

Resonanter Photoakustik-Sensor für die Detektion von Isopren im mittleren Infrarotbereich

Sebastian Schnell¹, Carl Hild¹, Hojin Lee¹, Stefan Hugger², Katrin Schmitt^{1,3}, Jürgen Wöllenstein^{1,3}

¹ Institut für Mikrosystemtechnik – IMTEK, Universität Freiburg 79110 Freiburg i. Br.

² Fraunhofer Institut für angewandte Festkörperphysik IAF, 79110 Freiburg i. Br.

³ Fraunhofer Institut für physikalische Messtechnik IPM, 79110 Freiburg i. Br.

Zusammenfassung

In diesem Beitrag wird ein resonantes photoakustisches Laserspektrometer zur Detektion von Isopren im Spurenbereich und dessen Verhalten bei variabler Feuchte vorgestellt. Als Lichtquelle dient ein Quantenkaskadenlaser mit externem Resonator (External Cavity, EC-QCL) im Wellenzahlbereich von 820–980 cm⁻¹, während die akustische Detektion in einer zylindrischen Resonanzzelle mit einer Resonanzfrequenz von 5.32 kHz erfolgt. Die Analyse des Rauschverhaltens mittels Allan-Werle-Analyse zeigt, dass die Nachweisgrenze des Systems bis zu Integrationszeiten von etwa 120 s durch weißes Rauschen dominiert wird. Daraus ergibt sich bei einer Integrationszeit von 100 ms eine Nachweisgrenze (LOD) von 2.7 ppb. Zur Untersuchung des Einflusses von Wasserdampf wurden Isopren-Spektren im Bereich von 880–900 cm⁻¹ bei unterschiedlicher relativer Feuchte aufgenommen. Dabei wurden insbesondere die Absorptionsbanden ν_{27} und ν_{28} betrachtet. Während die ν_{28} -Bande bei 906.15 cm⁻¹ eine deutliche spektrale Überlagerung mit der Absorption von Wasser zeigt, ist die ν_{27} -Bande bei 893.72 cm⁻¹ weitgehend frei von Wasserinterferenzen. Kalibrationsmessungen bei unterschiedlichen Luftfeuchten zeigen, dass die Empfindlichkeit bei ν_{27} unabhängig von der Feuchte ist, während bei ν_{28} eine Abnahme der Sensitivität mit steigender Luftfeuchtigkeit beobachtet wird. Die Ergebnisse zeigen, dass die ν_{27} -Bande für den quantitativen Isopren-Nachweis unter realistischen, feuchtevariablen Bedingungen deutlich besser geeignet ist und dass eine aufwändige Trocknung der Gasproben vermieden werden kann, sofern der Wasserdampfgehalt bekannt ist. Das vorgestellte System stellt damit eine kompakte und kosteneffiziente Alternative zu etablierten Methoden wie GC-MS oder PTR-ToF-MS dar und eignet sich insbesondere für Anwendungen in der Atmosphärenchemie, Pflanzenphysiologie und Atemgasanalyse.

Keywords: Photoakustik, Isopren, C₅H₈, Spektroskopie, Atemgasanalyse, Atmosphärenchemie, Feuchte

Einleitung

Flüchtige organische Verbindungen (Volatile Organic Compounds, VOCs) bezeichnen eine signifikante Gruppe chemischer Verbindungen, die durch eine hohe Flüchtigkeit bei Raumtemperatur und eine hohe Reaktivität gekennzeichnet sind. Die wichtigsten VOCs gehören zu den Gruppen der Alkane, Alkene, Benzene, Terpene, organischen Säuren, Carbonyle und Alkohole [1]. Aufgrund ihrer chemischen Reaktivität spielen sie eine wichtige Rolle bei den chemischen Prozessen in der Atmosphäre. VOCs tragen zur Bildung von Ozon in der Troposphäre sowie zur Bildung sekundärer organischer Aerosole (SOA) bei [2], die als Kondensationskeime für die Wolkenbildung wirken und damit indirekt den Energiehaushalt von Ökosystemen beeinflussen. Da VOCs in der Atmosphäre mit Sauerstoff reagieren, können größere Mengen die gesamte Oxidationskapazität der

Atmosphäre reduzieren. Diese Reduktion führt zu längeren mittleren Lebensdauern des Treibhausgases Methan, welches dadurch länger in der Atmosphäre verbleibt. Über diesen Prozess tragen VOCs indirekt zur globalen Erwärmung bei [3].

Die jährlichen VOC-Emissionen weltweit betragen schätzungsweise 1150 Tg pro Jahr [4] und setzen sich aus anthropogenen Emissionen, hauptsächlich durch die Verbrennung fossiler Brennstoffe [5] sowie aus biogenen Quellen zusammen. Der Hauptteil stammt aus biogenen Quellen, auf die etwa 90 % der gesamten in die Atmosphäre emittierten VOCs entfallen [1, 4]. Unter den biogenen VOC-Quellen sind die Vegetation, insbesondere Wälder, von größerer Bedeutung.

