0,0	0	0	0	0
204,3550	C15-H24	17699-05-7	Fa							alpha-bergamotene						
204,3550	C15-H24	5208-59-3							Sa	(-)-beta-bourbonene						
204,3550	C15-H24	39029-41-9							Sa	gamma-cadinene						
204,3550	C15-H24	17699-14-8							Sa	alpha-cubebene						
204,3550	C15-H24	13744-15-5							Sa	beta-cubebene						
204,3550	C15-H24	33880-83-0							Sa	beta-elemene						
204,3550	C15-H24	20307-84-0	Fa							(3R,trans)-4-ethenyl-4-methyl-3-(1-methylethenyl)-1-(1-methylethyl)-cyclohexene						
204,3550	C15-H24	17066-67-0	Fa							eudesma-4(14)-11-diene						
204,7830	C12-H25-Cl	112-52-7				Sk				1-chlorododecane	-9,3	260,0	0,013	25	0	0
206,2400	C12-H14-O3	93-29-8				Sk				acetic acid, isoeugenyl ester / isoeugenol acetate						
206,2830	C13-H18-O2	103-58-2	Fa							propanoic acid, 2-methyl-3-phenyl propyl ester						
206,3270	C14-H22-O	79-69-6				Sk				(Z)-alpha-irone	< 25	0,0	0	0	0	0
206,3270	C14-H22-O	79-68-5				Sk				gamma-irone	< 25	0,0	0	0	0	0
208,2550	C12-H16-O3	2050-08-0				Sk			Sa	salicylic acid, pentyl ester / pentyl salicylate	0,0	270,0	0	0	0	0
208,2800	C-H-Br2-Cl	124-48-1					Mi	Bl		dibromochloromethane	-20,0	120,0	2700	20	5,54	25
210,4020	C15-H30	13360-61-7	Fa							1-pentadecene	-2,8	268,2	3,84E-03	25	0,00454	25
212,2468	C14-H12-O2	120-51-4				Sk				benzoic acid benzyl alcohol ester / benzyl benzoate	21,0	323,5	15,4	25	2,24E-04	25
212,2470	C14-H12-O2	4397-53-9				Sk				4-phenylmethoxybenzaldehyde						
212,2940	C14-H16-N2	84-67-3				Sk				4,4-dimethyl-1,1'-biphenyl						
212,3740	C14-H28-O	2345-27-9				Sk			Sa	2-tetradecanone	33,5	0,0	0	0	0	0
212,3742	C14-H28-O	124-25-4	Fa			Sk			Sa	tetradecanal						
212,4180	C15-H32	629-62-9	Fa			Sk	Mi		Sa	pentadecane	9,9	270,6	7,60E-05	25	0,00343	25
212,4180	C15-H32	31295-56-4	Fa							2,6,11-trimethyldodecane						

