

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5697

**Die photothermische
Interferometrie als
miniaturisiertes Detektor-
system für Schadstoffe in
Flüssigkeiten und Gasen**

B. S. Seidel

Institut für Instrumentelle Analytik
Projekt Mikrosystemtechnik

Januar 1996

Forschungszentrum Karlsruhe

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 5697

Die photothermische Interferometrie
als miniaturisiertes Detektorsystem für Schadstoffe
in Flüssigkeiten und Gasen

Bernd Stefan Seidel

Institut für Instrumentelle Analytik
Projekt Mikrosystemtechnik

von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1996

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

© 1997 Forschungszentrum Karlsruhe GmbH. Alle Rechte vorbehalten. Nachdruck, Vervielfältigung und Verbreitung, auch auszugsweise, ist ohne schriftliche Genehmigung des Forschungszentrums Karlsruhe. Printed in Germany.

Zusammenfassung

Die photothermische Interferometrie als miniaturisiertes Detektorsystem für Schadstoffe in Flüssigkeiten und Gasen

In der vorliegenden Arbeit ist die photothermische Interferometrie als spurenanalytisches Verfahren für die Bestimmung von Schadstoffen in wäßrigen Lösungen und Gasen eingesetzt worden. Unter konsequenter Verwirklichung des transversalen Aufbaus sind kleinste Detektionsvolumina von 0,1 nl erreicht worden, wobei in stationären Medien Absorptionskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ erfaßt worden sind. Mit dem Einsatz von Mikrointerferometern ist der Aufbau miniaturisiert, der Justageaufwand verkleinert und die Störimpfindlichkeit verringert worden. Erstmals ist eine passive Kompensationstechnik zur Auswertung der Interferenzmuster verwendet worden, um kleinste Phasenverschiebungen in strömenden Medien zu bestimmen.

Zur Verbesserung der Selektivität ist die Photothermische Interferometrie in der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie als Detektoreinheit verwendet worden. Darüber hinaus sind mit einem akustooptischen Modulator die einzelnen Linien des Anregungslasers selektiert worden und ein Spektrum der untersuchten Substanz erstellt worden.

Unter Verwendung eines durchstimmbaren CO_2 -Lasers ist NH_3 im Bereich zwischen 9,2 μm und 11,8 μm substanzspezifisch detektiert worden. Für eine einzelne Absorptionslinie des Ammoniaks, der $sR(5,0)$ -Absorptionslinie, ist das Linienprofil bestimmt worden.

Summary

The photothermal interferometry as miniaturized detector system of trace pollutants in liquids and gases

This paper describes the application of photothermal interferometry as analytical tool to study pollutants in liquids and gases. Using the transversal setup the limit of detection was $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ in a detection volume of 0.1 nl.

The setup is miniaturized with different types of microinterferometers, so the adjustment is decreased because only fixed components are used and the external influences are minimized. A new passive demodulation scheme is proposed for measurements of smallest phase shifts in fluid systems.

The selectivity of the system is improved using a high performance liquid chromatography system. Therefore an spectrum of the pollutant is watched using an acousto-optic modulator which selects single lines of the pump beam.

With a CO₂-laser ammonia is detected in the range of 9.2-11.8 μm and the line profile of the sR(5,0) absorption line of ammonia is measured.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	3
2 Die photothermischen Verfahren	5
2.1 Photopyroelektrische Detektion (PPE)	6
2.2 Photoakustische Spektroskopie (PA)	6
2.3 Photothermische Interferometrie (PI)	7
2.3.1 Historischer Überblick	7
2.3.2 Das Prinzip der photothermischen Interferometrie	8
2.3.3 Interferometrische Signaldetektion	9
2.4 Thermische Linse (TL)	11
2.5 Photothermische Ablenkungsspektroskopie (PDS)	11
3 Untersuchte chemische Verbindungen und ihre Eigenschaften	13
3.1 Dinitrophenolpestizide	13
3.2 Farbstoffe	15
3.3 Lanthanoide	16
3.4 Ammoniak	17
3.5 HPLC-Reagenzien	18
4 Experimenteller Teil	19
4.1 Verwendete Zwei-Strahl-Interferometer	19
4.1.1 Auswertung der Interferenzmuster	25
4.1.2 Demodulationstechniken	27
4.2 Flüssigkeitsanalyse	30
4.2.1 Der Ar ⁺ -Laser als Anregungslaser	30
4.2.2 Apparativer Aufbau	30
4.2.3 Kollinearer und transversaler Aufbau im Vergleich	36
4.2.4 Elektronische Meßwerterfassung	38
4.2.5 Mehrkomponentenanalyse	38
4.2.6 Aufbauten zur Messung mit strömenden Medien	41

4.2.7 HPLC mit dem PI-Detektor	42
4.2.8 Referenzanalytik	43
4.3 Gasanalyse	44
4.3.1 Der gepulste CO ₂ -Laser als Anregungslaser	44
4.3.2 Apparativer Aufbau	45
4.3.3 PA-Referenzmessungen	48
4.3.4 FTIR-Referenzmessungen	48
4.3.5 Meßwerterfassung	49
5 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse	50
5.1 Apparative Einflußparameter in Flüssigkeiten	50
5.1.1 Abhängigkeit von der Detektorgröße	50
5.1.2 Abhängigkeit von dem Interferenzmuster	51
5.1.3 Abhängigkeit des PI-Signals von der Laserleistung	53
5.1.4 Abhängigkeit des PI-Signals von der Modulationsfrequenz	55
5.1.5 Abhängigkeit des PI-Signals von der Strömungsgeschwindigkeit	56
5.1.6 Abhängigkeit des PI-Signals von der Chopperfrequenz und der Durchflußgeschwindigkeit	60
5.2 Anwendung der PI als HPLC-Detektorsystem	61
5.3 Mehrkomponentenanalyse	64
5.3.1 Charakterisierung des akustooptischen Modulators	64
5.3.2 Abhängigkeit von den Schaltperioden	67
5.3.3 Spektralanalyse	68
5.3.4 Nachweis von Mehrkomponentensystemen	69
5.4 Die Nachweisgrenze als Beurteilungskriterium	72
5.4.1 Definition der Nachweisgrenze	72
5.4.2 Die Nachweisgrenzen der Aufbauten im Vergleich	73
5.5 Detektion von NH ₃ im IR-Bereich	76
5.5.1 Abhängigkeit vom Druck	77
5.5.2 Abhängigkeit des PI-Signals von der Zelle	79
5.5.3 Erstellung von Absorptionsspektren	80
5.5.4 Bestimmung von NH ₃ mit diskreten Laserlinien	81
6 Zusammenfassung und Ausblick	84
7 Anhang	86
8 Literaturverzeichnis	89

1 Einleitung

In den letzten 20 Jahren setzten das zunehmende Umweltbewußtsein unserer Gesellschaft und die damit verbundenen gesetzlichen Regelungen einen enormen Bedarf an rückstandsanalytischen Methoden für die Boden-, Wasser- und Luftanalyse in Gang.

Besondere Aufmerksamkeit gilt naturgemäß dem Auftreten von Verunreinigungen im Grundwasser als mögliche Kontaminationsquelle für Trinkwasser. Die neugefaßte Trinkwasserverordnung vom 1. Oktober 1986 limitiert die zulässigen Höchstmengen an Pestiziden im Trinkwasser auf 0,1 µg/l für die Einzelsubstanz und 0,5 µg/l für die Summe der Substanzen [Tri 86]. In der bisher gängigen Praxis werden leichtflüchtige Pestizide gaschromatographisch, schwerflüchtige oder thermisch instabile Substanzen hingegen mit der HPLC (High Performance Liquid Chromatography) in Kombination mit einem Diodenarray-Detektor [SFA 93] aufgetrennt.

In der Atmosphäre gewinnt die Bestimmung von Spurengasen aufgrund ihrer signifikanten Bedeutung am sogenannten Treibhauseffekt, am Ozonloch, am sauren Regen, am Waldsterben und am Smog an Bedeutung. Aber auch die Überprüfung der Emissionswerte technischer Anlagen und der MAK-Werte stellt eine zunehmende Herausforderung an die moderne in-line Analytik dar, deren Ziel es ist, einfach handhabbare Sensoren zu entwickeln, die direkt und ohne Anreicherung Substanzen im Spurenbereich detektieren können.

Hierzu bieten sich die photothermischen Methoden an, die als laserspektroskopische Detektionsverfahren die gewünschten Sensitivitäten besitzen.

Die photothermischen Verfahren beruhen auf der Absorption von elektromagnetischer Strahlung durch Materie. Die hierbei aufgenommene Energie wird teilweise in Form von Wärme an das umgebende Medium abgegeben, was eine Brechungsindexänderung zur Folge hat. Die Detektion des photothermischen Effekts ist durch unterschiedliche Methoden möglich. Diese Methoden werden am Institut für Instrumentelle Analytik und Radiochemie zum Nachweis von Spurenverbindungen in Flüssigkeiten verwendet und untereinander verglichen.

Mit der laserinduzierten photoakustischen Spektroskopie (LIPAS) wurde von B. Stahr und K. Adelhelm [Sta 92, Ade 92] gezeigt, daß die der Absorption folgende Druckwelle mit einem piezoelektrischen Druckaufnehmer wahrgenommen und zur quantitativen Analyse von polyaromatischen Heterocyclen herangezogen werden kann. In der Arbeit von B. Bohnert [Boh 92] konnte die Photothermische Ablenkung (PDS; photothermal deflection spectroscopy) zum Nachweis von Pestiziden im Trinkwasser eingesetzt werden und über Lichtwellenleiteranschluß der Lasersysteme eine Fernkontrolle des Überwachungsortes erreicht werden. Die Problematik möglicher auftretender kolloider Bestandteile ist in der Dissertation von Q. Khuen [Khu 94] analysiert worden. Mit dem Aufbau der Nah-Feld thermischen Linse (NFTL) durch T. Schulz [Sch 94] konnte die Verkleinerung des Detektionskopfes vorangetrieben werden, da der bis dahin übliche

Aufweitungs- bzw. Ablenkungsweg deutlich verkleinert werden konnte. Im Rahmen dieser Arbeiten sind umfassende Untersuchungen in strömenden Medien durchgeführt und der Einsatz der NFTL wie auch der LIPAS als HPLC-Detektorsystem beschrieben worden.

Neben der NFTL und der PDS, welche die makroskopische Aufweitung bzw. Ablenkung des Meßlaserstrahls an dem induzierten Brechungsindexgradienten detektieren, ist mit der photothermischen Interferometrie (PI) in der Literatur ein weiteres photothermisches Verfahren beschrieben, welches zur Detektion des thermischen Effekts keine Ablenkungs- oder Aufweitungsstrecke benötigt und daher zur Miniaturisierung prädestiniert erscheint.

Mit vorliegender Arbeit ist als vierte Methode die photothermische Interferometrie aufgenommen und als Detektorsystem mit den erwähnten Konkurrenzverfahren verglichen worden. Eine Charakterisierung der wichtigsten signalbeeinflussenden Parameter ist vorgenommen worden, um die Grundlage für die Entwicklung eines optimalen Sensoraufbaus zu erhalten. Ein besonderer Schwerpunkt liegt hierbei in der Verwirklichung kleinster Detektionsvolumina, wie sie in der Spurenanalytik immer häufiger gefordert werden. Unter Verwendung miniaturisierter Interferometer soll ein nahezu justierungsfreier Detektionskopf entstehen, der über Lichtleiteranschluß „fernkontrolliert“ werden kann.

Das relativ unselektive Verhalten des laserspektroskopischen Aufbaus ist in den vorausgehenden Arbeiten ausschließlich durch Verwendung von Farbstofflasersystemen, die einen gewissen Wellenlängenbereich durchstimmen können, verbessert worden, wobei allerdings dem Gedanken der Miniaturisierung nicht Rechnung getragen worden ist.

Eine einfache Mehrkomponentenanalyse sollte daher unter Verwendung eines akustooptischen Modulators erreicht werden, der die Selektion einzelner Laserlinien im multi-line-Betrieb des Anregungslasers ermöglicht.

Eine weitere Selektivitätssteigerung ist durch die Kombination des Detektorprinzips mit der HPLC als Trenntechnik erreicht worden und mit den Resultaten der vorausgehenden Arbeiten verglichen worden.

Unter Hinzunahme der Photoakustik als klassisches Detektionsprinzip in Gasen soll ein Einstieg in die Gasanalytik vorgenommen werden. Mit einem verkleinerten, durchstimmbaren CO₂-Laser sind die Schwingungs-Rotationsbanden von NH₃ bei reduziertem Druck bis an die Dopplergrenze spektral aufgelöst worden. Durch eine Frequenzverschiebung des Anregungslasers können die Absorptionslinien des untersuchten Analyten in einem gewissen Frequenzfenster sichtbar gemacht werden, womit ein Einstieg zu der Mehrkomponentenanalyse von Gasen gegeben ist.

2 Die photothermischen Verfahren

Die photothermischen Verfahren umfassen eine Gruppe von unterschiedlichen Detektionsmethoden, die auf dem photothermischen Effekt - der Umwandlung von Licht in Wärme - beruhen. Bei der Einwirkung von elektromagnetischer Strahlung auf eine gasförmige, flüssige oder feste Probe kann es zur Absorption eines Teils der Strahlung kommen; hierbei wird von einzelnen Molekülen Energie aufgenommen, die durch unterschiedliche Mechanismen (siehe Abb. 2.1) wieder abgegeben werden kann [Hes 89, Kapitel 1].

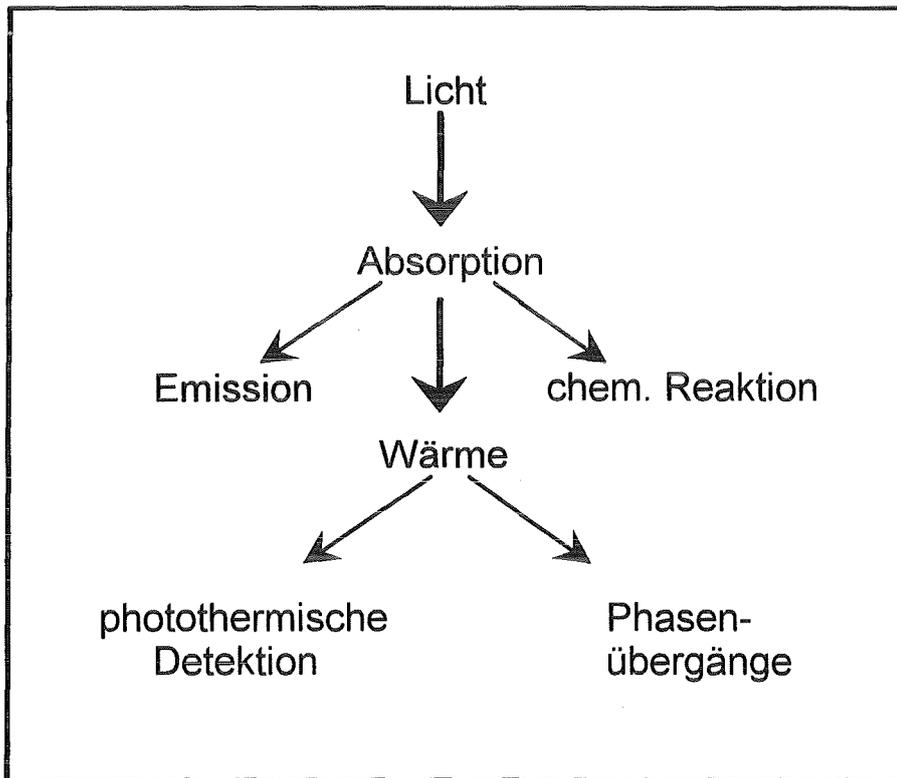


Abb. 2.1: Wechselwirkung zwischen Licht und Materie

Bei ausreichend hoher Photonenenergie kann das angeregte Molekül durch photochemische Reaktionen abreakieren oder aber die Energie durch spontane oder stimulierte Emission direkt abgeben. Bei Anregung mit UV-, sichtbarem oder IR-Licht erfolgt häufig Anregung von elektronischen und überlagerten Schwingungszuständen. Diese geben einerseits ihre Energie über spontane lichtemittierende Prozesse ab, wie z.B. Phosphoreszenz oder Fluoreszenz, andererseits über strahlungslose Relaxationsprozesse. Diese strahlungslose Desaktivierung ist entscheidend für das Auftreten des photothermischen Effekts. Hierbei wird die Energie durch Stoßrelaxation in Form von Wärme an das umgebende Medium abgegeben. Die damit verbundene Ausdehnung des Mediums kann mit den entsprechenden photothermischen Detektoren verfolgt werden. Neben den lichtemittierenden und den strahlungslosen Desaktivierungsprozessen müssen erzwungene Phasenübergänge des untersuchten Mediums darüber hinaus gesondert betrachtet werden.

Fluoreszenz- und photothermische Messungen sind insofern ergänzende Methoden, da diese unterschiedliche optische Übergänge verfolgen. In Jablonski-Diagrammen [KM 89] werden die genauen energetischen Abläufe der Desaktivierung unter Berücksichtigung der elektronischen Niveaus und der überlagerten Schwingungszustände veranschaulicht.

Die photothermischen Detektionsverfahren, die im folgenden näher beschrieben werden, lassen sich nach der jeweiligen Bestimmungsgröße (Temperatur, Druck und Brechungsindex) in drei große Gruppen einteilen.

2.1 Photopyroelektrische Detektion (PPE)

Die photopyroelektrische Detektion (PPE) oder die Optische Kalorimetrie basiert auf der direkten Detektion des photothermisch erzeugten Temperaturfeldes [Tam 86]. Hierzu werden pyroelektrische Detektoren oder Thermolemente in direkten thermischen Kontakt mit der bestrahlten Probe gebracht und kleinste Temperaturänderungen gemessen. Es werden Temperaturauflösungen von kleiner 10^{-6} K [CDB 92] erreicht. Die PPE wird bevorzugt zur Ermittlung von Phasendiagrammen in Feststoffuntersuchungen verwendet, wobei über die Amplitude, Phase, Wellenlängenabhängigkeit und Modulationsfrequenz des PPE-Signals Aussagen über die Beschaffenheit einer Probe getroffen werden können [MZ 85, CS 94].

Zur Untersuchung von Spurenverbindungen in Flüssigkeiten und Gasen kommt die Optische Kalorimetrie aufgrund ihrer geringeren Sensitivität seltener zum Einsatz.

2.2 Photoakustische Spektroskopie (PA)

Die photoakustische Spektroskopie beruht auf der Detektion von Schallwellen, die durch die photothermisch erzeugte Ausdehnung des Mediums entstehen. Dieser photoakustische Effekt wurde vor mehr als 100 Jahren von A. G. Bell entdeckt und führte zu der Entwicklung des „Photofons“, einem Gerät, das Sonnenlicht in hörbare Töne wandelt [Bel 1880]. In den folgenden Jahren wurde der Effekt von renommierten Wissenschaftlern dieser Zeit, wie Rayleigh, Röntgen und Tyndall, als interessante Kuriosität genauer charakterisiert [Ray 1881, Rön 1881, Tyn 1881]. Die ersten Anwendungen erfolgten auf dem Gebiet der Gasanalytik in den 40-er Jahren unseres Jahrhunderts. Luft [Luf 43] setzte dieses Verfahren erstmals in der Spurengasanalyse ein und erreichte Nachweisgrenzen im ppm-Bereich (mg/l). In seinem „Ultrarotabsorptionschreiber“ verwendete er einen IR-Strahler als Anregungslicht; somit konnten Gasmischungen von Kohlenwasserstoffen analysiert werden.

Mit der Entwicklung von Lasersystemen als Lichtquellen erfuhr die Photoakustik als spektroskopische Methode große Belebung [KA 68] und erreichte schon in den 70-er Jahren Sensitivitäten im ppb-Bereich ($\mu\text{g/l}$) [Kre 71].

Erste Messungen mit resonanten photoakustischen Zellen sind von Dewey durchgeführt [DKH 73] worden. Er hat Verstärkungsfaktoren (häufig als Q-Faktor bezeichnet) von 164 erreicht, was einer enormen Empfindlichkeitssteigerung gleichkommt.

Mit der Ausdehnung photoakustischer Untersuchungen auf kondensierte Materie sind weitere Anwendungsgebiete erschlossen worden [Ros 78]. Gegenwärtig sind zerstörungsfreie

Oberflächen- und Tiefenanalysen von Feststoffen [SFK 95], kinetische Studien chemischer Reaktionen [FH 89], [Die 89], sowie Anwendungen zur Spurenanalyse in Flüssigkeiten [Ade 92, Sta 92] und Gasen [Sig 94] Forschungsschwerpunkte der photoakustischen Spektroskopie.

Im Rahmen dieser Arbeit werden photoakustische Gasmessungen als in-line Referenzmessungen durchgeführt. In der Spurenanalyse sind Sättigungseffekte aufgrund kleiner Absorptionen vernachlässigbar. Das photoakustische Signal $S(\lambda)$ [V] einer einzelnen absorbierenden Substanz in einem nicht absorbierendem Trägergas ist daher nach Clasby [Cla 77] und Rosencwaig [Ros 80] gegeben durch:

$$S(\lambda) = C \cdot \alpha(\lambda) \cdot P(\lambda), \quad (2.1)$$

wobei C [Vcm/W] die Zellkonstante angibt, die nach Meyer [MS 90] von dem untersuchten Gas, der Zellgeometrie, dem Druck und der angeregten akustischen Resonanzfrequenz abhängt; $P(\lambda)$ [W] bezeichnet die eingestrahlte Laserleistung, $\alpha(\lambda)$ [cm⁻¹] stellt den wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten dar.

2.3 Photothermische Interferometrie (PI)

Die photothermische Interferometrie gehört zu der Gruppe der Brechungsindexdetektoren. Hierbei erzeugt ein Anregungsstrahl aufgrund des photothermischen Effekts innerhalb einer Probe einen Temperaturgradienten. Durch die photothermische Erwärmung ändert sich der Brechungsindex n des untersuchten Mediums. Dieser Brechungsindexeffekt kann interferometrisch detektiert werden. Hierzu wird die Probe in einen Arm eines Zwei-Strahl-Interferometers gebracht und bestrahlt. Die Änderung des Brechungsindex bewirkt einen Gangunterschied im Meßarm des Interferometers, welche nach Überlagerung mit dem Referenzarm zu einer Intensitätsänderung des Interferenzbildes führt.

2.3.1 Historischer Überblick

Die Entwicklung der photothermischen Interferometrie beruht auf den Pionierarbeiten von J. Stone [Sto 72]. In einem klassischen Einstrahlexperiment hat er mit einem HeNe-Laser kleinste Absorptionskoeffizienten von 31 schwach absorbierenden Flüssigkeiten bestimmt. Ein Jahr später erweitert er seine Versuche. Im ersten Zwei-Strahlexperiment verwendet er eine Xe-Weißlichtquelle, die es ihm ermöglicht, Absorptionsspektren im Bereich von 600-1000 nm aufzunehmen [Sto 73]. Davis erweitert das Anwendungsgebiet auf die Untersuchung von Gasen [Dav 80], wobei er erstmals CO₂-Laser als Anregungsquellen verwendet und damit verbesserte Nachweisgrenzen erreicht. Erste Anwendungen finden sich in der Bestimmung von Relaxationszeiten [Dav 80] und Aerosolmessungen [LC 85, LM 85]. In den folgenden Jahren richtete sich das Interesse auf selektivitätssteigernde Maßnahmen.

Unter Ausnutzung der Starkmodulation konnte bei Gasuntersuchungen eine Selektivitätssteigerung erreicht werden [PD 81]. Die ersten theoretischen Beschreibungen unterschiedlicher Anregungsformen (gepulst und kontinuierlich) erfolgte durch Davis und Petuchowski [DP 81]. Monson [MVG 89] vervollständigte die theoretischen Betrachtungen bezüglich Durchflußbetrieb sowie unterschiedlicher Strahlgeometrien. In Flüssigkeiten ist die Kopplung an die HPLC als Möglichkeit in Betracht gezogen worden [Hos 85]. In letzter Zeit gewann der Einsatz durchstimmbarer CO₂-Laser zur Mehrkomponentenanalyse in Gasen an Bedeutung [MD 91, WSM 93].

2.3.2 Das Prinzip der photothermischen Interferometrie

Laserinterferometer bestimmen eine zu messende Längen- oder Brechzahländerung in Einheiten der Laserwellenlänge. Die Bestimmungsgröße in der photothermischen Interferometrie ist die thermisch induzierte Brechungsindexänderung $\Delta n(t)$; folglich können die verwendeten Laserinterferometer als Refraktometer bezeichnet werden. Der theoretische Zusammenhang zwischen der eingestrahlten Anregungsenergie und der erzeugten Temperaturänderung wird in Anhang A gezeigt. Grundsätzlich unterscheidet man zwei Methoden bei der Brechzahlbestimmung mit Laserinterferometern: relativ und absolut messende Laserrefraktometer. Bei der Absolutbestimmung des Brechungsindex eines Gases wird in einer Differenzmessung die optische Weglänge in Vakuum und in Luft des untersuchten Mediums bei bekannter Temperatur, bekanntem Druck und konstanter Zusammensetzung bestimmt. Aus dem Verhältnis der beiden unterschiedlichen Weglängen kann auf den absoluten Brechungsindex der untersuchten Probe geschlossen werden. Bei der Relativmessung des Brechungsindex wird auf einen absoluten Standard verzichtet und die gemessene Weglängenänderung einer Brechungsindexänderung gleichgesetzt. Im Rahmen dieser Arbeit werden ausschließlich relativ messende Laserrefraktometer eingesetzt. Somit gilt für die durch den photothermischen Effekt detektierbare optische Weglängenänderung $\Delta\phi(t)$:

$$\Delta\phi(t) = \frac{2\pi \cdot l \cdot \Delta n(t)}{\lambda}, \quad (2.2)$$

wobei l die Wechselwirkungsstrecke zwischen der induzierten Thermischen Linse und dem überlagerten Interferometerstrahl bezeichnet, λ die Wellenlänge des verwendeten Interferometerlasers und $\Delta n(t)$ die induzierte Brechungsindexänderung.

2.3.3 Interferometrische Signaldetektion

Ausgehend von einem Zwei-Strahl-Interferometer (Abb. 2.2) ergibt sich für ein photothermisches Experiment die im folgenden abgeleitete Signalabhängigkeit [Dav 80, DP 81, MVG 89].

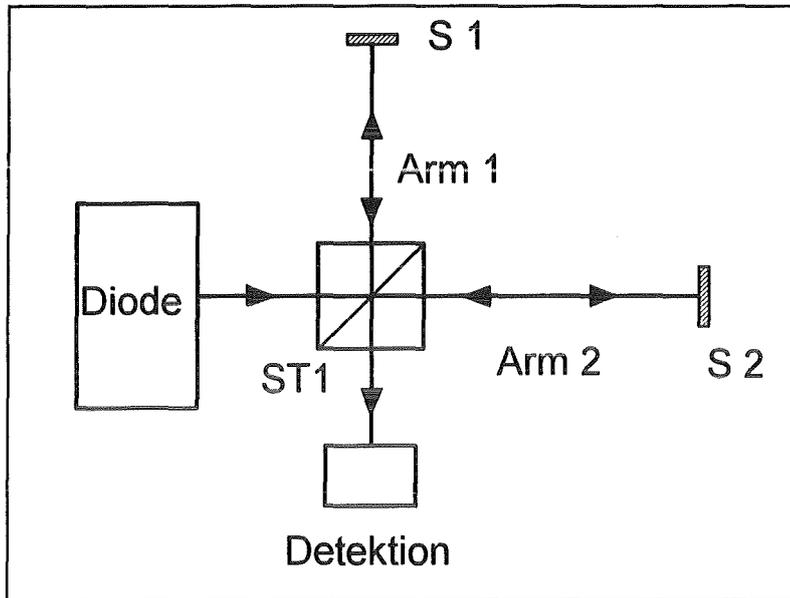


Abb. 2.2: Michelson-Zwei-Strahl-Interferometer

Der von einer Lichtquelle (in Abb. 2.2 eine Laserdiode) ausgehende Strahl wird im amplitudenspaltenden Interferometer an einem Strahlteiler ST 1 in zwei Teilstrahlen mit jeweils halber Intensität aufgeteilt und nach Durchlaufen unterschiedlicher Wege zur Interferenz gebracht. Für die elektrische Feldstärke $E(t)$ beider Teilstrahlen gilt:

$$E_A(t) = A \cdot \exp[i(\omega t + \phi_A)], \quad (2.3)$$

$$E_B(t) = B \cdot \exp[i(\omega t + \phi_B)], \quad (2.4)$$

wobei A bzw. B die Amplituden der elektrischen Feldstärke, ϕ_A und ϕ_B die Phasenwerte beider Teilstrahlen und ω die Kreisfrequenz bezeichnen.

Durch Einstrahlen einer thermischen Anregungslichtquelle wird infolge des photothermischen Effekts ausschließlich in einem der beiden Teilarme ein zusätzlicher zeitabhängiger Phasenfluktuationsterm $\Delta\phi(t)$ eingeführt. Für den sogenannten Meßarm gilt daher:

$$E_B(t) = B \cdot \exp[i(\omega t + \phi_B + \Delta\phi(t))], \quad (2.5)$$

mit

$$\Delta\phi(t) = \frac{2\pi \cdot l \cdot \Delta n(t)}{\lambda},$$

der als Term schon mit Gleichung (2.2) für ein Mach-Zehnder-Interferometer definiert worden ist. Die Intensität des interferometrisch überlagerten Strahls ergibt sich zu:

$$I = (E_A + E_B) \cdot (E_A + E_B)^*, \quad (2.6)$$

wobei * die konjugiert komplexe Darstellung bezeichnet.

Für kleine $\Delta\phi(t)$ gilt, daß $\sin(\Delta\phi(t)) \cong \Delta\phi(t)$; somit folgt aus Gleichung (2.6) für $A, B \in \mathbb{R}$:

$$I(t) = A^2 + B^2 + 2AB \cdot [\cos(\phi_B - \phi_A) - \sin(\phi_B - \phi_A) \cdot \Delta\phi(t)]. \quad (2.7)$$

Der zeitabhängige Teil des Intensitätssignals wird allgemein als Phasenfluktuationssignal bezeichnet und ist gegeben durch:

$$I(t) = 2AB [\sin(\phi_B - \phi_A) \Delta\phi(t)]. \quad (2.8)$$

Aus Gleichung (2.8) läßt sich ableiten, daß eine maximale zeitabhängige Intensitätsänderung dann eintritt, wenn die Phasendifferenz $(\phi_B - \phi_A)$ zwischen Meß- und Referenzarm einem Vielfachen von $\pi/2$ entspricht:

$$(\phi_B - \phi_A) = k \cdot \frac{\pi}{2}, \quad (2.9)$$

mit einer ganzen Zahl $k \neq 0$. Hierzu muß das Interferometer so justiert werden, daß der Photodetektor exakt zwischen einem Interferenzmaximum und -minimum zu liegen kommt. Unter dieser Annahme vereinfacht sich Gleichung (2.8) zu:

$$I(t) = 2AB \cdot \Delta\phi(t). \quad (2.10)$$

Somit ist die zeitabhängige Intensitätsänderung wie auch das Ausgangssignal $S(t)$ der Photodiode direkt proportional zu der photothermisch induzierten Phasenverschiebung:

$$S(t) \propto 2AB \cdot \Delta\phi(t). \quad (2.11)$$

2.4 Thermische Linse (TL)

Das in diesem Kapitel vorgestellte photothermische Verfahren ist entsprechend der photothermischen Ablenkungsspektroskopie ein Brechungsindexgradientendetektor. Schon 1964 beschrieb J.P. Gordon [GLM 64] die Aufweitung eines Laserstrahls, der innerhalb eines HeNe-Lasers durch eine schwach absorbierende Probenlösung geführt worden ist. Als Ursache ist die photothermisch erzeugte Brechungsindexänderung angenommen worden. Entsprechend dem Strahlprofil des Lasers und der räumlichen Ausdehnung des Temperaturprofils bildete sich eine Gradientenindexlinse aus, die den Strahl aufweitet. Dieser Effekt wird als „Thermische Linse“ bezeichnet. Nach Einführung der Zweistrahltechnik durch Garbner [GSF 72], die zwischen einem intensiven, in der Probe absorbierenden Anregungslaser und einem kontinuierlichen, nichtabsorbierenden Detektionslaser unterscheidet, sowie der zentrosymmetrischen Strahlführung beider Laser [LSA 76], kann dieses Verfahren zur Detektion von Spurenverbindungen herangezogen werden. Als Signalgröße $S(t)$ wird die Leistungsänderung des Detektionslaserstrahls gemessen, der in einem exakt festgelegtem Abstand nach der Probe eine Lochblende definierter Größe durchstrahlt und auf einen Photodetektor trifft. Das Thermische Linsensignal $S(t)$ kann durch folgende Formel wiedergegeben werden [Sch 94]:

$$S(t) = \frac{P_T(t) - P(0)}{P(0)}, \quad (2.12)$$

wobei $P_T(t)$ die in Gegenwart der Thermischen Linse zeitabhängige Detektionslaserleistung und $P(0)$ die gemessene Leistung in Abwesenheit der Thermischen Linse bezeichnet.

Leach verwendete bereits 1981 das Verfahren als chromatographisches Detektorsystem [LH 81]; in den folgenden Jahren wurde infolge intensivster Forschungstätigkeiten dieses Detektionsprinzip optimiert und mit weiteren Trenntechniken gekoppelt [Ste 95], wobei neben der Sensitivität gerade das geringe Probenvolumen großes Interesse weckte. Ziel gegenwärtiger Entwicklungen ist es, einen Detektionskopf zu erhalten, der einerseits durch Lichtleiteradaption beider Laserstrahlen [NII 87, RSSR 91], andererseits durch Verkleinerung der Aufweitungsstrecke [Pow 90, Sch 94, DCFA 95] als Sensorsystem in der Prozeßkontrolle eingesetzt werden kann.

2.5 Photothermische Ablenkungsspektroskopie (PDS)

Die photothermische Ablenkungsspektroskopie wurde 1980 von Boccara erstmals beschrieben [BFJA 80]. Das Meßprinzip beruht auf der Detektion des photothermisch erzeugten Brechungsindexgradienten mit einem kontinuierlichem Detektionslaser. Im Gegensatz zur Zweistrahl Thermischen Linse werden die beiden Laserstrahlen zueinander leicht versetzt

überlagert, so daß der Detektionslaser nicht das Volumen mit dem höchsten Brechungsindex erfaßt, sondern auf einen der beiden maximalen Brechungsindexgradienten neben dem Brechungsindexmaximum gerichtet ist. An diesen beiden Arbeitspunkten wird der Detektionslaserstrahl extrem abgelenkt und kann mit einem positionsempfindlichen Detektor erfaßt werden. Das Ablenkungssignal $\Phi(y,t)$ kann nach Gupta [Gup 88] vereinfacht durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$\sin(\Phi(y,t)) = \frac{1}{n} \cdot \int_s \frac{\partial n}{\partial y} ds, \quad (2.13)$$

wobei n den Brechungsindex des Mediums, s die Wegstrecke des Detektionslasers bis zum Detektor, y die Ablenkungsstrecke des Detektionsstrahls senkrecht zur Wegstrecke s und $(\partial n / \partial y)$ den Brechungsindexgradienten bezeichnet.

Das von dem positionsempfindlichen Detektor wahrgenommene Signal ist nicht von der Intensität des Detektionslasers abhängig. Somit können lichtstreuende Proben wie Kolloide untersucht werden [Khu 94]. Heute wird diese Methode umfassend zur Spurenanalyse in Gasen [VHR 92, BPHW 94] und Flüssigkeiten [Boh 92, KFA 94] eingesetzt, wobei gepulste wie kontinuierliche Anregungssysteme eingesetzt werden. Auch in der Feststoffanalyse hat sich die PDS als zerstörungsfreies Tiefenprofilssystem bewährt [SFK 95].

3 Untersuchte chemische Verbindungen und ihre Eigenschaften

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, die photothermische Interferometrie als sensitive Nachweismethode für organische Schadstoffe in flüssigen Systemen zu verwenden. Hierbei sind Nitrophenolpestizide, die zu der Gruppe der Pflanzenschutzmittel gehören, sowohl direkt als auch nach Auftrennung durch eine HPLC-Apparatur detektiert worden.

Die Durchflußmessungen sind darüber hinaus mit Farbstoffen durchgeführt worden, womit zugleich eine kontinuierliche Prozeßkontrolle verwirklicht werden soll.

Die Mehrkomponentenanalyse ist ferner mit Lanthanoiden durchgeführt worden, da diese aufgrund ihres Absorptionsverhaltens schmalere Banden aufweisen und deshalb in einem engen spektralen Bereich nebeneinander nachgewiesen werden können.

Die gasanalytischen Untersuchungen konzentrieren sich auf die Detektion von Ammoniak. NH_3 besitzt enorme Bedeutung in der prozeßchemischen Industrie; auch seine photochemischen Eigenschaften finden in der Umweltanalytik immer mehr Beachtung. Zudem gehört Ammoniak zu den spektroskopisch am besten erfaßten Molekülen und besitzt aufgrund seines polaren Aufbaus eine gut analysierbare Absorptionsliniendichte.

3.1 Dinitrophenolpestizide

Alkylierte Dinitrophenole und deren Ester gehören zu der Pestizidgruppe der Dinitrophenolpestizide. Diese Verbindungsklasse besitzt eine geringe Wasserlöslichkeit und kann im Grundwasser belasteter Böden angetroffen werden.

Die Grundstruktur der Pestizidgruppe ist in Abb. 3.1 wiedergegeben, wobei sich die verwendeten Substanzen 2,4-Dinitro-6-methylphenol (DiNitro-Ortho-Cresol, DNOC) und 2,4-Dinitrophenol (DNP) in ihrem organischen Rest R_1 voneinander unterscheiden. DNOC ist eines der ersten synthetisch hergestellten Insektizide (ANTINONNIN[®], Fa. Bayer, 1892), das sowohl als Breitbandinsektizid gegen Nonnenraupen und andere Schadinsekten in der Forstwirtschaft als auch als Kontaktherbizid eingesetzt worden ist.

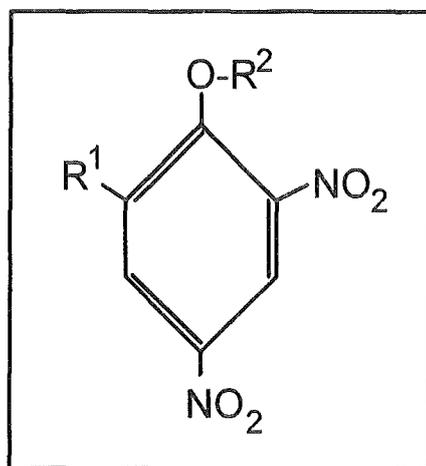


Abb. 3.1: Dinitrophenolpestizide

In Tabelle 3.1 werden die organischen Reste der verwendeten Substanzen zugeordnet.

Substanz	R ¹	R ²
DNOC	-CH ₃	-H
DNP	-H	-H

Tabelle 3.1: Dinitrophenolpestizide

Aufgrund seiner allgemeinen Toxizität gegenüber Mensch und Tier ist der Einsatz von DNOC in Deutschland bereits verboten. Durch Einführung höher alkylierter Phenylverbindungen kann die selektive Wirkung des Pestizides erhöht werden [Thi 86].

Chemisch verhalten sich die Nitrophenole als schwache Säuren (Phenol-Phenolat-Gleichgewicht), deren Säurestärke durch Substituenten beeinflusst werden kann. DNOC besitzt nach Cessna [CG 78] einen pK_S-Wert von 4,46.

Das Absorptionsspektrum von DNOC zeigt die in Abb. 3.2 dargestellte deutliche pH-Abhängigkeit, wobei zwei isobestische Punkte bei 336 nm und 466 nm vorliegen. In saurer Lösung besitzt DNOC ein Absorptionsmaximum bei 272 nm, in alkalischer Lösung hingegen bildet das Phenolatanion sein Absorptionsmaximum bei 372 nm aus.