Mit geschätzten 311 bis 637 Tg pro Jahr ist Isopren global das am häufigsten vorkommende und emittierte BVOC (Bio-VOC), mit etwa 50 % Anteil der gesamten BVOCs [1,

6, 7]. Durch Reaktionen mit NO_x -Verbindungen in der Atmosphäre trägt Isopren erheblich zur Bildung von troposphärischem Ozon bei, wodurch es zu Beeinträchtigung der Luftqualität auf regionaler Skala kommen kann [4, 7–9]. Die Quantifizierung der Isopren-Konzentrationen in der Luft ist daher für die Atmosphärenchemie von großem Interesse.

Isopren wird in großen Mengen von den Blättern vieler Pflanzenarten, abhängig von Beleuchtung und Temperatur, emittiert [4, 10]. Es entsteht in den Chloroplasten der Mesophyllzellen der Blätter über den 2-C-Methyl-D-erythritol-4-phosphat-(MEP)-Stoffwechselweg, der direkt mit dem Calvin-Zyklus gekoppelt ist und Vorläuferstoffe für die Isopren-Biosynthese liefert. Die Funktion der Isopren-Biosynthese und deren Emission werden seit Jahrzehnten untersucht. Es wurden mehrere Funktionen identifiziert, die hauptsächlich mit der Stressabwehr von Pflanzen zusammenhängen. Es wurde gezeigt, dass Isopren (i) die Toleranz der Photosynthese gegenüber hohen Temperaturen und Trockenheit erhöht, (ii) oxidativen Stress, beispielsweise durch Ozon hervorgerufen, mindert und (iii) als Botenstoff fungiert, beispielsweise in tritrophischen Interaktionen von Pflanzen mit Herbivoren und deren Parasiten [11]. Neuere Arbeiten zeigen, dass die Wirkung von Isopren möglicherweise nicht unmittelbar erfolgt, sondern auf seiner Funktion als Signalmolekül beruht. Isopren kann Genexpressionsmuster verändern und mehrere zelluläre Signalwege beeinflussen, welche an der Stressanpassung von Pflanzen beteiligt sind [11]. Vom Standpunkt der Ökologie und der pflanzlichen Stressphysiologie besteht ein großer Bedarf an genauen Bestimmungen der Isoprenemissionen aus Blättern und anderen

Pflanzenteilen.

Auch Atemgasanalyse von Isopren gewinnt als nichtinvasive Methode zur Untersuchung physiologischer und metabolischer Prozesse im menschlichen Körper zunehmend an Bedeutung. Isopren entsteht als Nebenprodukt bei der Verstoffwechselung von Cholesterin und wird über die Lunge ausgeatmet, wobei seine Konzentration im Atem typischerweise im ppb-Bereich liegt [12]. Charakteristisch ist eine deutliche Abhängigkeit von Faktoren wie körperlicher Aktivität, Durchblutung und Stoffwechselrate, was sich beispielsweise in einem starken Anstieg der Isopren-Konzentration nach körperlicher Belastung zeigt [13]. Aufgrund dieser Dynamik wird Isopren als potenzieller Biomarker für kardiovaskuläre Prozesse diskutiert [14]. Die Herausforderung liegt dabei in dem hochempfindlichen und zeitaufgelösten Nachweis, da die Konzentrationen gering sind und schnelle physiologische Änderungen abgebildet werden müssen.

Die Quantifizierung von Isopren in Pflanzenemissionen, in der Atmosphäre oder bei der Atemgasanalyse erfolgt in der Regel in Gasproben mit variierendem Feuchtegehalt. In dieser Arbeit wird ein photoakustisches Spektrometer vorgestellt, das über eine ausreichend hohe Empfindlichkeit für den Nachweis von Isopren im ppb-Bereich besitzt und zugleich eine zuverlässige Messung auch bei schwankender Feuchte der Gasproben ermöglicht.

Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau ist in Abb.1 schematisch dargestellt. Als Lichtquelle wurde ein