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
213,2990	C10-H15-N-O2-S	3622-84-2	Fa							N-butyl-benzenesulfonamide						
213,4059	C14-H31-N	112-18-5				Sk				N,N-dimethyl-1-dodecanamine / N,N-dimethyl-1-dodecylamine	22,0	260,0	8,6	25	0,016	25
213,4470	C6-H3-Cl3-O2	56961-20-7						Bl		3,4,5-trichloro-2-hydroxyphenol	0,0	0,0	96,2	25	2,02E-05	25
214,3460	C13-H26-O2	638-53-9			Br	Sk			Sa	tridecanoic acid	44,5	312,4	33	20	0	0
214,3464	C13-H26-O2	111-82-0				Sk	Mi			dodecanoic acid, methyl ester	5,2	267,0	1,13	25	0,00411	25
214,3900	C14-H30-O	112-72-1				Sk				1-tetradecanol	39,5	289,0	0,191	25	1,10E-04	25
216,3220	C15-H20-O	101-86-0				Sk				a-hexyl cinnamaldehyde						
216,3220	C15-H20-O	165184-98-5				Sk			Sa	(E)-2-hexyl cinnamaldehyde						
218,2040	C9-H14-O6	102-76-1				Sk				triacetin	78,0	259,0	5,80E+04	25	0,00248	25
220,2660	C13-H16-O3	65405-77-8				Sk			Sa	salicylic acid, 1-hexenyl ester / 3Z-1-hexeneyl salicylate						
222,2386	C12-H14-O4	84-66-2			Br		Mi	Bl		phthalic acid, diethyl ester / diethyl phthalate / 1,2-benzenedicarboxylic acid, diethyl ester	-40,5	295,0	1080	25	0,0021	25
222,2820	C13-H18-O3	6259-76-3				Sk			Sa	salicylic acid, hexyl ester / hexyl salicylate						
222,3690	C15-H26-O	77-53-2				Sk				cedrol	86,0	0,0	0	0	0	0
224,4290	C16-H32	295-65-8				Sk				cyclohexadecane						
224,4290	C16-H32	26952-14-7				Sk				hexadecene						
225,2499	C13-H11-N3-O	2440-22-4				Sk				2-(2H-benzotriazol-2-yl)-4-methylphenol	131-133	0,0	25,6	25	7,95E-08	25
226,3138	C13-H22-O3	24851-98-7				Sk				methyl dihydrojasmonate / methyl 2-pentyl-3-oxo-1-cyclopentyl acetate						
226,3574	C14-H26-O2	26444-03-1				Sk				tetradecenoic acid						
226,4010	C15-H30-O	2765-11-9	Fa							pentadecanal	24,5	0,0	0	0	0	0
226,4010	C15-H30-O	2345-28-0				Sk			Sa	2-pentadecanone	39,5	294,0	0	0	0	0
226,4450	C16-H34	544-76-3	Fa		Br	Sk			Sa	hexadecane	18,1	286,8	9,00E-04	25	0,00143	25
226,4450	C16-H34	2801-87-8				Sk			Sa	4-methylpentadecane						
228,2458	C14-H12-O3	118-58-1				Sk				salicylic acid, phenylmethyl ester / 2-hydroxybenzoic acid, phenylmethyl ester / phenylmethyl salyc	130,5	320,0	24,6	25	3,37E-06	25
228,2890	C15-H16-O2	2749-70-4				Sk			Sa	bis(benzyloxy)methane						
228,3730	C14-H28-O2	106-33-2					Mi		Sa	dodecanoic acid, ethyl ester	-10,0	271,0	0,363	25	5,26E-03	25
228,3730	C14-H28-O2	1731-88-0				Sk				tridecanoic acid, methyl ester	6,5	0,0	0,363	25	0,00129	26
228,3732	C14-H28-O2	544-63-8				Sk			Sa	tetradecanoic acid / myristic acid	53,9	326,2	1,07	25	0	0
228,3770	C13-H28-N2-O	55090-44-3				Sk				N-methyl-N-nitroso-1-dodecanamine						
228,4170	C15-H32-O	629-76-5				Sk				pentadecanol	45-46	0,0	0,103	25	0	0
231,8930	C6-H2-Cl4-O	58-90-2						Bl		2,3,4,6-tetrachlorophenol	70,0	0,0	23	25	0	0
232,4080	C17-H28	4536-88-3				Sk				2-phenylundecane	0,0	0,0	9,00E-03	25	1,55E-03	25
232,4080	C17-H28	4536-87-2				Sk				3-phenylundecane	0,0	0,0	0,011	25	1,55E-03	25
232,4080	C17-H28	4536-86-1				Sk				4-phenylundecane	0,0	0,0	0,013	25	1,55E-03	25
232,4080	C17-H28	4537-15-9				Sk				5-phenylundecane	0,0	0,0	0,013	25	1,55E-03	25
232,4080	C17-H28	4537-14-8							Sa	6-phenylundecane	0,0	0,0	0,013	25	1,55E-03	25
232,8360	C14-H29-Cl	2425-54-9				Sk				1-chlorotetradecane	4,9	292,0	0,012	25	0	0
240,3000	C16-H16-O2	102-20-5				Sk				phenylacetic acid, 2-phenylethyl ester / 2-phenylethylphenylacetate	26,5	0,0	0	0	0	0