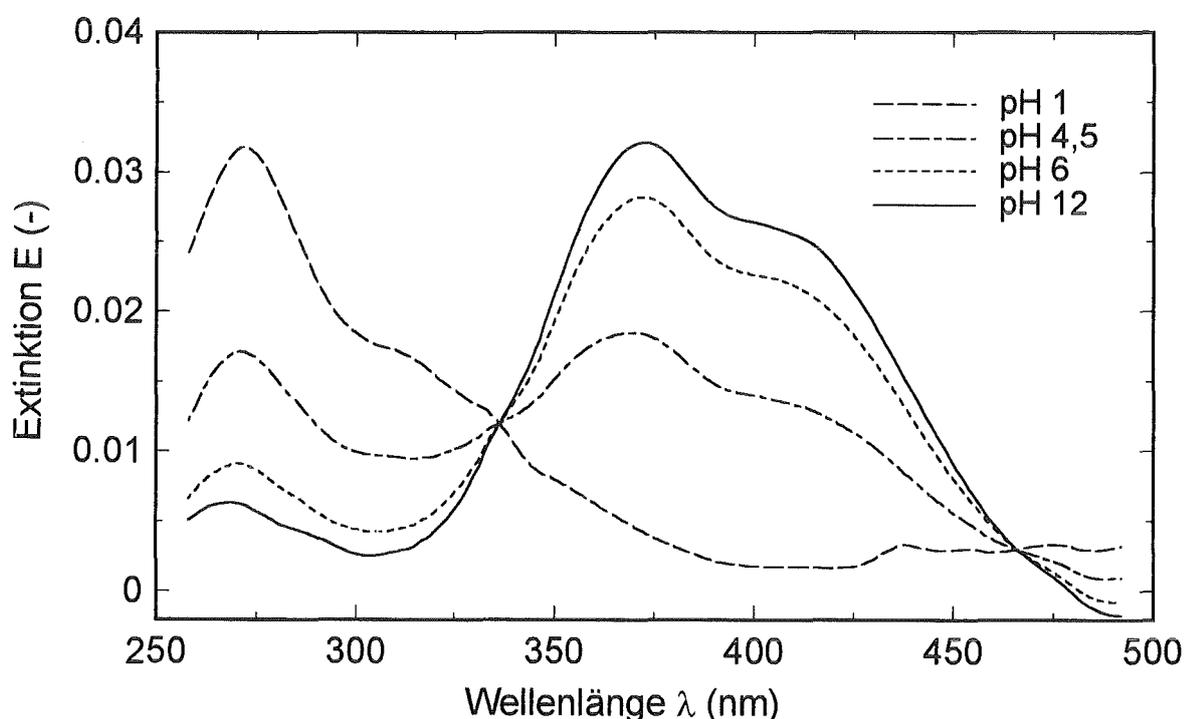


Abb. 3.2: Absorptionsspektren von DNOC bei unterschiedlichen pH-Werten

Die konzentrationsabhängigen Messungen von DNOC sind bei der Ar⁺-Laser-Wellenlänge von 364 nm durchgeführt worden. Um einen hohen und konstanten Extinktionskoeffizienten

zu gewährleisten, sind die wässrigen Lösungen der Pestizide auf einen pH-Wert von 6,88 gepuffert worden, wobei der molare Extinktionskoeffizient $\epsilon_{\text{DNOC}, 364 \text{ nm}} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ spektralphotometrisch bestimmt worden ist.

3.2 Farbstoffe

Für die Durchflußexperimente kommen u.a. Textilfarbstoffe zum Einsatz. Der verwendete Reaktivfarbstoff Reaktivrot 123 kann durch kovalente Anbindung an die Faser gekoppelt werden, wobei als reaktive Gruppe des Farbstoffs der Difluorchlorpyrimidinrest fungiert. Die Struktur von Reaktivrot ist in Abb. 3.3 dargestellt:

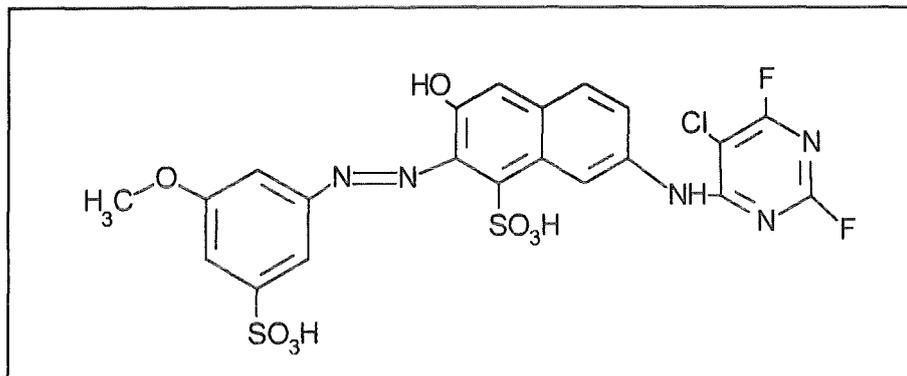


Abb. 3.3: Struktur des Farbstoffs Reaktivrot 123

Die chromophore Gruppe, die eine Diazokomponente enthält, besitzt ihr Absorptionsmaximum bei 504 nm und ist daher zur Untersuchung mit den beiden Hauptlinien des Ar^+ -Lasers, der 488 nm und der 514 nm Linie, geeignet. Als weiterer Farbstoff ist Reaktivgelb 27 eingesetzt worden, dessen Strukturformel in Abb. 3.4 gezeigt ist, ebenfalls ein Diazofarbstoff, der als reaktive Gruppe Dichlorchinoxalin enthält.

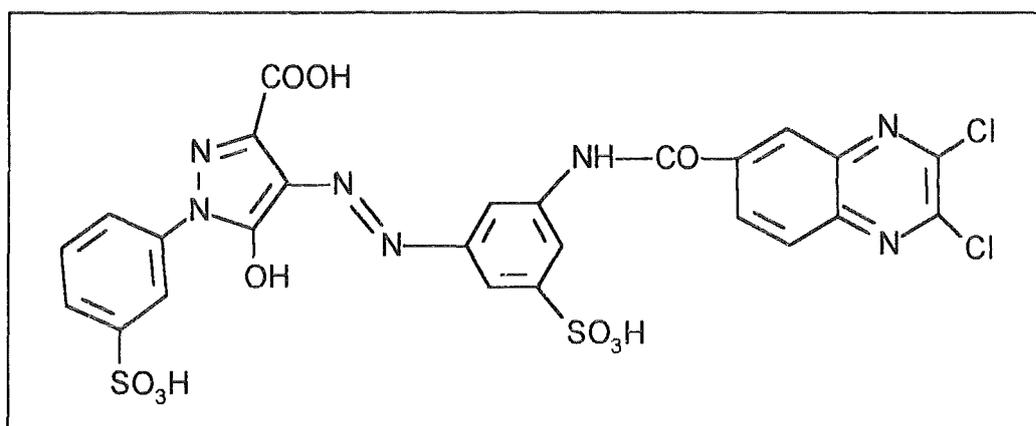


Abb. 3.4: Struktur des Farbstoffs Reaktivgelb 27

Die Absorptionsspektren von Reaktivrot 123 mit einer Konzentration von 19,5 $\mu\text{mol/l}$ und von Reaktivgelb 27 (4,2 $\mu\text{mol/l}$) sind in Abb. 3.5 dargestellt.

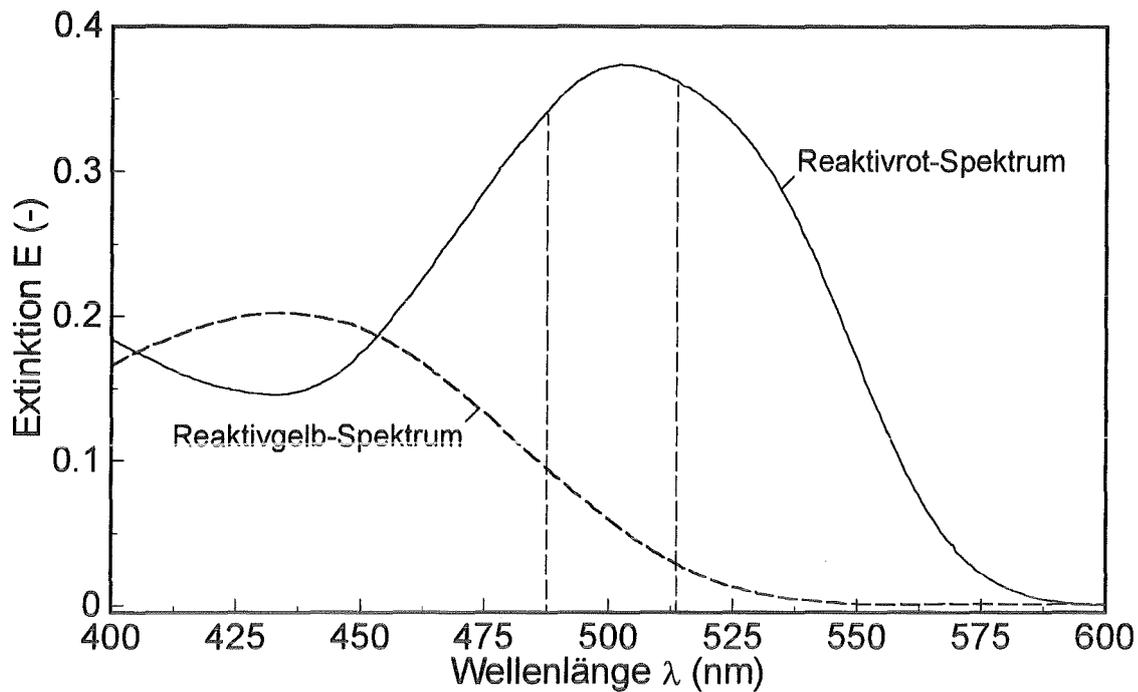


Abb. 3.5: Absorptionsspektren der Farbstoffe

Nach Khuen [Khu 94] ist die pH-Abhängigkeit dieser Absorptionsspektren im pH-Bereich zwischen 4 und 7 sehr gering. Durch Zusatz eines Phosphatpuffers wird darüber hinaus ein pH-Wert von 6,88 eingestellt. Die spektralphotometrisch bestimmten molaren Extinktionskoeffizienten für die verwendeten Ar⁺-Laserlinien betragen für Reaktivrot $123 \epsilon_{488} = 17600 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $\epsilon_{514} = 18500 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$, für Reaktivgelb $27 \epsilon_{488} = 22100 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ und $\epsilon_{514} = 6730 \text{ l mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ [Khu 94].

3.3 Lanthanoide

Aufgrund ihrer Stabilität werden Lanthanoide in der Laserspektroskopie gerne als Modellsubstanzen verwendet. Ferner zeigen die Absorptionsspektren schmalbandige Absorptionspeaks im UV/Vis-Bereich, eine Folge der paritätsverbotenen inneren f-f-Elektronenübergänge, die durch die außenliegenden 5s-, 5p- und 6s-Elektronenschalen zusätzlich von ihrer chemischen Umgebung abgeschirmt werden.

Für die Mehrkomponentenmessungen sind Substanzgemische von drei Lanthanoidlösungen angesetzt worden, deren Absorptionsspektren in Abb. 3.6 dargestellt sind.

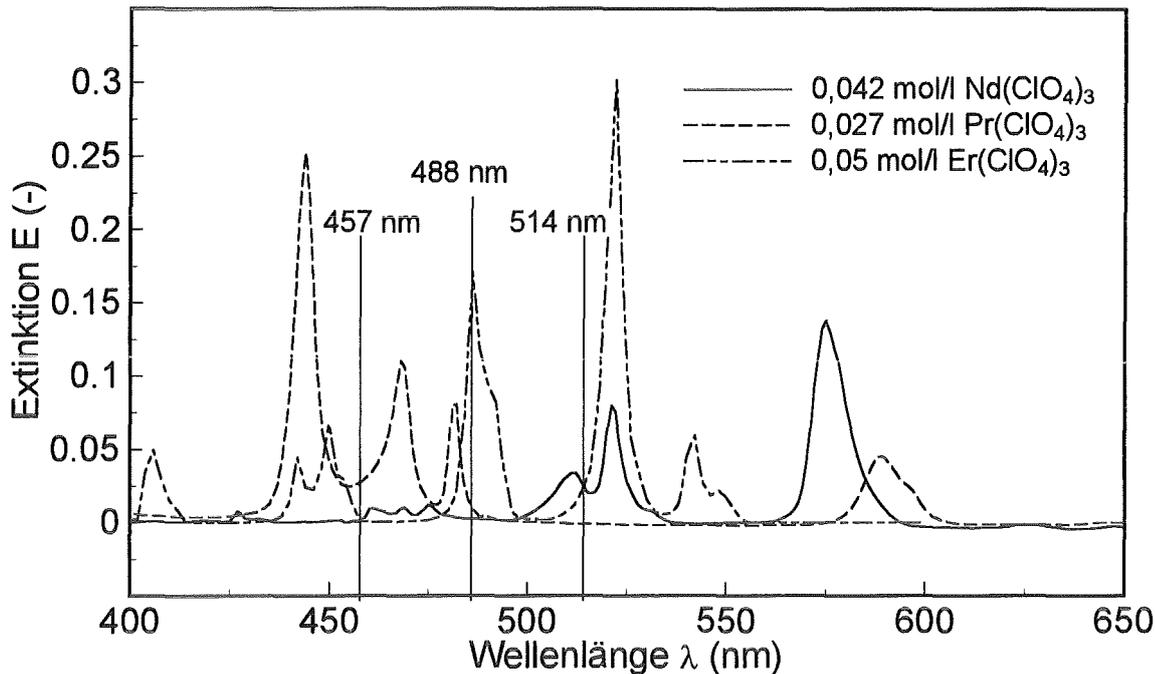


Abb. 3.6: Absorptionsspekten der verwendeten Lanthanoide, angegeben sind die verwendeten Ar⁺-Laserlinien

3.4 Ammoniak

Ammoniak ist ein farbloses, charakteristisch riechendes Spurengas. In der Natur und in der Landwirtschaft wird es als Zersetzungsprodukt stickstoffhaltiger organischer Moleküle freigesetzt. In technischen Anlagen, wie z.B. Energiekraftwerken, wird NH₃ als Reduktionsmittel für alle NO_x-Abgase in einem SCR-Verfahren (Selectiv Catalytic Reduction) zugesetzt, wobei eine kontinuierliche Dosierung und Abgaskontrolle erforderlich ist [OHBH 89]. Eine der Hauptschwierigkeiten der NH₃-Detektion mit der Photoakustik ist sein starkes Adsorptionsverhalten an Zellwänden aufgrund seiner hohen Polarität. Aus diesem Grund müssen adsorptionsarme Wandmaterialien verwendet werden und die Messungen im Durchfluß betrieben werden [Bec 85]. NH₃ wird neben den naßchemischen Methoden (Denuder-Technik) [WOS 93], gaschromatographisch oder massenspektroskopisch detektiert. Hierzu unterscheiden sich die spektroskopischen Techniken der Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS), Light Detection and Ranging (LIDAR) oder Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS), die eine direkte on-line Analyse oder Fernanalyse ermöglichen. Einen guten Überblick über diese Methoden wird von Sigrist gegeben [Sig 94]. All diesen spektroskopischen Methoden ist gemein, daß eine Anreicherung der Analyten unterbleibt und somit auch reaktive Substanzen in einer Fernanalyse detektiert werden können.

3.5 HPLC-Reagenzien

Die Trennung von DNOC und DNP in wäßrigen Lösungen ist mit der HPLC in einer Ionenpaar-Umkehrphasenchromatographie bei einer Wellenlänge von 364 nm durchgeführt worden. Hierbei wird die Ionisierbarkeit der Nitrophenole ausgenutzt, die im neutralen pH-Bereich nahezu vollständig dissoziiert vorliegen. Durch Zugabe des Ionenpaarreagenzes Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Cetrimid, 0,2 g/l) und eines Puffers (0,0006 M PO_4^{3-} , pH 6,88) werden die Pestizide in einem Methanol/Wasser-Eluenten (75:25 Vol.-% Methanol) getrennt. Die molaren Extinktionskoeffizienten der Pestizide sind im Eluenten spektrophotometrisch zu $\epsilon_{\text{DNOC},364 \text{ nm}} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ und $\epsilon_{\text{DNP},364 \text{ nm}} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bestimmt worden.

4 Experimenteller Teil

Ziel dieser Arbeit ist die Charakterisierung der PI als miniaturisiertes Detektorsystem. In diesem Kapitel wird einführend die Auswahl der Interferometertypen und das verwendete Auswerteverfahren der Interferenzmuster erklärt. Anschließend werden die unterschiedlichen Aufbauten in der Flüssigkeits- und der Gasanalyse dargestellt. In flüssigen Systemen ist der Einsatz der PI als Detektorsystem für Schadstoffe charakterisiert, wobei ferner die Verwendung des Sensors zur Mehrkomponentenanalyse betrachtet wird. Bei der Gasanalyse stehen die spektroskopischen Möglichkeiten des verwendeten CO₂-Lasers im Vordergrund, die eine quantitative Bestimmung von NH₃ selbst in kritischen Mehrkomponentensystemen ermöglichen.

4.1 Verwendete Zwei-Strahl-Interferometer

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Laserinterferometer gehören zu der Gruppe der amplitudenspaltenden Zwei-Strahl-Interferometer. Alle verwendeten Laser-Interferometer beruhen auf demselben Prinzip: der Laserstrahl wird in zwei kohärente Teilstrahlen mit gleicher Amplitude geteilt und nach Durchlaufen unterschiedlicher optischer Weglängen überlagert und das Interferenzmuster ausgewertet. Mit Hilfe geeigneter Laser lassen sich optische Weglängendifferenzen mit extrem hoher Genauigkeit bestimmen. Die verwendeten Interferometer enthalten hierzu verschiedene HeNe-Laser, die sich in Kohärenzlänge, Frequenz- und Intensitätsstabilität unterscheiden. Im Rahmen der Miniaturisierung sind Halbleiterlaserdioden verwendet worden, die entweder mittels Lichtleiter an den Interferometerchip herangeführt werden oder im Sensorkopf integriert sind. Neben den optischen Eigenschaften der Lichtquelle sind die Interferometertypen variiert worden.

Ein zur Bestimmung von Dichteschwankungen in strömenden Gasen und Flüssigkeiten häufig gebrauchter Typ ist das Interferometer nach Mach-Zehnder.

Das Mach-Zehnder-Interferometer

Das in Abb. 4.1 gezeigte Mach-Zehnder-Interferometer ist aus den in diesem Kapitel beschriebenen Komponenten selbst aufgebaut worden. Das Interferometer besteht aus zwei 50/50-Strahlteilern und zwei total reflektierenden 90°-Spiegeln. Der erste Strahlteiler ST1 teilt das einfallende HeNe-Laserlicht in zwei Teilstrahlen gleicher Intensität. Die zwei Teilstrahlen durchlaufen innerhalb des Interferometers unabhängig voneinander getrennte Wege, man spricht von den beiden Armen des Interferometers. Die Teilstrahlen werden durch die beiden 90°-Spiegel S1 und S2 derart auf den zweiten Strahlteiler ST2 geworfen, daß die austretenden Strahlen vollständig überlagern und interferieren können.

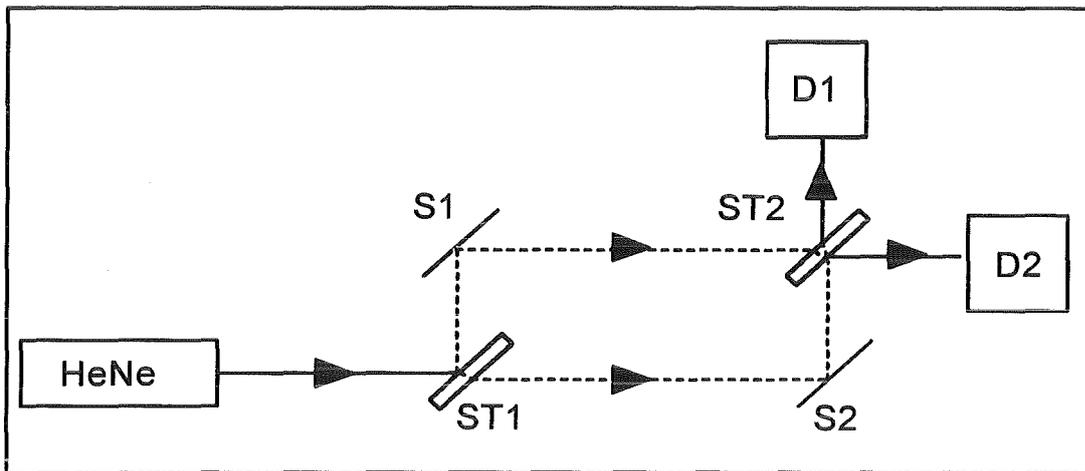


Abb. 4.1: Mach-Zehnder-Zwei-Strahl-Interferometer

Die Ausgänge des Interferometers fallen auf die (Photo-)Detektoren D1 und D2. Für die von Detektor D1 wahrgenommene Intensität I_1 gilt:

$$I_1 = 0,5 \cdot I_0 \cdot [1 + \cos(\phi_A - \phi_B)] = I_0 \cos^2 [0,5 \cdot (\phi_A - \phi_B)], \quad (4.1)$$

mit I_0 als Laserausgangsintensität und $(\phi_A - \phi_B)$ der Phasendifferenz der beiden Teilarme. Für die von D2 beobachtete Intensität I_2 ergibt sich aus Gründen der Energieerhaltung der komplementäre Betrag:

$$I_2 = 0,5 \cdot I_0 \cdot [1 - \cos(\phi_A - \phi_B)] = I_0 \sin^2 [0,5 \cdot (\phi_A - \phi_B)]. \quad (4.2)$$

Man erhält folglich durch Auswertung beider Photodiodensignale zwei um 180° zueinander phasenverschobene Interferometersignale.

Trägt man die von den Photodetektoren wahrgenommene Intensitätsänderungen als Funktion der Phasendifferenz auf, so erhält man die typischen Interferometerkennlinien (Abb. 4.2), die häufig auch als Interferenzfunktionen bezeichnet werden:

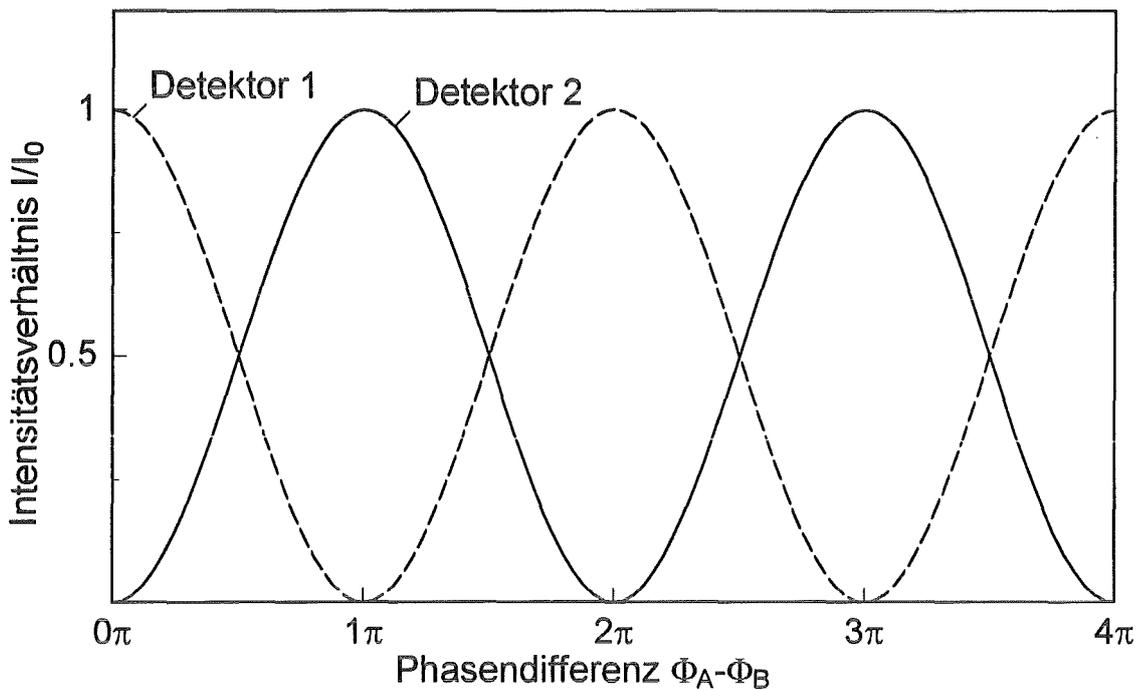


Abb. 4.2: Interferometerkennlinien

Man erkennt sowohl in Abb. 4.2 als auch aus den Formeln 4.1 und 4.2, daß bei Vorliegen identischer Phasenwerte von ϕ_A und ϕ_B die Phasendifferenz ($\phi_A - \phi_B$) Null beträgt und Detektor D1 die maximale Intensität beobachtet, während es bei Detektor D2 zur vollständigen Auslöschung der überlagerten Intensitäten kommt. Mit zunehmend größer werdenden Phasendifferenzen folgen die Kennlinien dem cos- bzw. sin-Charakter obiger Gleichungen. Für Wegdifferenzen größer als 2π wiederholen sich die Intensitätsbeziehungen zwischen Detektor D1 und D2 aufgrund der Periodizität der trigonometrischen Funktionen.

Das Mach-Zehnder-Interferometer ist infolge seiner vollkommen frei laufenden Arme ideal geeignet, Objekte in einen der beiden Arme einzubringen und die dadurch erzeugte Weglängenänderung zu vermessen. Aufgrund der nahezu gleichlangen Arme (häufig auch als hohe Symmetrie des Interferometers bezeichnet) ist dieser Interferometertyp auf keine Laserquellen mit hoher Kohärenz und Frequenzstabilität angewiesen, da die Phasendifferenz ($\phi_A - \phi_B$) extrem klein ist.

Im Rahmen der Miniaturisierung wurden Mikrointerferometer der Firmen CSO und Euchner eingesetzt. Diese für die Bestimmung von Längenänderungen konzipierten Interferometer beruhen auf grundsätzlich unterschiedlichen Bauprinzipien, die im folgenden dargestellt werden.

Das CSO-Mikrointerferometer HC 250

Das CSO-Mikrointerferometer ist ein in SiO_2 -Technik gefertigtes Doppel-Michelson-Interferometer [PBA 93], Modell HC 250 (Fa. Compagnie des Senseurs Optiques, Grenoble). Abbildung 4.3 zeigt die Schemazeichnung des miniaturisierten Interferometers, das in einen Si-Chip mit den Ausmaßen $7,5 \text{ mm} \times 7,5 \text{ mm} \times 0,5 \text{ mm}$ integriert ist. Im Gegensatz

zum oben beschriebenen Mach-Zehnder-Interferometer besteht das Michelson-Interferometer ausschließlich aus einem einzigen Strahlteiler und zwei total reflektierenden Spiegeln (s. Abb. 2.2).

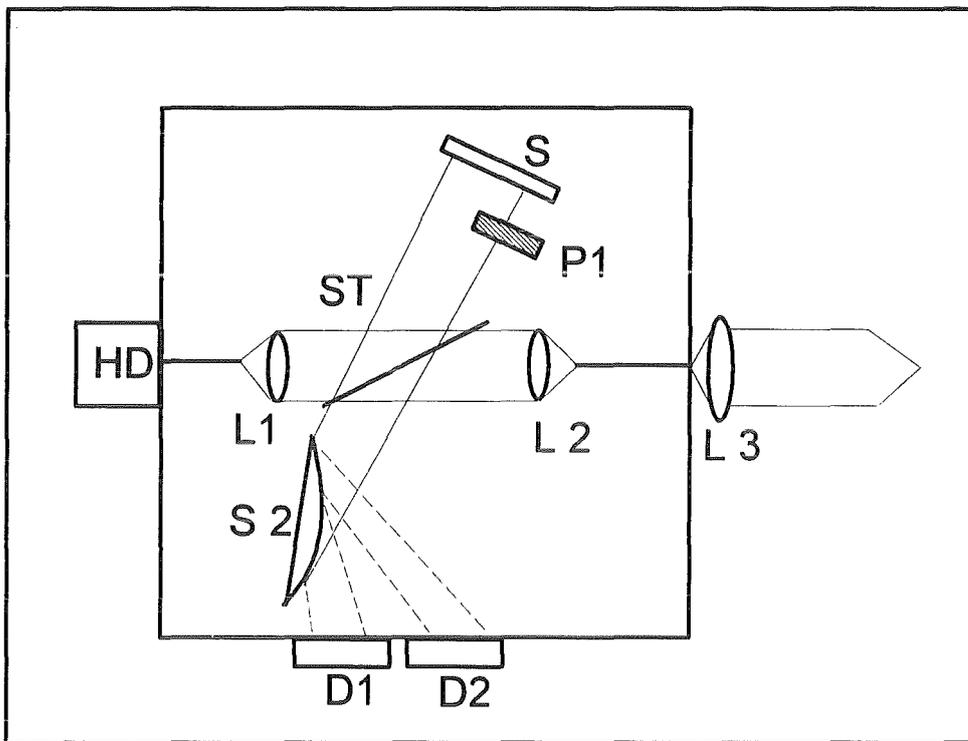


Abb. 4.3: Schemazeichnung des CSO-Interferometerchips nach [PBA 93]

Ausgehend von einer Halbleiterlaserdiode HD mit der Wellenlänge von 780 nm wird der Strahl direkt in den Chip eingekoppelt. Über eine „integriert optische Linse L1“ wird der Strahl aufgeweitet und kollimiert auf einen „50/50- Strahlteiler ST“ geführt, der den Strahl in die beiden Arme zerlegt. Während der Referenzarm vollständig im Innern des Chips integriert ist und am „Spiegel S“ in sich reflektiert wird, tritt der Meßstrahl über eine „kollimierende Aufweitungsoptik“ aus (L2 und L3). Der Meßstrahl wird an einem total reflektierenden Spiegel zurückgeworfen (nicht eingezeichnet) und tritt über die Kollimatoroptik in den Chip ein. Durch einen in den Referenzarm eingebrachten „Phasenschieber P1“ wird der Referenzstrahl geteilt und die beiden Strahlen zueinander um 90° phasenverschoben. Meßstrahl und gesplitteter Referenzstrahl werden nach erneutem Durchqueren des „Strahlteilers ST“ zur Interferenz gebracht und durch einen „Wölbspiegel S 2“ derart aufgeweitet, daß die phasenabhängigen Teilstrahlen auf zwei räumlich getrennte Photodioden D1 und D2 treffen, die am Chip befestigt sind. Die verwendeten optischen Bauteile sind bei Herstellung des Chips in integriert optischer Vielschichtbauweise gefertigt. In Abbildung 4.4 sind die wichtigsten Teile gezeigt. Allen Komponenten dient eine Si-Schicht als Trägersubstanz. In den folgenden Schichten wird durch Verwendung von Materialien mit stark unterschiedlichen Brechungsindizes die Lichtführung erreicht. Auf der optisch undurchlässigen Si-Trägerschicht wird eine lichtdurchlässige SiO₂-Grundsicht aufgebracht. Ihr folgt die

eigentliche Si_3N_4 -Lichtleiterschicht, die das Laserlicht führt, die wiederum von einer SiO_2 -Deckschicht vollständig geschützt wird. Aufgrund der geringen Dicke der Si_3N_4 -Lichtleiterschicht von etwa 165 nm breitet sich das evaneszente Feld in den angrenzenden SiO_2 -Schichten aus, ohne allerdings wegen der großen Brechungsindexunterschiede vollständig auszukoppeln ($n(\text{Si}_3\text{N}_4) = 1,99$, $n(\text{SiO}_2) = 1,46$). Der Deckschicht kommt hierbei besondere Bedeutung zu: einerseits schützt sie die Wellleiterschicht vor Außeneinflüssen, andererseits beeinflusst sie durch aufgebraachte Oberflächenstrukturen den Brechungsindex des evaneszenten Feldes. Weitergehende Informationen über die Herstellungsprozesse der Schichten sind in der Literatur beschrieben [CSO 93].

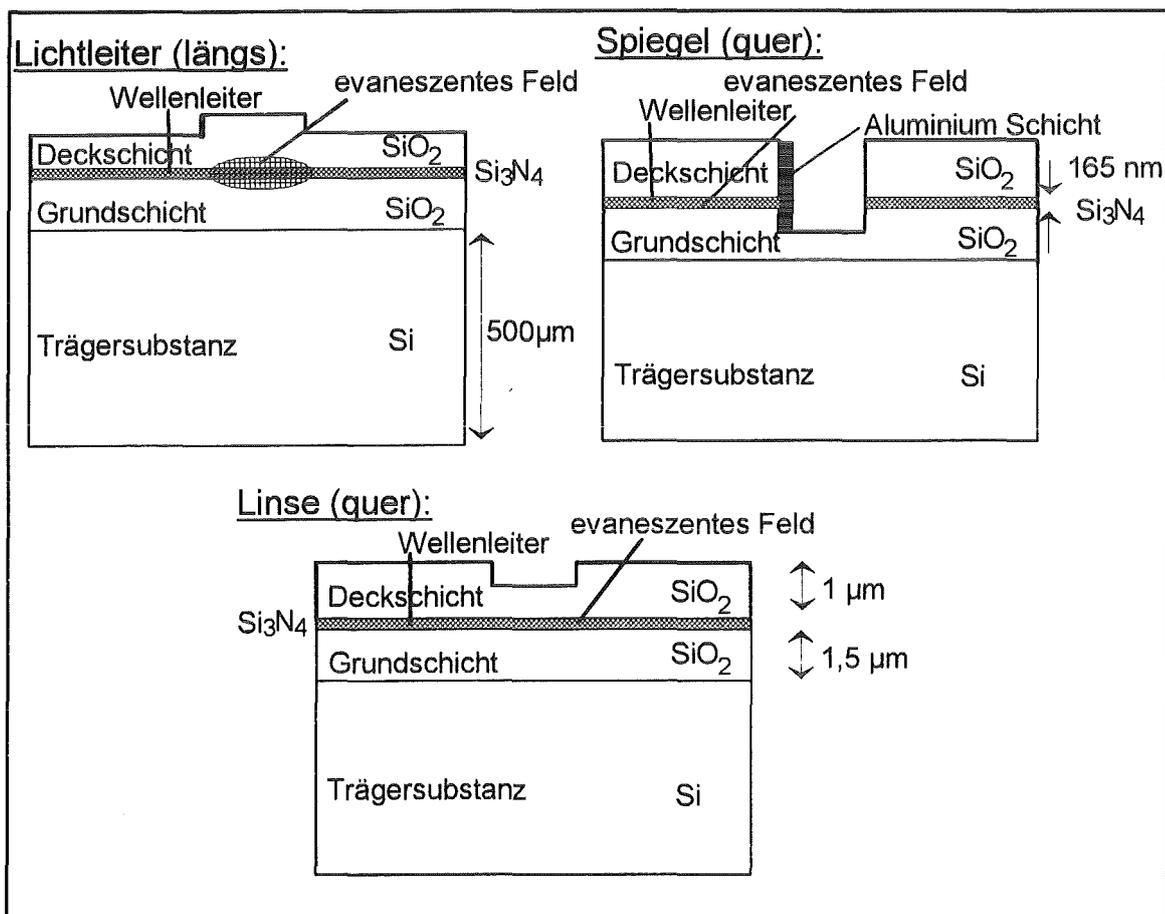


Abb. 4.4: Querschnittszeichnung von integriert optischen Komponenten des Si-Chips

Die von den Photodioden abgegebenen Interferenzintensitäten werden als sin- und cos-Signal analog ausgegeben. Mit diesen beiden Signalen ist mit Hilfe der Drehzeigerbestimmung eine Richtungsangabe in der Längenmeßtechnik möglich. Man erhält die in Abb. 4.5 dargestellten Interferometerkennlinien. Das dritte verwendete Interferometer ist wie das CSO-Interferometer ein Doppel-Michelson-Mikrointerferometer; unterscheidet sich allerdings von diesem grundlegend in der Bauart.

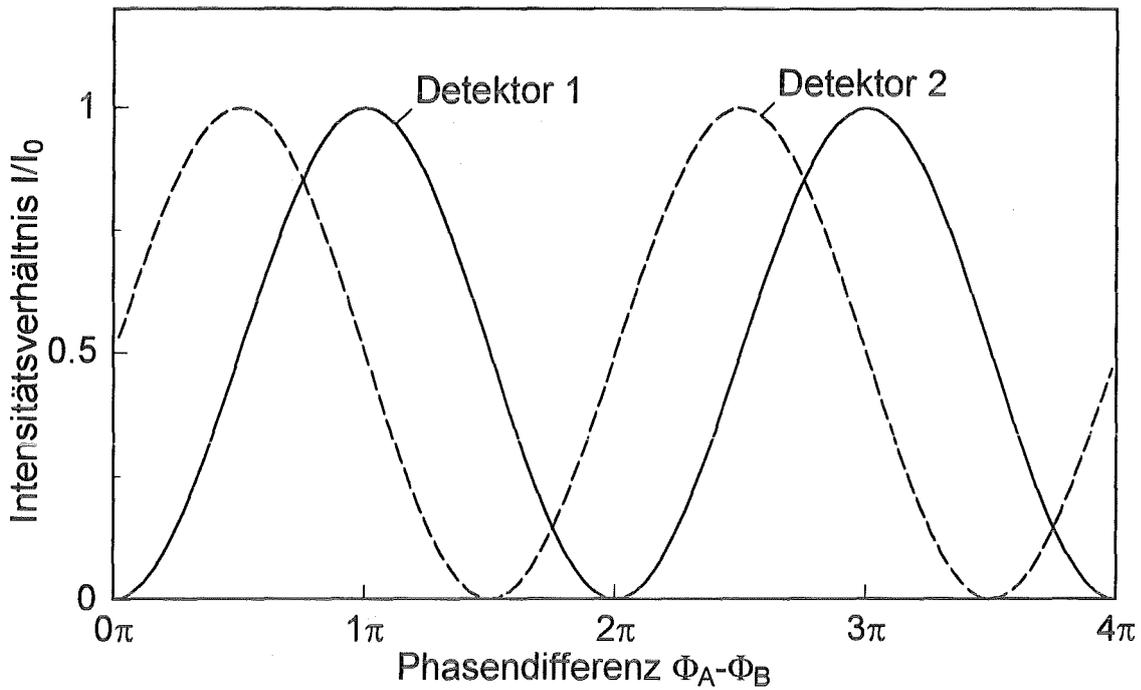


Abb. 4.5: Interferometerkennlinien der Doppel-Interferometer

Das Euchner-Mikrointerferometer

Im Gegensatz zum obigen Mikrosystem besteht das Euchner-System (Modell LIF, Fa. IOT, Leinfelden-Echterdingen) aus einem planaren 3 x 3-Richtkoppler auf Glassubstrat. Die Herstellung vergrabener Wellenleiter erfolgt durch Ionenaustausch [Roß 89, Fue 91]. Diese entstehen, wenn entlang vorgegebener Strukturen Ionen höherer Polarisierbarkeit, beispielsweise aus einer Salzsäure, gegen metallische Ionen aus der Glasoberfläche ausgetauscht werden. Der integriert optische Chip ist in Abb. 4.6 gezeigt.

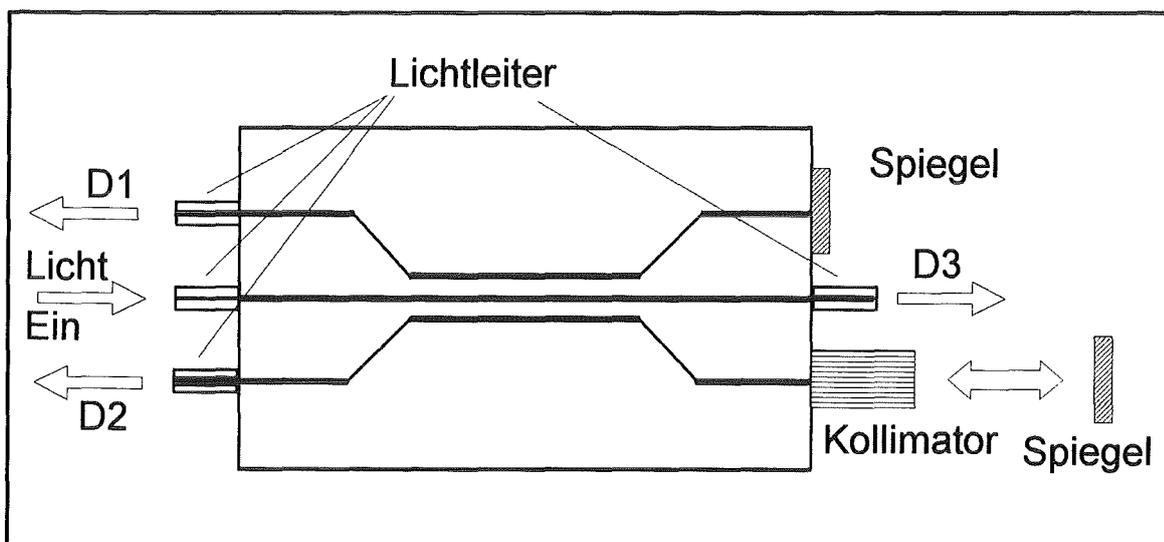


Abb. 4.6: Schemazeichnung des Euchner-Chips

Der 3 x 3-Koppler wirkt sowohl als Strahlteiler als auch als Phasendemodulator. Über eine Monomodefaser wird kohärentes Licht der Halbleiterlaserdiode herangeführt und in den Chip eingekoppelt. Im Zentrum des Chips verlaufen die eingegrabenen Lichtleiter so nahe aneinander, daß das Licht über das evaneszente Feld gleichmäßig in die Arme des Interferometers aufgeteilt werden kann. Während der Ausgang des Referenzarms verspiegelt ist, kann das Licht des Meßarms über eine Kollimatoroptik aus dem Chip austreten und die Meßstrecke bis zum Meßreflektor durchlaufen. Beide Arme werden entsprechend dem Michelson-Prinzip in sich reflektiert und durchlaufen erneut den „Strahlteiler“, der nun als „Phasendemodulator“ fungiert. Die Verwendung eines 3 x 3-Richtkopplers als Phasendemodulator wurde erstmals von Sheem vorgeschlagen [She 80]. Die drei Interferometerausgänge unterscheiden sich nach Koo [KTD 82] um je 120° in ihrer Phasenlage. Sie sind über Multimode-Lichtleiter mit Photodioden innerhalb der Kontrolleinheit verbunden, welche die Intensitäten der Ausgangssignale erfassen. Auf die erwünschte 90° -Phasenverschiebung kann durch Zeigerauswertung der Teilsignale zurückgerechnet werden [GN 91]. Die beiden um 90° phasenverschobenen Signale können über Analogausgänge abgegriffen werden und ergeben die gleichen Interferometerkennlinien, wie sie schon in Abb. 4.5 dargestellt sind. Das Euchner-System besitzt im Gegensatz zum CSO-System eine externe Temperaturregelung der Laserdiode; das Strahlprofil des Meßstrahls ist wegen der Lichtleiterführung nahezu gaußförmig, während das des CSO-Systems aufgrund seiner Frequenzstabilisierung ein Diodenlaserprofil zeigt. Beide Systeme besitzen hinsichtlich ihrer Anwendung als Längenmeßgeräte Zählersysteme der Interferenzmaxima, wie auch Interpolationssysteme zur Unterteilung der Perioden.