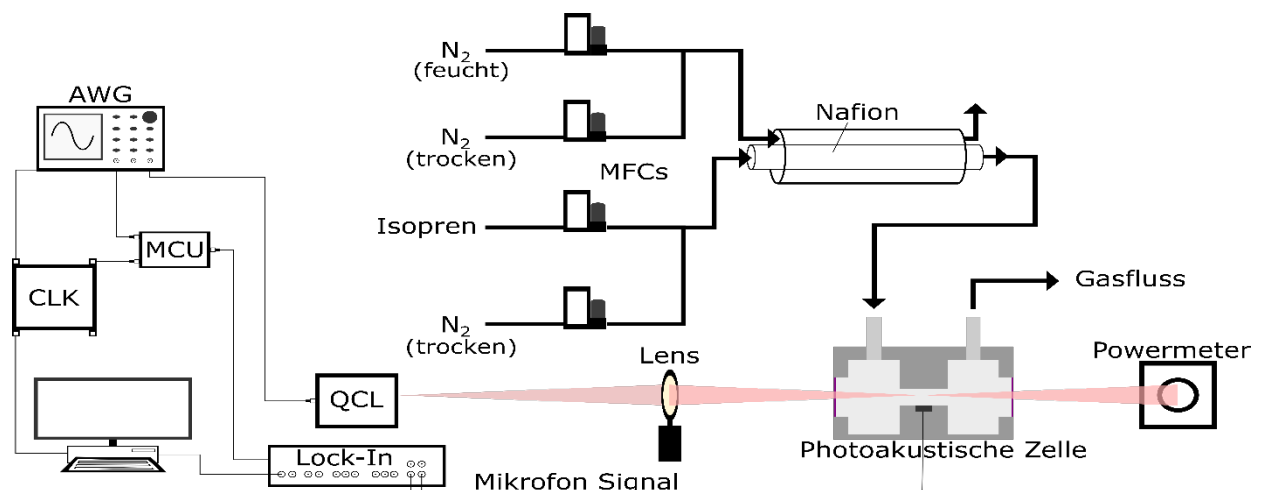


Abb. 1: Schematischer Aufbau des photoakustischen Spektrometers. Als Lichtquelle dient ein QCL mit externem Resonator, dessen Licht durch die Zelle fokussiert wird.

Quantenkaskadenlaser mit externem Resonator eingesetzt (EC-QCL). Dieser wird gepulst betrieben mit einem Tastverhältnis von 10% (1 MHz, 100 ns) und bietet einen Abstimm-bereich von 820 cm^{-1} bis 980 cm^{-1} bei einer Linienbreite von 0.3 cm^{-1} . Der QCL sowie die Kavität wurden am Fraunhofer Institut für angewandte Festkörperphysik entwickelt und aufgebaut. Der Resonator wurde in Litrow-Anordnung aufgebaut und erlaubt, durch ein drehbares Beugungsgitter, eine kontrollierte Rückkopplung. Das Beugungsgitter verfügt über 150 Linien pro Millimeter und ist auf einem Piezo-Slip-Stick betriebenen Drehtisch montiert, welcher eine Auflösung von $25\text{ }\mu^\circ$ besitzt. Das aus dem Medium rückseitig austretende Laserlicht wird am Gitter gebeugt und wieder in das Medium eingekoppelt. Die wieder eingekoppelten Photonen tragen verstärkend zur stimulierten Emission bei und verringern dadurch die Linienbreite. Da der Beugungswinkel von Photonen wellenlängen-abhängig ist, kann die emittierte Wellenlänge gesteuert werden, indem der entsprechende Winkel eingestellt wird.

Die akustische Resonanzzelle ist aus Aluminium gefertigt und in Form eines zylindrischen Resonators mit einer Länge von 30 mm und einem Durchmesser von 3 mm. An beiden Enden des Resonators sind zylindrische Puffervolumina mit einer Länge von 15 mm und einem Durchmesser von 12 mm angebracht. Die Puffervolumina sind durch Antireflex (AR) beschichtete Germanium-Fenster abgeschlossen. Das akustische Signal in der Mitte des Resonators von einem MEMS-Mikrofon (ICS-40720, TDK InvenSense) aufgenommen. Durch die mittige Positionierung des Mikrofons wird der Signalbeitrag der akustischen Grundmode maximiert.

Der QCL wird durch einen Signalgenerator (AWG, Tektronik AFG3022C) gepulst mit einer Frequenz von 1 MHz und einem duty-cycle von 10 %. Das Signal des AWG wird zusätzlich mit einer Rechteckfunktion moduliert, welche von der Mikrocontroller Einheit (MCU) erzeugt wird. Diese Modulation wird auf die Resonanzfrequenz der Zelle von 5.32 kHz abgestimmt, um eine akustische Signalverstärkung zu erreichen. Neben dem AWG wird diese Modulation dem Lock-In Verstärker (LIV) übergeben. Das Signal des LIV wird, per COM-Port, über ein Python Programm ausgelesen. Über ein Clockboard (Skyworks Si5332-6EX-EVB REV2.0) werden die Geräte miteinander synchronisiert.

Durch die Massendurchflussregler (MFC, Bronkhorst EL-FLOW Serie) kann 1 ppm Isopren (Westfalen AG) mit Stickstoff (Linde,

Reinheitsgrad 5.0) verdünnt werden. Dieses Gasgemisch wird durch einen Nafion-Schlauch in die Zelle eingeleitet. Das Äußere der Nafion-Membran kann mit einem Gemisch aus feuchtem und trockenem Stickstoff gespült werden. Dadurch kann das Isopren-Stickstoff-Gemisch im Inneren des Nafion-Schlauchs gezielt angefeuchtet werden. Das Feuchtelevel wird mittels Feuchtesensor (Sensor-Tec UFT75-ST2) bestimmt.