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
240,4278	C16-H32-O	629-80-1	Fa		Br	Sk				hexadecanal	35,0	0,0	0	0	0	0
240,4280	C16-H32-O	18787-63-8				Sk				2-hexadecanone						
240,4710	C17-H36	629-78-7	Fa		Br	Sk	Mi		Sa	heptadecane	22,0	302,0	2,94E-04	25	2,28E-04	25
241,4600	C16-H35-N	112-75-4				Sk				N,N-dimethyl-1-tetradecanamine						
242,4000	C15-H30-O2	10233-13-3				Sk			Sa	dodecanoic acid, isopropyl ester / isopropyl dodecanoate	0,0	0,0	0,134	25	0	0
242,4000	C15-H30-O2	1002-84-2				Sk			Sa	pentadecanoic acid	52,3	339,1	12	20	0	0
242,4000	C15-H30-O2	124-10-7				Sk	Mi			tetradecanoic acid, methyl ester	19,0	295,0	0,116	25	0	0
242,4436	C16-H34-O	36653-82-4	Fa		Br	Sk				1-hexadecanol	49,3	334,0	0,0134	25	3,06E-06	30
242,4440	C16-H34-O	629-82-3				Sk			Sa	1,1'-oxybisoctane / dioctyl ether	-7,6	283,0	0	0	0	0
242,4440	C16-H34-O	14852-31-4			Br	Sk				2-hexadecanol	44,0	314,0	0	0	0	0
242,7250	C-Br2-Cl2	594-18-3					Mi			dibromodichloromethane	38,0	150,2	0	0	0	0
243,4320	C15-H33-N-O	60729-78-4				Sk				N,N-dimethyl-1-tridecanamine						
246,4350	C18-H30	2719-61-1				Sk				2-phenyldodecane	0,0	0,0	2,51E-03	25	5,84E-04	25
246,4350	C18-H30	2719-63-3				Sk				5-phenyldodecane	0,0	0,0	3,18E-03	25	5,84E-04	25
246,4350	C18-H30	2719-62-2				Sk				6-phenyldodecane	0,0	0,0	3,18E-03	25	5,84E-04	25
246,8630	C15-H31-Cl	4862-03-7				Sk				1-chloropentadecane						
247,8920	C6-H2-Cl4-O2	1198-55-6						Bl		tetrachloro-2-hydroxyphenol	0,0	0,0	2,7		4,15E-06	25
250,3358	C15-H22-O3	118-60-5				Sk			Sa	salicylic acid, 2-ethylhexyl ester / 2-ethylhexyl salicylate						
251,9050	C6-H4-Br2-O	615-58-7						Bl		2,4-dibromophenol	38,0	238,5	1900	15	1,34E-03	25
252,4820	C18-H36	112-88-9	Fa							1-octadecene	17,5	0,0	1,26E-04	25	6,75E-05	25
252,7310	C-H-Br3	75-25-2	Fa					Bl		tribromomethane	8,0	149,1	3100	25	0	0
254,4110	C16-H30-O2	373-49-9				Sk			Sa	9-hexadecenoic acid / palmitoleic acid	-0,1	0,0	0	0	0	0
254,4980	C18-H38	593-45-3	Fa		Br	Sk	Mi		Sa	octadecane	28,2	316,3	0,006	25	0	0
255,4860	C17-H37-N	17678-60-3				Sk				N,N-dimethyl-1-pentadecanamine						
256,4268	C16-H32-O2	57-10-3				Sk			Sa	hexadecanoic acid / palmitic acid	61,8	351,5	0,04	25	0	0
256,4270	C16-H32-O2	7132-64-1				Sk				pentadecanoic acid, methyl ester	18,5	0,0	0,037	25	1,63E-04	25
256,4270	C16-H32-O2	124-06-1				Sk				tetradecanoic acid, ethyl ester	12,3	295,0	0,037	25	5,94E-04	25
256,4270	C16-H32-O2	7425-14-1				Sk				2-ethylhexanoic acid, 2-ethylhexyl ester / 2-ethylhexyl 2ethylhexanoate						
256,4270	C16-H32-O2	72000-71-6				Sk				methylpentadecanoic acid						
258,3550	C14-H26-O4	17961-12-5				Sk				hexanedioic acid, octyl ester						
258,4020	C18-H26-O	88-29-9				Sk				7-acetyl-6-ethyl-1,1,4,4-tetramethyltetralin / musk 36A	46,5	0,0	0	0	0	0
258,4020	C18-H26-O	1222-05-5				Sk				galaxolide						
258,4024	C18-H26-O	21145-77-7				Sk			Sa	2-acetyl-3,5,5,6,8,8-hexamethyl-5,6,7,8-tetrahydronaphthalene						
260,4620	C19-H32	4534-53-6				Sk				2-phenyltridecane	0,0	0,0	6,70E-04	25	2,29E-04	25
260,4620	C19-H32	4534-52-5				Sk				3-phenyltridecane	0,0	0,0	8,48E-04	25	2,29E-04	25
260,4620	C19-H32	4534-51-4				Sk				4-phenyltridecane	0,0	0,0	9,00E-04	25	2,29E-04	25
260,4620	C19-H32	4534-49-0				Sk				6-phenyltridecane	0,0	0,0	9,00E-04	25	2,29E-04	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
