

**Entwicklung und Charakterisierung eines faseroptischen
Meßsystems zur Erkennung und Ortung von Leckagen in
chemikalienhaltigen Anlagen**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe angenommene

D I S S E R T A T I O N

von Diplom-Chemikerin
Elke Sensfelder
aus Groß-Gerau

Dekan: Prof. Dr. W. Freyland

1. Gutachter: Prof. Dr. H.-J. Ache

2. Gutachter: Prof. Dr. H. Schnöckel

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Oktober 1997

Entwicklung und Charakterisierung eines faseroptischen Meßsystems zur Erkennung und Ortung von Leckagen in chemikalienhaltigen Anlagen

Zusammenfassung

Die Überwachung technischer Anlagen stellt eine wichtige Überwachungsaufgabe dar, um die Emission von Schadstoffen in die Umwelt zu vermindern. Beispiele hierfür sind Leckagen in Tanks und Pipelines oder der Schadstoffaustritt aus Produktionsanlagen der chemischen Industrie und aus Deponien. Aufgrund der räumlichen Ausdehnung dieser Anlagen ist eine örtlich verteilte Meßtechnik notwendig. In dieser Arbeit wird ein Sensorsystem vorgestellt, welches sich für die örtlich aufgelöste Messung von Chemikalien eignet. Verschiedene Parameter, die einen Einfluß auf das Meßsignal haben, wurden charakterisiert.

Um eine örtlich verteilte Detektion von Chemikalien zu erhalten, wurden zeitaufgelöste Rückstremessungen (Optical Time Domain Reflectometry, OTDR) in polymerummantelten Fasern angewendet. OTDR ist eine bekannte Technik für die Charakterisierung von faseroptischen Kommunikationssystemen oder für die verteilte Messung physikalischer Parameter. Es ist möglich, mit einem OTDR-System von jedem Punkt entlang der Faser Informationen zu erhalten. Kurze Laserlichtpulse werden in eine Faser eingekoppelt. Beim Transport der Lichtpulse durch die Faser wird ein kleiner Teil der Lichtintensität gestreut und zum Fasernanfang zurück geleitet. Die dort ankommenden Signale werden auf einen schnellen Photodetektor fokussiert. Der gesamte Vorgang wird von einem digitalen Speicheroszilloskop zeitlich registriert. Da die lichtführenden Eigenschaften einer Faser beeinflusst werden, wenn sich Chemikalien im Fasermantel anreichern, ändert sich die Form des Rückstreusignals beim Kontakt der Faser mit einer chemischen Substanz. Die Zeitdifferenz zwischen dem Anregungspuls und der Veränderung im Rückstreusignal erlaubt mit Hilfe der Lichtgeschwindigkeit in der Faser die Berechnung der Anreicherungsstelle. Für die Messungen wurden als Lichtquelle zwei Laserdioden eingesetzt, die bei Wellenlängen von 683 und 850 nm arbeiten. Die Pulsintensität beträgt 130 mW bzw. 5 W und die Pulsbreite liegt bei 6 ns bzw. 20 ns.

Die Veränderungen im Rückstreusignal werden entweder durch Brechungsindexänderungen oder durch Absorptions- und Fluoreszenzeffekte hervorgerufen, welche durch die im Fasermantel angereicherte Verbindung verursacht werden. Die verschiedenen Effekte, die an chlorierten Kohlenwasserstoffen, Methylenblau und Rhodamin800 als Modellsubstanzen überprüft wurden, führen zu verschiedenen Signalformen im OTDR-Rückstreusignal, so daß sie voneinander und von mechanischen Defekten in der Faser unterschieden werden können. Da die Signalintensitäten mit der Analytkonzentration korrelierbar sind, ist es möglich, auch quantitative Bestimmungen durchzuführen. Die höchste Empfindlichkeit wurde dabei für die Fluoreszenzmessungen erhalten, wo Rhodamin800-Konzentrationen von bis zu $5,0 \cdot 10^{-9}$ mol/l gemessen wurden. Die Signalintensitäten beim Absorptionseffekt hängen vom molaren Extinktionskoeffizienten der Analytsubstanz bei der jeweiligen Wellenlänge ab. Die durch Brechungsindexänderungen im Fasermantel hervorgerufenen Signale werden vom Brechungsindex des Analyten beeinflusst. Darüberhinaus nimmt die Breite der Signale linear mit der Faserlänge zu, welche mit der Chemikalie kontaktiert ist. Dadurch wird auch die Bestimmung der Ausdehnung einer Anreicherungsstelle möglich. Ein weiterer Parameter, der das Antwortsignal von OTDR-Messungen beeinflusst, ist der Biegeradius der Sensorfaser. Es zeigte sich, daß zunehmende Biegeradien zu abnehmenden Signalintensitäten führen. Bei Biegeradien > 6 cm konnte kein Einfluß auf das Signal mehr festgestellt werden. Auch die Temperatur des umgebenden Mediums führt zu Veränderungen im „chemischen“ Antwortsignal. Je niedriger die Temperatur, desto höher ist die Signalintensität (1,6 % pro °C). Ein weiteres experimentelles Ergebnis ist, daß bei Fasern mit einem Kerndurchmesser von 200 μ m maximale Signalintensitäten erreicht werden. Am Beispiel von Messungen an realen Rohölproben konnte gezeigt werden, daß sich das entwickelte Sensorsystem prinzipiell zur örtlich aufgelösten Detektion von Chemikalien in praxisrelevanten Anwendungen eignet.