4.1.1 Auswertung der Interferenzmuster

Während bei den Mikrointerferometern die sin- und cos-Signale über Analogausgänge direkt abgegriffen werden, muß bei dem selbstaufgebauten Mach-Zehnder-Interferometer die Interferometerkennlinie durch geeignete Konstruktion des Detektors erst ermittelt werden. Bei den bisherigen Betrachtungen wurde vorausgesetzt, daß die im Interferometer zur Superposition gebrachten Teilstrahlen vollständig kollinear überlagern und die Wellenfronten vollkommen planar ausgerichtet sind. Nur in diesem Fall sind die von den Detektoren aufgefangenen Intensitäten an jeder Stelle der Detektoroberfläche identisch, da die Phasendifferenz immer denselben Wert besitzt. Geht man hingegen von gekrümmten Phasenfronten aus, wie sie durch Verwendung von Optiken entstehen, unterscheidet man zwischen zwei Typen von Interferenzmustern. Man spricht einerseits von Interferenzen gleicher Neigung, die im Unendlichen liegen [Hec 91, S. 376-382], [Har 85, S. 25] und die nach dem österreichischen Physiker Karl Haidinger auch als Haidingersche Ringe bezeichnet werden (Abb. 4.7). Wird der freie Spiegel eines Michelson-Interferometers auf das Interferometer zubewegt, verkleinern sich die kreisrunden Ringe zum Zentrum hin und verschwinden dort. Sind die Spiegel des Interferometers andererseits zueinander geneigt und bilden einen kleinen

Winkel, so entstehen Interferenzen gleicher Dicke, die auch als Fizeausche Streifen bezeichnet werden. Sowohl Streifenanzahl als auch Streifenabstand, der stets einer Phasendifferenz von 2π entspricht, verkleinern sich mit zunehmendem Verkippungswinkel zwischen beiden Teilarmen. Der oben beschriebene Fall paralleler Phasenfronten ist also nur der Grenzfall des unendlichen Streifenabstands bei nicht vorhandener Verkippung der total reflektierenden Spiegel.

Bewegt man den freien Spiegel um die Länge von $\lambda/2$, verschieben sich die Interferenzmaxima zu der Position, die zuvor von einem benachbarten Streifen belegt war. Bei Verwendung einer Lochblende zählt man die Anzahl N der Streifen, die durch die Lochblende wandern. Für die Abstandsänderung Δd gilt [Hec 91, S. 377]:

$$\Delta d = N \cdot \left(\frac{\lambda}{2} \right), \quad (4.3)$$

mit N der Anzahl der Maxima und λ der Wellenlänge.

Gleiches gilt für die Weglängenbestimmung bei Interferenzen gleicher Neigung. Befindet sich der Detektor auf dem innersten der Haidingerschen Ringe, so kann die optische Weglängenänderung als Intensitätsverschiebung zwischen einem Maximum und einem Minimum gemessen werden.

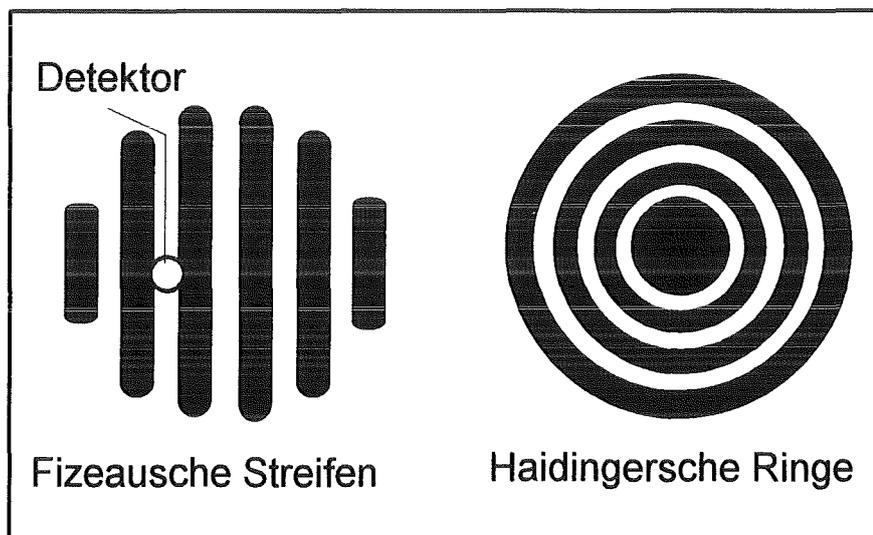


Abb. 4.7: Interferenzmuster

Soll der Detektor ein Signal mit hoher Auflösung liefern, sollte seine aktive Detektorfläche gegen Null streben. Da damit umgekehrt die vom Detektor erfaßte Lichtintensität stark sinkt, ist die Wahl der richtigen Lochblende eine Optimierungsgröße.

Ferner muß der Kontrast [Hec 89, S. 535] zwischen Interferenzmaximum I_{MAX} und -minimum I_{MIN} beachtet werden. Der Kontrast K ist definiert als:

$$K = \frac{I_{\text{MAX}} - I_{\text{MIN}}}{I_{\text{MAX}} + I_{\text{MIN}}}. \quad (4.4)$$

Das Erreichen eines möglichst hohen Kontrastes ist das Hauptziel der Justierung mit dem Mach-Zehnder-Interferometer; über das Vermessen der Interferometerkennlinie kann diese Größe vor jeder Messung bestimmt werden. Voraussetzung hierfür ist die Verwendung gleicher Amplituden im Referenz- und Meßarm, da somit Interferenzen von maximalem Kontrast entstehen [Hec 89, S. 356].

4.1.2 Demodulationstechniken

Zur Bestimmung kleinster Phasenverschiebungen ist das in der Längenmeßtechnik übliche Zählen der Interferenzmaxima nicht ausreichend. Um Phasenverschiebungen detektieren zu können, die deutlich kleiner sind als $\lambda/2$, müssen Bruchteile der Interferometerkennlinie aufgelöst werden. Hierbei besteht die Schwierigkeit, daß die detektierbaren Intensitätsänderungen abhängig von der absoluten Phasenlage des Interferometers sind. Die höchste Empfindlichkeit des Verfahrens ist gegeben, wenn der Detektor exakt zwischen einem Maximum und einem Minimum positioniert werden kann. Bei dieser Phasenlage, die einer Phasendifferenz $\Delta\phi$ von $\pi/2$ entspricht, werden die Intensitätsänderungen, die die Photodiode hinter der Lochblende registriert, bei konstantem photothermischem Signal am größten. Das photothermische Signal wird durch zeitliche Modulation der Anregungsenergie in Erwärmungs- und Abkühlungsphasen unterteilt. Man erhält als photothermisches Signal ein periodisches Dreieckssignal, welches als Funktion der Zeit, eine Mittelwertbildung zuläßt. Bewegt sich die Grundeinstellung des Interferometers auf ein Vielfaches von π zu, so werden die photothermisch induzierten Intensitätsänderungen deutlich kleiner, wie in Abb. 4.8 bildlich gezeigt wird.

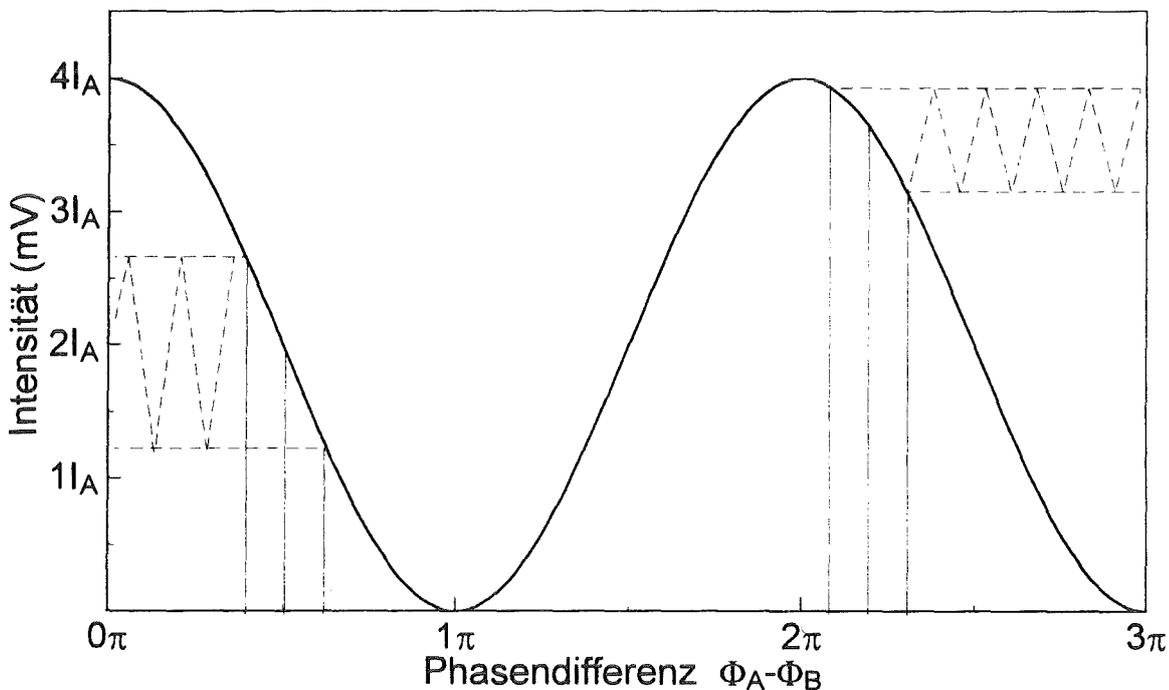


Abb. 4.8: Photothermisches Signal in Abhängigkeit von der Phasenlage

Die realen, phasenabhängigen, photothermischen Signale, die mit einem Speicheroszilloskop erfaßt werden, sind in Abb. 4.9 dargestellt. Im Gegensatz zur Abb. 4.8 wird die Interferometerkennlinie, wie auch die photothermischen Signalkurven als Funktion der Zeit aufgenommen. Von der Interferometerkennlinie sind ausschließlich die Extremwerte zu sehen, die als maximale Verstärkung (Superposition) und maximale Abschwächung (Auslöschung) bezeichnet sind. Die Laserleistung des Anregungslasers wird mit 1,8 Hz zeitlich moduliert, wodurch sich die Dreieckssignale des photothermischen Detektors ergeben. Während Signalkurve 1 um einen Intensitätswert von etwa 26 μW schwankt, was einer ganzzahligen Phasendifferenz von $\pi/2$ entspricht, verläuft Signalkurve 2 bei $3/4\pi$ und zeigt eine deutlich kleinere Amplitude als Signal 1.

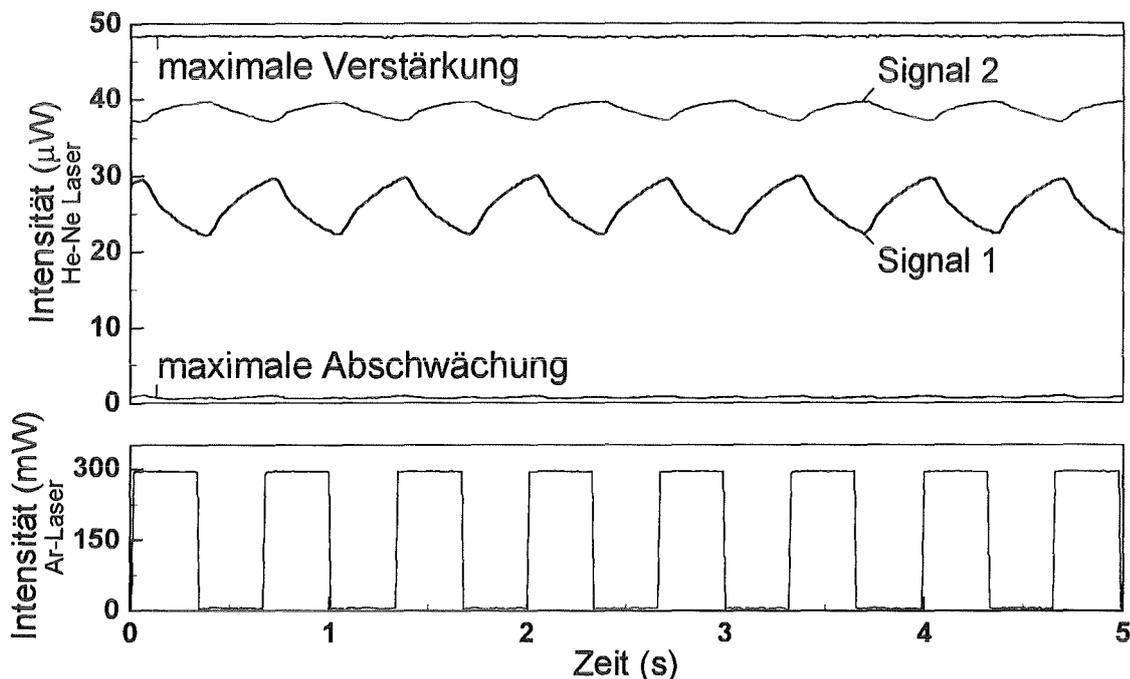


Abb. 4.9: Signalabhängigkeit von absoluter Phasenlage

Um dennoch eine Linearisierung des Meßbereichs zu bewirken werden aktive und passive Demodulationstechniken verwendet.

Aktive Demodulation

Die aktive Demodulationstechnik ist das klassische Verfahren zur Bestimmung kleinster Phasenverschiebungen in der photothermischen Interferometrie. Es beruht auf der festen Einstellung des sogenannten „Quadraturpunktes“. Dieser Wert entspricht einem ganzzahligen Vielfachen der Phasendifferenz von $\pi/2$ und kann durch eine kontinuierliche Intensitätsmessung bei bekannter Interferometerkennlinie eingestellt werden. Mit Hilfe aktiver Stallelemente an den Spiegeln des Interferometers, wie z.B. Piezostallelemente kann die Phasendifferenz zwischen den Armen verändert werden. Durch zufällige, niederfrequente Temperatur- und Druckfluktuationen in der Umgebungsluft tritt allerdings häufig ein Pha-

sendrift zwischen den beiden Armen des Interferometers auf, der das oben beschriebene Problem der Amplitudenverschiebung („signal fading“) erzeugt. Folglich muß neben der Justierung des Quadraturpunktes eine Steuerung des Piezostellelements möglich sein, um den Phasendrift zu kompensieren. Diese Kompensationstechnik ist im Rahmen der Arbeit auf das Mach-Zehnder Interferometer angewendet worden, da dieses Interferometer zwei Ausgänge besitzt, welche die gleiche Phaseninformation enthalten.

Passive Demodulation

Zielsetzung der Arbeit ist die Anwendung der photothermischen Interferometrie als miniaturisiertes Sensorsystem. Zur Verwirklichung dieses Konzeptes muß auf aufwendige Stellglieder, wie die obigen Piezostellelemente, und ihre Ansteuerungselektronik verzichtet werden. Außerdem müssen auch möglichst viele Justierschritte vereinfacht werden, da sie mit einem Mikroanalysensystem kaum vereinbar sind. Dies gelingt im folgenden mit der Einführung der passiven Kompensationstechnik. Wegbereiter dieser Arbeitstechnik waren Dandridge, Tveten und Giallorenzi [DTG 82], die erkannten, daß der Meßbereich eines Glasfaserinterferometers durch zusätzliche Erzeugung eines 90°-phasenverschobenen Signals bis in den µrad-Bereich linearisiert werden kann. Sie schlugen hierzu mehrere Interferometertypen vor, wie z.B. Zwei-Frequenzinterferometer, die sich der Heterodyne-Auswertung bedienen, Zwei-Polarisationsinterferometer, wie auch einen 3 x 3-Richtkoppler. Das theoretische Grundkonzept ist dabei denkbar einfach: Die Ausgangsleistungen des sin- und des cos-Signals, die zueinander um π/2 phasenverschoben sind, werden aufgefangen und rechnerisch wie folgt bearbeitet:

$$\Delta P_A = K \cdot \Delta\phi(t) \cdot \sin\phi \quad (4.5)$$

$$\Delta P_B = K \cdot \Delta\phi(t) \cdot \cos\phi \quad (4.6)$$

mit K Amplitudenkonstanten,
 $\Delta\phi(t)$ photothermisch induzierte Phasenverschiebung im µrad-Bereich,
 ϕ Phasenwert des Interferometers.

Durch Quadrieren, Addieren und Wurzel ziehen von obigen Gleichungen erhält man:

$$\Delta P = \sqrt{(\Delta P_A^2 + \Delta P_B^2)} = K \cdot \Delta\phi(t) \quad (4.7)$$

Somit ist das kompensierte Signal direkt proportional zu der erzeugten Phasenverschiebung; der Meßbereich ist linearisiert.

Ein Beispiel für die passive Kompensation und eine Beschreibung der Justierung der Mikrointerferometer unter Berücksichtigung des Phasendriffs ist in Kapitel 4.2.2 gegeben.

4.2 Flüssigkeitsanalyse

In der Flüssigkeitsanalyse sind wäßrige Lösungen von Pestiziden, Farbstoffen und Lanthanoidlösungen spektral erfaßt worden. Das Sensorsystem wird auf maximale Sensitivität ausgelegt.

4.2.1 Der Ar⁺-Laser als Anregungslaser

Für die Flüssigkeitsanalyse ist ein kontinuierlicher Argonionenlaser (Innova 200-20, Fa. COHERENT) als Anregungslichtquelle eingesetzt worden. Wie in vorhergehenden Arbeiten gezeigt [Boh 92, Sch 94, Khu 94], ist dieses Lasersystem aufgrund seiner Leistungsstabilität und Strahlqualität für photothermische Methoden in Flüssigkeiten besonders geeignet. Der Laser ist zudem sowohl im single-line-Modus als auch im multi-line-Modus betrieben worden. Im single-line-Betrieb sind folgende Wellenlängen bevorzugt verwendet worden: die 364 nm-Linie zur Untersuchung der Pestizidgemische, die 488 nm- und 514 nm-Linien bei der Betrachtung von Farbstoffsystemen und den Lanthanoidlösungen. Die Leistung des Lasers wurde hierbei auf einen Energiebereich von 100-300 mW begrenzt. Wird das Prisma im Reflektor der Laserröhre entfernt, werden sämtliche Argonlinien gleichzeitig verstärkt. Man erhält in Abhängigkeit von der Gesamtleistung des Anregungslasers das in Tabelle 4.1, S. 39 dargestellte Energiespektrum. Für die in Kapitel 4.2.5 beschriebene und in Kapitel 5.4 durchgeführte Mehrkomponentenanalyse sind die Einzellinien mittels eines akustooptischen Modulators selektiert und zeitversetzt auf die Probe abgelenkt worden, so daß eine Spektrenanalyse möglich geworden ist.

Der kontinuierliche Anregungsstrahl wird entweder durch einen mechanischen Modulator (Chopper) oder den akustooptischen Modulator zeitlich in periodische Anregungs- und Abkühlungsphasen unterteilt, so daß die detektierbare Signaländerung als frequenzabhängiges Signal entsteht.

4.2.2 Apparativer Aufbau

Die Flüssigkeitsmessungen sind mit den drei beschriebenen Interferometertypen durchgeführt worden. Generell wird zwischen den Aufbauten mit den Mikrointerferometern und dem makroskopischen Mach-Zehnder-Interferometer unterschieden, da unterschiedliche Wechselwirkungsstrecken, Auswertungsmethoden und Justierungsvorschriften vorliegen. Es werden im folgenden die Aufbauten der Systeme beschrieben, wobei auf den meßtechnischen Ablauf der Justierung mit den Mikrointerferometern besonders eingegangen wird.

In Abb. 4.10 ist der Aufbau mit den Doppelmikrointerferometern gezeigt.

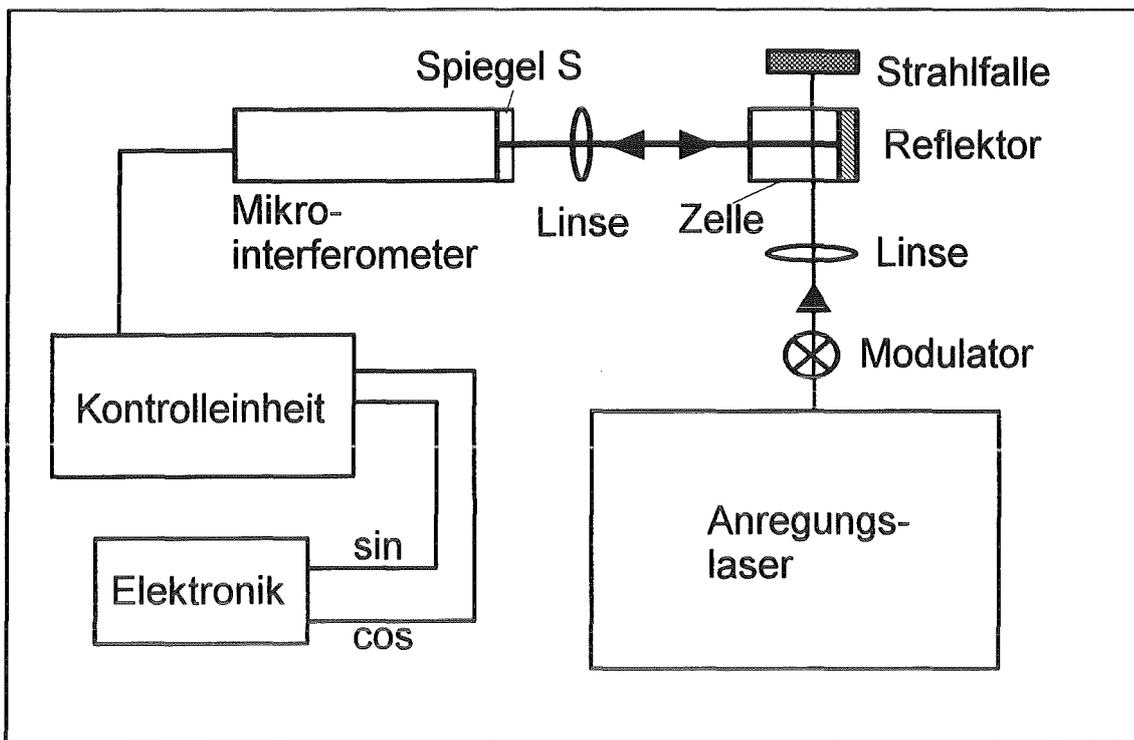


Abb. 4.10: Schematischer Aufbau der photothermischen Interferometrie mit den Mikrointerferometern

Der Ar^+ -Laser wird im single- oder multi-line-Betrieb über eine Linse der Brennweite 60 mm in die Zelle fokussiert und durch einen Chopper (single-line) oder einen akustooptischen Modulator (multi-line) zeitlich in Anregungs- und Abkühlungsphasen unterteilt. Das Mikrointerferometer wird von einer Halbleiterlaserdioden mit der Wellenlänge von 780 nm gespeist, die entweder in der Kontrolleinheit (Euchner) oder im Interferometergehäuse (CSO) temperatur- und leistungsstabilisiert wird. Der Interferometerstrahl wird mit einer Linse der Brennweite 30 mm auf den Retroreflektor fokussiert, der unmittelbar hinter der justierbaren Zelle montiert ist. Der Strahl wird ins Interferometer zurück reflektiert und durchläuft hierbei die wäßrige Probe ein zweites Mal. Mit dem Spiegel S kann die Wechselwirkungsstrecke nochmals verdoppelt werden, so daß eine vierfache Wechselwirkungsstrecke entsteht. In dieser Arbeit sind unterschiedliche Reflektoren benutzt worden; sogenannte Kugel- und Prismenretroreflektoren bei denen Einfallswinkel und Ausfallswinkel einander entsprechen. Das sin- und cos-Signal des Doppelinterferometers wird analog abgegriffen und über die Lock-In-Verstärker (Modell 5206, Fa. EG&G) ausgewertet. Die verwendete Probenküvette (Material suprasil I, Fa. HELLMMA), mit einer Schichtdicke von 10 mm und einer Wandstärke von 1,25 mm, ist auf einer justierbaren Halterung befestigt worden, um den Strahlenversatz ausgleichen zu können. Für die Messung mit strömenden Medien sind spezielle Durchflußküvetten zum Einsatz (siehe 4.2.6) gekommen.

Im folgenden ist der meßtechnische Ablauf der Justierung des Doppelinterferometers beschrieben. Grundlage der passiven Kompensation sind die beiden 90° -phasenverschobenen Signale. Die Grundjustierung wird durch die Bestimmung der maximalen Amplitude beider

Interferometer überprüft, deren Wert identisch sein sollte. Durch einen Phasendrift ($>2\pi$), der durch Temperatureffekte der Interferometerumgebung ausgelöst wird, wandert das Interferometer über die gesamte Interferometerkennlinie. Für photothermisch erzeugte Phasenverschiebungen $\Delta\phi(t)$ kleiner 10^{-2} entspricht das aufgezeichnete Amplitudensignal der einzelnen Interferometer daher einem sinus-förmigen-Verlauf. Abb. 4.11 und Abb. 4.12 zeigen hierbei für unterschiedliche Justierungen die über eine Meßzeit von 51 Minuten detektierten photothermischen Signale, die mit einer 1,2 mmolaren $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung bei einer Anregungswellenlänge von 364 nm, einer Chopperfrequenz von 4,3 Hz und einer Laserleistung von 90 mW mit dem CSO-Interferometer detektiert worden sind.

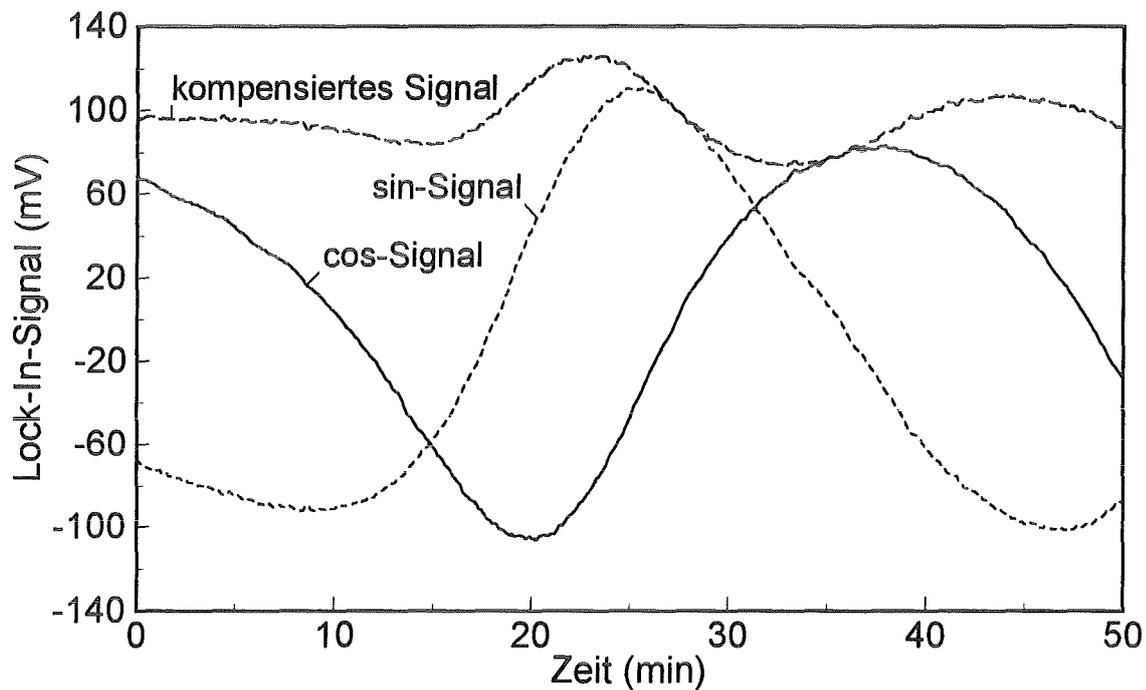


Abb. 4.11: Dejustiertes Interferometersystem

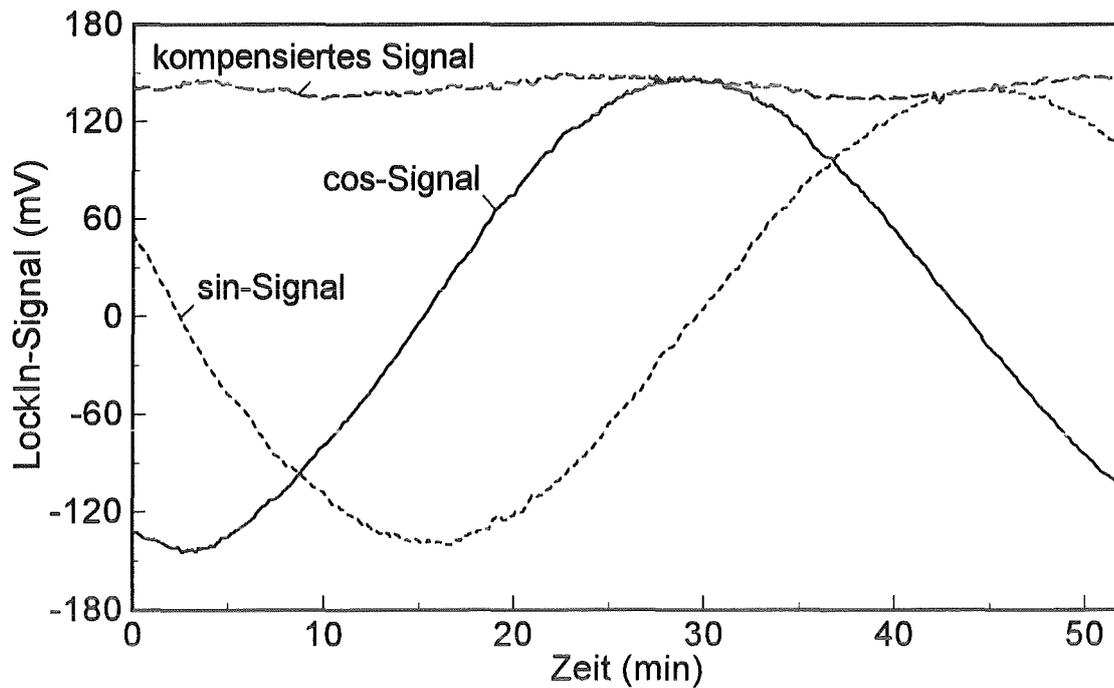


Abb. 4.12: Justiertes Interferometersystem

Die als sin- und cos-Signal bezeichneten Kurven geben die mit dem Lock-In-Verstärker aufgezeichneten Meßwerte der beiden um 90° phasenverschobenen Analogausgänge wieder, wobei in beiden Abbildungen das Interferometer ungefähr einen Phasendrift von 2π unterliegt und somit eine Periode vollständig durchlaufen wird. Neben den beiden Analogsignalen wird das nach Gleichung (4.7) berechnete, kompensierte Signal dargestellt, wobei das Abweichen vom Mittelwert auf Justierungsfehler zurückgeführt werden kann. In Abb. 4.11 sind dies die unterschiedlich hohen Amplituden des sin-Signals im Vergleich zu dem cos-Signal, ein systematischer Fehler der durch exaktere Justierung minimiert werden kann (Abb. 4.12).

Die optimale Justierung des Doppelinterferometers kann durch eine weitere graphische Darstellung ideal verdeutlicht werden. Trägt man das cos-Signal als Funktion des sin-Signals auf, so erhält man die sogenannte Lissajoussche Figur. Bei einer idealen Justierung des Reflektors ist diese durch einen Kreis gegeben, bei einer Dejustierung ist sie zu einer Ellipse verzerrt. Die Justierung ist im folgenden für obige Beispiele gezeigt.

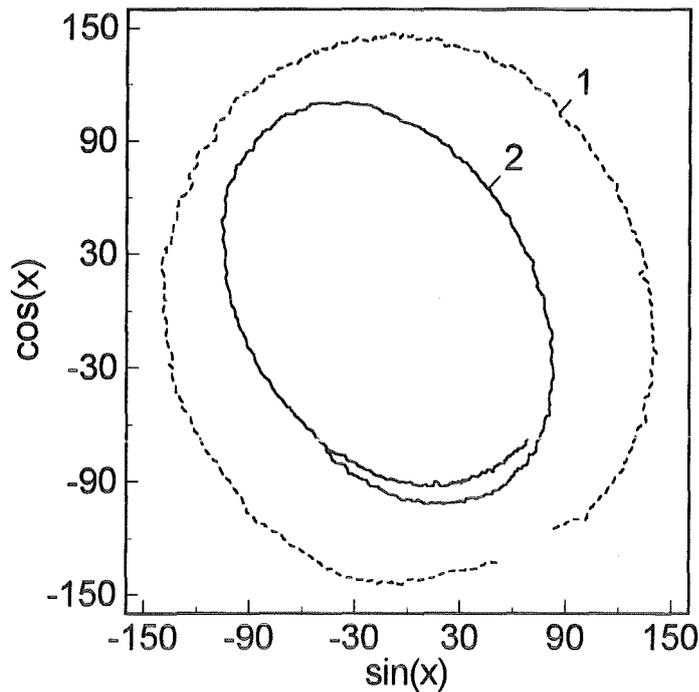


Abb. 4.13: Lissajoussche Figuren des justierten (1) und des dejustierten (2) Interferometers

Während die Lissajoussche Figur 1 nahezu kreisähnlich verläuft, ist die Lissajoussche Figur 2 des dejustierten Interferometers zu einer Ellipse verzerrt. Ferner wird beim dejustierten System ein weiterer Fehler offensichtlich. Die Figur zeigt keine Periodizität, d.h. nach Ablauf einer vollen Periode kehrt sie nicht zum Ausgangspunkt zurück. Kehrt eine Lissajoussche Figur nicht zu ihrem Ursprungswert zurück, bedeutet dies, daß das sin- und cos-Signal unterschiedliche Frequenzen besitzen, was auf eine Verschiebung der Phasendifferenz zwischen sin- und cos-Signal durch Dejustierung schließen läßt.

Die Lissajoussche Figur des justierten Interferometers kann zur Kalibrierung des Interferometers benutzt werden, da die Abweichungen von der idealen Kreisfigur durch Fitparameter festgehalten werden kann und die Meßwerte in dem Bereich von 2π korrigiert werden können. In Abb. 4.14 ist der Aufbau der photothermischen Interferometrie gezeigt.

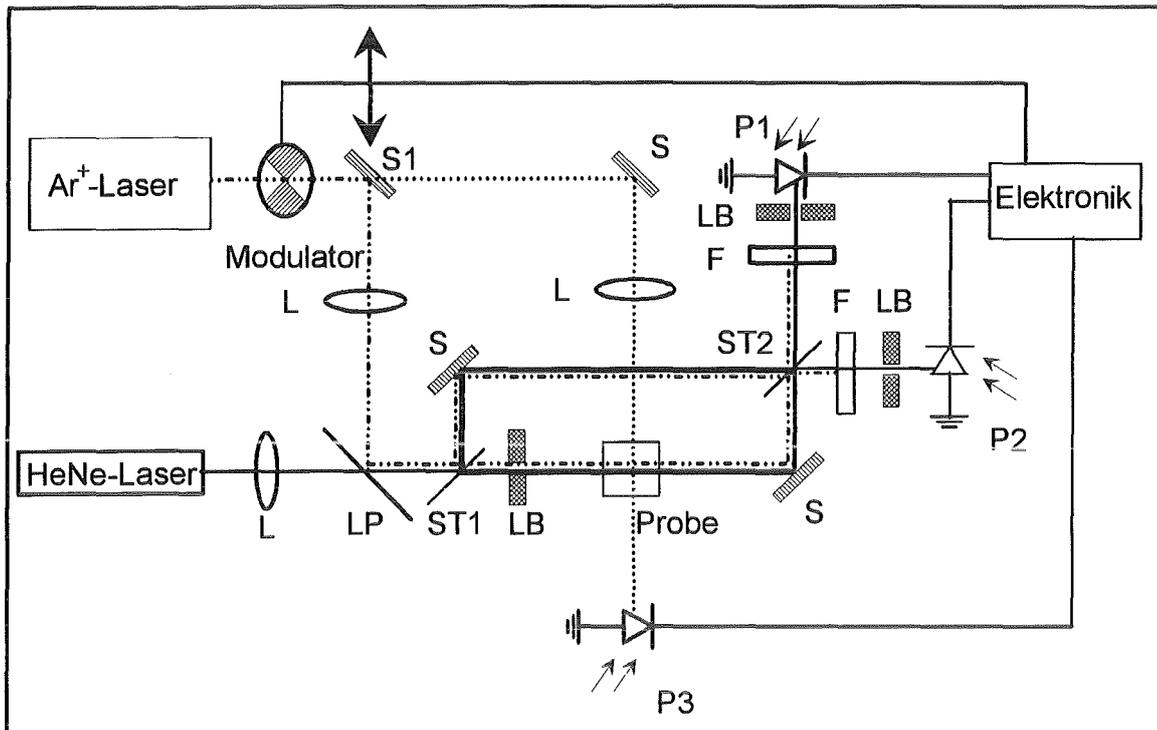


Abb. 4.14: Schematische Darstellung der photothermischen Interferometrie

Dargestellt ist das selbst aufgebaute Mach-Zehnder-Interferometer, das von einem HeNe-Laser (Modell 117 A, Fa. SPECTRA-PHYSICS) gespeist wird. Der HeNe-Strahl wird mit einer Linse L der Brennweite 100 mm auf die Probenküvette fokussiert und am ersten 50/50 Strahlteiler ST1 auf die beiden Arme nahezu gleicher optischer Weglänge verteilt. Beide Teilstrahlen werden durch 45°-Umlenkspiegel S auf den zweiten Strahlteiler ST2 geworfen, zur Interferenz gebracht und auf den Lochblenden LB abgebildet. Die dahinter liegenden Photodioden P1 und P2 (260 S/N, Fa. UDT INSTRUMENTS, USA), die einen spektralen Empfindlichkeitsbereich von 360 bis 1100 nm abdecken, besitzen eine Detektoroberfläche von 25 mm². Sie zeichnen die Intensitätsänderungen auf, bzw. können an ein Optometer (S 380, Fa. UDT INSTRUMENTS, USA) angeschlossen werden, das durch eine interne Kalibrierung die Lichtleistung der Strahlen bestimmt. Mit einem Leistungsmeßgerät (Modell 7100, Fa. LASER INSTRUMENTATION, England) ist die Leistung des Anregungslasers mit dem Photodetektor P3 kontrolliert worden. Die zur Auswertung der photothermischen Interferenzsignale benutzte Elektronik wird im Kapitel 4.2.4 beschrieben.

Das von dem Ar⁺-Laser emittierte Licht wird von einem Chopper moduliert und von einem Linsensystem mit der Brennweite von 60 mm in die Probe fokussiert. Grundsätzlich wird zwischen kollinearem und transversalem Aufbau unterschieden. Während beim transversalen Aufbau (Entfernen des Spiegels S1 aus dem Strahlengang) der Anregungsstrahl den Probe-strahl innerhalb der Probe im rechten Winkel kreuzt, müssen beim kollinearen Aufbau beide Strahlen überlagert werden. Dies gelingt mit einem Langpaßkantenfilter LP (Fa. LASEROPTIK, Deutschland), der für senkrecht polarisiertes Licht bei einem Einfallswinkel von 45° und der Anregungswellenlänge von 370 nm sein maximales Reflexionsvermögen

besitzt, hingegen bei der Probelerwellenlänge von 633 nm maximale Transmission aufweist. Da die Laserleistung des Anregungsstrahls nur zu etwa 90% reflektiert wird, müssen die verwendeten Photodioden durch Interferenzfilter und Absorptionsfilter F, die ihr maximales Absorptionsvermögen zwischen 300 und 450 nm besitzen, vor dem Anregungslicht geschützt werden. Zur Justierung werden die vor und hinter der Probe eingebauten Lochblenden verwendet, um die Strahlüberlagerung einstellen zu können. Als Probenküvetten kamen die schon bei den Mikrosystemen benutzten Küvetten zum Einsatz.