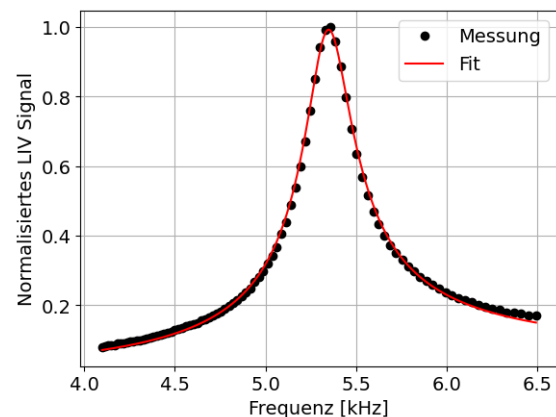


Abb.2: Messung zur Bestimmung der Resonanzfrequenz des akustischen Resonators. Das Signal wurde auf ein Maximum von 1 normiert. Die rote Linie zeigt einen Fit welcher auf Gl.(1) und Gl.(2) beruht.

Charakterisierung des Systems

Zunächst wurde die Resonanzfrequenz des akustischen Resonators bestimmt. Dazu wurde die Zelle mit 20 ppb Isopren bei 300 ml/min gespült und das LIV-Signal gemessen, während am MCU verschiedene Frequenzen eingestellt wurden. Die Messdaten sind in Abb. 2 dargestellt.

Zur Bestimmung der Resonanzfrequenz und der Güte Q der Messzelle betrachten wir die Amplitudenantwort eines angeregten, gedämpften harmonischen Oszillators [15]:

$$A = \frac{A_0}{\sqrt{\left(1 - \left(\frac{f}{f_0}\right)^2\right)^2 + \left(\frac{f}{f_0 Q}\right)^2}} \quad (1)$$

Hierbei ist f die Frequenz f_0 die Resonanzfrequenz der Grundmode.

Zusätzlich betrachten wir die einen Hochpassfilter, welcher als Instrumentenfunktion für das Mikrofon fungiert [16]:

$$|H_{hp}| = \frac{f/f_c}{\sqrt{1 + \left(\frac{f}{f_c}\right)^2}} \quad (2)$$

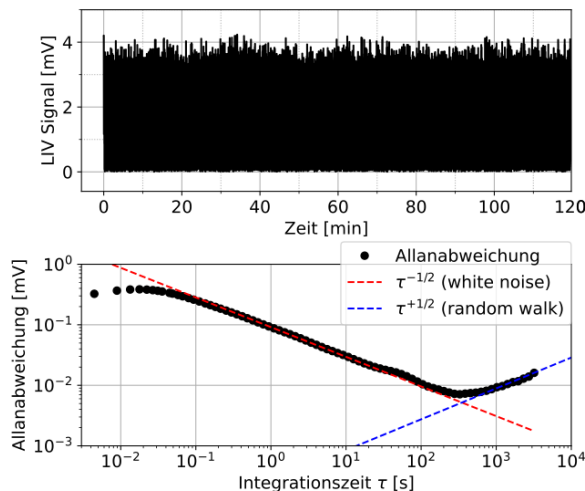


Abb. 3: Messung zur Bestimmung der Allan-Abweichung über eine Dauer von 120 min. Die rote Linie dient zum Vergleich mit weißem Rauschen, während die blaue Linie die Charakteristik von Random-Walk-Rauschen zeigt.

wobei f_c die Cut-Off-Frequenz des Mikrofons ist und laut Datenblatt 75 Hz beträgt. Zur Bestimmung der Güte Q und Resonanzfrequenz f_0 fitten wir eine Funktion der Form $A_{tot} = A_{Zelle} \cdot A_{Mikro} \cdot |H_{hp}|$ an die Messdaten an. Die Resonanzfrequenz des Mikrofons ist dabei laut Datenblatt 20 kHz. Wie Abb. 2 zeigt besteht eine große Übereinstimmung zwischen den Messdaten und dem Fit, was sich auch durch $R^2 = 0.999$ zeigt. Demnach ist der Gütefaktor $Q = 20.6$ und die Resonanzfrequenz $f_0 = 5.32$ kHz.

Ein weiterer Aspekt, der charakterisiert, wurde ist das Rauschverhalten und die Stabilität des Messsystems. Dazu wurde unter konstantem Stickstofffluss das LIV-Signal für 120 min gemessen. Dabei wurde die Integrationszeit des LIV auf 30 μ s reduziert. Ein weiterer Aspekt der charakterisiert wurde ist das Rauschverhalten und Stabilität des Messsystems. Dazu wurde unter konstantem Stickstofffluss das LIV-Signal für 120 min gemessen. Hierfür wurde die Integrationszeit

des LIV auf 30 μ s reduziert, um das Rauschen nicht durch Mittelungseffekte zu beeinflussen. Aus den Messdaten wurden Allan-Varianzen berechnet und gegen ihre Integrationszeit τ aufgetragen, siehe Abb. 3.