Development and characterization of a fiber-optic sensor system for the detection and location of leakages in tanks and pipelines

Summary

To minimize the emission of hazardous chemicals in the environment fast detection and location of leakages in technical installations are of great importance. Examples for this are leakages in pipelines and tanks, the emission of substances from production plants of the chemical industry or from chemical landfills. Because of the spatial extension of these installations a distributed measuring technique is necessary. In this work an instrumental set-up is presented which is suitable for the distributed measurement of chemicals. The different parameters influencing the sensor system response were characterized.

To achieve a distributed measurement of chemicals the principle of Optical Time Domain Reflectometry (OTDR) is used. OTDR is a well-known technique for characterization of fiber-optic communication systems or for the distributed sensing of physical parameters using optical fibers. It allows to get information from every point along the fiber. Short light pulses are coupled into a polymer clad silica fiber. While the light is guided through the fiber a part of it is scattered and transported back to the front end of the fiber. The light signals are focussed on a fast photo detector. The whole process is registered in the time domain by a digitizing oscilloscope. Since the light guiding properties of the fiber are affected through the evanescent field by chemical substances enriched in the silicone cladding of the fiber the shape of the backscatter signal is changed at the corresponding position where the fiber is in contact with a chemical. By knowing the time delay between excitation pulse and change in the backscatter signal and the light velocity in the fiber the position of the chemical along the fiber can be determined. For the measurements two different laser diodes were used operating at 683 nm and 850 nm with a peak power of 130 mW and 5 W and pulse widths of 6 ns and 20 ns, respectively.

The change in the backscatter signal is caused either by refractive index changes or by the absorption and fluorescence properties in the fiber cladding due to the penetrating compound. The different effects lead to distinct patterns in the OTDR-return function so that they can clearly be separated from each other and from signals originating from mechanical defects in the fiber. Besides a complete localization of chemicals along a certain fiber length also the determination of concentration is possible because signal intensities are quantitatively correlated to the concentration of the analyte. The highest sensitivity has been obtained for fluorescence measurements, where a Rhodamine800 concentration of $5.0 \cdot 10^{-9}$ mol/l could be detected. The sensitivity in absorption-based response signals mainly depends on the molar absorptivity of the analyte at the laser wavelength. The signal intensities caused by the change of the refractive index are influenced by the refractive index of the analyte. In addition, the width of the backscatter signal increases linearly with the length of fiber that contacts the analyte solution, thus allowing an exact determination of the extension of the chemical contamination along the fiber. Another parameter influencing the response signal of the distributed sensor is the bend radius of the fiber. It was found out that increasing bend radii lead to decreasing signal intensities while bend radii > 6 cm do not affect the signal. The temperature of the surrounding medium also influences the „chemical“ backscatter signals. The signal intensities increase with decreasing temperature by 1.6 % per °C. A fiber diameter of 200 μ m has been found out to be the optimum value because measurements with this fiber lead to a maximal signal intensity. Finally, measurements with crude oil samples were carried through and demonstrated the feasibility of distributed chemical sensing with an OTDR set-up in a real world application.