4.2.3 Kollinearer und transversaler Aufbau im Vergleich

Neben der vollkommen kollinearen Anordnung werden bevorzugt Aufbauten verwendet, die einen kleinen Überlagerungswinkel zwischen Detektions- und Anregungsstrahl aufweisen. Hiermit kann der störende Untergrund, der durch den Anregungslaser trotz Ausblenden durch die Filter entsteht, stark gesenkt werden, ohne die Wechselwirkungsstrecke deutlich zu verkleinern. Während beim kollinearen Aufbau Wechselwirkungsstrecken von 1 cm, bei der gekreuzten Anordnung von etwa 50 μm betrachtet werden, reduziert sich das betrachtete Volumen um den Faktor 200. Somit stellt die gekreuzte Anordnung eine ideale Detektionsmöglichkeit dar, wenn in speziellen Anwendungen mit geringsten Probenvolumen oder Substanzmengen gearbeitet wird, wie z.B. bei Verwendung miniaturisierter Durchfluß- oder Zellsysteme oder unter Verwendung spezieller Trenntechniken, die eine kollineare Anordnung nicht erlauben. Andererseits haben diese unterschiedlichen Anordnungen einen generellen Einfluß auf das detektierbare Signal. In Abb. 4.15 ist für den stationären Fall mit einer 0,1 mmolaren $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung bei einer Modulationsfrequenz von 1,6 Hz und einer Anregungsenergie von 150 mW gezeigt, daß das mit einem Oszilloskop wahrnehmbare gekreuzte Signal sowohl eine deutlich kleinere Amplitude besitzt (graphisch daher um den Faktor 10,6 vergrößert) als auch in der Anregungsphase und Abkühlungsphase eine verzögertes Ansprechverhalten zeigt. Dieses Verhalten entspricht Messungen von B. Monson [MVG 89], der diesen Unterschied erstmals für gepulste Systeme beschrieb.

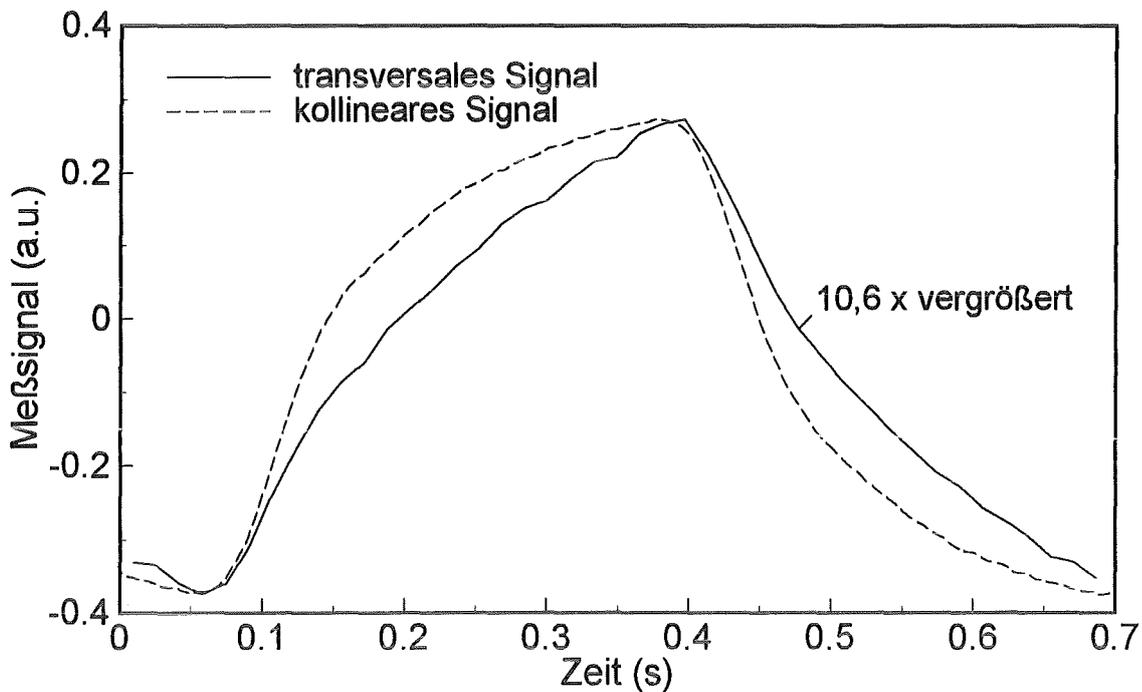


Abb. 4.15: Kollineares und transversales Signal im Vergleich

Neben der geringeren Amplitude und dem langsameren Ansprechverhalten wird eine geringere Empfindlichkeit des gekreuzten Aufbaus beobachtet, welche sich in Abb. 4.16 in einer kleineren Steigung der Kalibrierkurve äußert. Die gering höhere Nachweisgrenze ist direkte Folge der längeren Wechselwirkungsstrecke. Für $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ werden bei einer Leistung von 150 mW bei einer Wellenlänge von 364 nm und 5 Hz Modulationsfrequenz folgende Kalibrierkurven beobachtet.

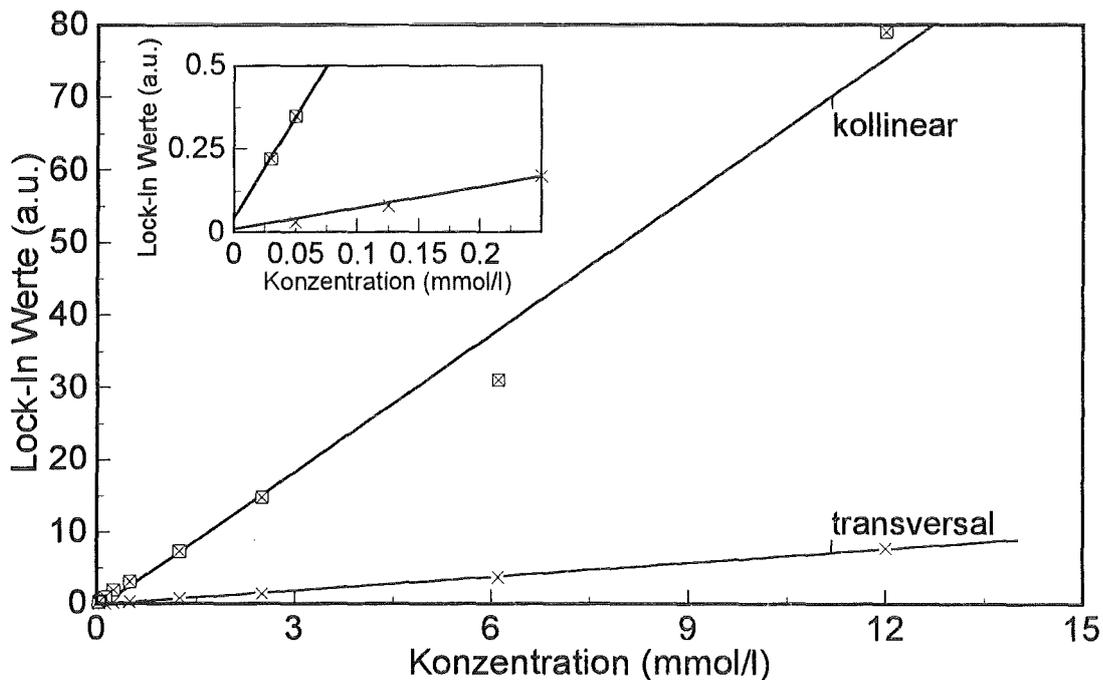


Abb. 4.16: Konzentrationsreihen von $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$

4.2.4 Elektronische Meßwerterfassung

Die elektronischen Komponenten zur Messung und Auswertung der photothermischen Interferenzsignale mit den unterschiedlichen Interferometersystemen (s. Abb. 4.10 und Abb. 4.14) sind hier beschrieben. Das von den Photodetektoren 1 und 2 erfaßte Signal wird von Vorverstärkern (Modell 564, Fa. HMS Electronic) mit integriertem Strom-Spannungswandler über den Wechselstrom-Eingang aufgenommen. Ein dahinter geschaltetes Tiefpaßfilter (4302, Fa. Ithaco) wurde zur Rauschunterdrückung mit einer Sperrfrequenz von 1 kHz belegt, so daß höhere Frequenzen nicht erfaßt wurden. Die beiden Lock-In-Verstärker (Modell 5206, Fa. EG&G Princeton), denen die Chopperfrequenz des Anregungslasers als Referenzsignal dient, erfassen sowohl die Amplitude als auch die Phase des Photodiodensignals. Die Lock-In-Verstärker werden mit einer Zeitkonstante betrieben, die etwa dem zehnfachen Wert der Modulationsfrequenz entspricht. Neben der Auswertung über die Lock-In-Verstärker können die PI-Signale mit einem Speicheroszilloskop (Modell 601A, Fa. TEKTRONIX) dargestellt werden, das neben FFT-Funktionen das automatische Averagen ermöglicht. Sowohl das zur Leistungsmessung verwendete Optometer (Abb. 4.14) als auch die Lock-In-Verstärker können über GPIB-Schnittstellen mit Hilfe eines in der Arbeitsgruppe entwickelten Computerprogramms angesprochen und ausgelesen werden [Sch 94]. Die ausgelesenen Lock-In-Datensätze sind nach den in Kapitel 4.1.2 erwähnten Formeln (Gleichung (4.7)) mathematisch aufgearbeitet und die photothermisch erzeugte Phasenverschiebung bestimmt worden.

4.2.5 Mehrkomponentenanalyse

Grundlage der Mehrkomponentenanalyse in Flüssigkeiten ist der multi-line-Betrieb des Ar^+ -Lasers. Nach Entfernen des wellenlängenselektierenden Prismas im Reflektor des Lasers werden anstelle einer einzigen Linie sämtliche Linien verstärkt (Abb. 4.17).

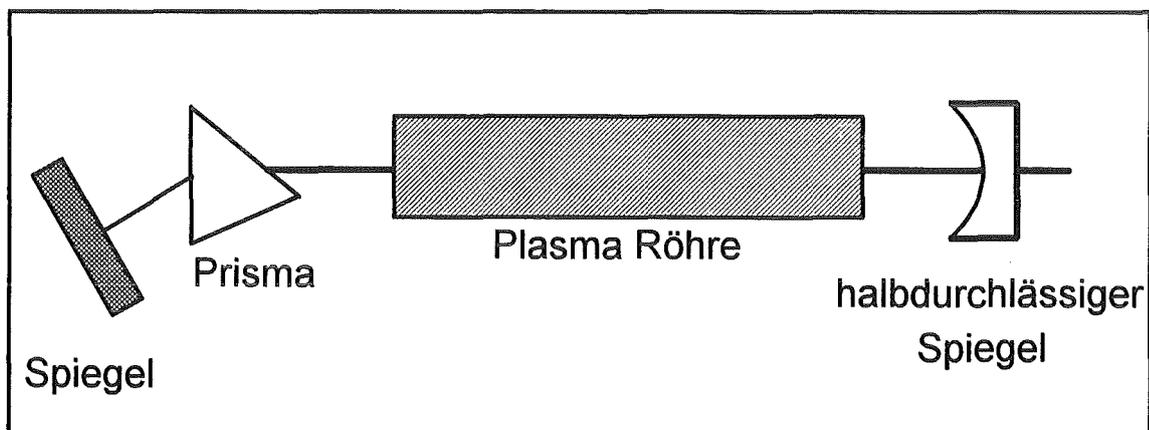


Abb. 4.17: Schematischer Aufbau des Ar^+ -Lasers im single-line-Betrieb

Abhängig von der Gesamtleistung des Lasers erhält man die in Tabelle 4.1 dargestellte wellenlängenabhängige Intensitätsverteilung.

Gesamt-laserleistung (mW)	Laserleistung (mW) bei 458 nm	Laserleistung (mW) bei 488 nm	Laserleistung (mW) bei 514 nm
300	-	183	-
600	21	335	58
900	38	538	108

Tabelle 4.1: Leistungsspektrum des Ar⁺-Lasers im multi-line-Betrieb

Um mit dieser Methode die Extinktionen pro Wellenlänge bestimmen zu können, muß das Laserlicht aufgetrennt werden. Dies gelingt durch Einsatz eines Monochromators (Modell H 25, Fa. YVON YOBIN, INSTRUMENTS SA), der die Wellenlänge selektiert, oder aber mit einem akustooptischen Modulator, kurz AM (Modell AOTF-2, Fa. A.A. Opto-Elektronik, Ettlingen), der die Möglichkeit der schnellen Durchstimbarkeit einzelner Linien besitzt. Zusätzlich erfüllt der AM die Aufgabe des Strahlmodulators, der die Intensitätsmodulation der einzelnen Linien vornimmt. Dies wird erreicht, indem an den analogen 4-Kanal-Treiber die gewünschte Modulationsfrequenz angelegt wird. Der akustooptische Modulator in Abb. 4.18 besteht aus einem für den Wellenlängenbereich transparenten, anisotropen Kristall, an dem über eine Piezokeramik eine Ultraschallwelle angelegt wird [Ros 75].

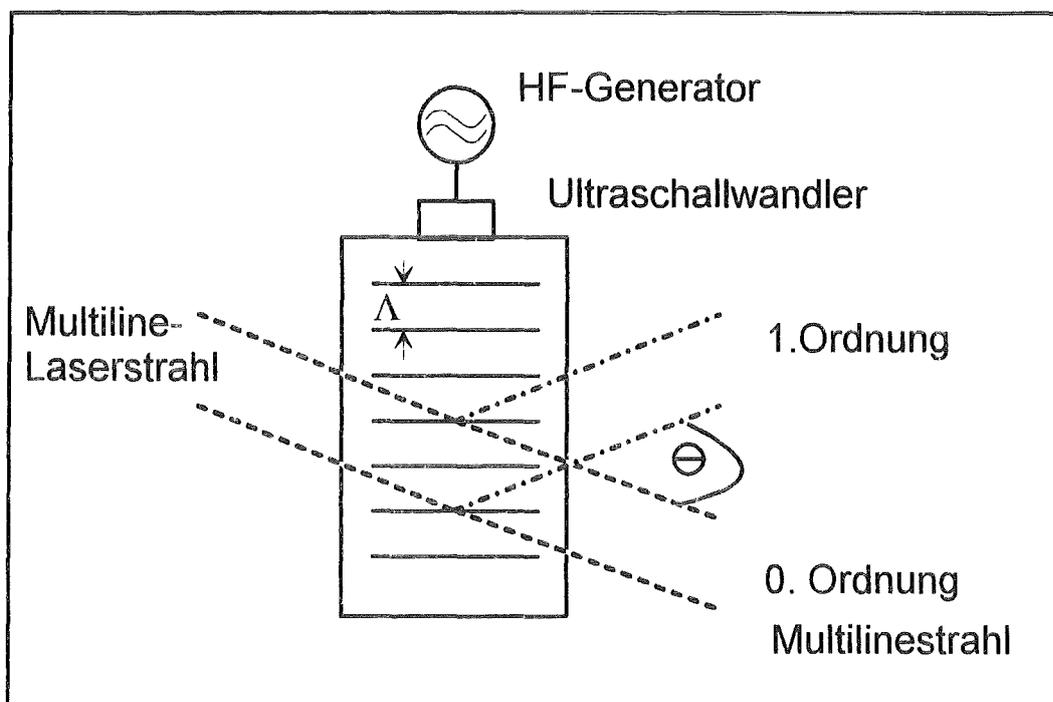


Abb. 4.18: Akustooptischer Modulator

An dieser Welle mit der Schallwellenlänge Λ wird das einfallende Laserlicht nach der Bragg'schen Reflexionsbeziehung gebeugt. Man unterscheidet zwischen der nicht abgelenkten 0. Ordnung, die das gesamte nicht selektierte Wellenlängenspektrum enthält, und der 1. Ordnung, die den Lichtanteil der ausgewählten Wellenlänge wiedergibt. Ist der Hochfrequenzgenerator modulierbar, so kann durch Einstellen verschiedener Ultraschallfrequenzen das Durchschalten einzelner Linien erreicht werden.

Somit kann eine Substanz nicht nur bei einer Wellenlänge erfaßt werden. Die Eigenschaft, das Spektrum einer Verbindung in einem gewissen Wellenlängenbereich aufzunehmen, ermöglicht die Identifikation der Substanz. Für die photothermische Interferometrie als Detektorsystem bedeutet das eine gewisse Selektivität.

Die Verwendung verschiedener Anregungslinien und ihre Selektion ist die Voraussetzung für eine in-line Mehrkomponentenanalyse. Wenn die Anzahl der Komponenten und ihre Extinktionskoeffizienten für jede Anregungslinie bekannt sind, können ihre Konzentrationen in Analysengemischen bestimmt werden. Mit Hilfe der „Determinantenmethode“ wird mathematisch die Konzentration der Komponenten bestimmt [Gau 83]. Im folgenden ist dieses Verfahren am Beispiel der Spektralphotometrie kurz erklärt.

Für jede Komponente wird gerade eine Wellenlänge ausgewählt, die möglichst charakteristisch für nur diese eine Komponente ist. Die anderen Komponenten der Analysenmischung sollten bei dieser Wellenlänge deutlich kleinere Extinktionskoeffizienten besitzen. Mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetz läßt sich für jede Meßwellenlänge - bei einer Schichtdicke von 1 cm - ein lineares Gleichungssystem angeben:

$$\underline{E}_\lambda = \underline{\underline{\varepsilon}}_{\lambda i} \cdot \underline{c}_i \quad (4.8)$$

mit \underline{E}_λ Extinktionen bei verschiedenen Wellenlängen in Vektordarstellung,
 $\underline{\underline{\varepsilon}}_{\lambda i}$ Matrix der Extinktionskoeffizienten der Komponenten bei verschiedenen Wellenlängen,
 \underline{c}_i Konzentrationen der einzelnen Komponenten in Vektordarstellung.

Das lineare Gleichungssystem kann bei bekannten $\underline{\underline{\varepsilon}}_{\lambda i}$ und gemessenen \underline{E}_λ nach den unbekannt Konzentrationen aufgelöst werden [Gau 83]. Hierzu wird als erstes die Hauptdeterminante der Koeffizienten bestimmt. In drei Teilschritten werden für die jeweilige Komponente in der Determinante die Extinktionskoeffizienten einer Substanz durch die bestimmten Gesamttextinktionen ersetzt und der Wert dieser neuen Determinanten bestimmt. Durch Division der neuen Determinante durch die Hauptdeterminante erhält man die Konzentration der Komponente (vgl. Cramersche Regel der Matrizenrechnung).

Die Anzahl der Komponenten, die in einer Analysenmischung bestimmt werden können, ist durch die Zahl der verwendeten Wellenlängen gegeben; diese sollte zumindest der Anzahl der Komponenten entsprechen, so daß kein unterbestimmtes Gleichungssystem vorliegt. Auch durch ein überbestimmtes Gleichungssystem kann eine Mehrkomponentenanalyse von

mehr als 5 Komponenten nicht mehr vorgenommen werden, da nach Herschberg [Her 64] der mathematische Fehler zu groß wird.

Aus diesem Grund werden die in Kapitel 5.3 vorgenommenen Mehrkomponentengemische auf drei Komponentensysteme beschränkt.

4.2.6 Aufbauten zur Messung mit strömenden Medien

Die photothermische Interferometrie ist in der Arbeit als Detektorsystem für die Hochleistungs-Flüssigkeitschromatographie (HPLC) eingesetzt worden. Zur Charakterisierung des Detektorsystems werden zuerst die Einflußfaktoren der erzwungenen Konvektion auf das photothermische Signal beschrieben. Anhand einfacher isokratischer HPLC-Trennungen ist der Nachweis für die Funktionstüchtigkeit des Systems erbracht worden. Aufgrund der Zielsetzung, möglichst kleine Probenvolumen zu untersuchen, wurde ausschließlich der gekreuzte Aufbau der PI verwendet, der ein deutlich kleineres Detektionsvolumen besitzt.

Die verwendete Durchflußapparatur bestand aus einer HPLC-Hochdruckpumpe (Modell 300B, Fa. GYNKOTEK), mit der ein konstanter Volumenfluß der Analytlösung im Bereich von 0,1- 2,9 ml/min sehr exakt gewährleistet werden konnte. Die Pumpe fördert die Analytlösung über einen Pulsationsdämpfer (Modell PP-1, Fa. GYNKOTEK) in eine Durchflußküvette (Spezialanfertigung, Fa. HELLMA), die in Abb. 4.19 gezeigt ist. Die Küvette mit einer Schichtdicke von 10 mm ist eine 4-fenstrige HPLC-Zelle, die auf einem justierbaren Kipphalter montiert worden ist. Während sich Anregungsstrahl und Detektionsstrahl im 90°-Winkel kreuzen, verläuft die Durchflußrichtung der Analytlösung senkrecht zu der Strahlachse der Lasersysteme. Durch den gewählten Aufbau können Rückvermischungen an Einflußöffnungen vermieden werden, so daß direkt auf die Abhängigkeit des PI-Signals von dem Volumenfluß geschlossen werden kann. Der Querschnitt des Küvettenprobenvolumens ist möglichst klein gehalten worden (1,5 mm x 1,5 mm), so daß bei einer betrachteten Höhe von 1,5 mm mit 3,4 µl ein kleines Probenvolumen zur Verfügung steht.

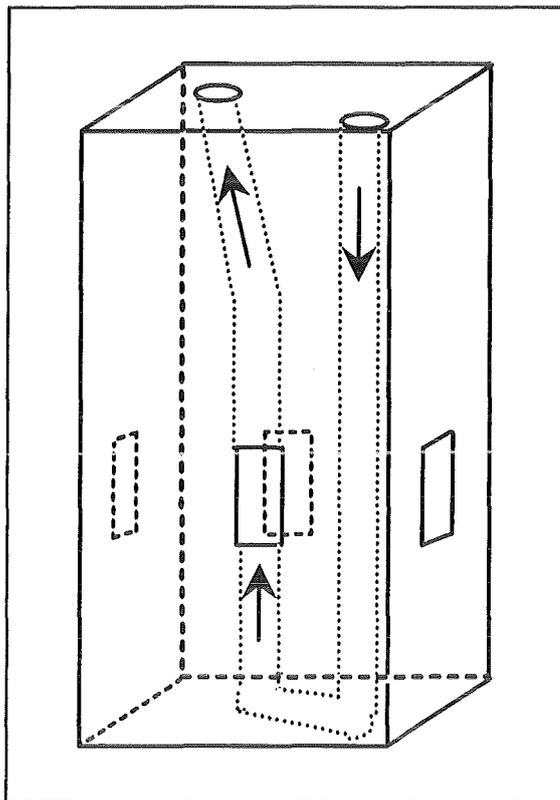


Abb. 4.19: Durchflußküvette

4.2.7 HPLC mit dem PI-Detektor

Um die Selektivität des Detektorsystems bei der Analyse von Pestizidgemischen zu erhöhen, ist das Detektorsystem mit einer isokratisch betriebenen HPLC-Apparatur verbunden worden. Den Aufbau des Systems gibt Abb. 4.20 wieder.

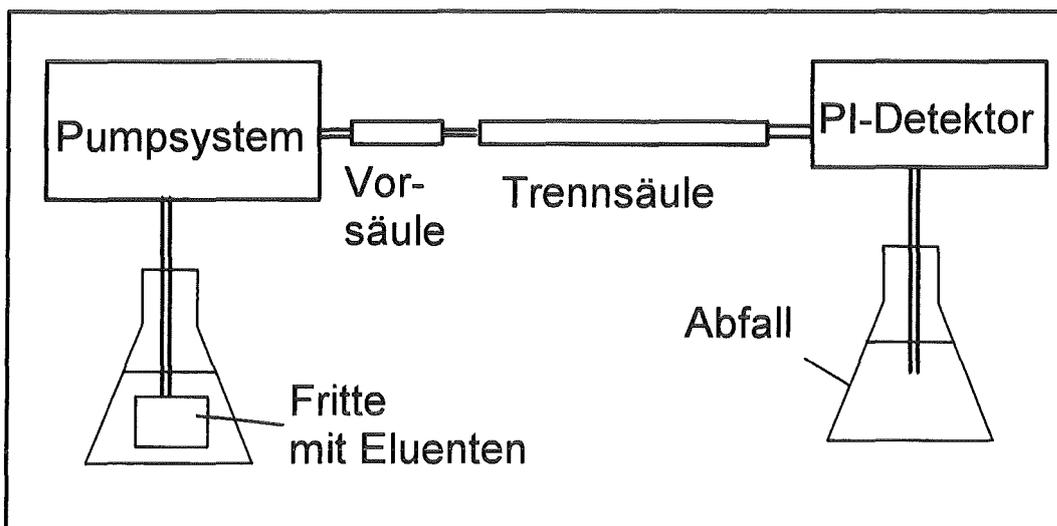


Abb. 4.20: HPLC-Apparatur mit der PI als Detektoreinheit

Die bereits für die Durchflußexperimente verwendete HPLC-Hochdruckpumpe mit Pulsationsdämpfer ist mit einem Probenaufgäbeventil (Injektionsventil Modell 220, Fa. NEGRETTI & ZAMBA) versehen worden, dessen Probenschleife ein Aufgabevolumen von

50 µl hat. Über eine Metallfritte (Luftblasenfalle) werden die entgasten Eluenten angesaugt und über eine Vorsäule (Lichrocart 100 RP-18 (5 µm), 25 mm · 4 mm, Fa. MERCK) und anschließend auf die Trennsäule (Lichrospher 100 RP-18 (5 µm), 250 mm · 4 mm, Fa. MERCK) gegeben. Als Detektoreinheit ist die PI mit der in Kapitel 4.2.6 vorgestellten Durchflußküvette eingesetzt worden.

Die durchgeführten Trennungen der Pestizidgemische sind mit anderen Detektoren bereits in der Literatur beschrieben: Es handelt sich um ein Beispiel der Ionenpaarumkehrphasen-Chromatographie, die sowohl mit einem photoakustischen Detektor [Sch 91] als auch mit der Thermischen Linse als einem photothermischen Detektor durchgeführt worden ist [Sch 94].

4.2.8 Referenzanalytik

Alle eingewogenen Analytkonzentrationen sind mit einer gegenüber der photothermischen Interferometrie unabhängigen Methode überprüft worden. Im Fall der Einkomponentensysteme ist dies die Spektralphotometrie mit einem Cary-Spektralphotometer Modell 2400, Fa. VARIAN. Zur Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten sind von eingewogenen Proben zuerst die Differenzextinktionen bei der jeweiligen Wellenlänge und der Basislinie herangezogen worden. Aus der Steigung der Eichgeraden sind die molaren Extinktionskoeffizienten durch lineare Regression bestimmt worden. Aufgrund des linearen Zusammenhangs zwischen Extinktion und Konzentration der Eichgeraden (Korrelationskoeffizienten größer 0,994) können die Konzentrationen von unbekanntem Proben bestimmt werden.

Zur quantitativen Analyse der Mehrkomponentensysteme ist die HPLC mit einem klassischen UV-Detektor (Modell BT 3030, Fa. BIOTRONIK, Maintal) eingesetzt worden. Die Auswertung der aufgezeichneten Chromatogramme erfolgt über die Peakhöhe. Um einen direkten Vergleich der Detektoren zu ermöglichen, sind diese in Reihe geschaltet worden, mit dem Ziel, mögliche Störerscheinungen schneller aufzufinden.

4.3 Gasanalyse

Neben den bereits beschriebenen Anwendungen der PI in Flüssigkeiten, ist dieses Detektionsprinzip zur Bestimmung von gasförmigen NH_3 eingesetzt worden. Hierzu muß generell ein neuer Aufbau in Betracht gezogen werden. Gase zeigen linienreiche Schwingungs-Rotationsbanden im IR-Bereich, die von Geräten mit hohem Auflösungsvermögen wiedergegeben werden können. Der Einsatz von Lasern bietet aufgrund ihrer exakt definierten Wellenlängen ideale Voraussetzungen für die Bestimmung spezifischer Molekülbaudaten.

Neben der Möglichkeit der Strukturaufklärung (Frequenzen funktioneller Gruppen), wird die IR-Anregung mit Lasern vor allem zur Spurenanalyse von Gasen eingesetzt, da eine einzige Linie zur Identifikation der Substanz genügt. Selbst in Gasgemischen kann eine quantitative Analyse vorgenommen werden, da keine über einen erheblichen Spektralbereich gemittelte Extinktion bestimmt wird, sondern eine für die Substanz spezifische Bande selektiert werden kann.

Um die Schwingungs- und Rotationsbanden eines Moleküls untersuchen zu können, muß eine IR-Anregung erfolgen. CO_2 -Laser haben die Eigenschaft, als Moleküllaser im IR-Bereich mehrere Wellenlängen zu verstärken und die gewünschte Auflösung zu zeigen.

Hierbei stellt die Kombination von CO_2 -Lasern mit photoakustischen und photothermischen Detektoren zur Spurenbestimmung umweltrelevanter Stoffe eine Standardmethode dar [Hes 89]. Die umfangreichsten Arbeiten auf dem Prinzip der Photoakustik wurden von M.W. Sigrist [Sig 94] vorgenommen, der mobile Systeme für die in-situ Überwachung von Spurengasen in der Umwelt entwickelt hat. Im Bereich der Spurenanalytik sind die Arbeiten von Bicanic [Bic 89] zu nennen, der zunehmend photothermische Verfahren zur Analyse von Spurengasen in biologischen Systemen nutzt. Im Gegensatz zur Photoakustik ist die photothermische Interferometrie nur selten für die Gasanalytik eingesetzt worden [DP 81, PD 81, WSM 93].

Insofern stellt die Kombination der Mikrointerferometer mit ihrer passiven Demodulationstechnik eine störunabhängigere Methode dar als die Wahl klassischer Zwei-Strahl-Interferometer, so daß der Einsatz der Methode anhand der Charakterisierung von NH_3 überprüft werden soll. Zu diesem Zweck wird ein spezieller durchstimmbarer CO_2 -Laser eingesetzt, der es ermöglicht, verschiedene Absorptionsbanden aufzusuchen und jede dieser Einzellinien durch einen Frequenzscan aufzulösen.

4.3.1 Der gepulste CO_2 -Laser als Anregungslaser

Der verwendete Laser (Modell PAL-1, Fa. DFM, Dänemark) ist ein Prototyp eines Niederdruck-Wellenleiter- CO_2 -Lasersystems, welches mit einer 240 mm langen Pyrex Röhre mit 2,9 mm Innendurchmesser ausgestattet ist und eine Gesamtresonatorlänge von 355 mm besitzt. Das Design des Lasers ist auf einen single-line-, single-mode Betrieb ausgerichtet, wie es für ein baugleiches System vom Hersteller [TH 87, HHO 90] berichtet worden ist. Sämtliche Linien können mit Hilfe eines mit einer Mikrometerschraube steuerbarem Gitter

eingestellt werden. Das Gitter des Reflektors ist zudem auf einem Piezostellelement gelagert, welches eine Feinauflösung der Linien durch einen Frequenzscan im Bereich von ± 240 MHz ermöglicht.

Das Lasersystem ist gepulst und wird mit einer festen Pulswiederholrate von 800 Hz betrieben, die Pulslänge beträgt $10 \mu\text{s}$. Das System erreicht eine Leistung von 330 mW auf der bevorzugten 9R(30)-Linie ($9,22 \mu\text{m}$), bei der NH_3 eine deutliche Absorption der Strahlung aufweist.

4.3.2 Apparativer Aufbau

Der Aufbau des Gassystems dient vorrangig zur Demonstration der Funktionstüchtigkeit des verwendeten PI-Detektors. NH_3 ist als Substanz ausgewählt worden, um beispielhaft die Möglichkeiten des Systems zur Bestimmung von molekularen Eigenschaften dieses Gases zu zeigen. Ferner wird die Sensitivität des Systems ermittelt.

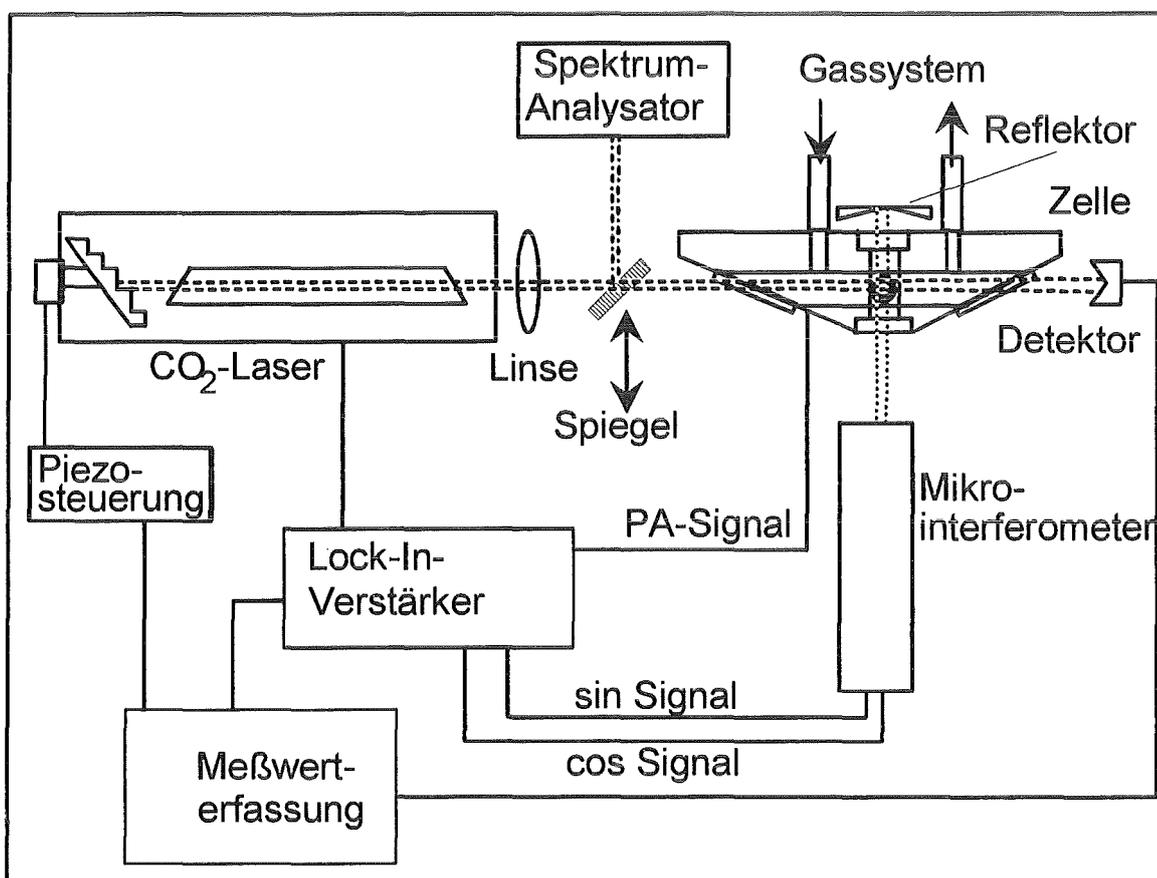


Abb. 4.21: Schematischer Aufbau des PI-Detektors zur Gasanalyse

In Abb. 4.21 ist der schematische Aufbau des PI-Detektors zur Gasanalyse dargestellt. Der CO_2 -Strahl, dessen Wellenlänge mit dem Spektrumanalysator (Modell 16-A, Fa. Optical Engineering) bestimmt werden kann, wird mit einer ZnSe-Linse der Brennweite 60 mm auf die Durchflußgaszelle fokussiert und trifft anschließend auf das Leistungsmeßgerät (Modell 7100, Fa. LASER INSTRUMENTATION, England) mit einem pyroelektrischen Breitband-

Detektorkopf, dessen Leistungsangabe zur Normierung der PI-Signale genutzt wird. Über ein Piezostellelement, das von einer Spannungsrampe mit einer Gleichstromspannung zwischen 0-110 V versorgt wird, kann auf einer selektierten Wellenlänge ein Frequenzscan von 460 MHz vorgenommen werden. Gleichzeitig ermöglicht der Frequenzscan die Optimierung der Laserleistung.

Der Interferometerstrahl kreuzt den CO₂-Strahl im rechten Winkel und wird - wie bereits in der Flüssigkeitsanalyse beschrieben - über einen Reflektor in das Mikrointerferometer zurückgeworfen, wobei die Zelle ein zweites Mal durchquert wird. Die Interferenzsignale des Doppelinterferometers werden über zwei Lock-In-Verstärker (Modell 5206, Fa. EG&G) phasensensitiv ausgewertet und von einem Computer erfaßt. Neben der photothermischen Messung wird zur Erfassung des photoakustischen Signals ein Mikrofon in die Zelle eingesetzt. Auch hier erfolgt die Auswertung des PA-Signals mit Hilfe eines Lock-In-Verstärkers (Modell 5208, Fa. EG&G). Mit der Photoakustik steht somit eine häufig eingesetzte Methode der Gasanalytik zur Verfügung, die einerseits zur Referenzmessung (s. Kapitel 4.3.3) benutzt worden ist, andererseits als direktes Konkurrenzverfahren einen Vergleich mit der PI ermöglicht.

Die verwendete Gaszelle in Abb. 4.22 ist eine photoakustisch nicht resonante, 8 cm lange und 1 cm breite zylinderförmige Röhre, die durch zwei Brewster-Fenster aus ZnSe abgeschlossen wird. Senkrecht zur Durchflußrichtung wird diese Röhre im Zentrum durch eine Bohrung mit 6 mm Durchmesser gekreuzt, die durch Quarz-Fenster verschlossen ist und den Interferometerstrahl führt. Am Schnittpunkt wird für die photoakustischen Messungen ein Elektret-Kondensator-Mikrofon versenkt eingebaut, das mit einer 9 V Spannungsversorgung betrieben wird.

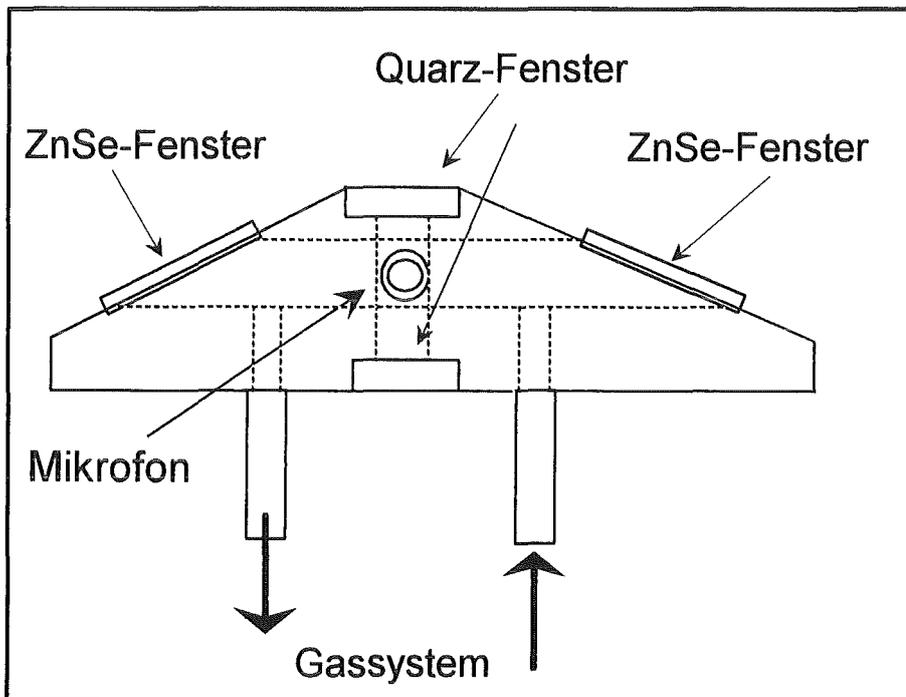


Abb. 4.22: Gaszelle

Da polare Gase wie NH_3 die Eigenschaft zeigen, an der Oberfläche zu adsorbieren, müssen Vorkehrungen getroffen werden, die die Konzentration im Innern der Zelle konstant halten. Die Gaszelle ist daher zusätzlich als Vakuumdurchflußzelle konstruiert, einerseits um die Zelle spülen zu können, andererseits um einen kontinuierlichen Durchflußbetrieb zu ermöglichen.

Ferner ist mit der betrachteten Zelle ein Betrieb bei reduziertem Druck möglich. Dies ist besonders dann wichtig, wenn die Linienbreite möglichst klein gehalten werden soll.

Hierzu ist ein einfaches Gassystem aufgebaut worden, das in Abb. 4.23 schematisch dargestellt ist. Um gewährleisten zu können, daß in der Zelle ein bestimmter Druck herrscht, ist eine sogenannte „Down-stream-Regelung“ verwendet worden. Über den Gasauslaß der Zelle wird die Saugleistung der Pumpe (Modell RZ 5, Fa. BENDER & HOBEIN) derart beeinflusst, daß der Druck innerhalb der Zelle frei wählbar ist. Über ein Nadelventil kann vor der Zelle ein nahezu konstanter Durchfluß eingestellt werden. Als Druckmeßgerät ist ein piezoelektrisches Manometer für den Druckbereich zwischen 0,1 mbar und 1 bar sowie ein Kapazitätsmanometer im Bereich von 10^{-3} bis 1 mbar verwendet worden.