Die Allan-Abweichungen [17, 18] zeigen einen typischen Verlauf für weißes Rauschen von $\tau^{-1/2}$ bis zu einer Integrationszeit von über 100 s. Die Abweichung am Anfang zur roten Linie, und damit zu weißem Rauschen, ist typisch für Tiefpassfilter, welcher hier durch die endliche Mittelungszeit des LIV zum Tragen kommt. Bei etwa 120 s Integrationszeit befindet sich ein lokales Minimum in der Allan-Abweichung, die anschließend analog zu $\tau^{1/2}$ ansteigt. Dies deutet zwar auf ein Random-Walk-Rauschen hin, doch würde ein Beitrag durch lineare Drift zu einer deutlich steileren Steigung führen. Das Messsignal unterliegt also keiner signifikanten Drift

Isoprenspektrum und Wassereinfluss

Um den Einfluss von Wasserdampf auf das photoakustische Signal zu untersuchen, wurde eine Reihe von Spektren gemessen. Bei einem konstanten Gasfluss von 300 ml/min durch die Zelle wurde einmal ein reines Isopren-Spektrum und ein reines H₂O-Spektrum aufgezeichnet. Dabei wurde von 880 cm^{-1} bis 900 cm^{-1} in 0.01er Schritten die Wellenzahl durchgestimmt und mit einer Integrationszeit von 100 ms gemessen. Die Isopren-Messung erfolgte mit 167 ppb und die H₂O-Messung bei 57% rF. Anschließend wurde eine weitere Messung mit 167 ppb Isopren und 57% rF durchgeführt. Die Messungen sind in Abb. 4 dargestellt.

Der obere Plot zeigt die Einzelmessungen, wohingegen der untere Graph aus der feuchten Isopren-Messung besteht, von der die beiden Einzelmessungen subtrahiert werden. Im oberen Plot sind die beiden Absorptionsbanden ν_{27} und ν_{28} deutlich aufgelöst, sowie mehrere Signaturen, die von H₂O stammen. Die Absorbanzen stimmten in Form und Position mit der HITRAN Datenbank überein [19]. Dabei ist klar zu erkennen, dass die ν_{28} Bande bei 906.15 cm^{-1} von einer Wasserabsorbanz überlagert wird, während die ν_{27} Bande bei 893.72 cm^{-1} keinen signifikanten Überlapp mit dem Wasser vorweist.

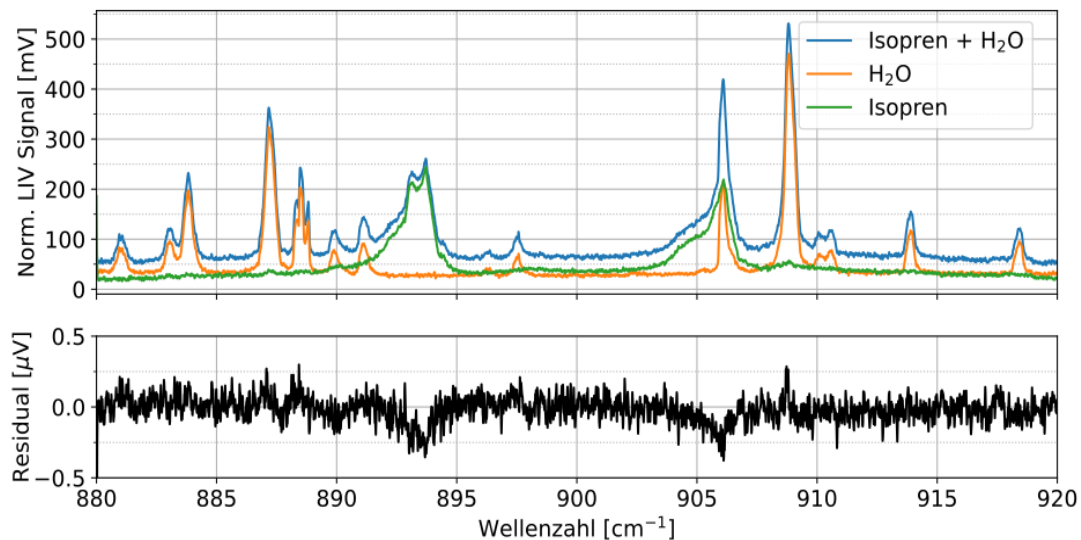


Abb. 4: Messungen eines Isopren-Spektrums bei 167 ppb Isopren (grün), einer Wasserdampfmessung bei 57 % rF bei Raumtemperatur (orange), sowie eine Messung mit 167 ppb Isopren bei 57 % rF (blau). Der untere Plot zeigt die kombinierte Messung (blau) abzüglich der Einzelmessungen (orange und grün).

In der Photoakustik kann die Befeuchtung von Gasproben je nach Material die Empfindlichkeit erhöhen, da Wassermoleküle als Kollisionspartner wirken und die Relaxationszeit des zu detektierenden Gases verkürzen können. Der Residualplot in Abb. 4 zeigt, dass dies hier nicht der Fall ist. Ansonsten würde eine stoßgetriebene Erhöhung der Empfindlichkeit zu deutlichen Maxima im Residualplot führen.