Inhaltsverzeichnis

Verwendete Symbole	1
1 Einleitung	5
2 Theoretische Grundlagen	10
2.1 Lichttransport in einer Glasfaser	10
2.2 Ausbildung des evaneszenten Feldes	12
2.3 Dämpfungsverluste in Lichtwellenleitern	14
2.3.1 Lichtstreuung	15
2.3.2 Absorption	17
2.3.3 Strahlungsverluste	18
2.4 Rückgestreute Lichtleistung in optischen Fasern	21
2.5 Auswirkung von äußeren Störungen auf die Rückstreuleistung	23
2.5.1 Einfluß des im evaneszenten Feld geführten Lichtanteils	23
2.5.2 Anreicherung chemischer Substanzen im Fasermantel	24
2.5.3 Temperaturabhängigkeit	27
2.6 Nachweisgrenzen	28
3 Experimenteller Teil	29
3.1 Aufbau einer OTDR-Apparatur	29
3.1.1 Auswahl geeigneter optischer und elektronischer Komponenten	29
3.1.2 Versuchsaufbau und Beschreibung der einzelnen Komponenten	31
3.2 Vorbereitung der Sensorfaser	37
3.3 Meßgefäße	39
3.4 Probenpräparation und Durchführung der Messungen	41
3.5 Regeneration der Sensorfaser	43

3.6 Vergleichsmethoden	44
3.7 Verwendete Chemikalien	45
4 Ergebnisse und Diskussion	46
4.1 Grundlegende Versuche	46
4.1.1 Kopplung zweier Fasern	46
4.1.2 Reflexion am Faserende	48
4.2 Rückstreusignale bei chemisch bedingten Brechzahländerungen im Fasermantel	51
4.2.1 Verhalten verschiedener Signalformen an der Anreicherungsstelle	54
4.2.2 Reproduzierbarkeit der Messungen	57
4.2.3 Einfluß der Analytbrechzahl auf das OTDR-Signal	58
4.2.4 Anreicherung von Substanzen mit kleinerer Brechzahl als der Fasermantel	61
4.2.5 Bestimmung des Dämpfungskoeffizienten α	63
4.2.6 Konzentrationsabhängigkeit des Rückstreusignals bei wäßrigen Tetrachlorethenlösungen	69
4.2.7 Einfluß der Intensität des eingestrahnten Laserlichts auf das Rückstreusignal	72
4.3 Detektion einer absorbierenden Substanz mit OTDR	73
4.3.1 OTDR-Aufnahme bei einer absorbierenden Substanz im Fasermantel	74
4.3.2 Konzentrationsabhängigkeit des Rückstreusignals	77
4.4 Detektion einer fluoreszierenden Substanz mit OTDR	78
4.4.1 OTDR-Aufnahme bei einer fluoreszierenden Substanz im Fasermantel	80
4.4.2 Konzentrationsabhängigkeit des Fluoreszenzsignals	83
4.4.3 Vergleich des Anreicherungsverhaltens bei OTDR- und EFA-Messungen	84
4.5 Einfluß der Länge der Wechselwirkungsstrecke auf das OTDR-Signal	85
4.5.1 Brechungsindexeffekt	86

4.5.2 Absorptionseffekt	90
4.5.3 Fluoreszenzeffekt	93
4.6 Einfluß des Biegeradius auf die Signalintensität	98
4.7 Temperaturabhängigkeit von chemisch erzeugten OTDR-Signalen	104
4.8 Einfluß des Faserdurchmessers auf die OTDR-Signale	107
4.9 Praxisnahe Erprobung der OTDR-Apparatur: Messung von Rohöl	110
4.10 Messung mit einem kommerziell erhältlichen OTDR-Gerät	113
4.11 Schlußfolgerungen	115
5 Zusammenfassung	118
6 Anhang	121
6.1 Herleitung einer Beziehung für den Rayleigh-Streukoeffizienten α_R	121
6.2 Herleitung einer Beziehung für den Fluoreszenzeffekt	123
6.3 Fehlerberechnung	125
6.4 Tabellen	126
7 Literatur	128