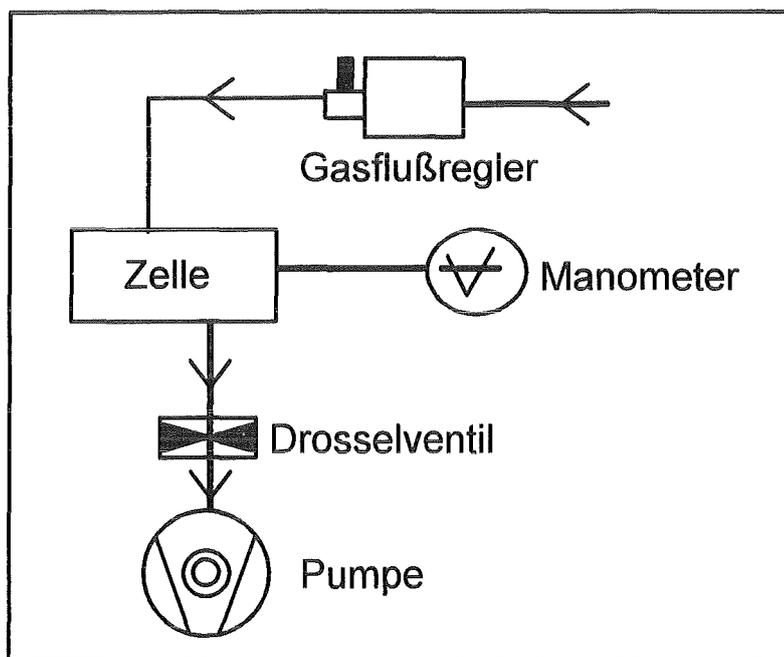


Abb. 4.23: Gassystem zur Druckregelung

Eine typische Meßprozedur hat folgenden Ablauf. Zuerst wird der Laser auf die betrachtete Wellenlänge eingestellt und durch ein Frequenzscan die maximale Leistung ermittelt. Über das Gassystem wird ein bestimmter NH_3 -Druck gewählt und anschließend die Linie im Bereich von ± 230 MHz durchgestimmt.

4.3.3 PA-Referenzmessungen

Die Photoakustik ist in Verbindung mit diesem Lasersystem erfolgreich als Referenzmethode zur Bestimmung der Moleküleigenschaften von NH_3 eingesetzt worden. Vorlage hierbei sind Arbeiten von J.O. Henningsen über die Entwicklung des verwendeten CO_2 -Lasers wie auch die speziellen photoakustischen Anwendungen von seinen Mitarbeitern Ari Ólafsson [Óla 90] und M. Hammerich [HHO 90] gewesen.

Die für die photoakustischen Messungen benutzte Zelle ist eine nicht resonante Gaszelle. Aufgrund ihrer Dimension kann die erzeugte photoakustische Welle nicht innerhalb dieser Zelle resonant verstärkt werden.

Nicht resonante Zellen haben die Eigenschaft, unabhängig von der Resonatorlänge zu sein, da die erzeugte Druckwelle direkt proportional zu dem Verhältnis absorbierter Energie zu Volumen ist. Dies bedeutet auch, daß die verwendete Zelle einen möglichst kleinen Durchmesser haben sollte.

In nicht resonanten Zellen treten im Gegensatz zu resonanten Zellen keine Dichteschwankungen auf. Aus diesem Grund kann die Verbreiterung der Absorptionsbanden in Abhängigkeit vom Druck ohne diese Fehlerquelle beobachtet werden.

Das Mikrophon ist direkt in der Mitte der Röhre untergebracht, um störende Untergrundeffekte durch die Fenster zu vermeiden. Außerdem sind geringe Abstände zwischen dem in der Zellwand versenkten Mikrophon und der Quelle verwirklicht.

4.3.4 FTIR-Referenzmessungen

Neben der direkten in-line Kontrolle der PI-Messungen durch die Photoakustik kann mit einem Fourier-Transform-Infrarot-Spektrometer (FTIR-Spektrometer, Modell IFS 66, Fa. BRUKER, Karlsruhe) die Konzentration von NH_3 in einer externen Referenzmessung bestimmt werden. Hierzu wird eine Gaszelle mit einer optischen Wegstrecke von 20 m verwendet, die es erlaubt bei frei wählbaren Probendrücken hoch aufgelöste IR-Spektren aufzunehmen. Abb. 4.24 zeigt das NH_3 -Spektrum der ν_2 -Schwingung im Bereich zwischen 780 und 1200 Wellenzahlen [cm^{-1}] mit einer Feinauflösung von $0,5 \text{ cm}^{-1}$; das Spektrum ist mit einer Scanrate von 100 aufgenommen worden. Die Konzentration von NH_3 (in synthetischer Luft) betrug 1003 ppm bei einem Gesamtdruck von 500 mbar.

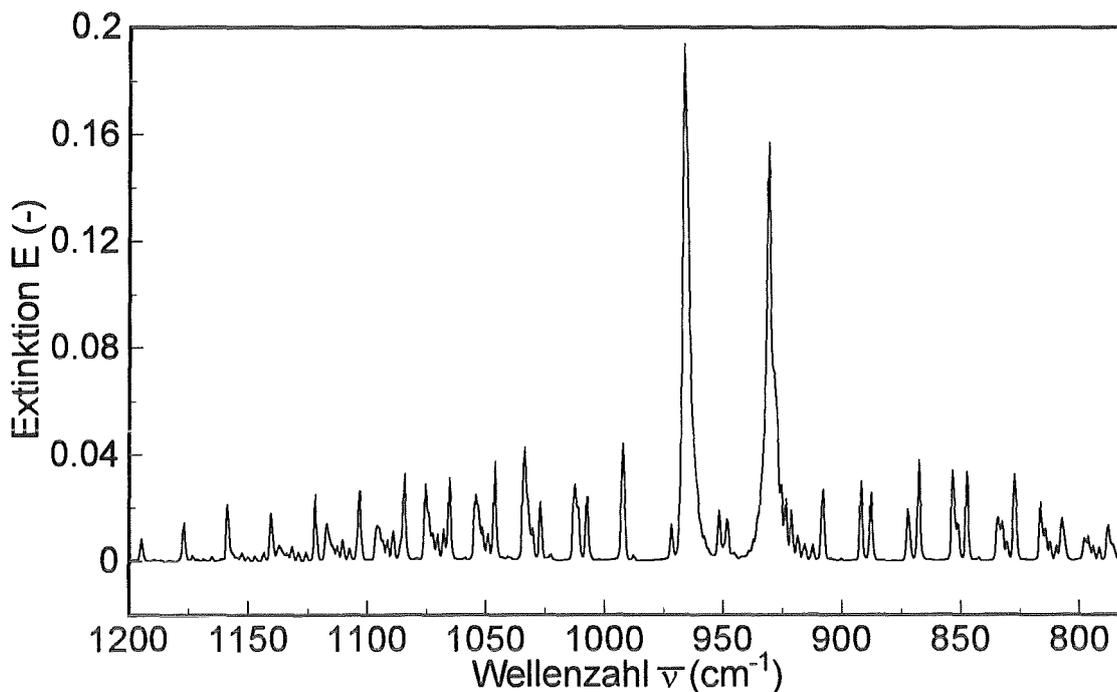


Abb. 4.24: Hochaufgelöstes FTIR-Spektrum des ν_2 -Bands von NH_3

4.3.5 Meßwerterfassung

Im Rahmen dieses Kapitels wird die Erfassung der frequenzverschobenen Absorptionslinien beschrieben. Grundlage hierfür ist die Bestimmung des Nullpunkts der Frequenzverschiebung (Zentrum der Anregungslinie). Die einfachste Methode, dies zu erreichen, ist die Verwendung des Lasers als selbstkalibrierendes System. Durch das aufgezeichnete Leistungsprofil des Lasers, das sich bei einem Scan über dem maximalen Frequenzbereich ergibt, kann bei bekannter Resonatorlänge und durchstimmbarem Scanbereich auf die Frequenzachse zurückgeschlossen werden. Hierbei müssen zwei idealisierende Annahmen getroffen werden: einerseits muß die erreichte Frequenzverschiebung linear zu der piezoelektrischen Bewegung des Gitters sein, andererseits sollte der Laser symmetrisch über das Linienzentrum streifen. Der Scanbereich $\Delta\nu$ des Lasers ist gegeben durch:

$$\Delta\nu = \frac{c}{2L}, \quad (4.9)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit und L die Länge des Resonators (33 cm) ist. Somit beträgt ein spektraler Scanbereich rund ± 230 MHz. Wenn die oben geforderte Linearität des Frequenzbereichs gegeben ist, dann muß sich das Leistungsspektrum als Funktion dieses Frequenzbereichs wiederholen. Aufgrund des bekannten Nullpunktes des Frequenzspektrums (maximale Leistung des Lasers) kann die Frequenzachse symmetrisch um den Nullpunkt aufgetragen werden. Wird nun das leistungsnormierte photothermische oder photoakustische Signal gegen diesen Frequenzscan aufgezeichnet, so erhält man die exakten Absorptionslinien des untersuchten Gases in dem gescannten Frequenzbereich. Beispiele für dieses Verfahren sind in Kapitel 5.5.4 gegeben.

5 Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

5.1 Apparative Einflußparameter in Flüssigkeiten

Die Signaldetektion der photothermischen Interferometrie wird durch verschiedene Parameter beeinflusst. Diese werden in den folgenden Kapiteln dargestellt und hinsichtlich der Anwendung der PI als analytisches Meßsystem optimiert. Die Zielsetzung, miniaturisierte Komponenten für das Detektionssystem zu verwenden, wird mit der Verwendung von Mikrointerferometern erreicht, die in ihrer Sensitivität mit dem klassischen Makrointerferometer verglichen werden. Neben dem Vergleich der Interferometer wird die analytische Anwendung des Systems zur Mehrkomponentenanalyse und als HPLC-Detektor demonstriert.

5.1.1 Abhängigkeit von der Detektorgröße

Am Ausgang des Interferometers trifft der aus den überlagerten Teilstrahlen von Meß- und Referenzarm zusammengesetzte Interferenzstrahl auf den Photodetektor. Die Auswertung der Interferenzmuster (s. Kapitel 4.1.1) gelingt mit einem Photodetektor, dessen aktive Fläche klein gegenüber der Größe des Interferenzmusters sein muß. Um einen möglichst hohen Kontrast (s. Definition mit Gleichung (4.4)) zwischen Interferenzmaximum und -minimum zu erreichen, sollte die aktive Fläche möglichst klein gewählt werden. Da allerdings mit abnehmender Fläche die Laserleistung ebenfalls stark abnimmt, stellt die Auswahl der Lochblende eine Optimierungsgröße dar. In Abb. 5.1 ist der schematische Aufbau des Photodetektors zu sehen.

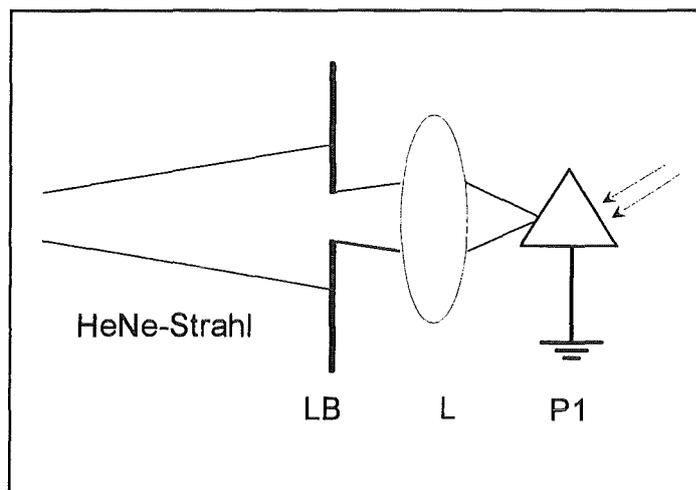


Abb. 5.1: Optischer Aufbau des Interferenzdetektors

Der fokussierte HeNe-Laserstrahl divergiert hinter Zelle und trifft daher leicht aufgeweitet auf die Lochblende LB. An dieser Position hat der überlagerte Laserstrahl einen Durchmesser von 800 μm , eine Größe, die durch den Detektoraufbau nicht verändert wird. Durch die

anschließende Linse L mit der Brennweite 10 mm wird der Strahl auf die Photodiode P1 geworfen und somit vollständig erfaßt.

Unter der Voraussetzung nahezu gleicher Intensitäten von Referenz- und Meßarm wird durch die Aufnahme der Interferometerkennlinie einerseits beobachtet, ob vollständige Superposition (also vierfache Intensität des Teilstrahls) und Auslöschung (Intensität strebt gegen Null) vorliegt, andererseits wird der Kontrast rechnerisch bestimmt. Durch Variation der Lochblendengröße bei einem fest eingestellten Interferenzmuster (s. nächstes Kapitel) von zwei Intensitätsmaxima über den Laserstrahldurchmesser ergeben sich unterschiedliche Interferometerkennlinien und Kontrastwerte. In Tabelle 5.1 sind für unterschiedliche Lochblenden die aus den Interferometerkennlinien bestimmten Kontrastwerte dargestellt.

Lochblendenradius [μm]	I_{Max} [μW]	I_{Min} [μW]	Kontrast K [-]
15	5,42	0,05	0,9817
25	15,4	0,12	0,9845
50	60,3	0,30	0,9901
100	223,2	1,7	0,9849
250	805	64,3	0,8521

Tabelle 5.1: Kontrast als Funktion der Lochblendengröße

Es zeigt sich, daß für eine Lochblende mit einem Radius von 50 μm der höchste Kontrast erreicht wird. Somit kann davon ausgegangen werden, daß für kleinere Lochblenden das PI-Signal keinesfalls größer sein kann. Ab einem Lochblendenradius von 250 μm ist die Öffnung so groß, daß weder Superposition noch Auslöschung der Linien vollständig erfaßt werden. Somit sind größere Lochblendenradien aufgrund des geringeren Kontrasts ungeeignet, um die gewünschte hohe Auflösung zu erreichen. Der hier dargestellte Zusammenhang gilt für ein Interferenzmuster mit zwei Maxima. Im folgenden Kapitel wird experimentell für unterschiedliche Interferenzfiguren das PI-Signal in Abhängigkeit von der Lochblende optimiert.

5.1.2 Abhängigkeit von dem Interferenzmuster

Wie im Kapitel 4.1.1 beschrieben, kann durch eine leichte Verkipfung der zu überlagernden Teilstrahlen des Interferometers das Interferenzmuster verändert werden. Hierbei sind besonders die Anzahl und der Abstand der Interferenzmaxima beeinflussbare Größen. Mit dem in Kapitel 5.1.1, Abb. 5.1 dargestellten Detektorkopf ist für ein vorgegebenes PI-Signal bei konstanter Analytkonzentration das maximal erreichbare Signal am „Quadraturpunkt“ bestimmt worden. Hierzu sind sowohl die schon in Kapitel 5.1.1 optimierten Einstellungen des Durchmessers der Interferenzfigur (Strahldurchmesser an der Lochblende) mit 800 μm als auch die Lochblendengröße mit 50 μm beibehalten worden.

Erfasst man das photothermische Signal einer 1,2 mmolaren $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung am „Quadraturpunkt“, das mit einer Anregungsenergie des Ar^+ -Lasers bei 488 nm von 150 mW erzeugt worden ist, und bestimmt man sein Signal/Rauschwert für unterschiedliche Anzahlen von Interferenzstreifen, so erhält man die in Abb. 5.2 dargestellte Abhängigkeit.

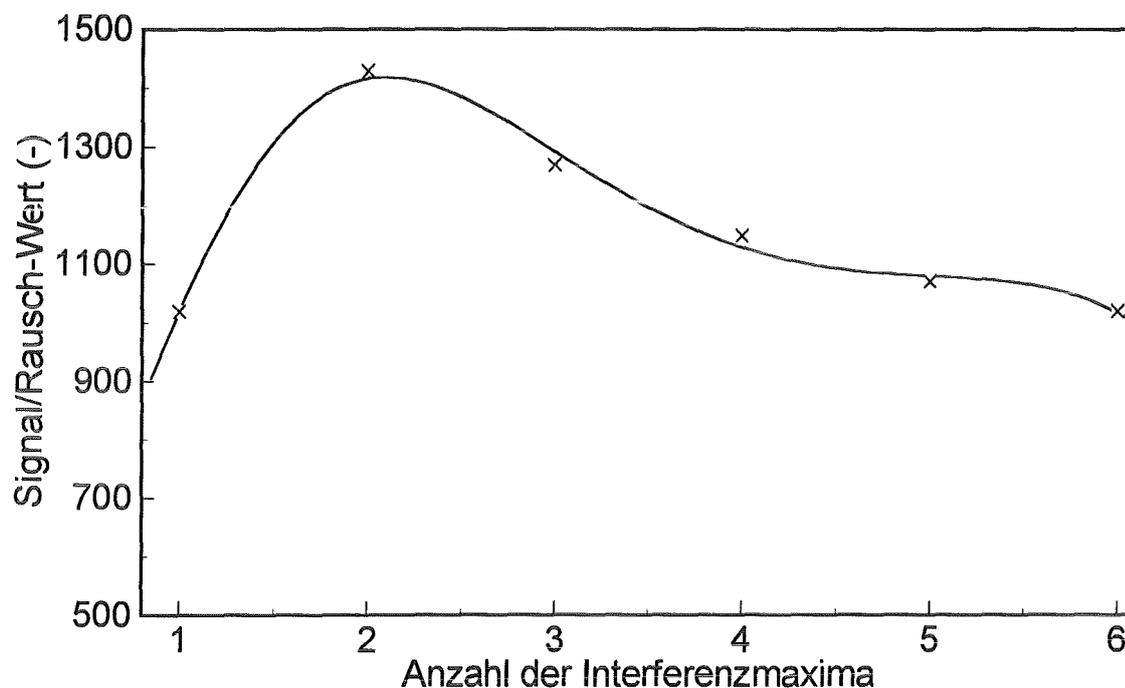


Abb. 5.2: Abhängigkeit des PI-Signals von der Interferenzfigur

Für eine Interferenzfigur mit zwei Maxima ergibt sich das beste Signal/Rausch-Verhältnis. Diese Interferenzfigur ist deshalb für alle folgenden Messungen als ideales System ausgewählt worden.

Ein ähnliches Ergebnis erhielt N. Weston [WSM 93], der ebenfalls mit einem Mach-Zehnder Interferometer - bei allerdings niedrigerem Kontrast - diese Optimierung durchführte.

5.1.3 Abhängigkeit des PI-Signals von der Laserleistung

Aufgrund der in Anhang A und B gezeigten Abhängigkeiten erwartet man einen linearen Zusammenhang zwischen der eingestrahlichten Laserenergie und der beobachteten Phasenverschiebung. Die verwendeten Anregungslinien und Substanzen können hierbei willkürlich ausgewählt werden. In Abb. 5.3 ist für das CSO-System im gekreuzten Aufbau gezeigt, daß im betrachteten Energiebereich für die 488 nm Linie des Ar^+ -Lasers bei einer Modulationsfrequenz von 4,1 Hz diese Beziehung für unterschiedliche Konzentrationen von $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ gilt.

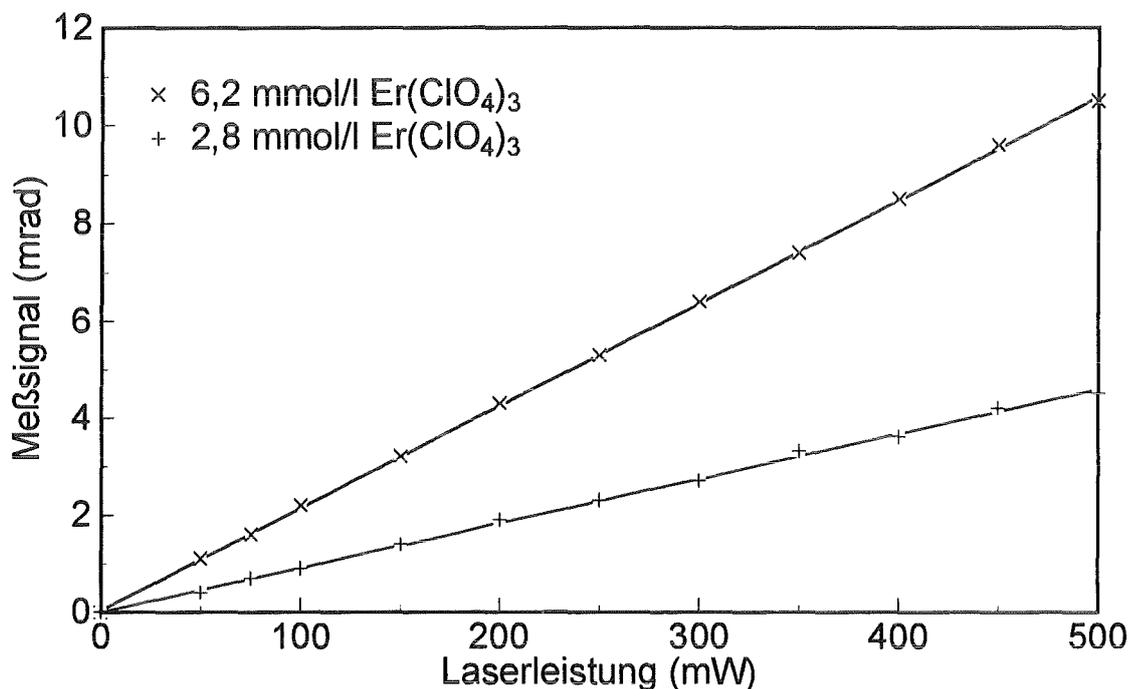


Abb. 5.3: Abhängigkeit des PI-Signals von der Laserleistung der 488 nm Ar^+ -Linie

Bei Konzentrationen, die zu einer Phasenverschiebung größer 10^{-2} rad führen, kann eine gewisse Sättigung des Signals beobachtet werden, da eine deutliche Absorption des Anregungsstrahls schon vor der Überlagerung mit dem Interferometerstrahl festgestellt worden ist. Um eine Sättigungserscheinung des Signals zu vermeiden, ist ausschließlich mit Phasenverschiebungen im Bereich kleiner 10^{-2} rad gearbeitet worden.

In Abb. 5.4 sind in Analogie zur vorherigen Abb. 5.3 die Meßreihen der unterschiedlichen Interferometer bei einer Konzentration von 6,2 mmol/l $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ als Funktion der Leistung des Ar^+ -Lasers bei einer Wellenlänge von 488 nm aufgetragen. Da bei den Michelson-Interferometern der Meßarm zweimal durch die Probenzelle läuft, findet eine Verdopplung der Wechselwirkungsstrecke statt.

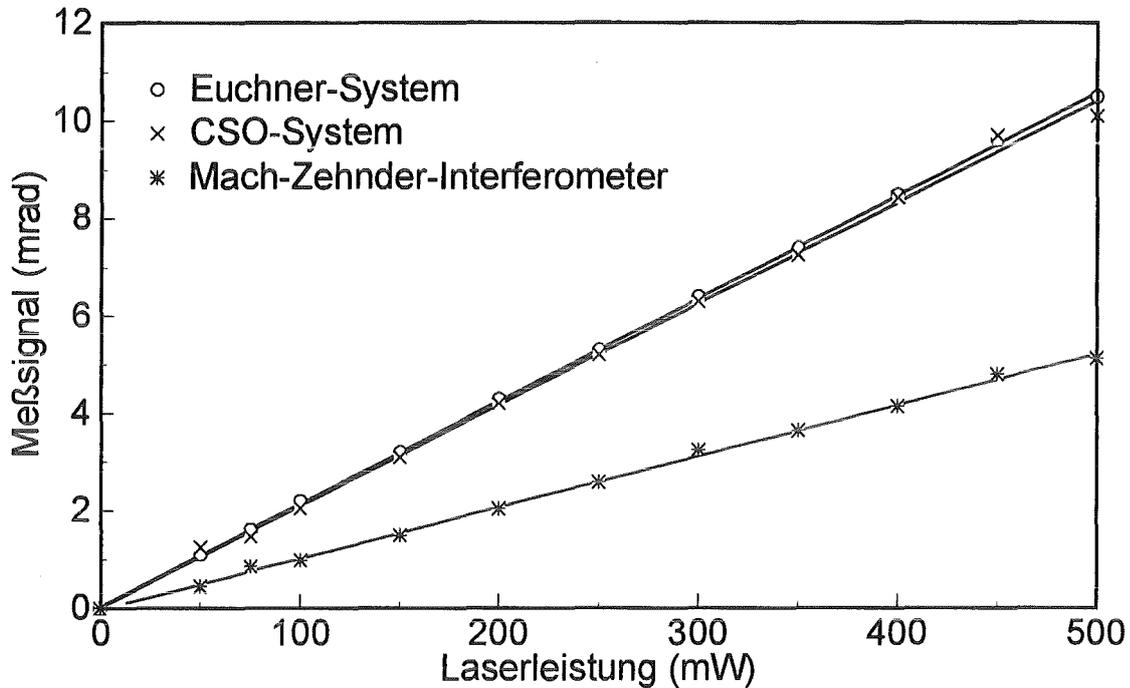


Abb. 5.4: Vergleich der Empfindlichkeit der Interferometer

Im Vergleich der drei verwendeten Interferometertypen zeigen die beiden Michelson-Interferometer in Abb. 5.4 die gleiche Empfindlichkeit, während das Mach-Zehnder-Interferometer aufgrund der kleineren Wechselwirkungsstrecke eine um den Faktor zwei kleinere Steigung aufweist.

5.1.4 Abhängigkeit des PI-Signals von der Modulationsfrequenz

Die Modulationsfrequenz des Choppers, welche die Anregungs- und Abkühlungsintervalle des photothermischen Signals festlegt, beeinflusst die Größe der interferometrisch detektierten Phasenverschiebung, die über das Amplitudensignal des Lock-In-Verstärkers bestimmt wird. In Abb. 5.5 ist die Abhängigkeit für eine 6,2 mmolare $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung in einem Bereich von 5-160 Hz mit der 488 nm-Linie bei 300 mW Anregungsenergie gezeigt. Als Chopper ist der akustooptische Modulator (AM) eingesetzt worden.

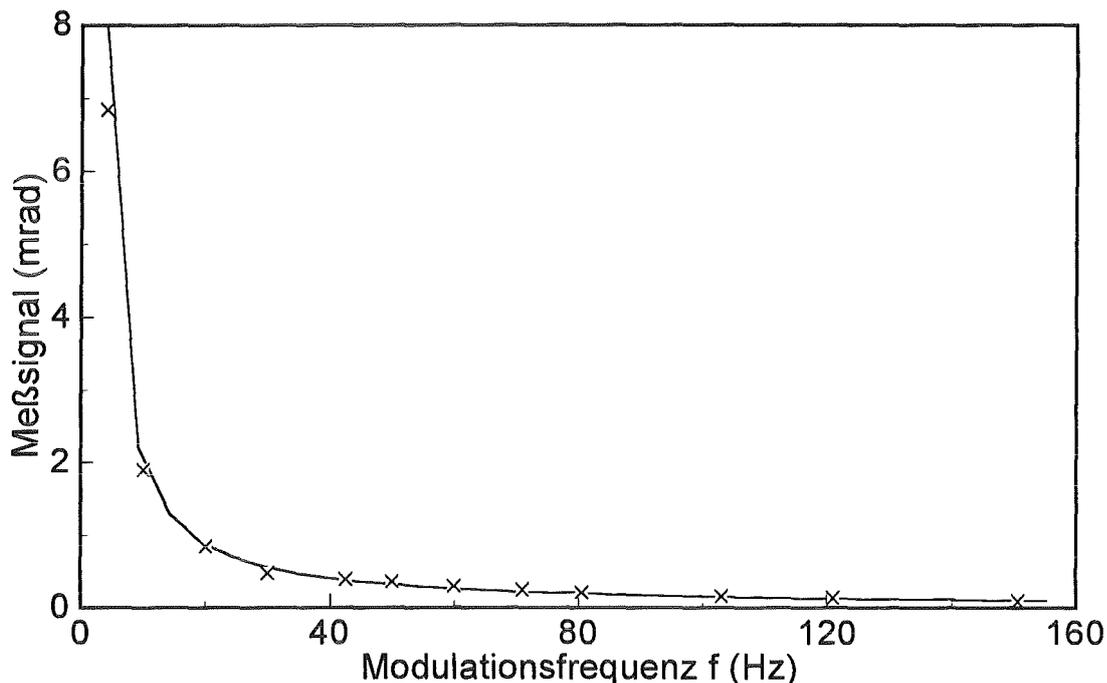


Abb. 5.5: Abhängigkeit der Phasenverschiebung von der Modulationsfrequenz

Die Abbildung zeigt die starke Signalabnahme mit zunehmender Modulationsfrequenz f des Anregungslasers. Der Signalabhängigkeit entspricht dem erwarteten $1/f$ -Verlauf, wobei zur Verdeutlichung eine entsprechende Fitfunktion die Meßpunkte verbindet.

Um ein möglichst hohes Signal/Rausch-Verhältnis in Abhängigkeit von der Chopperfrequenz zu erhalten, muß neben der Signalamplitude auch das Signalrauschen betrachtet werden. Hierbei steigt das Rauschen bei Frequenzen kleiner 3 Hz exponentiell an, bei höheren Frequenzen hingegen fällt es viel schwächer als das Amplitudensignal. Trägt man das relative Rauschen als Funktion der Chopperfrequenz auf, so erhält man ein Minimum, welches der optimalen Chopperfrequenz entspricht.

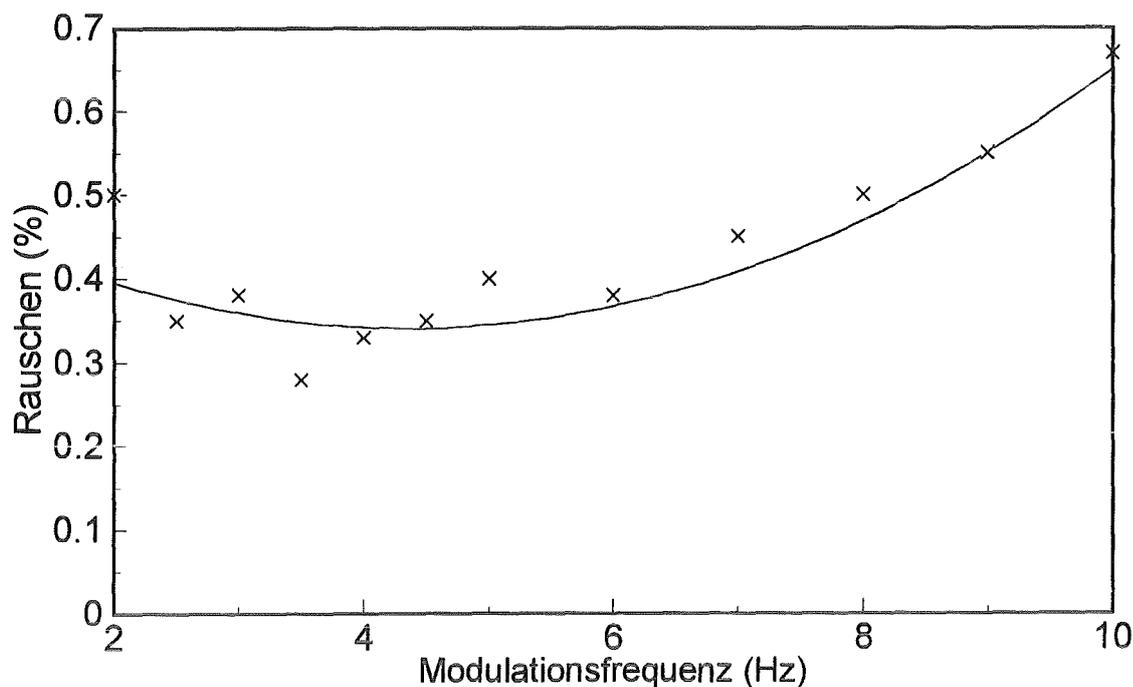


Abb. 5.6: Prozentuales Rauschen in Abhängigkeit von der Chopperfrequenz

Abb. 5.6 zeigt, daß bei Modulationsfrequenzen zwischen 3 und 5 Hz der optimale Arbeitsbereich liegt. Für die spurenanalytischen Messungen ist daher eine Frequenz von 3,5 Hz gewählt worden, sofern auf eine schnellere Meßwerterfassung - wie z.B. bei den Mehrkomponentenmessungen - verzichtet werden kann.

5.1.5 Abhängigkeit des PI-Signals von der Strömungsgeschwindigkeit

Um die Eignung der photothermischen Interferometrie als HPLC-Detektor überprüfen zu können, wird in diesem Kapitel der Einfluß des Durchflußbetriebs auf das photothermische Interferenzsignal untersucht. In der Wärmeleichung (7.1) von Anhang A wird die Konvektion als eigenständiger Term sehr wohl berücksichtigt, daher ist eine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit zu erwarten. Eine ausführliche Diskussion des Einflusses des Durchflußbetriebs auf das Thermische Linsen-Signal und auf das photothermische Ablenkungssignal ist den Dissertationen von T. Schulz und Q. Khuen zu entnehmen [Sch 94, Khu 94]. In dieser Arbeit wird hingegen ausschließlich auf die durch die veränderte Zellgeometrie und Strahlführung bewirkte Signalverschiebung Bezug genommen.

Für die Messungen kommen spezielle 4-fenstrige Durchflußküvetten (s. Abb. 4.19) zum Einsatz, die bei einem Probevolumen von 3,4 μl die gekreuzte photothermische Anordnung erlauben. Im Gegensatz zur kollinearen Strahlgeometrie mit einer Wechselwirkungsstrecke von 1 cm (Detektionsvolumen 25 nl) steht hiermit bei einem Probelaserstrahl von 50 μm mit 0,1 nl ein deutlich kleineres Detektionsvolumen zur Verfügung. Ferner können Rückvermischungen oder Verwirbelungen des Analyten an Fensterwänden ausgeschlossen werden, da

die Strömungsrichtung senkrecht zur Strahlachse verläuft und nicht an „Prallwänden“ in unmittelbarer Detektionsnähe umgeleitet wird. Für den bei HPLC-Trennungen üblichen Strömungsgeschwindigkeitsbereich zwischen 0,1 ml/min und 2 ml/min kann bei dieser Geometrie von einer rein laminaren Strömung ausgegangen werden. Insofern verbleiben für diese spezielle Durchflußküvette die Parameter Durchflußgeschwindigkeit, Chopperfrequenz und Analytkonzentration als Einflußgrößen.

Für die Durchführung der hier beschriebenen Experimente ist die in Kapitel 4.2.6 beschriebene Durchflußapparatur verwendet worden, die gleichzeitig die Grundkomponenten der HPLC-Apparatur stellt.

In Abb. 5.7 ist die mit dem Speicheroszilloskop erfaßte Form des PI-Signals in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit gezeigt. Als Analyt ist eine wäßrige 1,4 ppm-haltige Rhodamin 6G-Lösung verwendet worden, wobei der Ar⁺-Laser bei einer Wellenlänge von 488 nm und 150 mW Leistung mit einer Frequenz von 5 Hz moduliert worden ist.

In der Abbildung sind die Signalgröße, die dem Amplitudensignal des Lock-In-Verstärkers entspricht, und das Ansprechverhalten für unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten gezeigt. Es ist offensichtlich, daß das Signal bis zu einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,2 ml/min an Amplitude gewinnt, wobei auch das Ansprechverhalten, also die Steigung des Signals zu Beginn einer Erwärmungs- oder Abkühlungsphase, maximal wird. Bei größeren Strömungsgeschwindigkeiten als 0,2 ml/min verliert das Signal auffällig an Amplitude, wobei für Strömungsgeschwindigkeiten größer 1 ml/min ein zunehmender „Wärmeaustrag“ aus dem Detektionsvolumen angenommen werden kann, da bei gleicher Signalsteigung die Amplitude des Signals auf einen konstanten Wert sinkt.

Die Erklärung für das Amplitudenmaximum bei geringer Strömungsgeschwindigkeit ergibt sich durch die gesteigerte Aufbau- bzw. Abbaugeschwindigkeit des Brechungsindexgradienten innerhalb des Detektionsvolumens, die durch den Konvektionseinfluß beschleunigt wird. Der anschließende Abfall des Signals ist Folge des gesteigerten Wärmeaustrags bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten, da der Brechungsindexgradient im Detektionsvolumen nicht mehr voll aufgebaut wird.

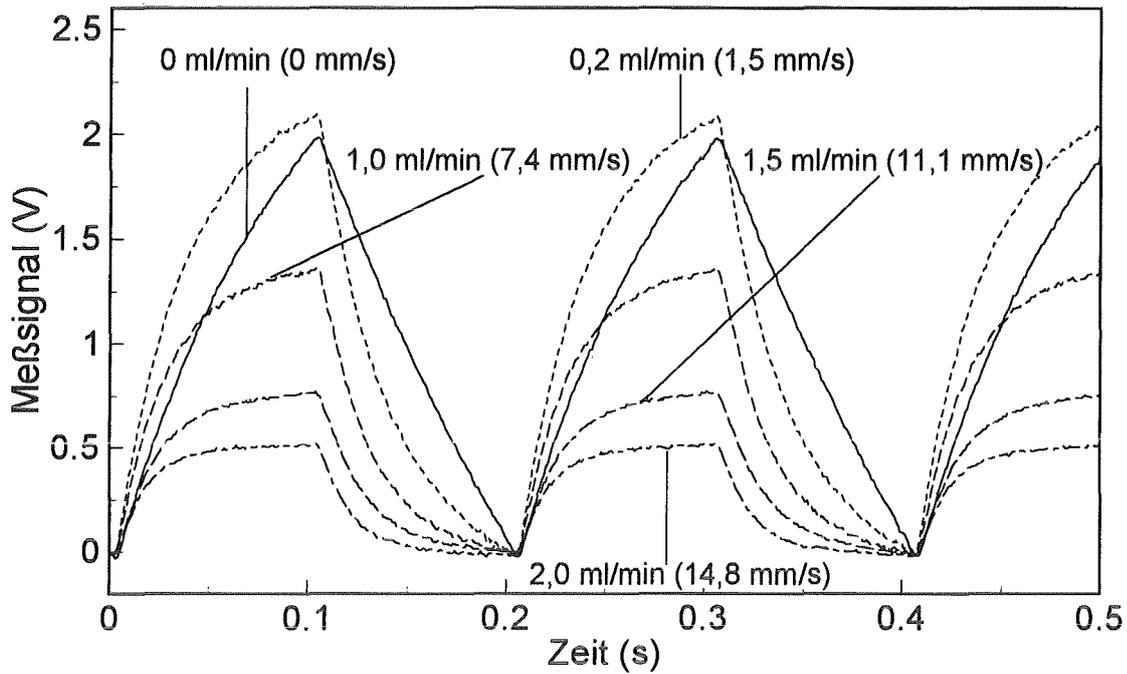


Abb. 5.7: Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf das PI-Signal

In Abb. 5.8 ist die Lock-In-Auswertung für den obigen Fall in Abhängigkeit von der Volumenstromgeschwindigkeit dargestellt. Deutlich zu sehen ist das Maximum bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,2 ml/min und der Abfall des Signals zu höheren Strömungsgeschwindigkeiten.

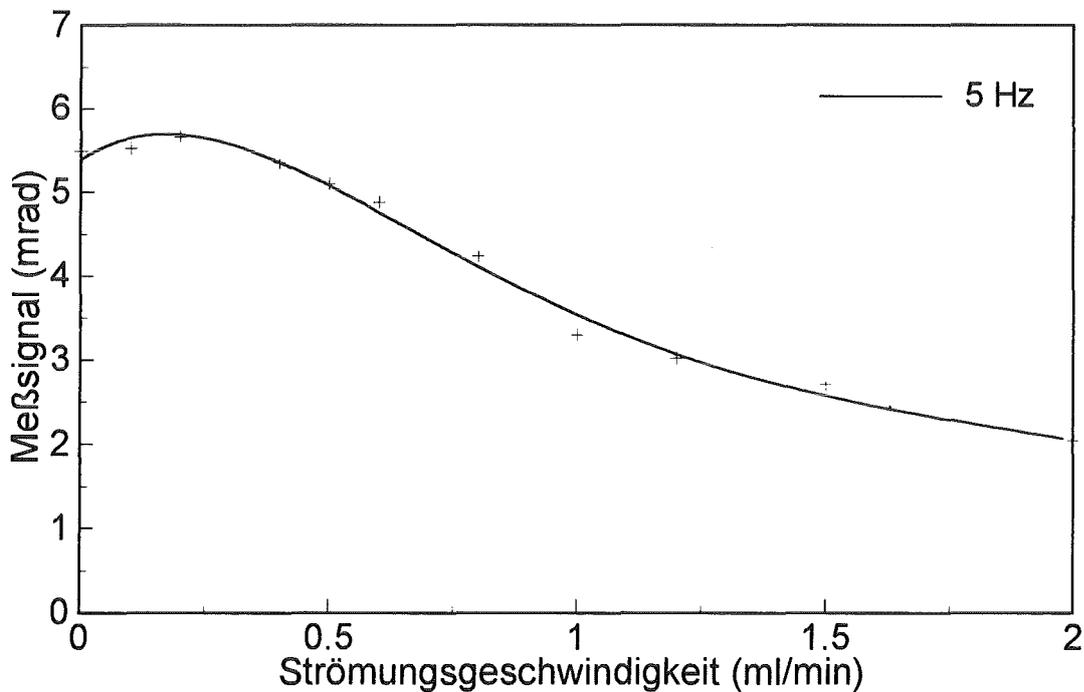


Abb. 5.8: Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf das Lock-In-Signal

Es zeigt sich, daß die Strömungsgeschwindigkeit eine Optimierungsgröße darstellt, die auch hinsichtlich der Anwendung der PI als HPLC-Detektor beachtet werden muß. Da sich die Form des PI-Signals ändert, muß ferner der Einfluß der Chopperfrequenz in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit untersucht werden, was in Kapitel 5.1.6 erfolgt.