Dies lässt darauf schließen, dass Isopren-Messungen bei ν_{27} besser geeignet sind als Messungen bei ν_{28} aufgrund der deutlich geringeren Überlagerung mit der Wasserabsorbanz bei ν_{27} .

Kalibrierung und Nachweisgrenze

Wir führten für $\nu_{27} = 892.72 \text{ cm}^{-1}$ und $\nu_{27} = 906.15 \text{ cm}^{-1}$ eine Reihe von Kalibrationen durch, bei welchen die Isopren- und Wasserkonzentration der Gasmischung variiert wurden. Es wurden 5 Isopren-Konzentrationen bei jeweils 4 verschiedenen Wasserkonzentrationen in die Zelle gegeben. Bei fest eingestellter Wellenzahl wurde das LIV-Signal aufgezeichnet, wobei eine Integrationszeit von 100 ms eingestellt war. Die Messung ist in Abb. 5 dargestellt.

Für jede Isoprenstufe wird das letzte Drittel der Stufe gemittelt und zur Erstellung einer feuchtespezifischen Kalibration verwendet. Wir beschränkten uns dabei auf das letzte Drittel

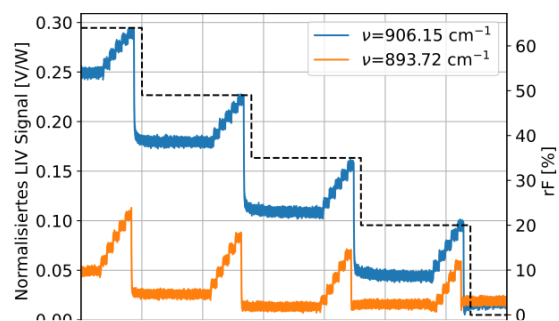


Abb.5: Der Graph zeigt eine Kalibrationsmessung, bei der das LIV-Signal für verschiedene Konzentrationen von Wasser und Isopren aufgezeichnet wurde. Das LIV-Spannungssignal wurde auf die gemessene Laserleistung normiert. Die beiden Messungen wurden nacheinander aufgenommen.

der Konzentrationsstufen, um Artefakte durch den Konzentrationswechsel in der Zelle zu vermeiden. Die Mittelwerte der Isopren-Stufen und deren Standardabweichung wurden gegen

ihre eingestellte Konzentration aufgetragen, siehe Abb. 6. Ein linearer Fit der Form $f(x) = ax + b$ wurde für jedes Feuchteniveau auf beiden Banden durchgeführt und dem Graphen hinzugefügt. Darüber hinaus ist eine Übersicht der gefitteten Parameter in Tab. 1 gelistet.

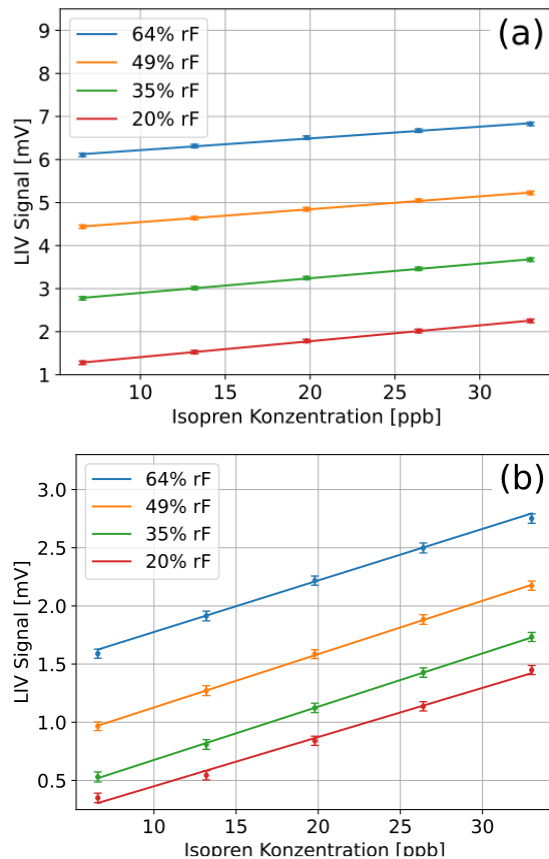


Abb.6: Die Graphen zeigen Mittelwerte die aus der Messung von Abb.5 erstellt wurden gegen die eingestellte Isoprenkonzentration. Es wurde für eine Kalibrationsgerade für jeden eingestellten Feuchtewert erstellt. Der Graph (a) zeigt die Kalibration die auf der v_{28} Bande gemessen während (b) die Kalibration der v_{27} Bande zeigt.