Verwendete Symbole

a	Abstand des Beobachtungspunktes vom streuenden Volumen [m]
b_1 bis b_5	Konstanten
C	Analytkonzentration [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
C_M	Analytkonzentration im Fasermantel [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
C_{\min}	Nachweisgrenze [$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$]
c	Lichtgeschwindigkeit in einer Quarzglasfaser ($n_1 = 1,456$), $c = 2,059014\cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
c_0	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum, $c_0 = 2,997925\cdot 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$
c_i	Lichtgeschwindigkeit in einem beliebigen Medium i [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
\vec{D}	elektrische Verschiebungsdichte [$\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^{-2}$]
d	optische Weglänge [cm]
d_E	Eindringtiefe des evaneszenten Feldes in das optisch dünnere Medium [cm]
d_S	Länge eines Streuzentrums [m]
\vec{E}	elektrische Feldstärke [$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$]
E	Einkoppleffizienz der Faser für Licht aus dem Fasermantel
\vec{E}_0	Amplitude der elektrischen Feldstärke [$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$]
E_G	Amplitude des elektrischen Feldvektors an der Phasengrenzfläche [$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$]
E_F	Amplitude des elektrischen Feldvektors im optisch dünneren Medium [$\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$]
f	Funktionswert
\bar{f}	Mittelwert aus einer bestimmten Anzahl von Funktionswerten
\vec{H}	magnetische Feldstärke [$\text{A}\cdot\text{m}^{-1}$]
i	durchlaufender Index
\vec{J}	elektrische Stromdichte [$\text{A}\cdot\text{m}^{-2}$]
j	$\sqrt{-1}$
K	Gerätekonstante
K_M	Verteilungskoeffizient
k	Boltzmann-Konstante [$1,38066\cdot 10^{-23} \text{ kg}\cdot\text{m}^2\cdot\text{s}^{-2}\cdot\text{K}^{-1}$]
k_e	Faktor, der die Lichtverluste beim Einkoppeln in den Faserkoppler, innerhalb des Faserkopplers und beim Fokussieren auf die Photodiode berücksichtigt
k_p	photoelastischer Koeffizient
l	Entfernung zum Faseranfang [m]
M	Anzahl der eingesetzten Funktionswerte

M	Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]
m	Masse [g]
N	Anzahl der Moden eines Lichtleiters
NA	numerische Apertur
NA_0	numerische Apertur einer ungekrümmten und unbeladenen Faser
N_R	Anzahl der Moden eines mit dem Radius R gebogenen Lichtleiters
n	mittlerer Brechungsindex eines Dielektrikums
n_1	Brechungsindex des optisch dichteren Materials (Faserkern)
n_2	Brechungsindex des optisch dünneren Materials (Fasermantel)
n_A	Analytbrechungsindex
n_i, n_j	Brechungsindizes beliebiger Medien
P	Strahlungsleistung in einer bestimmten Entfernung vom Faseranfang [W]
P_0	eingekoppelte Lichtleistung [W]
P_F	Leistung an Fluoreszenzlicht [W]
P_{ges}'	am Faseranfang meßbare Gesamtleistung bestehend aus Streu- und Fluoreszenzlicht [W]
P_{Kern}	im Faserkern geführte Lichtleistung [W]
P_{Mantel}	im Fasermantel geführte Lichtleistung [W]
P_R	am Faseranfang ankommende, zurückgestreute Lichtleistung [W]
P_R'	am Faseranfang ankommende, zurückgestreute Lichtleistung bei Einfluß einer äußeren Störung [W]
$P_{R,F}$	am Faseranfang ankommende Fluoreszenzlichtleistung [W]
P_S	gesamte Streuleistung, die von einem Streuzentrum ausgeht [W]
P_φ	Leistung des Streulichts beobachtet unter einem bestimmten Winkel φ [W]
p	Polarisierbarkeit [$\text{A}\cdot\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{V}^{-1}$]
Q	Fluoreszenzquantenausbeute
R	Biegeradius [m]
R	Reflexionsvermögen
r	Radius des Faserkerns [m]
S	Proportionalitätsfaktor
s	Steigung einer Konzentrationsreihe, Sensitivität [$\text{V}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\text{V}\cdot\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$]
T	Temperatur [K]
t	Zeit, Laufzeit eines Lichtpulses in einer Faser [s]