HPLC-Apparaturen werden häufig bei unterschiedlichen - aber immer konstanten - Strömungsgeschwindigkeiten betrieben. Daher soll zumindest qualitativ gezeigt werden, daß im gesamten Strömungsbereich von 0 bis 2 ml/min die obige Abhängigkeit für verschiedene Konzentrationen gilt. In Abb. 5.9 ist daher für drei verschiedene Konzentrationen der Verlauf des Signals gezeigt. Deutlich ist hierbei zu erkennen, daß die Signalverläufe (mit ihrem Maxima bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten und anschließenden Abfall durch den zunehmenden Wärmeaustrag) für die betrachteten Konzentrationen nahezu identisch sind und daher eine Unabhängigkeit des beobachteten Verlaufs von der Konzentration nahe liegt. Zur Bestätigung dieser Annahme sind in Abb. 5.10 Konzentrationsreihen in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit aufgenommen worden, deren linearer Verlauf dies bestätigt.

Durch Kalibrierung des PI-Signals auf unterschiedliche Strömungsgeschwindigkeiten kann daher das System selbst bei geringen Chopperfrequenzen zur Bestimmung von Spurenverbindungen verwendet werden, wobei sämtliche Parameter allerdings konstant gehalten werden müssen.

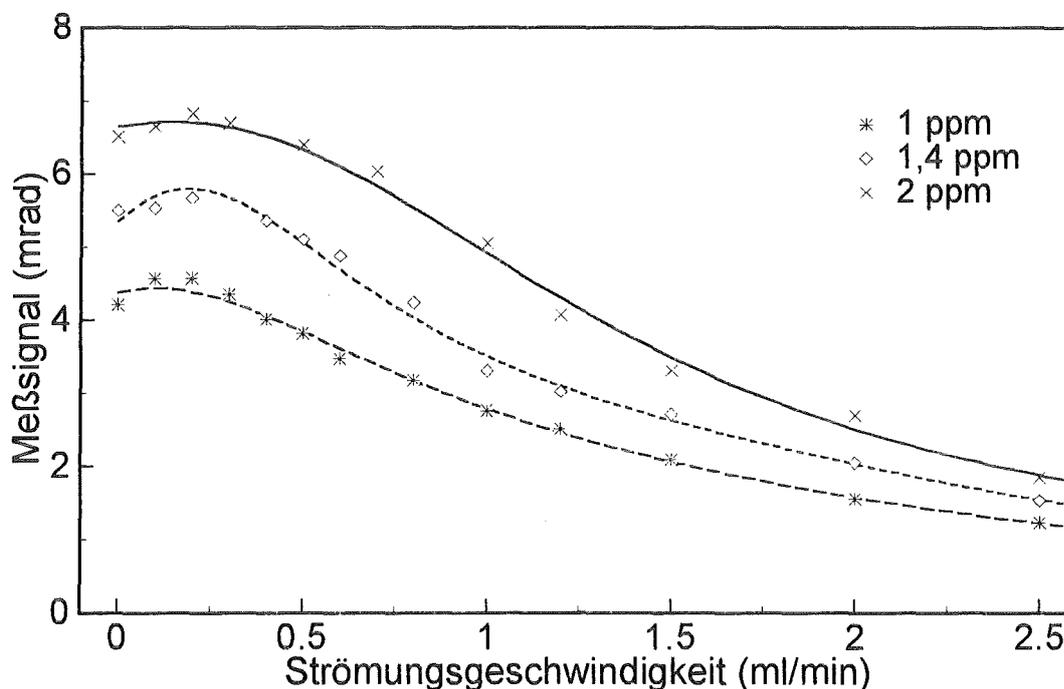


Abb. 5.9: Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Konzentrationen

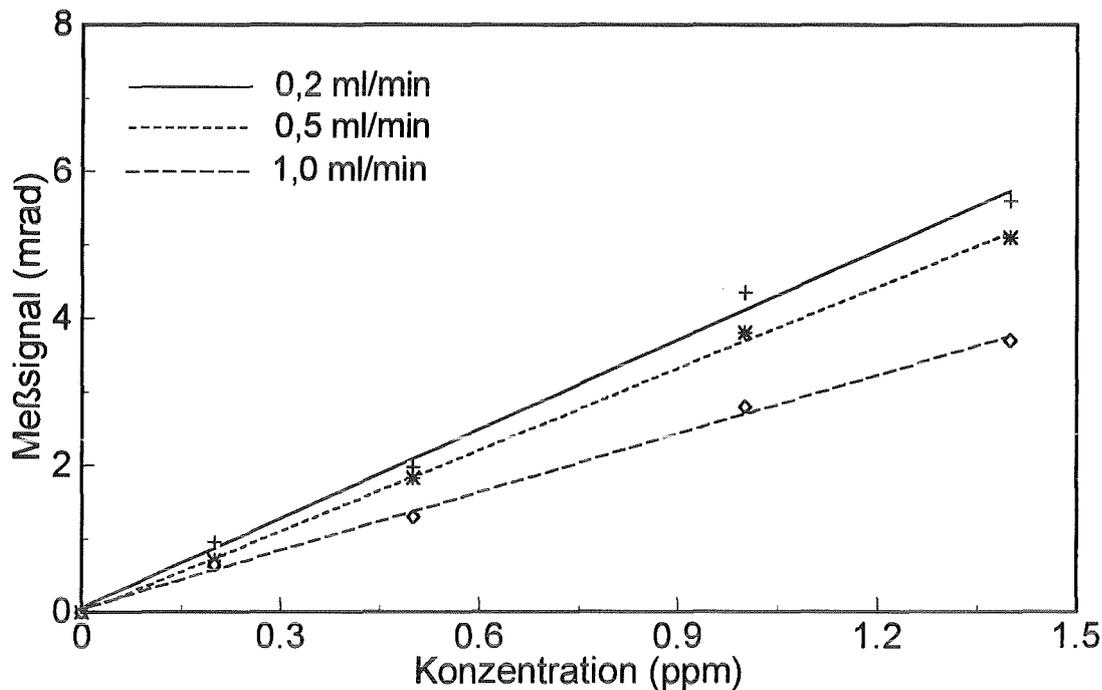


Abb. 5.10: Kalibriergeraden für verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten

5.1.6 Abhängigkeit des PI-Signals von der Chopperfrequenz und der Durchflußgeschwindigkeit

Um den Einfluß des Wärmeaustrags bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten zu minimieren, versucht man, durch eine Erhöhung der Modulationsfrequenz des Anregungslasers das betrachtete Zeitintervall pro Chopperperiode deutlich zu verkürzen und den Einfluß der erzwungenen Konvektion zurückzudrängen. Dies gelingt, wie in Abb. 5.11 gezeigt; allerdings wird mit den höheren Chopperfrequenzen ein Verlust an Sensitivität des Verfahrens in Kauf genommen.

Die Abbildung zeigt für kleine Chopperfrequenzen den in Kapitel 5.1.5 beschriebenen Verlauf mit ausgeprägtem Maximum für kleine Strömungsgeschwindigkeiten. Dieses Maximum wandert bei höheren Modulationsfrequenzen zu höheren Strömungsgeschwindigkeiten, wobei das Maximum verflacht und die Abnahme des Signals bei höheren Frequenzen deutlich langsamer erfolgt. Ab Modulationsfrequenzen von 15 Hz ist im betrachteten Strömungsgeschwindigkeitsbereich eine sehr geringe Abhängigkeit von der erzwungenen Konvektion zu sehen.

Dies bedeutet, daß für Messungen, die im betrachteten Bereich unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit sein sollen, Modulationsfrequenzen größer 15 Hz verwendet werden müssen. Andererseits können sensitive Messungen bei deutlich geringeren Chopperfrequenzen vorgenommen werden, wenn die Strömungsgeschwindigkeit - wie z.B. in der HPLC - konstant gehalten und die Konzentrationsabhängigkeit für jede Strömungsgeschwindigkeit kalibriert werden.

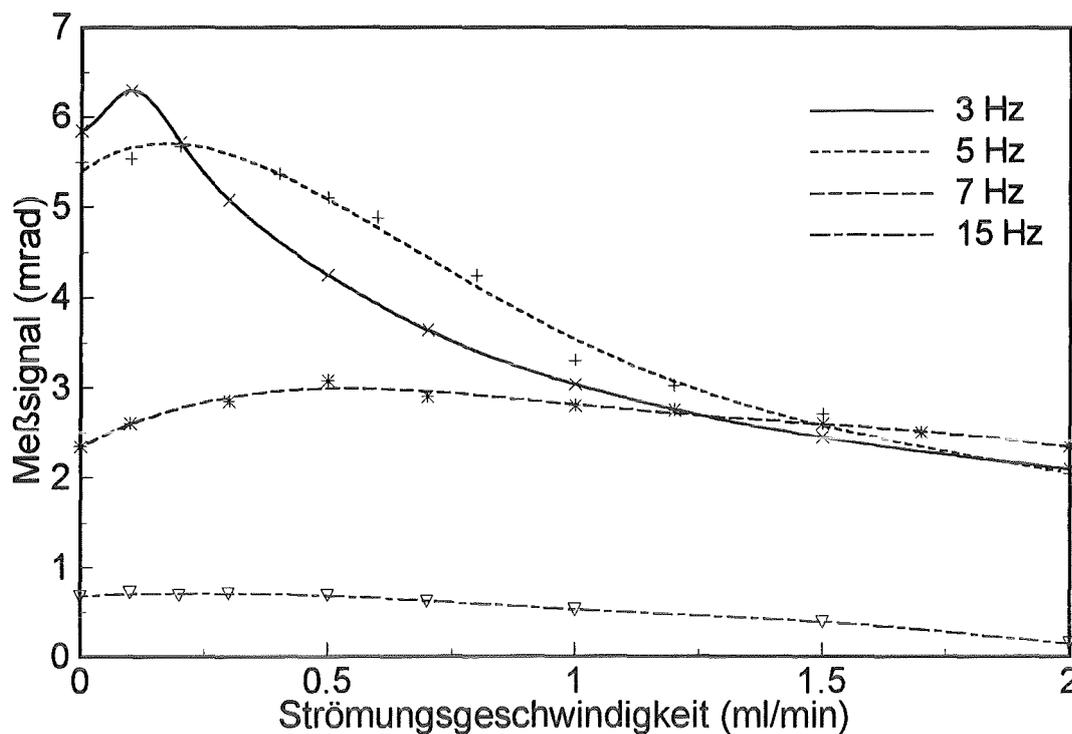


Abb. 5.11: Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf das PI-Signal bei verschiedenen Modulationsfrequenzen

5.2 Anwendung der PI als HPLC-Detektorsystem

Im vorherigen Kapitel ist der Durchflußbetrieb der PI gezeigt, nunmehr ist die PI als HPLC-Detektor eingesetzt worden. Anhand der aufgeführten Einflußparameter sind die Betriebsbedingungen festgelegt. Um einerseits eine möglichst geringe Signalabhängigkeit von der Chopperfrequenz des Anregungslasers zu bewirken, ist eine Frequenz von 7 Hz fest vorgewählt. Somit zeigt das Meßsignal in einem HPLC-typischen Strömungsbereich von 0,4 bis 1 ml/min nach Abb. 5.11 eine nur geringe Abhängigkeit. Die Durchflußgeschwindigkeit selbst ist für alle durchgeführten Trennungen mit 0,5 ml/min (entspricht Maximum des Meßsignals) konstant gehalten worden, um eine möglichst hohe Sensitivität des Detektors zu erreichen.

Anhand einer binären Pestizidtrennung mit einer isokratisch (konstante Eluentenzusammensetzung von Methanol/Wasser) betriebenen HPLC-Apparatur (Kapitel 4.2.7) wird die Funktionstüchtigkeit des Detektors demonstriert.

Diese Trennung ist von A. Schikarski mit einem klassischen UV-Detektor ausgearbeitet [Sch 91] worden und erstmals von K. Adelhelm [Ade 92] photoakustisch, später von T. Schulz [Sch 94] mit der Thermischen Linse detektiert worden.

Die Trennung ist ein Beispiel für eine Ionenpaarchromatographie, bei der unter Zugabe von 0,2 g/l Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Cetrimid) als Ionenpaarreagenz die Pestizide 2,4-Di-Nitrophenol (DNP) und 2-Methyl-4,6-Di-Nitrophenol (DNOC) in einem gepufferten Eluentengemisch (MeOH:H₂O \cong 75:25, Phosphatpuffer: pH=7) getrennt werden können.

Im neutralen pH-Bereich liegen diese Pestizide dissoziiert vor und lassen sich daher mit dem Ionenpaarreagenz gut abtrennen.

In Abb. 5.12 ist das mit der PI erhaltene Chromatogramm bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 0,5 ml/min und einer Anregungswellenlänge von 364 nm bei einer Leistung von 150 mW dargestellt. Aufgrund der gewählten Strömungsgeschwindigkeit ergeben sich folgende Retentionszeiten für die vollständig getrennten Pestizide: für DNOC zu 27,2 min und für DNP mit 39,1 min bei einer Totzeit des Systems von 2,5 min.

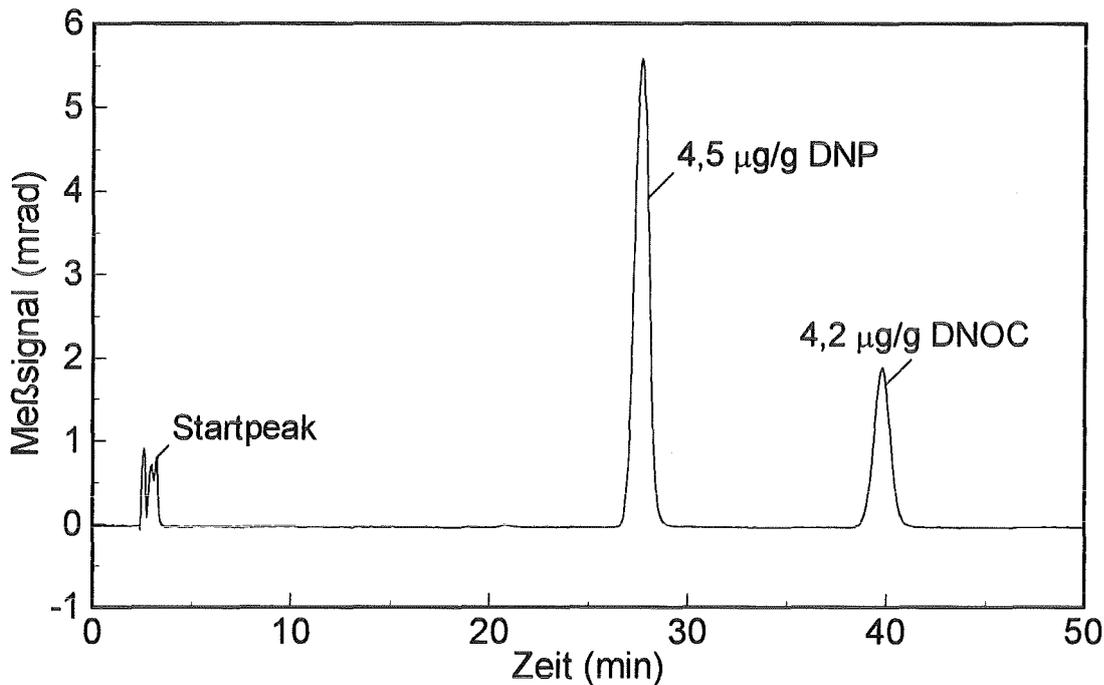


Abb. 5.12: HPLC-Trennung von Nitrophenol-Pestiziden

Zur Aufstellung der Kalibrierkurven (Abb. 5.13) ist die Peakhöhe der Substanzpeaks (Differenz zwischen Meßwert im Peakmaximum der Substanz und Meßwert des reinen Eluenten) bestimmt worden, wobei durch diese Differenzbildung eine Untergrundkorrektur des Meßsignals vorgenommen werden kann. Man erhält bei der HPLC Nachweisgrenzen von 121 µg/kg für das Pestizid DNOC und 71 µg/kg für DNP. Somit ist man schlechter als bei den stationär betriebenen Spurenbestimmungen (Kap. 5.4.2), wobei dort mit wäßrigen Systemen ein Lösungsmittel mit deutlich schlechteren thermischen Eigenschaften zur Verfügung steht [Dov 87]. Als Ursache für die auftretende Verschlechterung der Ergebnisse ist einerseits die Verdünnung der aufgegebenen Probenmenge durch die HPLC-Trennung sowie ein zunehmendes Detektorrauschen infolge der Änderung der Eluentenzusammensetzung zu nennen.

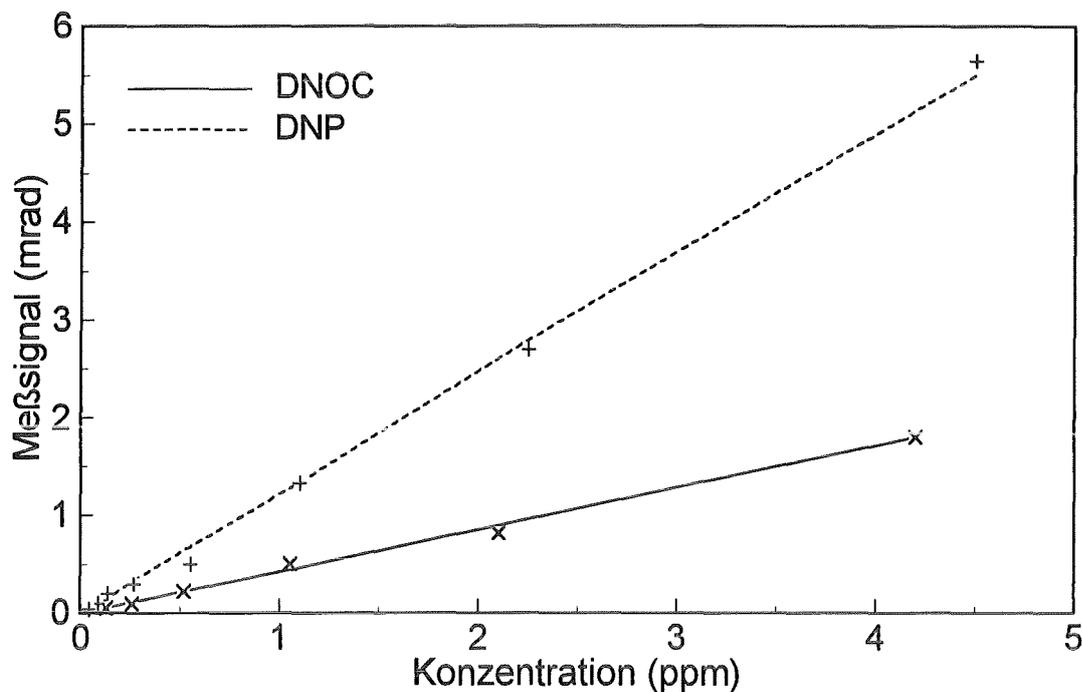


Abb. 5.13: Kalibriergeraden der HPLC-Trennung

Mit den durchgeführten Messungen ist belegt, daß die photothermische Interferometrie als HPLC-Detektorsystem eingesetzt werden kann, wobei eine Optimierung der Einflußparameter vorgenommen worden ist. Ein Vergleich der Nachweisgrenzen unterschiedlicher photothermischer, photoakustischer und spektralphotometrischer Detektorsystemen, die in Tabelle 5.2 aufgeführt sind, zeigt allerdings, daß die Interferometrie nicht ganz die Nachweisstärke der übrigen photothermischen Methoden besitzt. Allerdings ist der Vorteil der laserspektroskopischen Untersuchungen mit ihren extrem kleinen Detektionsvolumen gegenüber spektralphotometrischen Detektoren offensichtlich, so daß diese Systeme als miniaturisierte Sensoren für Mikroproben durchaus sinnvoll erscheinen.

	UV-Detektor [Sch 91]	LIPAS [Ade 92]	TL [Sch 94]	PI
DNP [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	11	7	0.7	121
DNOC [$\mu\text{g}/\text{kg}$]	10	7	0.7	71

Tabelle 5.2: Nachweisgrenzen verschiedener HPLC-Detektortypen bei der DNP-DNOC-Trennung

5.3 Mehrkomponentenanalyse

Im Rahmen der Miniaturisierung der photothermischen Interferometrie ist versucht worden, eine einfache Mehrkomponentenanalyse ohne analytisches Trennverfahren vorzunehmen. Voraussetzung ist die Detektion des Analyten bei mehreren Wellenlängen, was häufig unter Verwendung von Farbstofflasersystemen für gepulste [Ade 92, Sch 94] und kontinuierlich pumpende Lasersysteme erreicht wird [Boh 92]. Eine elegante, für die Mikrosystemtechnik geeignete Lösung stellt die Verwendung akustooptischer Modulatoren dar, die bei dem bisher verwendeten kontinuierlichen Ar^+ -Lasersystem sowohl als Strahlmodulator als auch als Wellenlängenselektor eingesetzt werden können. In Verbindung mit der Thermischen Linse sind in ähnlichen Arbeiten bereits von C.D. Tran [TS 92, TFL 94] akustooptische Modulatoren zur Analyse von Mehrkomponentensystemen eingesetzt worden.

5.3.1 Charakterisierung des akustooptischen Modulators

Die Mehrkomponentenanalyse von Lanthanoid- und Farbstoffgemischen ist mit dem multi-line-Betrieb des Ar^+ -Lasers als Anregungslaser möglich geworden. Im multi-line-Betrieb emittiert dieser Laser gleichzeitig etwa 10 verschiedene Wellenlängen im Bereich von 454 nm bis 528 nm mit stark unterschiedlichen Intensitäten. Für die Verwendung zur Mehrkomponentenanalyse kommen hierbei die intensivsten Anregungslinien (458 nm, 488 nm, 496 nm, 514 nm) zum Einsatz, die gleichzeitig einen spektralen Bereich von 57 nm abdecken. Durch Selektion einzelner Linien kann eine direkte Mehrkomponentenanalyse vorgenommen werden. Klassisch gelingt dies mit einem Monochromator, der durch ein verstellbares Gitter einzelne Linien selektiert. Mit dem hierfür verwendeten Monochromator ergeben sich die in Abb. 5.14 dargestellten Linienintensitäten in Abhängigkeit von der Gesamtintensität. Eine Automatisierung der Linienselektion mit deutlich höherer optischer Transmission gelingt unter Verwendung des in Kapitel 4.2.5 beschriebenen akustooptischen Modulators (AM). Der akustooptische Modulator wird als schnell scannendes, gepulst betriebenes, elektronisches Gitter eingesetzt, d.h. zu jedem Zeitpunkt wird ausschließlich eine Wellenlänge, die in ihrer Intensität zeitlich moduliert wird, selektiert und auf die Probe gelenkt. Hierzu müssen an den Ultraschallwandler des AM unterschiedliche Hochfrequenzen (HF) angelegt werden, welche die gewünschte Wellenlänge selektieren. Durch Variation der angelegten Hochfrequenz können kurz hintereinander die verschiedenen Linien eingestrahlt werden. Für die verwendeten Laserlinien sind die in Abb. 5.15 dargestellten HF-Frequenzen angelegt worden.

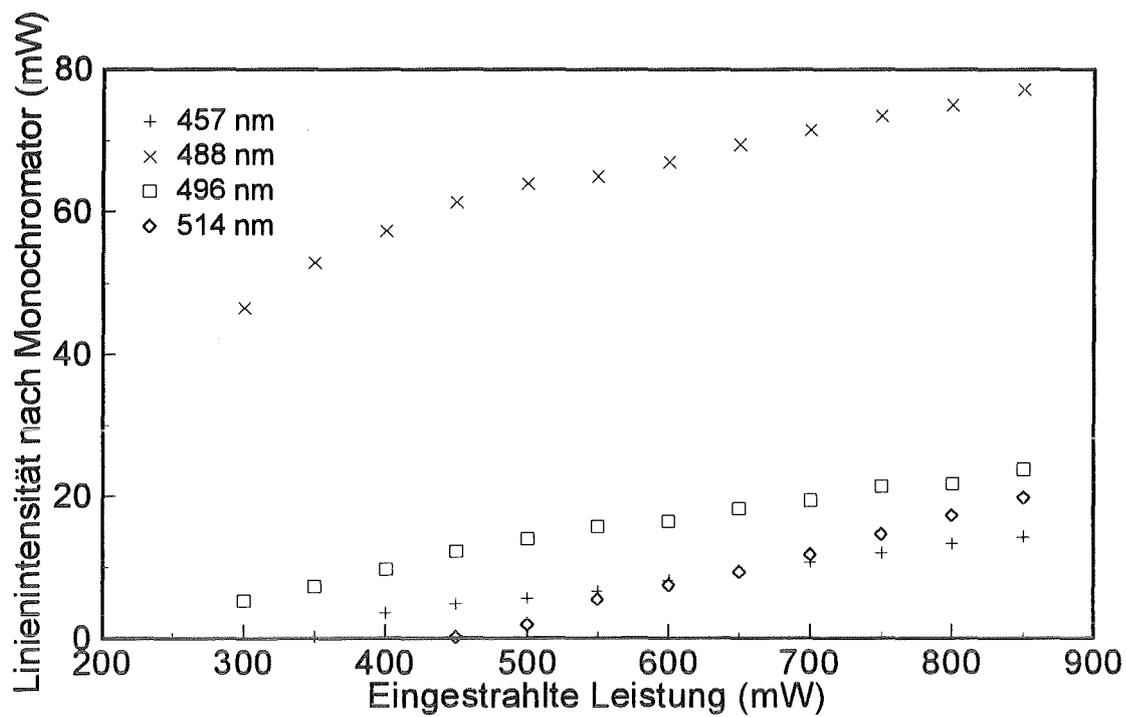


Abb. 5.14: Ar⁺-Linienintensitäten im multi-line-Betrieb, selektiert mit dem Monochromator

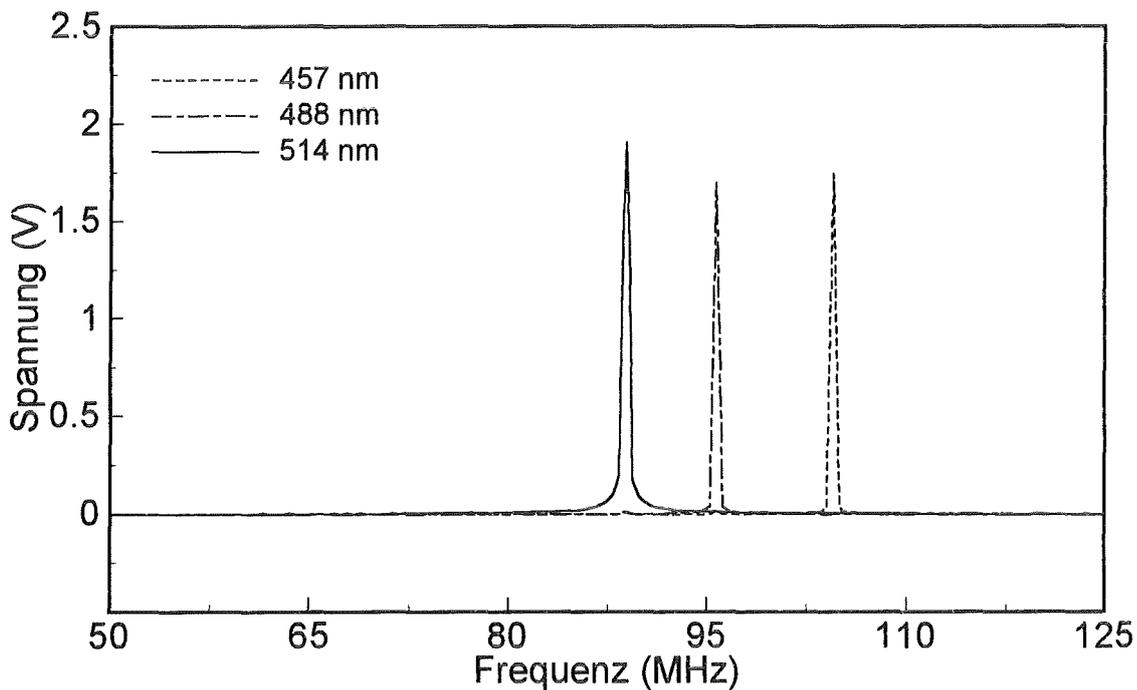


Abb. 5.15: HF-Frequenzen des akustooptischen Modulators

Im Vergleich zu dem Monochromator ist die optische Transmission sowie das Strahlprofil deutlich verbessert. In Abb. 5.16 ist das Intensitätsprofil des AM in Abhängigkeit von der Gesamtleistung gezeigt.

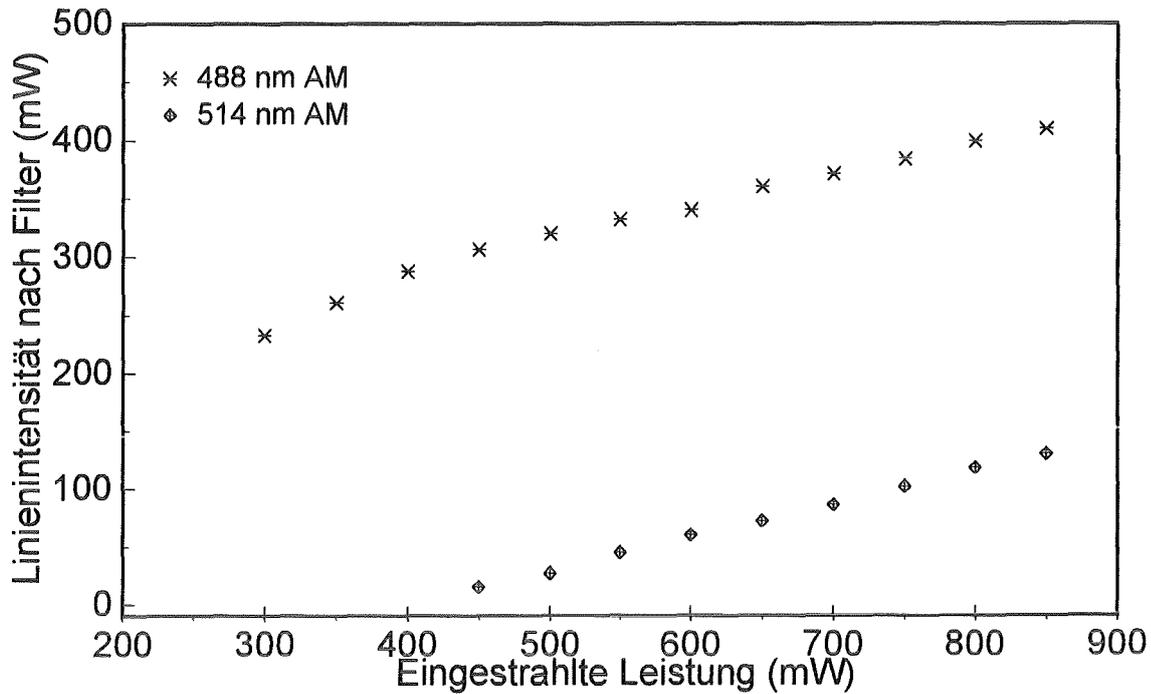


Abb. 5.16: Ar⁺-Linienintensitäten, selektiert mit dem akustooptischen Modulator

Zur Charakterisierung der optischen Eigenschaften des AM sind die optische Transmission T des Kristalls bei den einzelnen single-line Laserlinien sowie der Ablenkungswinkel und die Effizienz E der 1. Ordnung (Verhältnis der Intensität des nicht abgelenkten zum abgelenkten Strahl) bestimmt und in Tabelle 5.3 dargestellt worden. Das Produkt von Transmission und Effizienz ist hierbei ein Maß für die optische Effizienz des AM, der dem Monochromator hierbei um einen Faktor 5 überlegen ist. Aufgrund des auftretenden Ablenkungswinkel ist ausschließlich der gekreuzte Aufbau zur Mehrkomponentenanalyse eingesetzt worden, da für jede Linie von einer konstanten Wechselwirkungsstrecke mit dem Anregungslaser ausgegangen werden kann.

Wellenlänge [nm]	Hochfrequenz [MHz]	Transmission T [%]	Ablenkungswinkel [Grad]	Effizienz E [%]	$T * E$ [%]
457,9	104,4	91	3,5	91	83
488,0	95,3	93	3,55	93	86
514,5	88,4	85	3,6	92	78

Tabelle 5.3: Charakterisierung des Akustooptischen Modulators

5.3.2 Abhängigkeit von den Schaltperioden

Der Einfluß der Schaltperioden zwischen den einzelnen Anregungslaserlinien soll im folgenden überprüft werden. Da eine nahezu kontinuierliche Überprüfung des Testgemischs möglich sein soll, muß das Durchschalten im Sekundentakt erfolgen. Für die durchgeführten Analysen ist eine konstante Einstrahlzeit von etwa zwei Sekunden gewählt worden, in der ausschließlich eine einzige Wellenlänge in die Probe gelangt. Der Anregungsstrahl muß in dieser Zeit mit einer deutlich höheren Frequenz intensitätsmoduliert werden. Somit kann die Zeitkonstante des Lock-In-Verstärkers entsprechend kleiner gewählt werden. Als Beispiel ist in Abb. 5.17 Reaktivrot 123 als Analyt gewählt, das mit den beiden Hauptlinien des Ar⁺-Lasers bei 488 nm und 514 nm abwechselnd bestrahlt wird.

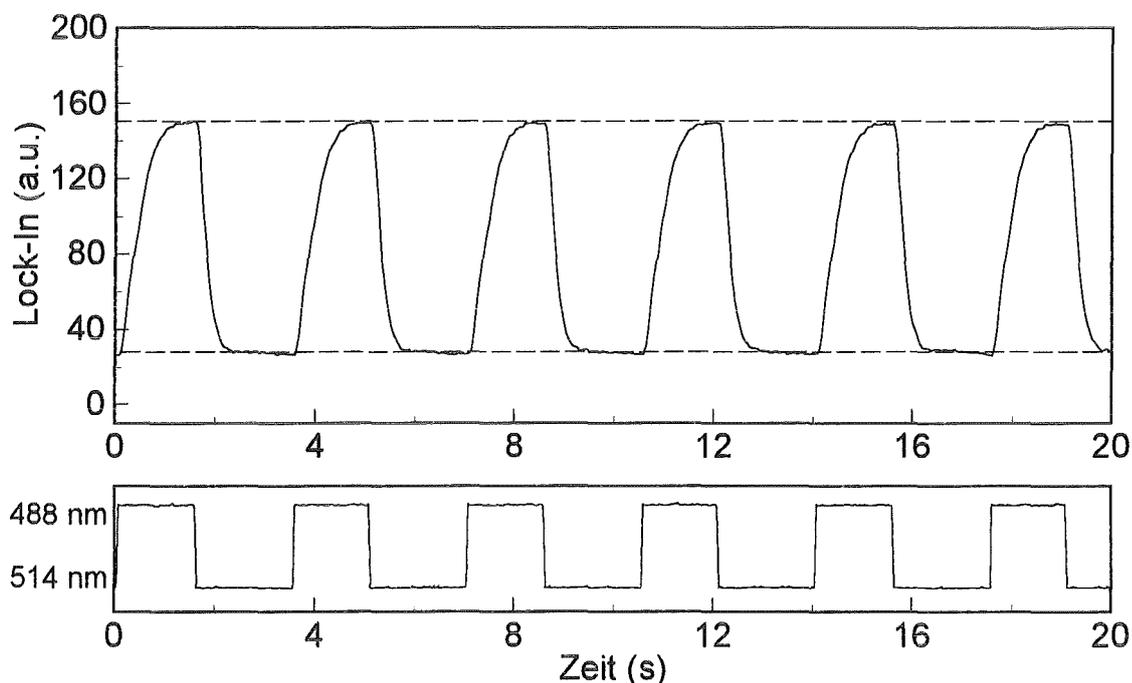


Abb. 5.17: Schaltzyklen des AM, Analyt Reaktivrot 123

Die Frequenz des Anregungsstrahls beträgt 80 Hz, die Zeitkonstante des Lock-In-Verstärkers 100 ms. Während im unteren Abschnitt von Abb. 5.17 der zeitabhängige Umschaltvorgang wiedergegen wird, stellt der obere Abschnitt die Lock-In Auswertung des photothermischen Interferenzsignals dar, wobei alle 100 ms ein Wert ausgegeben wird. Während die 488 nm-Linie für etwa 1,5 s wiederholt eingestrahlt wird, ist die Einstrahlzeit für die 514 nm Linie etwa 2 s gewählt worden. Bei beiden Schaltvorgängen ist zu beobachten, daß ein konstanter Wert des Lock-In-Verstärkers für die jeweilige Laserlinie erst nach etwa einer halben Sekunde erreicht wird; bedingt durch dieses verzögerte Ansprechverhalten müssen die verwendeten Schaltzyklen im Bereich von Sekunden liegen.

Eine Erklärung für dieses Verhalten gibt T. Schulz [Sch 94] mit der Betrachtung einer „verbleibenden Thermischen Linse“, die aufgrund der thermischen Gleichgewichtsstörung

- wie sie z.B. durch das Umschalten der Anregungslinie erzwungen wird - erst nach einigen Chopperperioden den neuen Gleichgewichtszustand erreicht. Dies kann durch den Einsatz zusätzlicher Dunkelperioden [TS 92] zwischen den einzelnen Laserlinien verhindert werden, in denen der thermische Grundzustand wiederhergestellt wird.

Die eingezeichneten Tangenten der Extremwerte in Abb. 5.17 stellen die eigentlichen Meßwerte der PI dar, wobei sich für die 488 nm-Linie im Gegensatz zu der 514 nm Linie ein um den Faktor fünf größeres PI-Signal ergibt, obwohl die Extinktionen für Reaktivrot 123 nach Abb. 5.18 in der gleichen Größenordnung liegen. Dies ist auf die stark unterschiedliche Intensitäten der Linien zurückzuführen. Bei der gewählten multi-line-Anregung von 600 mW entfallen auf die 488 nm Linie (s. Abb. 5.16) knapp 335 mW, auf die 514 nm Linie nur 58 mW. Somit muß eine Leistungsnormierung der PI-Signale durchgeführt werden, wenn eine quantitative Aussage über Substanzmengen getroffen werden soll. In den folgenden Kapiteln - Spektrenanalyse sowie der Nachweis von Mehrkomponentengemischen - wird daher ausschließlich das leistungsnormierte PI-Signal (Volt/Watt [V/W]) betrachtet.

5.3.3 Spektrenanalyse

Mit Hilfe des bereits beschriebenen Akustooptischen Modulators können wellenlängenselektive Messungen dazu benutzt werden, das Absorptionsverhalten von Rein- und Mehrkomponenten zu bestimmen. Um die PI-Spektren mit den spektralphotometrisch erstellten Spektren zu vergleichen, ist eine Leistungsnormierung der PI-Meßwerte vorgenommen worden. Für die Farbstoffe Reaktivgelb 27 und Reaktivrot 123 ist in Abb. 5.18 das spektralphotometrische Absorptionsspektrum mit den PI-Signalen verglichen worden.

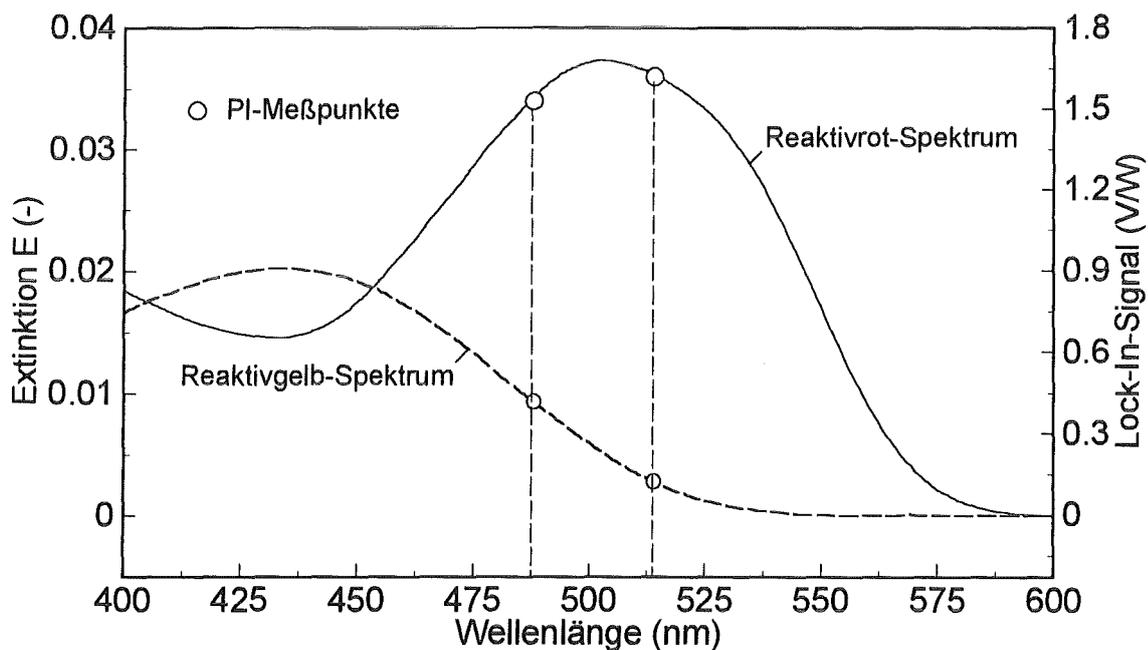


Abb. 5.18: PI-Signale und Absorptionsspektren der Farbstoffe

Aufgrund der guten Übereinstimmung zwischen den reinen Absorptionsspektren und den PI-Signalen kann diese Methode zur Substanzidentifikation herangezogen werden. Die Leistungsfähigkeit der Methode wird anhand einer einfachen Mehrkomponentenanalyse diskutiert.