260,8900	C16-H33-Cl	4860-03-1				Sk				1-chlorohexadecane	17,9	322,0	1,24E-03	25	0	0
262,3468	C16-H22-O3	118-56-9				Sk				salicylic acid, homomethyl ester / homomethyl salicylate	0,0	0,0	0	0	0	0
262,4340	C18-H30-O	732-26-3				Sk				2,4,6-tri-tert-butylphenol	131,0	278,0	35	25	0	0
266,3380	C6-H-Cl5-O	87-86-5						Bl		pentachlorophenol	174,0	309,5	14	25	1,10E-04	25
266,5090	C19-H38	18435-45-5				Sk				1-nonadecene	23,0	329,0	3,99E-05	25	3,81E-05	25
267,5380	C10-H9-Cl3-O2	90-17-5							Sa	acetic acid, alpha-trichloromethylbenzyl ester / alpha-trichloromethylbenzyl acetate						
268,4380	C17-H32-O2	26265-99-6				Sk			Sa	heptadecenoic acid						
268,4814	C18-H36-O	638-66-4	Fa							octadecanal						
268,5250	C19-H40	629-92-5	Fa			Sk			Sa	nonadecane	32,1	329,9	2,97E-05	25	0	0
268,5250	C19-H40	6561-44-0				Sk			Sa	3-methyloctadecane						
269,5130	C18-H39-N	112-69-6				Sk				N,N-dimethyl-1-hexadecanamine / N,N-dimethyl-1-hexadecylamine						
270,4130	C19-H26-O	4075-07-4		Ur						androsta-4,16-dien-3-one						
270,4536	C17-H34-O2	112-39-0				Sk	Mi		Sa	hexadecanoic acid, methyl ester / methyl palmitate / methyl hexadecanoate	30,0	0,0	0,012	25	0	0
270,4536	C17-H34-O2	110-27-0				Sk			Sa	tetradecanoic acid, 1-methylethyl ester / isopropyl myristate	3,0	0,0	0,014	25	0	0
270,4540	C17-H34-O2	506-12-7				Sk			Sa	heptadecanoic acid	61,3	363,8	4,2	20	0	0
270,4540	C17-H34-O2	5129-60-2				Sk				14-methylpentadecanoic acid, methyl ester						
270,4540	C17-H34-O2	41114-00-5				Sk				pentadecanoic acid, ethyl ester						
270,4972	C18-H38-O	112-92-5				Sk			Sa	octadecanol	59,5	0,0	0,0011	25	2,70E-06	25
272,4292	C19-H28-O	18339-16-7		Ur			Mi			5alpha-androst-16-en-3-one						
278,3458	C16-H22-O4	84-74-2					Mi			phthalic acid, dibutyl ester / dibutyl phthalate	-35,0	340,0	11,2	25	2,01E-05	25
278,3890	C17-H26-O3	7170-44-7				Sk				11-phenoxyundecanoic acid						
280,4488	C18-H32-O2	53042-79-8				Sk			Sa	hexadecadienol	< 25	0,0	0	0	8,25E-05	
280,4488	C18-H32-O2	60-33-3							Sa	(9Z,12Z)-9,12-octadecadienoic acid / linoleic acid	-8,5	365,2	0,139	25	0	0
280,5360	C20-H40	2437-93-6	Fa							3,7,11,15-tetramethyl-2-hexadecene						
282,4650	C18-H34-O2	2027-47-6				Sk			Sa	9-octadecenoic acid / oleic acid	0,0	0,0	0,012	25	1,54E-06	25
282,4650	C18-H34-O2	502-26-1				Sk				dihydro-5-tetradecyl-2(3H)furanone						
282,5080	C19-H38-O	629-66-3							Sa	2-nonadecanone	57,0	0,0	0	0	0	0
282,5520	C20-H42	112-95-8	Fa			Sk	Mi		Sa	eicosane	36,8	343,0	0,0019	25	0	0
282,5520	C20-H42	6418-45-7				Sk				3-methylnonadecane						
283,5400	C19-H41-N	3002-57-1				Sk				N,N-dimethyl-1-heptadecanamine						
284,4800	C18-H36-O2	1731-92-6				Sk				heptadecanoic acid, methyl ester	30,0	0,0	0	0	0	0
284,4800	C18-H36-O2	628-97-7				Sk				hexadecanoic acid, ethyl ester	24,0	0,0	3,71E-03	25	0	0
284,4800	C18-H36-O2	34316-64-8				Sk			Sa	dodecanoic acid, hexyl ester / hexyl dodecanoate						
284,4800	C18-H36-O2	2306-89-0				Sk				octanoic acid, decyl ester						
284,4804	C18-H36-O2	57-11-4				Sk			Sa	octadecanoic acid / stearic acid	68,8	383,0	0,597	25	0	0
287,1650	C12-H8-Cl2-O2-S	80-07-9				Sk				1,1'-sulfonylbis(4-chlorobenzene)	147,9	0,0	0	0	0	0
287,4410	C16-H33-N-O3	120-40-1				Sk				N,N-bis(2-hydroxyethyl)dodecanamide	38,7	0,0	226	25	6,70E-09	25