V	Volumen [m ³]
V _S	Volumen eines Streuzentrums [m ³]
v	normierte Frequenz
X _m	Mittelwert der Blindwertmessungen
x	Länge der Wechselwirkungsstrecke [m]
x ₁ , x ₂ , x ₃	unabhängige Variable
z	senkrechter Abstand zur Phasengrenzfläche [cm]
α	Dämpfungskoeffizient [m ⁻¹]
α'	Dämpfungskoeffizient bei Einfluß einer äußeren Störung auf die Faser [m ⁻¹]
α _A	Dämpfungskoeffizient für Absorption [m ⁻¹]
α _A '	Dämpfungskoeffizient für Absorption bei einer äußeren Störung [m ⁻¹]
α _B	Dämpfungskoeffizient für Strahlungsverluste [m ⁻¹]
α _F	Koeffizient, der die Intensität an emittiertem Fluoreszenzlicht beschreibt [m ⁻¹]
α _{Kern}	Dämpfungskoeffizient des Faserkerns [m ⁻¹]
α _M	Streukoeffizient für Mie-Streuung [m ⁻¹]
α _{Mantel}	Dämpfungskoeffizient des Fasermantels [m ⁻¹]
α _R	Streukoeffizient für Rayleigh-Streuung [m ⁻¹]
α _S	Dämpfungskoeffizient für Streuung [m ⁻¹]
α _S '	Dämpfungskoeffizient für Streuung, wenn die Faser einer äußeren Störung unterliegt [m ⁻¹]
β	isothermische Kompressibilität [m·s ² ·kg ⁻¹]
Δl	Länge eines Faserabschnitts [m]
Δn	Abweichung der Brechzahl vom Mittelwert
ΔP	gestreuter und von der Faser wieder aufgenommener Anteil der Lichtleistung [W]
ΔP _F	von der Faser aufgenommener Anteil des Fluoreszenzlichts [W]
ΔP _{Streu}	gestreuter Anteil der Lichtleistung [W]
Δt	Dauer des Anregungspulses, Zeitintervall [s]
ε	Dielektrizitätskonstante [A·s·V ⁻¹ ·m ⁻¹]
ε ₀	elektrische Feldkonstante, ε ₀ = 8,85419·10 ⁻¹² A·s·V ⁻¹ ·m ⁻¹
ε _m	molarer Extinktionskoeffizient einer absorbierenden Substanz [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
η	Bruchteil der Lichtintensität im evaneszenten Feld

φ	Beobachtungswinkel bezogen auf die Ausbreitungsrichtung des Primärstrahls
λ	Wellenlänge einer elektromagnetischen Welle [m]
$\vec{\mu}$	Dipolmoment eines Hertzschen Dipols [A·s·m]
ν	Frequenz einer optischen Welle [s ⁻¹]
Θ_1	Winkel zwischen einfallendem Lichtstrahl und Einfallslot im optisch dichteren Medium
Θ_2	Winkel zwischen gebrochenem Lichtstrahl und Einfallslot im optisch dünneren Medium
Θ_{\max}	Akzeptanzwinkel
Θ_T	Grenzwinkel der Totalreflexion
σ	Rauschen, Standardabweichung einer Meßgröße
τ	Laufzeitunterschied zwischen Grundmode und Mode höchster Ordnung [s]
ω	Kreisfrequenz [s ⁻¹]

1 Einleitung

Chemikalien sind heute ein unverzichtbarer Bestandteil des täglichen Lebens. Die Abhängigkeit der Gesellschaft von der intensiven Nutzung chemischer Produkte auf nahezu allen Gebieten ist jedoch mit Risiken verbunden. Die Anwendung von Chemikalien stellt nicht nur für die menschliche Gesundheit sondern auch für die Umwelt ein Gefahrenpotential dar. Chemische Substanzen, die durch menschliche Tätigkeit in die Umwelt gelangen, verteilen sich dort und können den Zustand von Wasser, Boden und Luft nachhaltig verändern. Dadurch können die darin existierenden Lebewesen und Lebensgemeinschaften geschädigt werden. Wenn erkannt und nachgewiesen ist, daß eine Chemikalie die Umwelt in bestimmter Weise schädigt, wird sie als Schadstoff bezeichnet [1]. Die Auswirkungen chemischer Substanzen in der Umwelt sind jedoch vielschichtig und meist nicht nachvollziehbar. Häufig ist die schädigende Wirkung eines Stoffes nur schwer erkennbar. Aus diesem Grund ist der Eintrag von Chemikalien in die Umwelt möglichst zu vermeiden. Damit befaßt sich eine Vielzahl von Verordnungen und Gesetzen, z. B. das Bundesimmissionschutzgesetz [2], das Abfallbeseitigungsgesetz [3] und das Chemikaliengesetz [4].