5.3.4 Nachweis von Mehrkomponentensystemen

In den bisherigen Untersuchungen sind ausschließlich flüssige Proben mit einem einzigen Analyten betrachtet worden. Die quantitative Auswertung erfolgt durch Differenzbildung des PI-Signals nach Ein- bzw. Ausblenden des Anregungsstrahls. Für die Analyse von Mehrkomponentensystemen ist diese Auswertung alleine nicht mehr ausreichend. Treten bei den Mehrkomponentensystemen Überlappungen der Absorptionsbanden im Bereich der Anregungslinie auf, so kann keine qualitative oder quantitative Aussage über das System getroffen werden. Stehen hingegen mehrere Wellenlängen zur Verfügung, kann mit Hilfe der abgewandelten „Determinantenmethode“ (s. Kapitel 4.2.5) ein solches System bestimmt werden.

Unter Abwandlung von Gleichung (4.8) gilt für das PI-Signal:

$$\underline{PI}_\lambda = \underline{K}_{\lambda i} \cdot \underline{c}_i, \quad (5.1)$$

- mit \underline{PI}_λ Photothermisches Interferometriesignal bei verschiedenen Wellenlängen als Vektor,
 $\underline{K}_{\lambda i}$ Matrix der Kalibrierkoeffizienten der Komponenten bei verschiedenen Wellenlängen,
 \underline{c}_i Konzentrationen der einzelnen Komponenten in Vektordarstellung.

Zur Mehrkomponentenanalyse sind Gemische aus Er^{3+} , Pi^{3+} und Nd^{3+} verwendet worden (s. Abb. 3.6), da diese Systeme über scharfe Absorptionsbanden verfügen. Die Kalibrierkoeffizienten der einzelnen Komponenten werden über Kalibriergeraden für die drei verwendeten Wellenlängen bestimmt. Unter dieser Voraussetzung können Mehrkomponentensysteme durch Lösen des linearen Gleichungssystems analysiert werden, wobei der mathematische Lösungsweg in Kapitel 4.2.5 beschrieben ist.

Im folgenden werden die Kalibrierkoeffizienten experimentell bestimmt. Hierzu werden für konstant gehaltene Detektorparameter (multi-line-Leistung, Chopperfrequenz, Schaltperioden) die Linien mit dem AM selektiert und auf die Probe eingestrahlt, die jeweils eine einzige Komponente mit bekannter Konzentration enthält. Durch Aufnahme einer Konzentrationsreihe bestimmt man die nachfolgend gezeigten Kalibriergeraden (Abb. 5.19 bis Abb. 5.21), die zur Ermittlung der Kalibrierkoeffizienten verwendet werden.

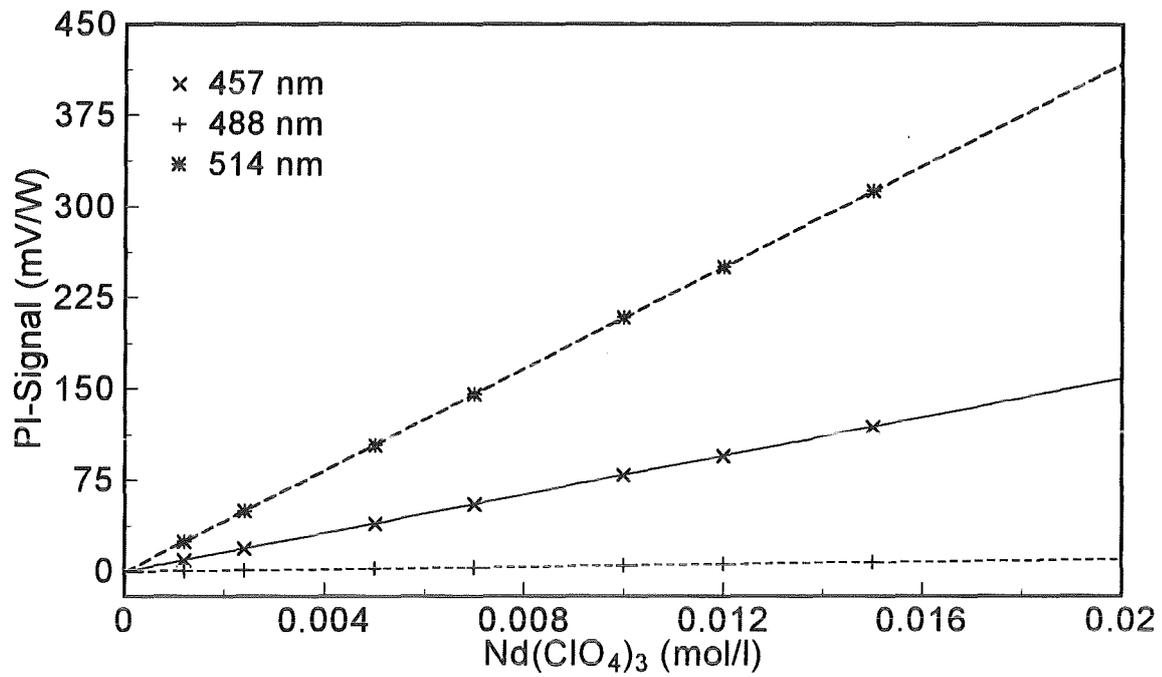


Abb. 5.19: Kalibriergeraden für $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$

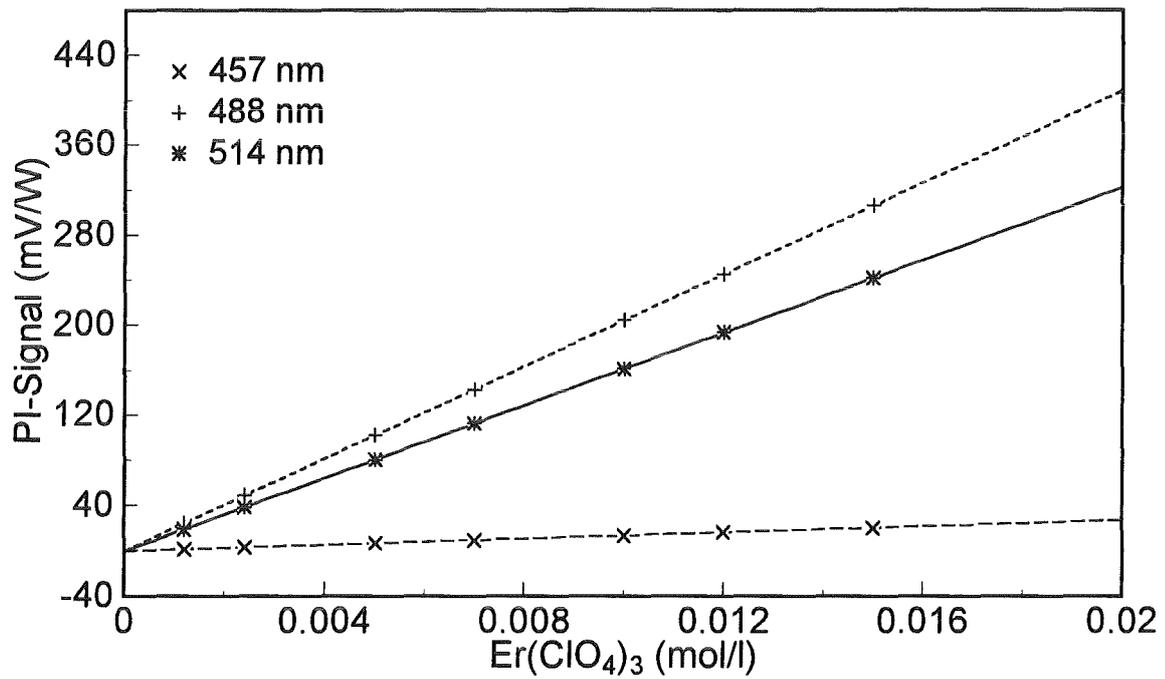


Abb. 5.20: Kalibriergeraden für $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$

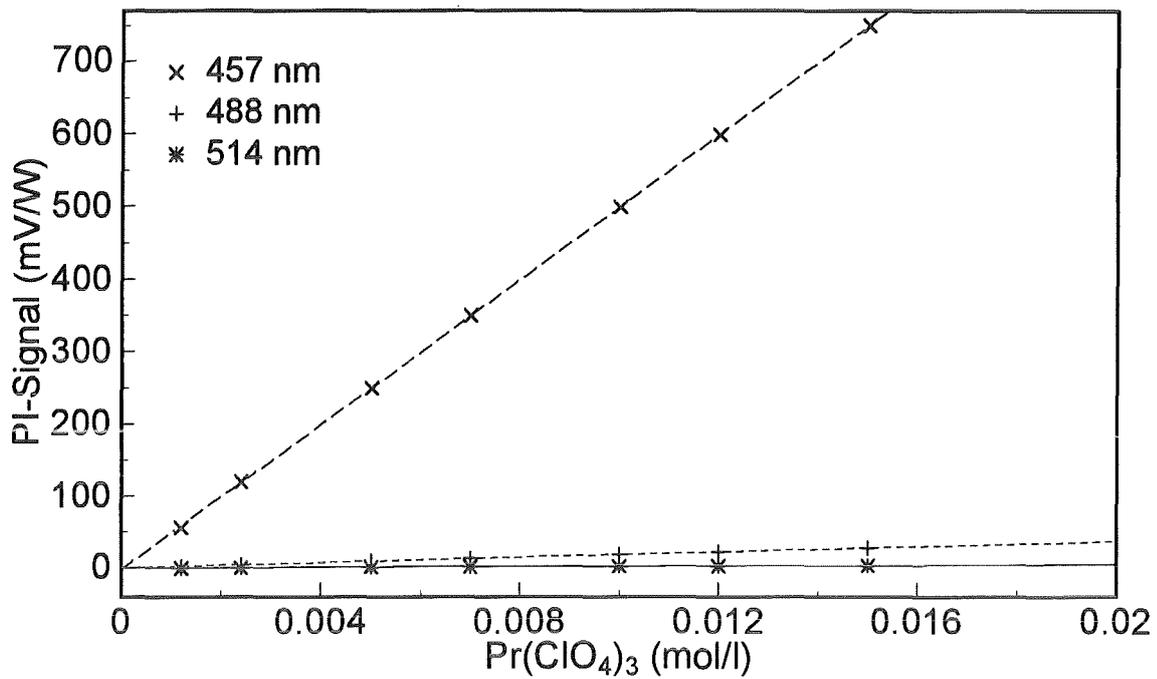


Abb. 5.21: Kalibriergeraden für Pr(ClO₄)₃

Zur Beurteilung der Vorhersagegenauigkeit von Mehrkomponentensystemen sind für 5 Gemische im kalibrierten Konzentrationsbereich die Abweichungen vom eingewogenen Konzentrationswert bestimmt worden. Eine Aussage über das System wird über den mittleren relativen Fehler möglich, der für jedes Element einzeln bestimmt wird.

Mischung	[Er(ClO ₄) ₃] mol/l Einwaage	[Er(ClO ₄) ₃] mol/l ermittelt	[Nd(ClO ₄) ₃] mol/l Einwaage	[Nd(ClO ₄) ₃] mol/l ermittelt	[Pr(ClO ₄) ₃] mol/l Einwaage	[Pr(ClO ₄) ₃] mol/l ermittelt
1	0,0145	0,0141	0,0162	0,0165	0,0153	0,0172
2	0,00143	0,00151	0,0148	0,0142	0,0157	0,0145
3	-	-	0,0125	0,0113	0,0055	0,00491
4	0,0087	0,0092	-	-	0,0048	0,00432
5	0,0127	0,0124	0,0058	0,00536	-	-

mittlerer relativer Fehler (%)	4,1	5,7	10,2
--------------------------------------	-----	-----	------

Tabelle 5.4: Bestimmung von Mehrkomponentengemische

Von den fünf verwendeten Gemischen sind drei binäre Systeme und nur zwei ternäre Mischungen. Durch die Ranganalyse gelingt es stets, die überbestimmten Determinanten auf ein 2-Komponentensystem zu reduzieren; zumindest für die hier betrachteten Fälle ist daher

eine qualitative Aussage über die Gemischzusammensetzung stets möglich. Die betrachteten quantitativen Fehler liegen elementspezifisch zwischen 4 und 10%, wobei besonders die Pr^{3+} -Bestimmung in ihrer Genauigkeit abfällt. Die Ursache hierfür liegt in den Leistungsschwankungen der 458 nm Linie, da diese im multi-line-Betrieb sehr schwach ist (21 mW) und daher im Gegensatz zu den anderen Linien deutlich schwankt. Pr^{3+} zeigt als einziges Element hier seine charakteristische Absorption und wird deshalb durch diesen Fehler stärker beeinflusst. Das mathematische Modell ist allerdings aufgrund der ausreichenden Vorhersagegenauigkeit zur Bestimmung von Mehrkomponenten geeignet.

Das Mehrkomponentenmodell ist ausschließlich in einem sehr engen Konzentrationsbereich der Lanthanoiden eingesetzt worden. Dies beruht einerseits auf den nicht erheblichen Unterschieden in den Extinktionskoeffizienten andererseits auf den stark unterschiedlichen Laserlinienleistungen, die ein Normieren des PI-Signals notwendig machen. Die Haupteinschränkung des Systems liegt allerdings mit dem relativ kleinen spektralen Bereich fest, der durch den Ar^+ -Laser abgedeckt wird. Zwar kann durch Verwendung anderer digitaler Treiber die Anzahl der Ar^+ -Linien erhöht und somit auch an die Bestimmung von vier und fünf Komponentensystemen gedacht werden, doch erweitert sich das spektrale Fenster des Ar^+ -Lasers nicht über 57 nm hinaus.

Anwendung als interner Standard

Neben der Möglichkeit der Mehrkomponentenanalytik kann der AM dazu genutzt werden, das Meßsignal zu kalibrieren. Hierzu wird eine bekannte Menge des Standards (z.B. $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$) zugesetzt und die 488 nm Linie als Referenzlinie benutzt. Dies setzt allerdings voraus, daß keine Absorption der untersuchten Probe bei dieser Wellenlänge stattfindet. Über das Signal der 488 nm-Linie kann dann allerdings stets eine interne Kalibrierung vorgenommen werden.

5.4 Die Nachweisgrenze als Beurteilungskriterium

5.4.1 Definition der Nachweisgrenze

Die Leistungsfähigkeit der photothermischen Interferometrie ist durch die kleinste detektierbare Substanzmenge charakterisiert. Die verwendeten Interferometersysteme wie auch Konkurrenzmethoden können anhand dieser Größe untereinander verglichen werden. Im folgenden wird die verwendete Definition der Nachweisgrenze angegeben, nach der die Sensitivitäten der unterschiedlichen Aufbauten bestimmt worden sind.

Der Meßwert Y_{NWG} an der Nachweisgrenze ergibt sich aus dem Blindwertsmittelwert \bar{Y}_B des Signals (PI-Signal bei reinem Lösungsmittel) und der Standardabweichung des Blindwerts σ_B gemäß [Doe 87, Tay 88]:

$$Y_{\text{NWG}} \geq \bar{Y}_B + 3\sigma_B. \quad (5.2)$$

Nimmt man für die Streuung der Meßwerte eine gaußförmige Normalverteilung an, so ist ein Meßwert an der Nachweisgrenze mit 99,7 %-iger Sicherheit vom Störpegel zu unterscheiden.

Zur Angabe des Resultates muß der Meßwert Y_{NWG} in den Analysenwert X_{NWG} (oder Konzentration des Stoffes) umgerechnet werden. Hierzu wird experimentell eine Kalibriergerade aufgestellt mit der Funktion:

$$Y = Y_B + bx, \quad (5.3)$$

wobei b die Empfindlichkeit des Verfahrens ist.

Durch Einsetzen und Umformen von Gleichung (5.2) in Gleichung (5.3) erhält man:

$$X_{\text{NWG}} = \frac{3\sigma_B}{b}; \quad (5.4)$$

diese Größe wird üblicherweise als Nachweisgrenze bezeichnet.

Die Steigung b der Kalibriergeraden wird durch homogene Regression erhalten, wobei die Qualität der Geraden durch den Korrelationskoeffizienten (korr) bestimmt wird. Wenn der molare dekadische Extinktionskoeffizient ϵ_λ des betrachteten Analyten bekannt ist, läßt sich der lineare dekadische Absorptionskoeffizient ($a = \epsilon_\lambda \cdot c$) berechnen. Somit wird über diese Absorptionskoeffizienten a_{NWG} ein Vergleich der Nachweisgrenzen möglich, die bei verschiedenen Extinktionskoeffizienten des Analyten erhalten worden sind.

5.4.2 Die Nachweisgrenzen der Aufbauten im Vergleich

Die mit den unterschiedlichen Interferometertypen und Aufbauten erreichten Nachweisgrenzen und Kalibriergeraden sind im folgenden dargestellt. Es ist hierbei sinnvoll, die Diskussion auf wenige Analyte zu beschränken, da somit für alle Verfahren von einem vergleichbaren Absorptionsverhalten und gleichen Desaktivierungsprozessen ausgegangen werden kann.

Ein ausgewählter Analyt stellt das $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ dar, das mit der 488 nm-Linie und 150 mW Laserleistung bestrahlt worden ist. Ferner ist das Pestizid DNOC als Modellsubstanz bei der 364 nm-Linie verwendet worden, das ebenfalls mit 150 mW Laserleistung angeregt worden ist. In Tabelle 5.5 sind die Nachweisgrenzen dargestellt.

Analyt	Mach-Zehnder	Mach-Zehnder	Euchnersystem	CSO-System	
	Interferometer kollinear	Interferometer transversal	transversal	transversal	
Er(ClO ₄) ₃	c _{NWG} (mol/l)	3·10 ⁻⁵	5·10 ⁻⁵	2·10 ⁻⁴	1·10 ⁻⁴
	a _{NWG} (cm ⁻¹)	7·10 ⁻⁵	1·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴
	korr	0,9993	0,998	0,993	0,9991
DNOC	c _{NWG} (mol/l)	2·10 ⁻⁸	3·10 ⁻⁸	2·10 ⁻⁷	9·10 ⁻⁸
	a _{NWG} (cm ⁻¹)	2·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	2·10 ⁻³	9·10 ⁻⁴
	korr	0,9996	0,997	0,9991	0,996

Tabelle 5.5: Nachweisgrenzen der PI mit unterschiedlichen Interferometern

Im Vergleich der Absorptionskoeffizienten zwischen den beiden Analyten werden für alle betrachteten Systeme mit Erbiumlösungen die etwas besseren Nachweisgrenzen erreicht, was auf die höhere Stabilität der 488 nm Linie gegenüber der 364 nm Linie des Ar⁺-Lasers zurückgeführt wird.

Die kollineare Anordnung besitzt bei einer Wechselwirkungsstrecke von 1 cm gegenüber der transversalen Anordnung mit einer Wechselwirkungsstrecke von etwa 0,2 mm eine nur um den Faktor 1,7 bessere Nachweisgrenze. Dies ist Folge des erhöhten Untergrunds bei vollständiger Überlagerung der Teilstrahlen, der auch durch Verwendung mehrerer hintereinander angeordneter Interferenzfilter und der Erzeugung eines leichten Strahlversatzes zwischen Anregungs- und Detektionsstrahl nicht merklich gesenkt werden kann. Die Verkleinerung des Detektionskopfs durch die Mikrointerferometer (CSO-System) hat trotz des geringeren Auflösungsvermögens (die minimal detektierbare Phasenverschiebung ist um den Faktor 13 kleiner) nur eine Verschlechterung der Nachweisgrenze um den Faktor 2,5 zu Folge. Dies ist ein Beleg dafür, daß durch die deutlich geringeren optischen Weglängen im CSO-Interferometer gegenüber dem Mach-Zehnder-Interferometer die Störempfindlichkeit durch Außeneinflüsse reduziert werden kann.

Im folgenden sind die Kalibriergeraden der einzelnen Aufbauten vergleichend dargestellt. Abb.5.22 zeigt die Mach-Zehnder-Kalibriergeraden für den transversalen und den kollinearen Aufbau, Abb. 5.23 einen Vergleich der verwendeten Interferometer, wobei ausschließlich der gekreuzte Aufbau dargestellt ist.

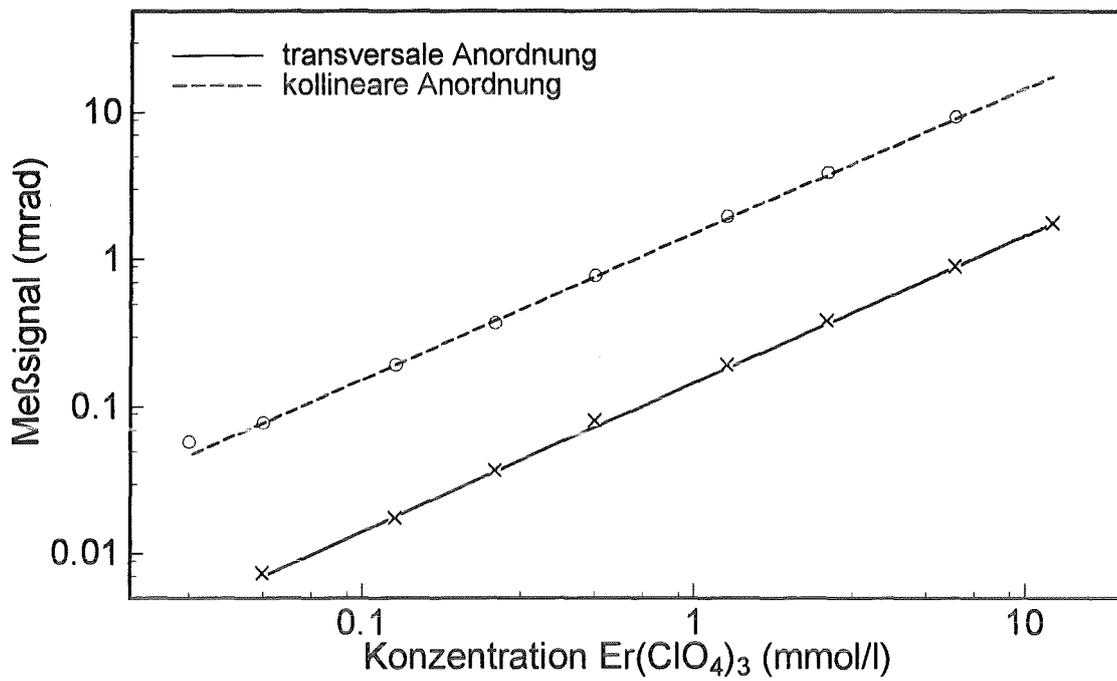


Abb.5.22: Kalibriergeraden des kollinearen und transversalen Aufbaus mit dem Mach-Zehnder-Interferometer

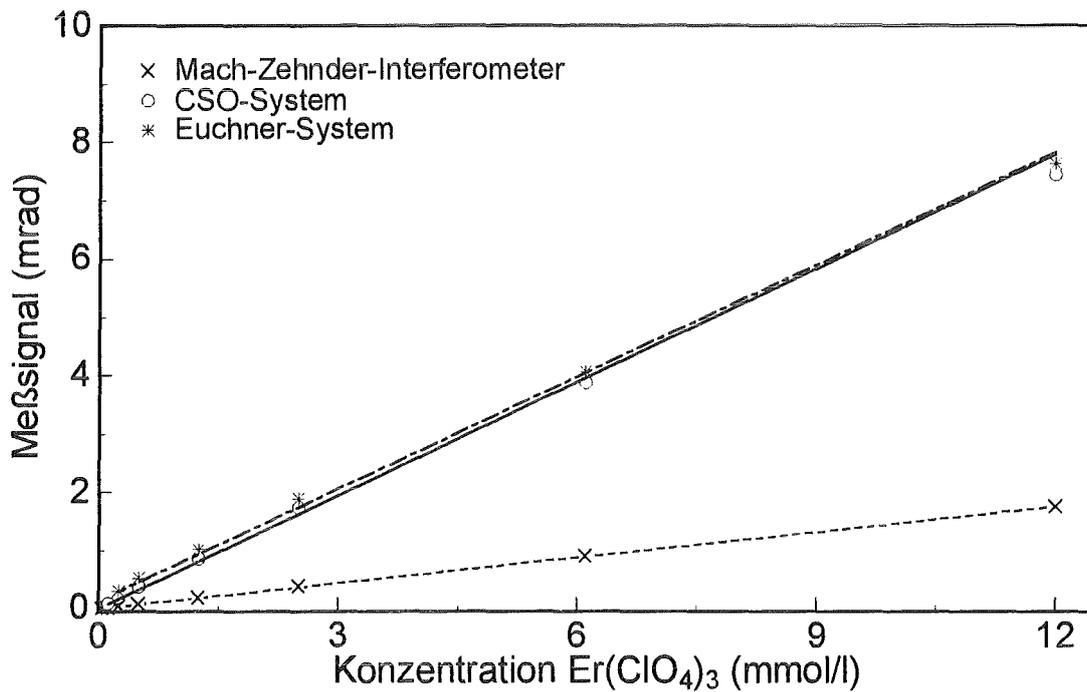


Abb. 5.23: Kalibriergeraden der unterschiedlichen gekreuzt angeordneten Interferometer

Im Kapitel 5.5.3 wird unter Ausnutzung der hohen Anzahl von CO₂-Laserlinien ein „Histogramm“ von NH₃ erstellt. Diese Histogramme werden in klassischen Gasanalyssystemen auch mit PA-Detektoren zur Unterscheidung von Mehrkomponentensystemen genutzt [Kre 74].

Um darüber hinaus auch kritische Mehrkomponentensysteme mit einem CO₂-Laser betrachten zu können, z.B. die störende Gegenwart von CO₂ neben NH₃, muß eine verfeinerte Arbeitstechnik verwendet werden.

Hierzu wird ein verkleinerter single-line, single-mode Wellenleiter-CO₂-Laser verwendet, der in der Literatur eingehend beschrieben wird [TH 87, HHO 90]. Mit diesem Laser besteht aufgrund der kleinen Resonatorlänge die Möglichkeit, ein Frequenzfenster von ± 230 MHz zu betrachten und die betrachteten Absorptionslinien innerhalb dieses Bereichs spektral aufzulösen. Der Laser wird gepulst betrieben, wobei 10 μ s Pulse mit einer Wiederholrate von 800 Hz erzeugt werden. Die Repetitionsrate ist mit 800 Hz derart lang gewählt, daß von einem vollständigen und nahezu augenblicklichen Abklingen der Relaxationsprozesse ausgegangen werden kann.

5.5.1 Abhängigkeit vom Druck

Um NH₃ bei einem Druck von 20 mbar untersuchen zu können, muß zunächst die Abhängigkeit der verwendeten Absorptionslinie vom Druck betrachtet werden. Als Anregungslinie wird stets die 9R(30)-Linie (9,22 μ m) gewählt, da in diesem Bereich Ammoniak eine starke Absorptionslinie besitzt. Bei dieser Wellenlänge erreicht der molare Absorptionskoeffizient [$\text{atm}^{-1}\text{cm}^{-1}$] von NH₃ in synthetischer Luft nach Boscher [BSW 84] sein Maximum bei einem Druck von etwa 120 mbar und nimmt mit sinkendem oder steigendem Druck ab. Trägt man den linearen Absorptionskoeffizienten in cm^{-1} als Funktion des Drucks auf, so erhält man die in Abb. 5.25 dargestellte Abhängigkeit. Für diesen druckabhängigen Verlauf der Absorptionslinie spielt neben der Druckverbreiterung einer „isolierten Absorptionslinie“ durch Stoßeffekte die bereits geschilderte Überlagerung von Absorptionslinien mit zunehmendem Druck eine entscheidende Rolle.

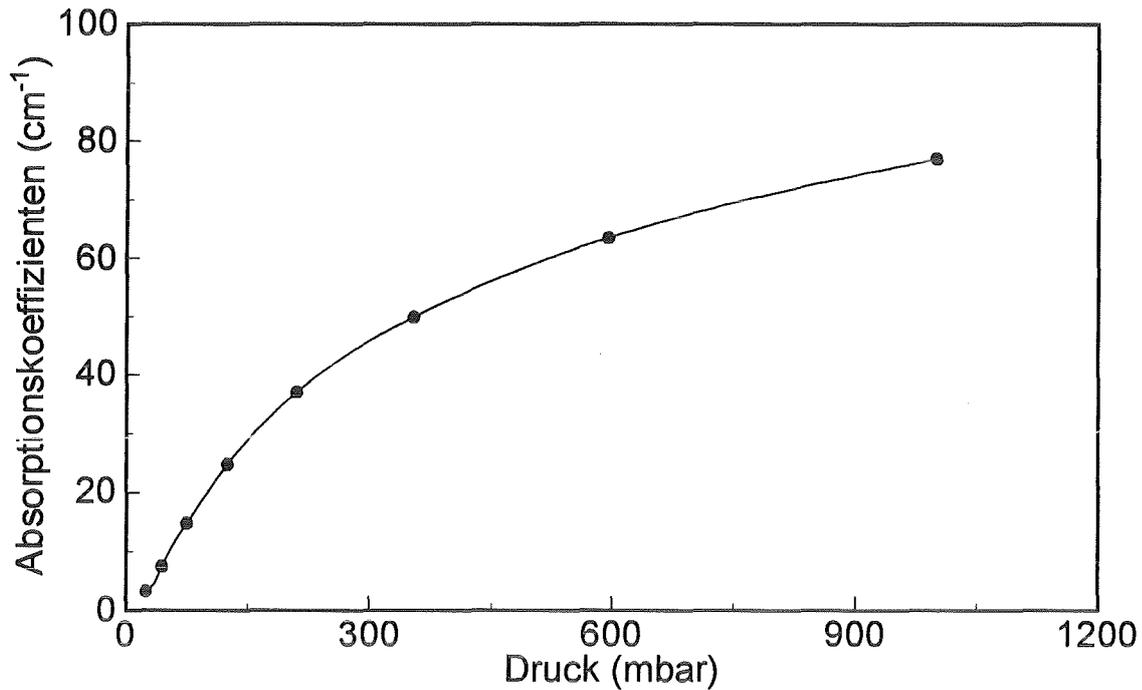


Abb. 5.25: Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten vom Druck nach Boscher [BSW 84]

Im folgenden wird mit den photoakustischen und photothermischen Methoden diese Abhängigkeit bestätigt, wobei obige Kurve als Fitfunktion dient. Hierzu ist ein 50 ppm-haltiges NH_3 -Eichgas, das mit N_2 verdünnt ist, druckabhängig gemessen worden. Der CO_2 -Laser ist auf seine maximale Linienleistung von 340 mW justiert worden. Somit ist zugleich gewährleistet, daß im Zentrum der 9R(30)-Linie emittiert wird.

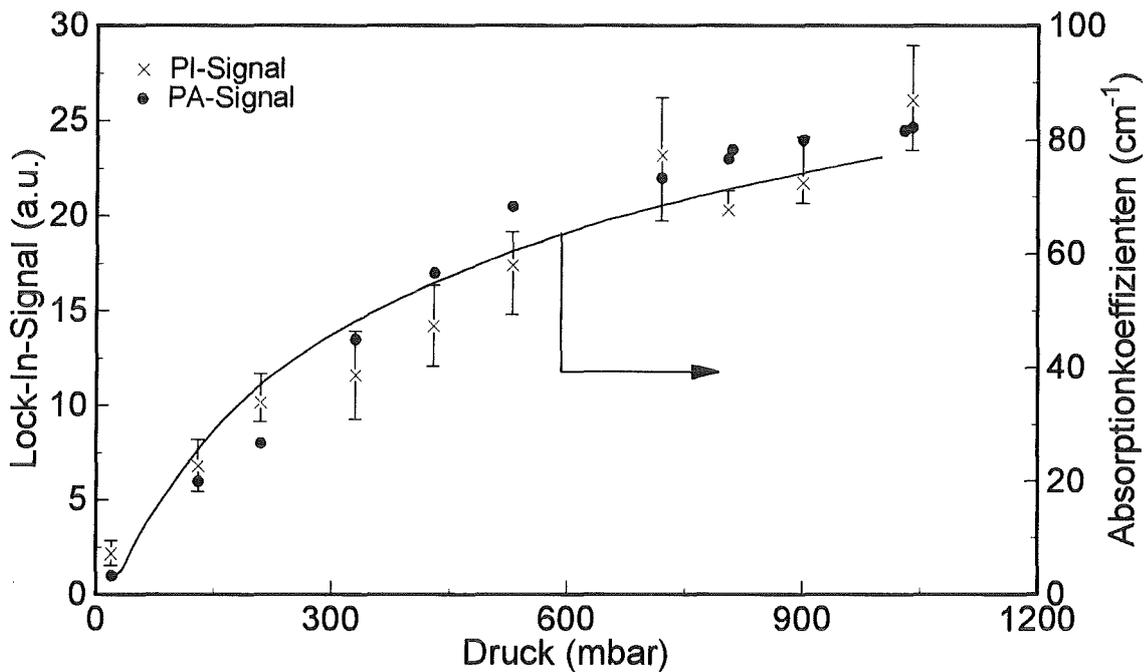


Abb. 5.26: PA- und PI-Meßkurven in Abhängigkeit vom Druck

Beide Methoden geben den erwarteten Verlauf wieder, wobei das PI-Signal aufgrund eines schlechteren Signal/Rausch-Verhältnisses deutlich größere Schwankungen aufweist als das PA-Signal.

5.5.2 Abhängigkeit des PI-Signals von der Zelle

NH_3 neigt als polares Gas zur Adsorption an Zellwänden und -fenstern und führt somit leicht zu falschen Konzentrationsangaben. Im stationären Fall (eine bestimmte Konzentration NH_3 wird vorgelegt) kommt es aufgrund der eintretenden Adsorption zu einer Abnahme der Signalamplitude als Funktion der Zeit. In Abb. 5.27 ist dies für das 50 ppm-haltige Eichgas bei 1020 mbar Gesamtdruck gezeigt.

Deutlich zu sehen ist der exponentielle Abfall des Signals, wobei sich nach etwa 5 Minuten ein konstanter Wert einstellt, der auf eine vollständige Belegung der Zellwände mit NH_3 zurückgeführt wird. Je nach verwendeten Zellmaterialien fällt dieser Effekt unterschiedlich aus, wobei eine Auskleidung der Zelle mit Teflon deutlich kleinere Adsorptionen zeigt [Bec 85].

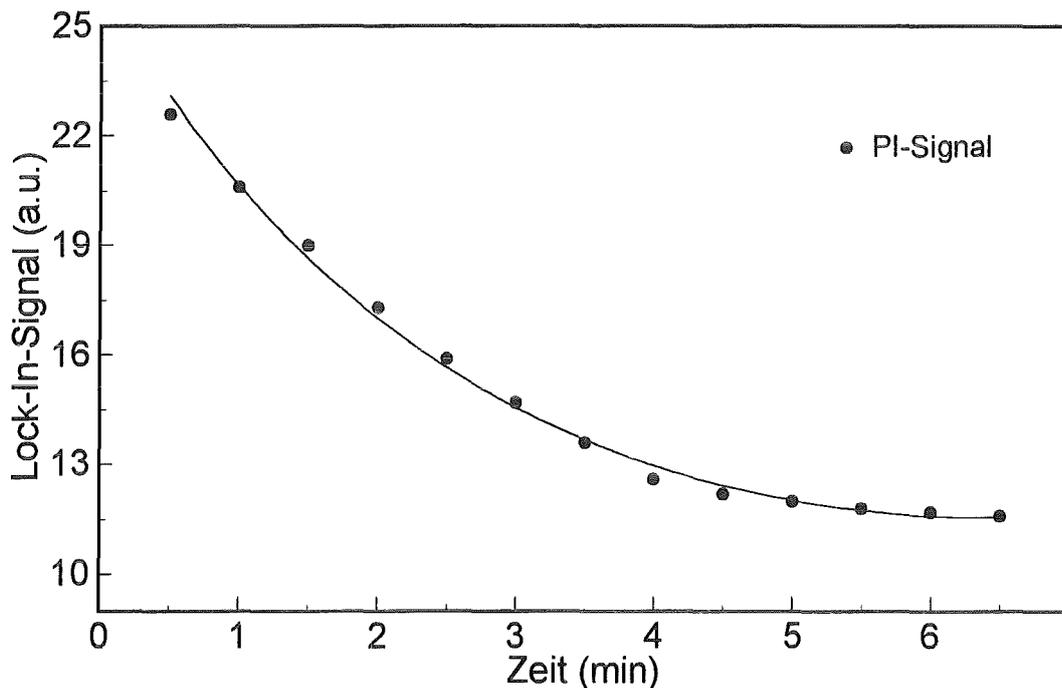


Abb. 5.27: Abhängigkeit des PI-Signals von der Wandadsorption

Wenn die NH_3 -freie Zelle im Durchflußbetrieb mit einer Konzentration C_i befüllt wird (s. Kapitel 4.3.2), so ergibt sich gegenüber einem nicht adsorbierenden Gas ein von dem Zellmaterial abhängiges Ansprechverhalten. Für ein nichtadsorbierendes Gas folgt der zeitabhängige Verlauf einem exponentiellen Gesetz [Bec 85]:

$$C_i(t) = F_i \cdot \left[1 - \exp\left(\frac{-Rt}{V}\right) \right], \quad (5.5)$$

mit F_i Konzentration des Eichgases,
 R Durchflußgeschwindigkeit,
 V Zellvolumen,
 t Zeit.

Durch die auftretende Wandadsorption wird eine konstante Konzentrationseinstellung darüber hinaus verzögert, so daß bei den gewählten Durchflußbedingungen von $R=5$ ml/min der Grenzwert für die verwendete Aluminium-Zelle erst nach mehreren Minuten erreicht wird. Die Fitfunktion in Abb. 5.28 ist aus Gleichung 5.5 mit einem experimentell gewählten R/V -Wert von 1,67 berechnet worden. Neben dem Einfluß des Zellmaterials [Bec 85] spielt die Konzentration des Analyten eine wichtige Rolle, da die Sättigung der Wände im Spurenbereich erst nach Stunden eintreten kann [HMH 94].

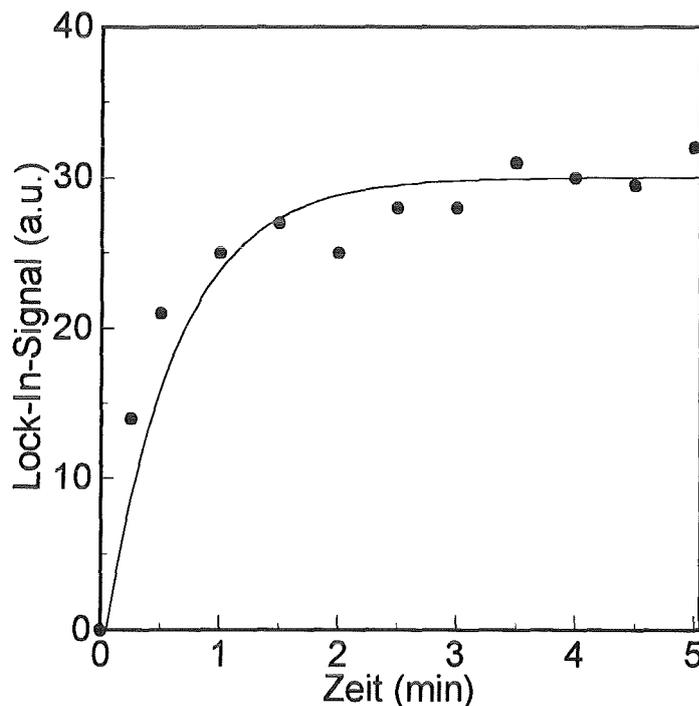


Abb. 5.28: Einfluß der Wandadsorption als Funktion der Zeit auf das PI-Signal; Sättigung ist nach etwa drei Minuten erreicht

5.5.3 Erstellung von Absorptionsspektren

Eine klassische Methode zur Bestimmung von Mehrkomponenten ist die Detektion bei mehreren charakteristischen Absorptionslinien. Hierzu ist der CO_2 -Laser aufgrund seiner hohen Linienanzahl besonders geeignet. Grundlage ist die Erstellung substanzspezifischer Absorptionsspektren, die als Histogramme bezeichnet werden. Für das untersuchte NH_3 läßt

sich bei Normaldruck unter Vernachlässigung der 9,22 μm -Linie folgendes Histogramm aufstellen.