Weight in u	Molecular Formula	CAS-Number	Faeces	Urine	Breath	Skin	Milk	Blood	Saliva	Name	Melting Point in °C	Boiling Point in °C	Water Solubility in mg/L	at T in °C	Vapor Pressure in mm Hg	at T in °C
289,5440	C12-H7-Cl3-O2	3380-34-5						Bl		5-chloro-2-(2,4-dichlorophenoxy)-phenol / triclosan	54-57,3	0,0	10	20	6,45E-07	25
290,4004	C18-H26-O3	5466-77-3				Sk				4-methoxycinnamic acid, 2-ethylhexyl ester / 2-ethylhexyl-4-methoxycinnamate	0,0	0,0	0	0	0	0
290,4440	C19-H30-O2	2915-72-2				Sk				benzoic acid, dodecyl ester						
296,4910	C19-H36-O2	27234-05-5				Sk				octadecenoic acid, methyl ester						
296,5790	C21-H44	629-94-7				Sk			Sa	heneicosane	40,5	356,5	0	0	0	0
297,5670	C20-H43-N	124-28-7				Sk				N,N-dimethyl-1-octadecanamine / N,N-dimethyl-1-octadecylamine	22,9	0,0	0	0	0	0
298,4636	C18-H34-O3	141-22-0							Sa	ricinoleic acid	5,5	245,0	3460	25	2,63E-09	25
298,5070	C19-H38-O2	14010-23-2				Sk				heptadecanoic acid, ethyl ester	28,0	0,0	0	0	0	0
298,5072	C19-H38-O2	142-91-6				Sk			Sa	hexadecanoic acid, 1-methylethyl ester / isopropyl palmitate	13,5	0,0	1,35E-03	25	0	0
298,5072	C19-H38-O2	112-61-8				Sk				octadecanoic acid, methyl ester	39,1	370,0	1,17E-03	25	0	0
298,5072	C19-H38-O2	5129-61-3				Sk				16-methylheptadecanoic acid, methyl ester						
298,5510	C20-H42-O	629-96-9							Sa	eicosanol	66,1	372,0	1,51E-03	25	0	0
300,4794	C18-H36-O3	4219-49-2				Sk				hexadecanoic acid, 2-hydroxyethyl ester	51,0	0,0	0	0	0	0
304,4270	C19-H28-O3	739-27-5				Sk				3-hydroxyandrostan-11,17-dione						
304,4708	C20-H32-O2	506-32-1							Sa	arachidonic acid	-49,5	0,0	0,031	25	1,55E-07	25
310,6050	C22-H46	629-97-0				Sk			Sa	docosane	44,4	368,6	0	0	0	0
312,5340	C20-H40-O2	111-06-8				Sk				hexadecanoic acid, butyl ester	16,9	0,0	3,69E-04	25	1,72E-05	25
312,5340	C20-H40-O2	20292-09-5				Sk				octanoic acid, dodecyl ester						
318,4980	C21-H34-O2	70682-72-3				Sk				benzoic acid, tetradecyl ester						
324,6320	C23-H48	638-67-5				Sk			Sa	tricosane	47,6	380,0	2,95E-07	25	0	0
330,8010	C6-H3-Br3-O	118-79-6						Bl		2,4,6-tribromophenol	95,5	286,0	70	15	3,03E-04	25
338,6590	C24-H50	646-31-1				Sk			Sa	tetracosane	54,0	391,3	9,25E-08	25	0	0
340,5876	C22-H44-O2	112-85-6				Sk				docosanoic acid	81,0	0,0	0,016		7,15E-08	25
340,5880	C22-H44-O2	16456-36-3				Sk				octanoic acid, tetradecyl ester						
352,6860	C25-H52	629-99-2				Sk				pentacosane	54,0	401,9	2,90E-08	25	0	0
360,5780	C24-H40-O2	637-55-8				Sk				octadecanoic acid, phenyl ester	52,0	0,0	0	0	0	0
366,7130	C26-H54	630-01-3							Sa	hexacosane	56,4	412,2	0,0017	25	0	0
368,6450	C27-H44	747-90-0				Sk				cholesta-3,5-diene	80,0	0,0	0	0	0	0
376,8806	C12-H4-Cl6-O	145413-90-7						Bl		4-hydroxy-2,2',3,4',5,5'-hexachlorobiphenyl						
382,6680	C25-H50-O2	2442-49-1				Sk				tetracosanoic acid, methyl ester						
386,6594	C27-H46-O	57-88-5				Sk				cholest-5-en-3-ol	148,5	360,0	0,095	30	7,79E-10	25
390,5602	C24-H38-O4	117-81-7					Mi			phthalic acid, di(2-ethylhexyl) ester / di(2-ethylhexyl) phthalate	-55,0	384,0	0,27	25	1,42E-07	25
394,7660	C28-H58	630-02-4							Sa	octacosane	64,5	431,6	8,84E-10	25	0	0
410,7250	C30-H50	111-02-4				Sk				squalene	-20,0	0,0	0	0	0	0
411,3260	C12-H3-Cl7-O	158076-64-3						Bl		4-hydroxy-2,2',3,3',4',5,5'-heptachlorobiphenyl						
411,3260	C12-H3-Cl7-O	158076-68-7						Bl		4-hydroxy-2,2',3,4',5,5',6-heptachlorobiphenyl						
501,7934	C12-H6-Br4-O2	79755-43-4						Bl		3,5-dibromo-2-(2,4-dibromophenoxy)phenol						