Es zeigt sich durch die Geradensteigungen a in Tab.1 dass sich bei der v_{27} die Steigungen der Kalibrationsgeraden sich kaum unterscheiden und innerhalb einer Standardabweichung zueinander liegen. Die Empfindlichkeit des Messsystems, die der Steigung der Kalibrationsgeraden entspricht, ist demnach unabhängig von der Wasserkonzentration. Der y-Achsenabschnitt b nimmt mit sinkender Feuchte ab, was bedeutet, dass das Wasser hier einen Signalbeitrag leistet. Das ist ebenso bei v_{28} der Fall, jedoch ist hier der Signalbeitrag deutlich höher. Hier zeigt sich außerdem, dass die Empfindlichkeit mit sinkender Feuchte steigt, was ein Hinweis auf veränderte Relaxationsdynamik durch Wassermoleküle als Stoßpartner ist. Demnach sind die Empfindlichkeit und Querempfindlichkeit von Isopren zu Wasser bei der v_{27} Bande deutlich

besser als bei v_{28} . Dies spiegelt sich auch in der Nachweisgrenze wider, die hier die Standardabweichung des Messsignals σ übersteigt:

$$LOD = 3 \cdot \sigma / a. \quad (3)$$

Aus Gl. (3) ergibt sich ein LOD von 2.65 ppb für v_{28} und ein LOD zwischen 4.35 ppb und 3.30 ppb für v_{28} abhängig von der Feuchte des Messgases. Da die Allan-Abweichung gezeigt

Tab.1: Auflistung der Parameter der in Abb.6 dargestellten Geraden-Fits.

	rF [%]	R ²	A [μ V/ppb W]	b [μ V/W]
v_{27}	64	0.999	44.3 ± 1.0	1332.8 ± 20
	49	0.999	45.8 ± 0.3	668.6 ± 8.2
	35	0.999	45.7 ± 0.5	218.2 ± 10.4
	20	0.994	42.3 ± 1.9	27.7 ± 42.4
v_{28}	64	0.996	27.2 ± 1.0	5946.1 ± 21.1
	49	0.999	30.0 ± 0.5	4246.6 ± 10.0
	35	0.999	34.0 ± 0.5	2561.6 ± 11.0
	20	0.999	36.9 ± 0.4	1040.8 ± 9.6

hat, dass das System bis 120 s Integrationszeit von weißem Rauschen dominiert wird, erwarten wir dort den geringsten möglichen LOD. Da weißes Rauschen mit $\tau^{-1/2}$ skaliert erwarten wir durch eine Integrationszeit von 120 s eine Rauschdeduktion um den Faktor 34. Auf den LOD der v_{27} Bande angewandt, bedeutet das einen geringsten möglichen LOD von 77 ppt bei einer Integrationszeit von 120 s.

Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Beitrag wird ein resonantes photoakustisches Laserspektrometer zur Detektion von Isopren beschrieben. Das Resonanzverhalten des akustischen Resonators entspricht der Erwartung. Die resonante Signalverstärkung betrug 20.6, was durch die Güte Q gegeben ist. Die Untersuchung mit variablen Isopren-Konzentrationen und unterschiedlicher Feuchte ergab einen klaren favorisierten Messbereich für die Detektion von Isopren mit variierender Feuchte. Während bei einer Integrationszeit von 100 ms eine Nachweisgrenze von 2,7 ppb direkt gemessen werden konnte, deutet die Allan-Werle-Analyse darauf hin, dass das LOD bei einer Integrationszeit von 120 s auf 77 ppt sinkt.

Isoprenmessungen bei Pflanzen, im Atemgas oder in der Atmosphäre geschehen in der Regel mit feuchten Gasproben. Diese Gasproben werden – teilweise unter Einsatz komplexer

Verfahren – mithilfe von Kältefallen und Nafion oder Absorbentien getrocknet. Dies kann jedoch zu Signalverlusten führen, wenn sich Isopren auf Oberflächen ablagert und führt zu längeren Austauschzeiten, wenn beispielsweise zusätzliche Volumina eingebracht werden, wie es bei Kältefallen der Fall ist. Diese Arbeit zeigt, dass auf das Trocknen des Gases verzichtet werden kann, sofern die Wasserkonzentration bestimmt wird.

Eine solche Bestimmung könnte durch eine spektrale Messung mit dem System selbst durchgeführt werden. Daher eignet sich das System für Messungen in allen genannten Bereichen geeignet und bietet speziell für den

Einsatz im Feld eine Alternative zu GC-MS und PTR-ToF Systemen. Bei gleicher Messgenauigkeit ist das photoakustische Spektrometer kompakter und kostengünstiger.

Danksagung:

Wir danken der Deutschen

Forschungsgemeinschaft

für die Förderung des

Sonderforschungsbereichs SFB 1537

„ECOSENSE“ (Projekt-ID: 459819582).