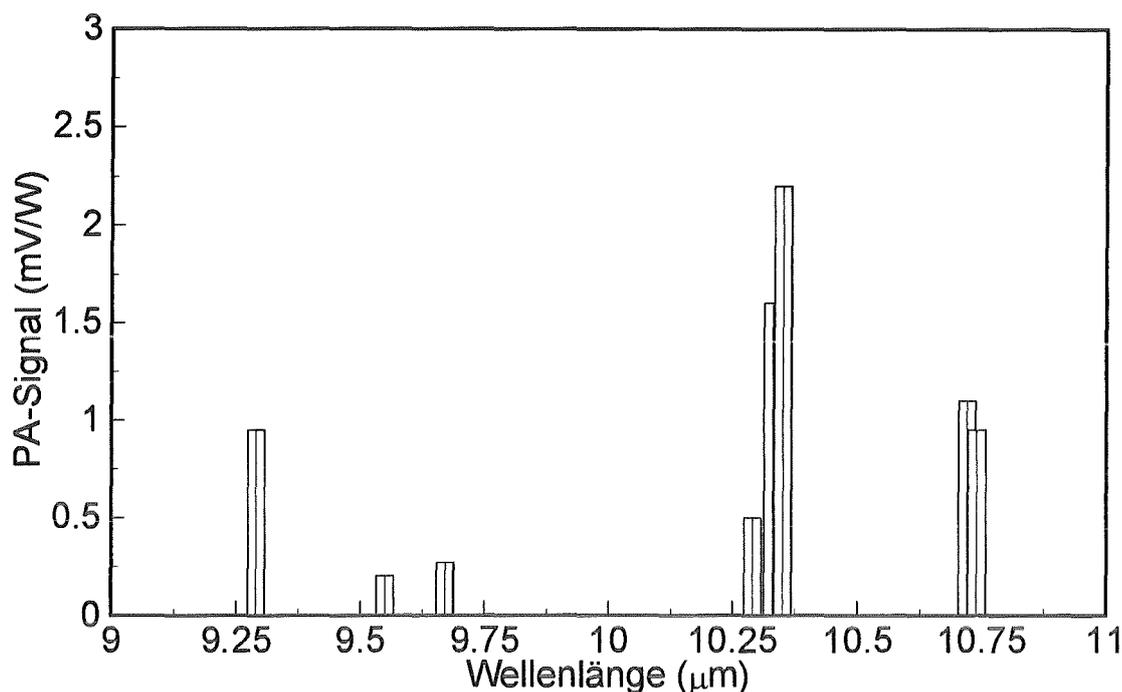


Abb. 5.29: Histogramm von NH_3

Eine Erweiterung dieses Systems ist möglich, wenn der Laser mit CO_2 -Isotopen betrieben wird. Beispiele hierfür sind die Isotope $\text{C}^{13}\text{O}_2^{16}$ [AS 75] und $\text{C}^{12}\text{O}_2^{18}$ [BSW 84], deren wellenlängenabhängige Absorptionskoeffizienten aus diesem Grund in der genannten Literatur exakt bestimmt worden sind. Allerdings steigt der Analysenaufwand erheblich; ferner ist eine Überlagerung der einzelnen Linien durch fremde Gase nicht ausgeschlossen, so daß die Auswertung kompliziert werden kann. Daher werden die im nächsten Kapitel genannten Methoden, die mit den diskreten Absorptionslinien arbeiten, häufig zur Gasanalyse bevorzugt.

5.5.4 Bestimmung von NH_3 mit diskreten Laserlinien

Um ein Gasgemisch mit einer einzigen charakteristischen Laserlinie bestimmen zu können, muß eine Überlagerung von Absorptionsbanden unterschiedlicher Moleküle ausgeschlossen werden. Dies wird erreicht, wenn die spektrale Auflösung derart gesteigert wird, daß die Feinstruktur der Banden erkennbar wird. Die bekannteste Methode, die auch in Verbindung mit einem PI-Detektor erprobt worden ist [PD 81], stellt die Stark-Spektroskopie dar. Eine moderne Anwendung ist ihr Einsatz als mobiles Detektionssystem in Kombination mit der Photoakustik [TS 95].

Eine deutliche Vereinfachung dieses Prinzips stellt die Detektion mit einem durchstimmbaren Laser dar, der es erlaubt, zwischen den überlagerten Banden der Gaskomponenten zu unterscheiden.

Der verwendete Laser kann durch ein Piezostellelement in seiner Resonatorlänge verändert werden. Dies bewirkt einen Frequenzscan im Bereich von ± 230 MHz um das Linienzentrum. Der Nullpunkt wird durch das emittierte Leistungsprofil festgelegt; man spricht in diesem Zusammenhang von einem sich selbst kalibrierenden System. Abb. 5.30 zeigt das reine Laserleistungsprofil wie auch das über den Lock-In-Verstärker ermittelte Amplitudensignal der Photoakustik¹; die Messung ist mit 50 ppm-haltigen Eichgas (in N₂) bei einem Gesamtdruck von 20 mbar durchgeführt worden. Um unabhängig von der eingestrahlichten Leistung zu sein, wird das Amplitudensignal leistungsnormiert. Abb. 5.31 zeigt das unter gleichen Bedingungen aufgenommene PI-Spektrum. Aufgrund des schlechteren Signal/Rausch-Verhältnisses wird kein kontinuierlicher Scan vorgenommen, sondern das Spektrum manuell abgefahren und mit einer höheren Lock-In-Zeitkonstante die Meßpunkte einzeln ausgewertet.

Aus den Frequenzspektren kann auf die Signalform der Absorptionlinie sowie auf die absolute Lage der sR(5,0)-Linie zurückgeschlossen werden. Sie ist gegenüber der 9R(30)-Linie des CO₂-Lasers um -185 MHz frequenzverschoben und weist eine Halbwertsbreite von 195 MHz auf.

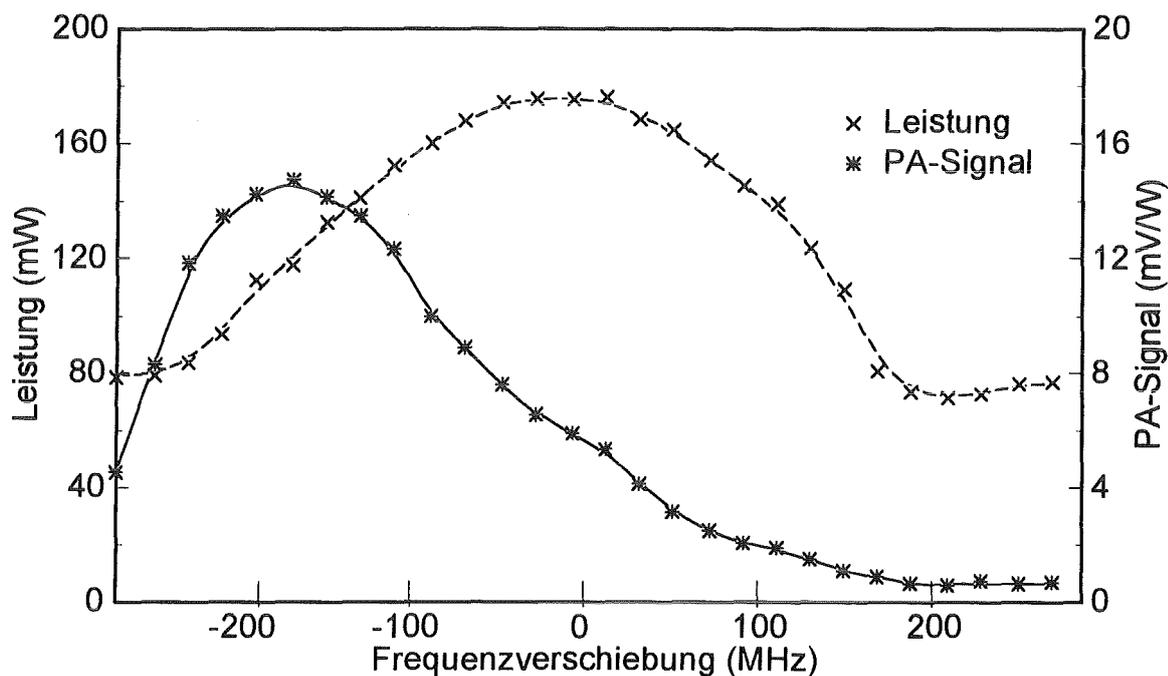


Abb. 5.30: Linienprofil der sR(5,0)-Absorptionslinie, bestimmt mit der Photoakustik

¹ Neben dem Amplitudensignal des Lock-In-Verstärkers wird bei der Untersuchung von Mehrkomponentensystemen häufig das Phasensignal benutzt, um quantitative Analysen vornehmen zu können; eine prägnante Darstellung findet sich in [HMH 94].

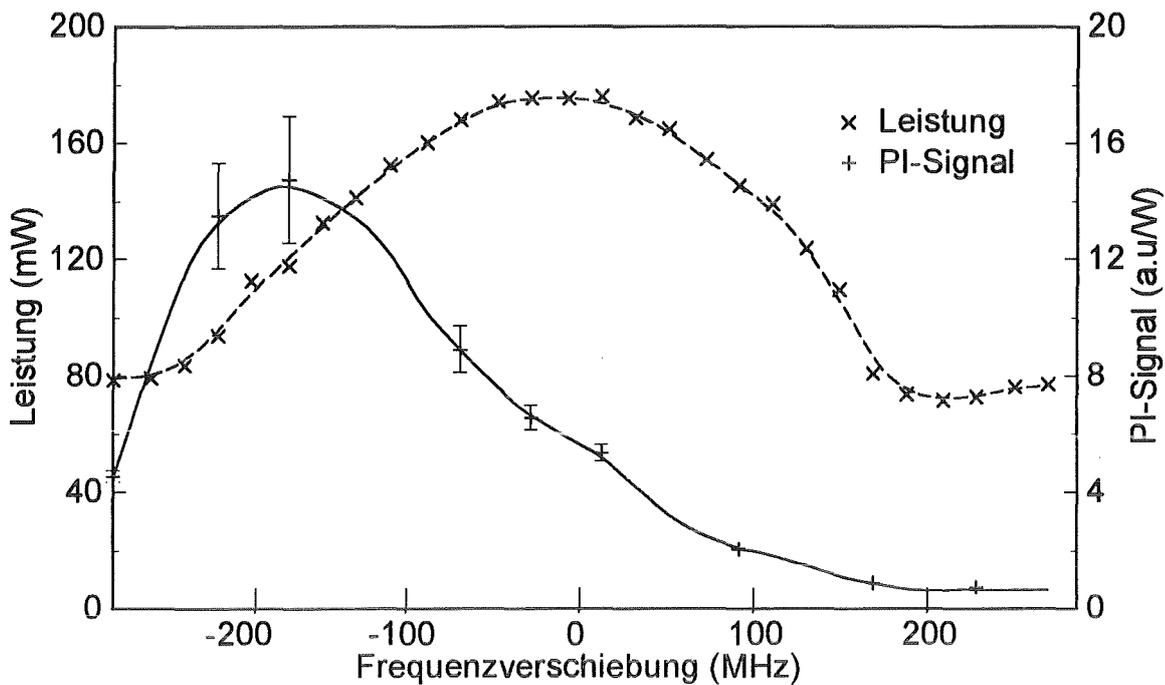


Abb. 5.31: Linienprofil der sR(5,0)-Absorptionslinie, bestimmt mit der photothermischen Interferometrie

Mit dieser Methode läßt sich CO_2 direkt neben NH_3 nachweisen, da CO_2 nur im Frequenzzentrum zu finden ist.

Das Profil dieser isolierten NH_3 -Absorptionslinie ist aufgrund seiner charakteristischen Lage substanzspezifisch. In einem Druckbereich von 1-50 mbar wird die Linienbreite maßgeblich von der natürlichen Linienbreite (Lorentz-Linie) bestimmt; der Absorptionskoeffizient ist im Zentrum der Linie druckunabhängig. Somit kann diese laserspektroskopische Methode zur selektiven und quantitativen Bestimmung von NH_3 herangezogen werden.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist die photothermische Interferometrie sowohl als spurenanalytisches Verfahren für die Bestimmung von Schadstoffen in wäßrigen Lösungen als auch zur Bestimmung von spezifischen Absorptionslinien von gasförmigem Ammoniak eingesetzt worden. Die Einflußparameter der photothermischen Interferometrie sind anhand eines selbst aufgebauten Mach-Zehnder-Interferometers detailliert aufgeführt und für die verschiedenen kollinearen und transversalen Aufbauten optimiert worden.

Die Auswertung der optischen Weglängenänderung des Interferometerstrahls im Probenarm benötigt hierbei keine Aufweitungs- oder Ablenkungsstrecke zwischen Probenvolumen und Detektor, wie es bei den konkurrierenden photothermischen Verfahren (Thermische Linse, photothermische Ablenkung) üblich ist. Somit ist das Verfahren zur Detektion kleinster Probenvolumen prädestiniert. Unter konsequenter Verwirklichung des transversalen Aufbaus werden Detektionsvolumina von 0,1 nl erreicht, wobei in stationären Medien Absorptionskoeffizienten von $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ erfaßt worden sind.

Mit dem Einsatz von Mikrointerferometern ist eine Miniaturisierung des Aufbaus erreicht worden. Hierbei ist die erstmals im Zusammenhang mit der photothermischen Interferometrie verwendete passive Kompensationstechnik für das Erfassen kontinuierlich ablaufender Prozesse entscheidend, da auf aufwendige Stellglieder verzichtet werden kann. Die Lichtleiteradaption der Mikrointerferometer ermöglicht darüber hinaus eine kontinuierliche Fernkontrolle.

Zur Verbesserung der Selektivität des Systems ist die photothermische Interferometrie als HPLC-Detektor verwendet und zur Detektion von Pestiziden der Nitrophenolgruppe eingesetzt worden.

Mit einem akustooptischen Modulator sind im multi-line-Betrieb des Anregungslasers verschiedene Einzellinien im spektralen Bereich zwischen 458 nm und 514 nm selektiert worden. Durch kurzfristiges Durchschalten der einzelnen Linien ist eine nahezu kontinuierliche Mehrkomponentenanalyse erreicht worden. Mit Hilfe der Determinantenmethode sind in diesem Zusammenhang die Konzentrationen von Drei-Komponentensystemen bestimmt worden.

Die PI-Interferometrie ist darüber hinaus im IR-Gebiet zwischen 9,2 μm und 11,8 μm als NH_3 -Detektor eingesetzt worden. Mit Hilfe eines durchstimmbaren CO_2 -Lasers sind verschiedene Methoden zur substanzspezifischen Detektion beschrieben. Hierbei ist die Bestimmung einer einzelnen, frequenzverschobenen Absorptionslinie durch einen Frequenzscan bei reduziertem Zelldruck eine elegante Methode, die den Nachweis von NH_3 eindeutig ermöglicht. Zudem kann durch Druckvariation das Linienprofil der Absorptionslinie über die Halbwertsbreite bis an die Dopplergrenze verfolgt werden.

Die Miniaturisierung des Systems hat eine deutliche Vereinfachung des Justierungsaufwands zur Folge; darüber hinaus werden aufgrund der kürzeren Wegstrecken Störeinflüsse durch die Umgebung weniger stark wahrgenommen. Daher muß es ein Ziel sein, Meß- und Referenzarm vollständig in einem Chip zu integrieren und somit auch ihre optischen Weglängen in etwa gleich lang zu halten. Mit den bisherigen Aufbauten und dem damit freiliegenden Meßarm sind diese Vorteile nur zum Teil verwirklicht worden.

Der Einsatz der photothermischen Interferometrie als miniaturisiertes Meßsystem wird zukünftig von der erreichbaren Sensitivität abhängen, wobei eine weitere Steigerung unter Verwendung verbesserter Mikrointerferometer gelingen kann. Hierzu wird es notwendig sein, Phasenverschiebungen im μrad -Bereich zu detektieren, was eine Verbesserung der Ergebnisse um einen Faktor 10 gegenüber den hier verwendeten Mikrointerferometern bedeutet. Im Gegensatz zu den verwandten photothermischen Verfahren benötigt die photothermische Interferometrie kein gaußförmiges Strahlprofil des Anregungslasers. Somit ergeben sich Vorteile bei der Verwendung von inkohärenten Lichtquellen wie z.B. durchstimmbaren Weißlichtquellen, die das Erstellen von Absorptionsspektren ermöglichen. Aus diesem Grund ist der Einsatz der photothermischen Interferometrie auch für die Feststoffanalytik zu überprüfen, da dort die induzierte Brechungsindexänderung nicht unmittelbar mit dem Detektionsstrahl abgedeckt werden kann und somit eine starke Verbreiterung der Thermischen Linse auftritt.

7 Anhang

Anhang A: Die Temperaturverteilung

Im folgenden wird in einer Wärmebilanz die durch den photothermischen Effekt erzeugte Temperaturverteilung beschrieben. Hierzu werden folgende Annahmen gemacht:

- Die Probenflüssigkeit ist inkompressibel, es treten keine Druckschwankungen auf.
- Die durch die niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten hervorgerufenen Dichteschwankungen werden vernachlässigt.
- Der Temperatureinfluß auf die Größen der spezifischen Wärmekapazität C , der Dichte ρ und die Wärmeleitfähigkeit κ kann im betrachteten Volumen vernachlässigt werden.

Somit lautet die nach R. Gupta [MVG 89, Gup 92] aufgestellte Wärmeleitungsgleichung, die sich additiv aus den Termen der Wärmeleitung, der erzwungenen Konvektion und des Wärmequellterms zusammensetzt:

$$\frac{\partial \Delta T(x, y, t)}{\partial t} = \beta \nabla^2 \Delta T(x, y, t) - v_x \frac{\partial \Delta T(x, y, t)}{\partial x} + \frac{1}{\rho \cdot c_p} \cdot Q(x, y, t), \quad (7.1)$$

wobei $\Delta T(x, y, t)$ die photothermisch erzeugte Temperaturänderung im betrachteten Element, β die Temperaturleitfähigkeit in $[\text{cm}^2/\text{s}]$, v_x die Strömungsgeschwindigkeit in x -Richtung, ρ die Dichte in $[\text{g}/\text{cm}^3]$, $Q(x, y, t)$ der photothermisch erzeugte Wärmequellterm $[\text{J}/\text{cm}^3\text{s}]$ und c_p die spezifische Wärmekapazität $[\text{J}/\text{gK}]$ bei konstantem Druck bezeichnen.

Die Lösung der Wärmeleichung liefert die zeitliche und örtliche Temperaturverteilung $\Delta T(x, y, t)$ in der Probe. Der Wärmequellterm $Q(x, y, t)$ ist für einen gepulsten Laser gegeben durch [Sch 94]:

$$Q(x, y, t) = \alpha' \cdot I(x, y, t) = \frac{2,3 \cdot a \cdot E_0}{\pi \cdot W^2} \cdot \left[\exp\left(\frac{-2(x^2 - y^2)}{W^2}\right) \right] \cdot f_m(t), \quad (7.2)$$

mit α' dem linearen Absorptionskoeffizienten, a dem linearen dekadischen Absorptionskoeffizienten, E_0 der eingestrahnten Laserleistung, W dem gaußförmigen Strahlradius des Anregungslasers und $f_m(t)$ die Modulationsfunktion, die den zeitlichen Verlauf der Einstrahlung des Laserlichts festlegt.

Die Modulationsfunktion $f_m(t)$ für die gepulste Anregung ist gegeben durch:

$$f_m(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } 0 \leq t \leq t_0 \\ 0 & \text{für } 0 > t \\ 0 & \text{für } t > t_0 \end{cases} \quad (7.3)$$

Für gepulste Lasersysteme ist die Anregungsdauer gegenüber dem thermischen Abklingverhalten derart kurz, daß die Modulationsfunktion $f_m(t)$ durch eine Rechteckfunktion wiedergegeben werden kann.

Im Falle kontinuierlicher Laser, deren Strahl mit einem Chopper leistungsmoduliert werden, ist die Modulationsfunktion eine periodische Rechteckfunktion.

$$f_m(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 > t \\ 0 & \text{für Dunkelphasen} \\ 1 & \text{für Hellphasen} \end{cases} \quad (7.4)$$

Als Lösung der Wärmeleichung unter Berücksichtigung des Wärmequellterms ergibt sich die Temperaturänderung $\Delta T(x, y, t)$ in Abhängigkeit von der Zeit t [VG 88].

$$\Delta T(x, y, t) = \frac{2,3 \cdot a \cdot P}{4 \cdot \pi \cdot \kappa \cdot t_c} \int_0^t \frac{f_m(\tau)}{1 + \frac{2(t-\tau)}{t_c}} \cdot \exp\left(\frac{-2(x - v_x(t-\tau))^2 + y^2}{W^2 \left(1 + \frac{2(t-\tau)}{t_c}\right)}\right) d\tau \quad (7.5)$$

mit einer Zeitkonstanten t_c , die als charakteristische Zeit bezeichnet wird und wie folgt definiert ist:

$$t_c = \frac{W^2}{4\beta} \quad (7.6)$$

Anhang B: Das photothermische Interferometrie-Signal

In Anhang A ist die durch den photothermischen Effekt bewirkte Temperaturänderung unter Angabe von Strahlparametern und unter Berücksichtigung des thermischen Verhaltens des untersuchten Mediums (Leistung, Strahlradian, Wärmeleitfähigkeit, Dichte) berechnet worden. Im folgenden wird eine Abschätzung der durch diese Temperaturänderung bewirkten interferometrischen Signalgröße angegeben.

Ausgehend von einem Michelson-Interferometer (doppelte Wechselwirkung im Medium), gilt für die photothermisch induzierte Phasenverschiebung $\Delta\phi(t)$, die bereits in Gleichung (2.2) für ein Mach-Zehnder-Interferometer aufgestellt worden ist:

$$\Delta\phi(t) = \frac{4\pi \cdot l}{\lambda} \Delta n(t), \quad (7.7)$$

wobei l die Wechselwirkungsstrecke von Anregungs- und Interferometerstrahl darstellt. Die Änderung des Brechungsindex als Funktion der Temperatur ist dabei über die Clausius-Mossottische Gleichung [MD 91] gegeben:

$$\Delta n(t) = (n_0 - 1) \cdot \frac{\Delta T(t)}{T_A}, \quad (7.8)$$

wobei T_A die Außentemperatur und n_0 der Brechungsindex des Mediums bei dieser Temperatur sind. Somit ergibt sich durch Einsetzen von Gleichung (7.8) in Gleichung (7.7) für die induzierte Phasenverschiebung $\Delta\phi(t)$:

$$\Delta\phi(t) = \frac{4\pi \cdot l}{\lambda} \cdot (n_0 - 1) \frac{\Delta T(t)}{T_A} \quad (7.9)$$

Am Quadraturpunkt der Interferometerkennlinie, dem Arbeitspunkt mit der höchsten Empfindlichkeit, ergibt sich nach Gleichung (2.11) für das meßbare Signal $S(t)$:

$$S(t) = 2AB \cdot \frac{4\pi \cdot l}{\lambda} \cdot \frac{(n_0 - 1)}{T_A} \cdot \Delta T(t) \quad (7.10)$$

wobei A und B die Amplituden der elektrischen Feldstärken in den Teilarmen des Interferometers darstellen.

8 Literaturverzeichnis

- [Ade 92] K. Adelhelm, *Laserinduzierte Photoakustische Spektroskopie zum Nachweis organischer Schadstoffe in Lösungen*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1992)
- [AS 75] F. Allario, R.K. Seals, Measurements of NH_3 absorption coefficients with a $\text{C}^{13}\text{O}^{16}_2$ laser, *Appl. Opt.*, **14**, (1975), 2229-2233
- [Bec 85] S.M. Beck, Cell coatings to minimize sample (NH_3 and N_2H_4) adsorption for low level photoacoustic detection, *Appl. Opt.*, **24**, (1985), 1761-1763
- [Bel 1880] A.G. Bell, On the production and reproduction of sound, *Am. J. Sc.*, **20**, (1880), 305-324
- [BFJA 80] A.C. Boccara, D. Fournier, W. Jackson, N.M. Amer, Sensitive photo-thermal deflection technique for measuring absorption in optically thin media, *Opt. Lett.*, **5**, (1980), 377-379
- [Bic 89] D. Bicanic, F. Harren, J. Reuss, E. Woltering, J. Snel, L. Voesenek, B. Zuidberg, H. Jalink, F. Bijnen, C. Blom, H. Sauren, M. Kooijman, L. van Hove, and W. Tonk, Trace detection in agriculture and biology, In *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases*, (P. Hess, Ed.), *Top. Curr. Phys.*, Springer-Verlag, Vol. **46**, (1989) Kapitel 8, 213-245
- [Boh 92] B. Bohnert, *Transversale und kollineare Photothermische Ablenkungsspektroskopie zur Untersuchung wäßriger Systeme anorganischer und umweltrelevanter organischer Schadstoffe*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1992)
- [BPHW 94] T.M. Brown, R.W. Pitz, C.F. Hess, C.P. Wood, Pulsed photothermal laser deflection for low-level smoke and NO_2 measurements in engine exhausts, *Appl. Phys. B*, **59**, (1994), 351-356
- [BSW 84] J. Boscher, G. Schäfer, W. Wiesemann, *Gasfernanalyse mit CO_2 -Laser Fortsetzung und Abschluß der analytischen Laboruntersuchungen*, Forschungsbericht BMFT-FB-W-84-030, Luft- und Raumfahrt -Weltraumforschung/Weltraumtechnologie-, (1984)

- [CDB 92] M. Chirtoc, D. Dadarlat, D. Bicanic, Standard Versus New Photopyroelectric (PPE) Techniques: Reflection (RPPE) and Inverse (IPPE) Configurations, In *Photoacoustic and Photothermal Phenomena III*, (D. Bicanic, Ed.), Springer Ser. Opt. Sci, Springer Verlag Berlin, Vol. **69**, (1992), 103-112
- [CG 78] A.J. Cessna, R. Grover, Spectrophotometric determination of dissociation constants of selected acidic herbicides, *J. Agric. Food Chem.*, **26**, (1978), 289-292
- [Cla 77] P.C. Claspy, Infrared Optoacoustic Spectroscopy and Detection, In *Optoacoustic Spectroscopy and Detection*, (Y.-H. Pao, Ed.), Academic Press, New York, (1977), Kapitel 6
- [CS 94] C. Christofides, A. Seas, Two-layer model for pyroelectric spectroscopy, *J. Phys. IV*, (1994), C7-385
- [CSO 93] Firmenschrift CSO (Compagnie des Senseur Optiques, Grenoble), integrated optics on silicon substrate: the OIS 1 structure, (1993)
- [Dav 80] C.C. Davis, Trace Detection of Gases Using Phase Fluctuation Optical Heterodyne Spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, (1980), 515-518
- [DCFA 95] O. Dübel, K.H. Cerff, W. Faubel, H.J. Ache, Photothermischer Sensor für die Prozeßanalytik, *Technisches Messen*, (1995), [in Druck]
- [DFA 93] O. Dübel, W. Faubel, H.J. Ache, *Photothermische Oberflächenuntersuchung von Feststoffen*, KfK-Bericht 5202, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, (ISSN 0303-4003), 1993
- [Die 89] G.J. Diebold, Applications of the photoacoustic effect to studies of gas phase chemical kinetics, In *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases* (P. Hess, Ed.), *Top. Curr. Phys.*, Springer Verlag, Vol. **46**, (1989), Kapitel 6, 125-172
- [DKH 73] C.F. Dewey, R.D. Kamm, C.E. Hackett, Acoustic amplifier for detection of atmospheric pollutants, *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 633-635

- [Doe 87] K. Doerffel, *Statistik in der analytischen Chemie*, VEB Verlag, Leipzig, (1987)
- [Dov 87] N. J. Dovichi, Thermo-optical spectrophotometries in analytical chemistry, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **17**, (1987), 357-423
- [DP 81] C.C. Davis, S.J. Petuchowski, Phase Fluctuation Optical Heterodyne Spectroscopy of Gases, *Appl. Opt.*, **20**, (1981), 2539-2554
- [DTG 82] A. Dandridge, A.B. Tveten, T.G. Giallorenzi, Homodyne Demodulation Scheme for Fiber Optic Sensors Using Phase Generated Carrier, *IEEE J. Quantum Electronics*, **QE-18**, (1982), 1647-1653
- [FH 89] M. Fiedler, P. Hess, Laser excitation of acoustic modes in cylindrical and spherical resonators: Theory and applications, In *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases* (P. Hess, Ed.), *Top. Curr. Phys.*, Springer Verlag, Volume **46**, (1989), Kapitel 5, 85-123
- [Fue 91] R. Fuest, Integriert optisches Michelson-Interferometer mit Quadraturdemodulation in Glas zur Messung von Verschiebewegen, *Techn. Messen*, **58**, (1991), 152-157
- [Gau 83] G. Gauglitz, *Praktische Spektroskopie*, ATTEMPTO Verlag, Tübingen, (1983), 63-69
- [GLM 64] J.P. Gordon, C.C. Leite, R.S. Moore, S.P.S. Porto, J.R. Whinnery, Long Transient Effects in Lasers with Inserted Liquid Samples, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **9**, (1964), 501
- [GN 91] H. Grübel, G. Nitsch, Interferometrisches Echtzeitwegmeßsystem mit vollständig dielektrischem, integriert optischem Sensorkopf, *Tech. Messen*, **58**, (1991), 165-169
- [GSF 72] F.R. Grabiner, D.R. Siebert, G.W. Flynn, Laser induced time-dependent thermal lensing studies of vibrational relaxation: Translational cooling in CH₃F, *Chem. Phys. Lett.*, **17**, (1972), 189-192
- [Gup 88] R. Gupta, *Photothermal investigations of solids and fluids*, Academic Press, New York, (1988), Kapitel 3

- [Har 85] P. Harharan, *Optical Interferometry*, Academic Press, New York, (1985)
- [Hec 91] E. Hecht, *Optik*, Addison-Wesley Verlag, Bonn, München (1991)
- [Her 64] S. Herschberg, Präzisionsanalyse von Mehrkomponentengemischen im Quarzspektrometergebiet, *Fres. Z. Anal. Chem.* **35**, (1964), 256
- [Hes 89] P. Hess, Principles of Photoacoustic and Photothermal Analysis, *Photoacoustic, In Photothermal and Photochemical Processes in Gases*, (P. Hess, Ed.), *Top. Curr. Phys.*, Springer-Verlag, Vol. **46**, (1989), Kapitel 1, 1-13
- [HMH 94] J. Henningsen, T. Møgelberg, M. Hammerich, Spectrally resolved detection of NH₃ at ppb level, *J. de Phys.* **IV**, (1994), C7-499 - C7-502
- [HHO 90] J. Henningsen, M. Hammerich, A. Olafsson, Mode Structure of Hollow Dielectric Waveguide Lasers, *Appl. Phys. B*, **51**, (1990), 272-284
- [Hos 85] T. Hoshimiya, Photothermal Interference Spectroscopy, *Japan. J. Appl. Phys.* **24**, (1985), L739-L741
- [KA 68] L.E. Kerr, J.G. Atwood, The laser illuminated absorptivity spectrophone: A method of measurement weak absorptivity in gases at laser wavelengths, *Appl. Opt.* **7**, (1968), 915-921
- [KFA 94] Q.E. Khuen, W. Faubel, H.J. Ache, The limit of detection in transversal photothermal deflection spectroscopy with light scattering samples, *Fres. J. Anal. Chem.*, **348**, (1994), 533-535
- [Khu 94] Q.E. Khuen, *Kolloid- und Farbstoffuntersuchungen mit der transversalen photothermischen Ablenkung*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1994)
- [KM 89] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim, (1989), 203
- [Kre 71] L.B. Kreuzer, Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy, *J. Appl. Phys.* **42**, (1971), 2934-2943

- [Kre 74] L.B. Kreuzer, Laser Optoacoustic Spectroscopy- A New Technique of Gas Analysis, *Anal. Chem.* **46**, (1974), 237A-244A
- [KTD 82] K.P. Koo, A. B. Tveten, A. Dandridge, Passive stabilization scheme for fiber interferometers using (3x3) fiber directional couplers, *Appl. Phys. Lett.*, **41**, (1982), 616-618
- [LC 85] H.-B. Lin, A.J. Campillo, Photothermal Aerosol Absorption Spectroscopy, *Appl. Opt.*, **24**, (1985), 422-433
- [LH 81] R.A. Leach, J.M. Harris, Thermal lens calorimetry. Application to chromatographic detection, *J. Chromatogr.*, **218**, (1981), 15-19
- [LM 85] H.-B. Lin, W.H. Marlow, Composition Measurement of Aerosols of Submicrometer Particles by Phase Fluctuation Absorption Spectroscopy, *Appl. Opt.*, **24**, (1985), 1668-1681
- [LSA 76] M.E. Long, R.L. Swofford, A.C. Albrecht, Thermal Lens Technique: a New Method of Absorption Spectroscopy, *Science*, **191**, (1976), 183-185
- [Luf 43] K. F. Luft, Ueber eine neue Methode der registrierenden Gasanalyse mit Hilfe der Absorption ultraroter Strahlen ohne spektrale Zerlegung, *Z. Tech. Phys.*, **24**, (1943) 97-104
- [MD 91] D. L. Mazzone, C.C. Davis, Trace Detection of hydrazines by optical homodyne interferometry, *Appl. Opt.*, **30**, (1991), 756-764
- [MS 90] P.L Meyer, M.W. Sigrist, Atmospheric pollution monitoring using CO₂-laser photoacoustic spectroscopy and other techniques, *Rev. Sci. Instrum.*, **61**, (1990), 1779-1801
- [MVG 89] B. Monson, R. Vyas, R. Gupta, Pulsed and cw photothermal phase shift spectroscopy in fluid medium: theory, *Appl. Opt.*, **28**, (1989), 2554-2560
- [MZ 85] A. Mandelis, Y.M. Zver, Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids, *J. Appl. Phys.*, **57**, (1985), 4421

- [NII 87] K. Nakanishi, T. Imasaka, N. Ishibashi, Single-Mode and Multimode Optical Fibers for Light Introduction in Thermal Lens Spectrophotometry, *Anal. Chem.*, **59**, (1987), 1550-1554
- [Óla 90] Ari Ólafsson, Photoacoustic molecular spectroscopy with tunable waveguide CO₂-lasers, Dissertation Universität Kopenhagen, Dänemark, (1990)
- [OHBH 89] A. Olafsson., M. Hammerich, J. Bülow, J. Henningsen, Photoacoustic Detection of NH₃ in Power Plant Emission with a CO₂ Laser, *Appl Phys. B*, **49**, (1989), 91-97
- [Pap 83] D. Papoušek, The story of the ammonia molecule: Ten years of investigation of molecular inversion, *J. Mol. Structure*, **100**, (1983), 179-198
- [PBA 93] L. Pujol, D. Bouteaud, M. Achtenhagen, interféromètre intégré, stabilisé par absorption atomique, *Spectra Analyse*, **172**, (1993), 49-52
- [PD 81] S. J. Petuchowski, C.C. Davis, Selective Trace Detection of Asymmetric Rotor Molecules by Stark-Modulated Phase Fluctuation Optical Heterodyne Spectroscopy, *Opt. Commun.* **38**, (1981), 26-30
- [Pow 90] J.F. Power, Pulsed mode thermal lens effect detection in the near field via thermally induced probe beam spatial phase modulation: a theory, *Appl. Opt.*, **29**, (1990), 52-63
- [Ray 1881] J.W. Rayleigh (Lord), The photophone, *Nature (London)*, **23**, (1881), 274-275
- [Rön 1881] W.C. Röntgen, Über Töne, welche durch intermittierende Bestrahlung eines Gases entstehen, *Ann. Phys. u. Chem.*, **12**, (1881), 155-159
- [Ros 75] D. Rosenberger, *Technische Anwendungen des Lasers*, Springer-Verlag, Berlin, (1975), 35-38
- [Ros 78] A. Rosencwaig, Photoacoustic spectroscopy, *Adv. Electron. Phys.*, **46**, (1978), 207-311
- [Ros 80] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, John Wiley & Sons, New York, (1980)

- [Roß 89] L. Roß, Integrated optical components in substrate glasses, *Glastechnische Berichte*, **62**, (1989), 285-297
- [RSSR 91] D. Rojas, R.J. Silva, J.D. Spear, E. Russo, Dual-beam optical fiber thermal lens spectroscopy, *Anal. Chem.*, **63**, (1991), 1927-1932
- [Sch 91] A. Schikarski, *Trennung von Pestiziden mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und Untersuchungen zu ihrer Detektion mit photothermischen Methoden*, Diplomarbeit Universität Karlsruhe, (1991)
- [Sch 94] T.S. Schulz, *Die Thermische Linse als Detektorsystem für die Spurenanalytik in flüssigen Systemen*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1994)
- [SFA 93] B.S. Seidel, W. Faubel, H.J. Ache, *Trennung von Pestiziden mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie sowie ihre spektralphotometrische und elektrochemische Detektion*, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Bericht KfK-5182, Karlsruhe, (1993)
- [SFK 95] A. Salnick, W. Faubel, H. Klewe-Nebenius, A. Vendl, H. Ache, Photothermal Studies of Copper Patina formed in the Atmosphere, *Corr. Science*, **37**, (1995), 741-767
- [She 80] S. K. Sheem, Fiber-optic gyroscope with [3 x 3] directional coupler, *Appl. Phys. Lett.*, **37**, (1980), 869-871
- [Sig 94] M. W. Sigrist, Air monitoring by laser photoacoustic spectroscopy, In *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques* (M.W. Sigrist, Ed), Chemical Analysis, John Wiley & Sons, Vol **127**, Kapitel 4, (1994), 163-227
- [Sta 92] B. Stahr, *Quantitative und chelatometrische Bestimmung von Ni²⁺ sowie Np⁴⁺, NpO₂²⁺ in wäßrigen Lösungen mittels der Laserinduzierten Gepulsten Photoakustischen Spektroskopie*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1992)
- [Ste 95] E. Steinle, Dissertation in Vorb., Universität Karlsruhe, (1995), private Mitteilung
- [Sto 72] J. Stone, Measurements of the Absorption of Light in Low-Loss Liquids, *J. Opt. Soc. Am.*, **62**, (1972), 327-333

- [Sto 73] J. Stone, Thermo-optical Technique for the Measurement of Absorption Loss Spectrum in Liquids, *Appl. Optics*, **12**, (1973), 1828-1830
- [SUI 80] K. Shimoda, Y. Ueda, J. Iwahori, Infrared Laser Stark Spectroscopy of Ammonia, *Appl. Phys.* **21**, (1980), 181-189
- [Tam 86] A.C. Tam, Applications of photoacoustic sensing techniques, *Rev. Mod. Phys.*, **58**, (1986), 381-431
- [Tay 88] J. R. Taylor, *Fehleranalyse*, Verlag Chemie, Weinheim, (1988)
- [TF 86] H.P. Thier, H. Frehse, *Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln*, Thieme Verlag, Stuttgart, (1986)
- [TFL 94] C.D. Tran, R.J. Furlan, J. Lu, Development of a Multiwavelength Thermal Lens Spectrometer Based on an Acousto-Optic Tunable Filter as a Polychromator, *Appl. Spectros.*, **48**, (1994), 101-106
- [TH 87] F. Tang, J.O. Henningsen, Conditions for Single-Line and Single-Mode Tuning of a CO₂ Waveguide Laser, *Appl. Phys. B*, **44**, (1987), 93-98
- [TS 92] C.D. Tran, V. Simianu, Multiwavelength Thermal Lens Spectrophotometer Based on an Acousto-Optic Tunable Filter, *Anal. Chem.*, **64**, (1992), 1419-1425
- [Tri 86] Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe, Mai 1986, § 2, Abs. 1 in Verbindung mit Anlage 2 Nr. 13, Bundesgesetzblatt, Jahrgang 1986, Teil 1
- [TS 95] A. Thöny, M.W. Sigrist, Novel photoacoustic Stark cell, *Rev. Sci. Instrum.*, **66**, (1995), 227-231
- [Tyn 1881] J. Tyndall, Action of an intermittent beam of radiant heat upon gaseous matter, *Proc. Roy. Soc.*, **31**, (1881), 307-317

- [VHR 92] H.S.M. de Vries, F.J.M. Harren, J. Reuss, The Photothermal Deflection Technique (PDT): Fast Trace Gas Detection in the Atmosphere, In *Photoacoustic and Photothermal Phenomena III*, (D. Bicanic, Ed.) Springer Ser. Opt. Sci., Springer Verlag Berlin, Vol. 69, (1992), 12-15
- [WOS 93] G.P. Wyers, R.P. Otjes, J. Slanina, A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange fluxes of ammonia, *Atm. Env.*, 27 A, (1993), 2085-2090
- [WSM 93] N.D. Weston, P. Sakthivel, P. Mukherjee, Ultrasensitive spectral trace detection of individual molecular components in an atmospheric binary mixture, *Appl. Opt.*, 32, (1993), 828-835