12 Anhang III: Kurzfassung der Ergebnisse

Summary of results

This work deals with the determination of partial gas pressures in breath gas analysis and metrology measured with three different methods: Mass spectroscopy (MS), none-dispersive infrared spectroscopy (NDIRS) and tunable laser absorption spectroscopy (TLAS).

MS measurements were performed to analyze breath gas samples of 32 subjects. A commercially available sampler was used to take breath samples directly online. The concentrations of volatile organic compounds (VOCs), calculated from counts per second on channels according to specific mass-to-charge ratios, were in agreement with the values from the literature in 22 of 27 cases. Storage of the breath samples in Tedlar bags for several hours at room temperature decreased the number of channels with a good correlation (R >0,7) to 8. The time dependence of the VOC concentrations over a storage time of 150 hours was analyzed. For only four channels do the concentrations behave as described in the literature. The diet has a strong influence on the profile of exhaled VOCs. For instance, one result was that the Methanol concentrations decrease with longer times without food intake. Regarding MS cross sensitivities, it was found, that the measured partial pressure of water vapor was influenced by the partial pressure of nitrogen within the same gas sample.

NDIRS measurements and associated simulations were also performed to quantify cross sensitivities and to identify their origins. From the literature it is known, that the amount of oxygen within the residual gas has an influence on the measured $^{13}CO_2$ to $^{12}CO_2$ ratio, while using NDIRS. In this work, this correlation has been experimentally quantified using test gases to create gas mixtures of 3% of CO_2 with different residual gas compositions. The isotope ratio measured with NDIRS increased by about 2.00(1)%, if Nitrogen was replaced by Oxygen as the residual gas. This result is supported in direction and order of magnitude by the simulations performed. As an alternative method, TLAS was used. With this, it was possible to measure the isotopic carbon dioxide ratio within the uncertainties of 0.1%, without influence from the amount of oxygen. An increased optical path length leads to an increased sensitivity in concentration. Hence, an astigmatic Herriott cell was planned and assembled. Its optical path length was measured with optical time-of-flight to be 604(3) m. With the devices used in the setup, like detectors, amplifiers, etc., the limit of detection for carbon dioxide can be estimated to be better than 200 pptv.

Three more Herriott cells have been assembled and used to measure partial pressures for metrology. They were designed with spherical mirrors. A recently proposed way of coupling in the light into the Herriott cell was validated. Here, the light does not enter the cell through a hole in the mirrors, but is instead reflected in and out of the cell by means of a thin plate with parallel reflective surfaces on either side. This design is called “TAC” (transversal access cavity). The calculated optical path lengths for the typical Herriott cell with the hole in the mirror and the two TACs were compared using a measurement of the strength of an absorption line of water vapor at 10670.121 cm^{-1}. The results of the measured line strength were in accordance with each other for the three Herriott cells with a mean value of $3.064(36)\times10^{-22}$ cm/molecule. The results also matched the value $3.088(62)\times10^{-22}$ cm/molecule from the HITRAN 2012 Database. Also the TAC with its known free spectral range was used to measure the refractive index of ambient air to be 1.000251(21) in agreement with the theoretical value of 1.00026474(4) obtained by the Edlén formula.