References

- [1] A. B. Guenther *et al.*, "The Model of Emissions of Gases and Aerosols from Nature version 2.1 (MEGAN2.1): an extended and updated framework for modeling biogenic emissions," *Geosci. Model Dev.*, vol. 5, no. 6, pp. 1471–1492, 2012, doi: 10.5194/gmd-5-1471-2012.
- [2] R. Atkinson and J. Arey, "Atmospheric degradation of volatile organic compounds," *Chemical reviews*, vol. 103, no. 12, pp. 4605–4638, 2003, doi: 10.1021/cr0206420.
- [3] M. Boy *et al.*, "Positive feedback mechanism between biogenic volatile organic compounds and the methane lifetime in future climates," *npj Clim Atmos Sci*, vol. 5, no. 1, 2022, doi: 10.1038/s41612-022-00292-0.
- [4] A. Guenther *et al.*, "A global model of natural volatile organic compound emissions," *J. Geophys. Res.*, vol. 100, D5, pp. 8873–8892, 1995, doi: 10.1029/94JD02950.
- [5] B. C. McDonald *et al.*, "Volatile chemical products emerging as largest petrochemical source of urban organic emissions," *Science (New York, N.Y.)*, vol. 359, no. 6377, pp. 760–764, 2018, doi: 10.1126/science.aag0524.
- [6] S. Oumami, J. Arteta, V. Guidard, P. Tulet, and P. D. Hamer, "Evaluation of isoprene emissions from the coupled model SURFEX-MEGANv2.1," *Geosci. Model Dev.*, vol. 17, no. 8, pp. 3385–3408, 2024, doi: 10.5194/gmd-17-3385-2024.
- [7] A. Arneth, R. K. Monson, G. Schurgers, Ü. Niinemets, and P. I. Palmer, "Why are estimates of global terrestrial isoprene emissions so similar (and why is this not so for monoterpenes)?," *Atmos. Chem. Phys.*, vol. 8, no. 16, pp. 4605–4620, 2008, doi: 10.5194/acp-8-4605-2008.
- [8] C. N. Hewitt *et al.*, "Nitrogen management is essential to prevent tropical oil palm plantations from causing ground-level ozone pollution," *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, vol. 106, no. 44, pp. 18447–18451, 2009, doi: 10.1073/pnas.0907541106.
- [9] K. Ashworth, O. Wild, A. S. D. Eller, and C. N. Hewitt, "Impact of Biofuel Poplar Cultivation on Ground-Level Ozone and Premature Human Mortality Depends on Cultivar Selection and Planting Location," *Environmental science & technology*, vol. 49, no. 14, pp. 8566–8575, 2015, doi: 10.1021/acs.est.5b00266.
- [10] J. Kesselmeier and M. Staudt, "Biogenic Volatile Organic Compounds (VOC): An Overview on Emission, Physiology and Ecology," *Journal of Atmospheric Chemistry*, vol. 33, no. 1, pp. 23–88, 1999, doi: 10.1023/A:1006127516791.
- [11] R. K. Monson, S. M. Weraduwage, M. Rosenkranz, J.-P. Schnitzler, and T. D. Sharkey, "Leaf isoprene emission as a trait that mediates the growth-defense tradeoff in the face of climate stress," *Oecologia*, vol. 197, no. 4, pp. 885–

- 902, 2021, doi: 10.1007/s00442-020-04813-7.
- [12] A. J. Hills and P. R. Zimmerman, "Isoprene measurement by ozone-induced chemiluminescence," *Anal. Chem.*, vol. 62, no. 10, pp. 1055–1060, 1990, doi: 10.1021/ac00209a017.
- [13] T. Karl *et al.*, "Human breath isoprene and its relation to blood cholesterol levels: new measurements and modeling," *Journal of applied physiology (Bethesda, Md. : 1985)*, vol. 91, no. 2, pp. 762–770, 2001, doi: 10.1152/jappl.2001.91.2.762.
- [14] A. Amann, P. Mochalski, V. Ruzsanyi, Y. Y. Broza, and H. Haick, "Assessment of the exhalation kinetics of volatile cancer biomarkers based on their physicochemical properties," *Journal of breath research*, vol. 8, no. 1, p. 16003, 2014, doi: 10.1088/1752-7155/8/1/016003.
- [15] L. Kinsler, A. Frey, A. Coppens, and J. Sanders, *Fundamentals of acoustics*, 4th ed. New York, NY, Weinheim: Wiley, 2000. [Online]. Available: <http://www.loc.gov/catdir/description/wiley031/99049667.html>
- [16] D. T. Blackstock, *Fundamentals of physical acoustics*. New York, NY: Wiley, 2000. [Online]. Available: <http://www.loc.gov/catdir/description/wiley031/99042186.html>
- [17] P. Werle, "Accuracy and precision of laser spectrometers for trace gas sensing in the presence of optical fringes and atmospheric turbulence," *Appl Phys B*, vol. 102, no. 2, pp. 313–329, 2011, doi: 10.1007/s00340-010-4165-9.
- [18] P. Werle, R. Mcke, and F. Slemr, "The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS)," *Appl Phys B*, vol. 57, no. 2, pp. 131–139, 1993, doi: 10.1007/BF00425997.
- [19] S. W. Sharpe, T. J. Johnson, R. L. Sams, P. M. Chu, G. C. Rhoderick, and P. A. Johnson, "Gas-phase databases for quantitative infrared spectroscopy," *Applied spectroscopy*, vol. 58, no. 12, pp. 1452–1461, 2004, doi: 10.1366/00093702042641281.