It is an important result of this work that the formula published by Herriott et al. for the mirror distances for so called “closed configurations” results in values greater than the experimental value, by an amount well outside the uncertainties aimed for in this work, i.e. on the order of several tenths of a percent. The same is true for the formula of the optical pathways of Herriott cells. Hence, both formulas were re-derived without the use of approximations. The results are:

$$D = (R - s)\left(1 - \cos\left(\pi\frac{U}{N}\right)\right) + 2s. \tag{5.24}$$

$$L = 2N \cdot \sqrt{2r_s^2 \cdot \left(1 - \cos\left(\pi\frac{U}{N}\right)\right) + (R^2 - r_s^2) \cdot \left(1 - \cos\left(\pi\frac{U}{N}\right)\right)^2} \tag{5.23}$$

Kurzfassung der Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei Messmethoden zur Bestimmung von Partialdrücken in Gasen verwendet. Die Massenspektroskopie (MS), die nichtdispersive IR-Spektroskopie (NDIRS) und die Absorptionsspektroskopie mit einem in der Emissionsfrequenz durchstimmbarer Laser (TLAS Tunable Laser Absorption Spectroscopy).

Die Untersuchungen mit der Massenspektroskopie bezogen sich auf die Analyse von Atemgasproben von 32 Probanden. Bei der direkten Onlinemessung der ausgeatmeten Luft mit einem kommerziell erhältlichen Sampler stimmten die Zählraten bzw. VOC-Konzentrationen von 22 der gemessenen 27 Masse-zu-Ladung-Verhältnissen (Kanälen) mit den entsprechenden Literaturwerten überein. Bei der Lagerung der Atemproben in Tedlarbags bei Raumtemperatur fiel die Zahl der Kanäle mit guter Korrelation (R >0,7) auf acht. Es wurden die Konzentrationsverläufe in vier Beuteln über einen Zeitraum von 150 Stunden vermessen. Die gefundenen Abklingzeiten stimmen lediglich für vier Kanäle mit den Literaturwerten überein. Die Nahrungsaufnahme beeinflusst die Konzentrationsverhältnisse der ausgeatmeten VOCs erheblich. So konnte beispielsweise bestätigt werden, dass die Methanolkonzentration tendenziell geringer ausfällt, je länger die Zeit seit der letzten Mahlzeit her ist. Bezüglich Querempfindlichkeiten wurde gezeigt, dass der Wasserdampfpartialdruck mit der MS zu niedrig bestimmt wird, sofern Stickstoff als Restgas vorhanden ist.

Bei den Messungen und Simulationen zur NDIRS ging es ebenfalls um Queremfindlichkeiten. Aus der Literatur ist bekannt, dass Sauerstoff das gemessene $^{13}CO_2$-zu-$^{12}CO_2$-Verhältnis im Prozentbereich erhöht. Dieser Zusammenhang konnte mit Prüfgasen quantifiziert werden. Wurde Sauerstoff statt Stickstoff als Restgas zu den 3% CO_2 hinzu gegeben, so stieg das mit dem NDIRS-Gerät gemessene Isotopenverhältnis um 2,00(1)%. Mittels einer Simulation des Einflusses von Sauerstoff und Stickstoff auf die Linienbreiten von CO_2-Absorptionen und den daraus entstehenden Folgen für die Transmissionsspektren in einem theoretischen NDIRS-Model, konnten Größenordnung und Vorzeichen des Effekts bestätigt werden. Mit der TLAS wurde eine Alternative zu der NDIRS aufgezeigt, mit der das Isotopenverhältnis unbeeinflusst durch Sauerstoff, im Rahmen einer Genauigkeit von 0,1%, gemessen werden konnte. Eine Erhöhung der optischen Weglänge hat eine Erhöhung der Konzentrationssensitivität für TLAS zur Folge. Es wurde eine astigmatische Herriott-Zelle simuliert und experimentell umgesetzt. Die über die Lichtflugzeit bestimmte optische Weglänge betrug hierbei 604(3) m. Mit den verwendeten Bauteilen, wie Detektoren, Verstärkern, etc. wurde das Detektionslimit für CO_2 entsprechend auf 200 pptv abgeschätzt.

Es wurden drei weitere Herriott-Zellen, jedoch mit sphärischen Spiegeln, zur metrologischen Partialdruckbestimmung durch Absorptionsmessungen verwendet. Die neuartige, seitliche Ein- und Auskopplung des Lichtes spielte hierbei eine zentrale Rolle. Die entsprechenden Herriott-Zellen werden „TAC" (transversal access cavity) genannt. Anhand von Linienstärkenmessungen an Wasserdampf bei 10670,121 cm^{-1} konnte bestätigt werden, dass sowohl die optischen Weglängen der Herriott-Zelle mit herkömmlicher Einkoppelung durch ein Loch im Spiegel, als auch die der beiden TACs, präzise bestimmt werden konnten. Die gemessenen Linienstärken betrugen im Mittel 3,064(36)x10^{-22} cm/Molekül und stimmten untereinander und mit dem Literaturwert aus der HITRAN 2012-Datenbank von 3,088(62)x10^{-22} cm/Molekül überein. Ferner konnte mit einer TAC und der genauen Kenntnis ihres freien Spektralbereiches die Brechzahl von Raumluft zu 1,000251(21) bestimmt werden. Der Wert stimmt mit dem nach der Edlén-Formel berechneten Theoriewert von 1,00026474(4) überein.

Ein wichtiges Ergebnis dieser Arbeit ist, dass die von Herriott veröffentlichte Formel zur Bestimmung der Spiegelabstände für sogenannte geschlossene Konfigurationen und damit auch die folgenden Formeln für die optischen Weglängen, aufgrund der verwendeten Näherung, stärker von den tatsächlichen experimentellen Werten abweichen, als die angestrebten Unsicherheiten von wenigen Promille. Daher wurden für die Spiegelabstände geschlossener Konfigurationen und für die optischen Weglängen von Herriott-Zellen Formeln ohne Verwendung von Näherungen in der folgenden Form hergeleitet:

$$D = (R - s)\left(1 - \cos\left(\pi \frac{U}{N}\right)\right) + 2s. \tag{5.24}$$

$$L = 2N \cdot \sqrt{2r_s^2 \cdot \left(1 - \cos\left(\pi \frac{U}{N}\right)\right) + (R^2 - r_s^2) \cdot \left(1 - \cos\left(\pi \frac{U}{N}\right)\right)^2} \tag{5.23}$$

13 Anhang IV: Lebenslauf und Veröffentlichungen

Lebenslauf

Der Lebenslauf ist in der Online-Version aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten.

- Veröffentlichungen vor Beginn der Dissertation

10/2009	Deutsche Patentanmeldung: 10 2009 045458.6-52 „Verfahren zur Bestimmung des ^{14}C-Gehaltes eines Gasgemisches und hierfür geeignete Anordnung“
12/2009	Deutsche Patentanmeldung: 10 2009 055 320.7 „Messvorrichtung zur Untersuchung eines Probegases mittels Infrarot-Absorptionsspektroskopie“

- Veröffentlichungen während der Dissertation

2010	Patentanmeldung: EP2626128 - Rubin, T. and Heyne, K. - Apparatus for infrared absorption spectroscopy with pre-chamber for homogenising a test gas.
2011	Rubin, T., Von Haimberger, T., Helmke, A. and Heyne, K., 2011. Quantitative determination of metabolization dynamics by a real-time $^{13}CO_2$ breath test. *Journal of breath research*, 5(2), p.027102.
2012	Patentanmeldung: EP2696757 – Stockmann, M., Heyne, K. and Rubin, T. - Method for determining the metoabolic capacity of at leas one enzyme.
2016	Deutsche Patentanmeldung: 10 2016 102431.7: Tom Rubin and Stephan Putzke. Langwegzelle, 2016.
2016	Deutsche Patentanmeldung: 10 2016 102430.9: Tom Rubin and Stephan Putzke. Langwegzelle, 2016.
2016	Patentanmeldung: WO2015165896: Tom Rubin and Karsten Heyne. Method for determining the temperature of an infrared-active gas by means of infrared spectroscopy, 2016.
2016	Tom Rubin, Theodore von Haimberger, Alexander Helmke, Johan Lock, Martin Stockmann, and Karsten Heyne. Liver status assessment by spectrally and time resolved ir detection of drug induced breath gas changes. *In Photonics*, volume 3, page 31. Multidisciplinary Digital Publishing Institute, 2016.

Berlin, 31. Mai 2016