Zur Vermeidung des Schadstoffeintrags in die Umwelt fordert die sich permanent verschärfende Umweltgesetzgebung in zunehmendem Maße eine lückenlose Kontrolle aller gefährlichen Substanzen. Daher wird in vielen Industriebereichen die Überwachung des Austritts umweltrelevanter Stoffe aus technischen Anlagen zu einer wichtigen Aufgabe. Beispiele hierfür sind Leckagen in Rohrleitungen und Tanklagern, das Entweichen von chemischen Substanzen aus Industrieanlagen oder auch der Schadstoffaustritt aus Deponien. Das Entweichen der Schadstoffe soll möglichst frühzeitig erkannt und lokalisiert werden [5, 6], um ihren Verlust und das damit verbundene Umweltgefährdungspotential zu minimieren. Das schnelle Auffinden eines Lecks etwa in einer Rohölpipeline ist jedoch ein schwieriges Unterfangen, da sich die Rohrleitungen meist über mehrere Kilometer hinweg unter der Erde befinden. Das über einen längeren Zeitraum unbemerkte Austreten von Rohöl aus einer Pipeline in die Umwelt hat die Verseuchung der umliegenden Bodenschichten und des Grund- und Oberflächenwassers zur Folge und verursacht darüber hinaus auch enorme wirtschaftliche Schäden [7].

Aufgrund der häufig anzutreffenden großen räumlichen Ausdehnung der genannten technischen Anlagen ist eine entsprechend verteilte Überwachungsmeßtechnik erforderlich, die es erlaubt, das Austreten von Gefahrstoffen möglichst schnell zu erfassen und zu

lokalisieren. Es existieren bereits verschiedene Systeme zur Erkennung und Ortung von Leckagen, die auf unterschiedlichen Meßprinzipien beruhen. Bei einem Verfahren wird nahe der medienführenden Leitung ein Sensorschlauch verlegt, in den gasförmige Schadstoffe eindiffundieren können [8]. An einem Schlauchende wird mit einer Pumpe ein Luftvolumen in periodischen Abständen durch den Schlauch gepumpt, wobei die Pumpgeschwindigkeit konstant gehalten wird. Dadurch werden die Schadstoffe zu einem Gasdetektor am anderen Schlauchende transportiert, so daß anhand der Pumpzeit die Position des Lecks bestimmt werden kann. Wesentliche Nachteile dieses Systems sind neben dem Pumpen von Luft mit konstanter Geschwindigkeit, daß nur flüchtige Schadstoffe erfaßt werden können, und daß die räumlich auseinanderliegenden Enden des Sensorschlauchs für die Messung zugänglich sein müssen.

Ein anderes Meßsystem für die Überwachung von Ölpipelines verwendet ein Sensorkabel, in welches ein elektrisch leitendes Polymer integriert ist [9]. Das Polymer unterliegt bei der Anreicherung von Rohöl einem Quellvorgang und stellt dadurch einen Kontakt zwischen zwei elektrischen Kabeln her. Mit Hilfe des Kabelwiderstands pro Längeneinheit läßt sich die Position eines Lecks berechnen. Der Nachteil dieses Systems ist, daß das aufwendig gestaltete Sensorkabel nur einmalig genutzt werden kann.

Weitere Meßsysteme verwenden zur Lokalisierung chemischer Veränderungen entlang einer bestimmten Strecke eine optische Meßtechnik, die auf dem Prinzip zeitaufgelöster Rückstreuungsmessungen basiert (**O**ptical **T**ime **D**omain **R**eflectometry, OTDR). Das Meßprinzip der OTDR wurde 1976 erstmals vorgestellt [10] und wird in der optischen Nachrichtentechnik zur Ortung von schadhafte Stellen in Lichtleitern eingesetzt [11, 12], z. B. bei Kabelbrüchen. Auch Temperatur- und mechanische Spannungsänderungen entlang einer zu überwachenden Strecke können mittels OTDR erfaßt werden [13- 15].

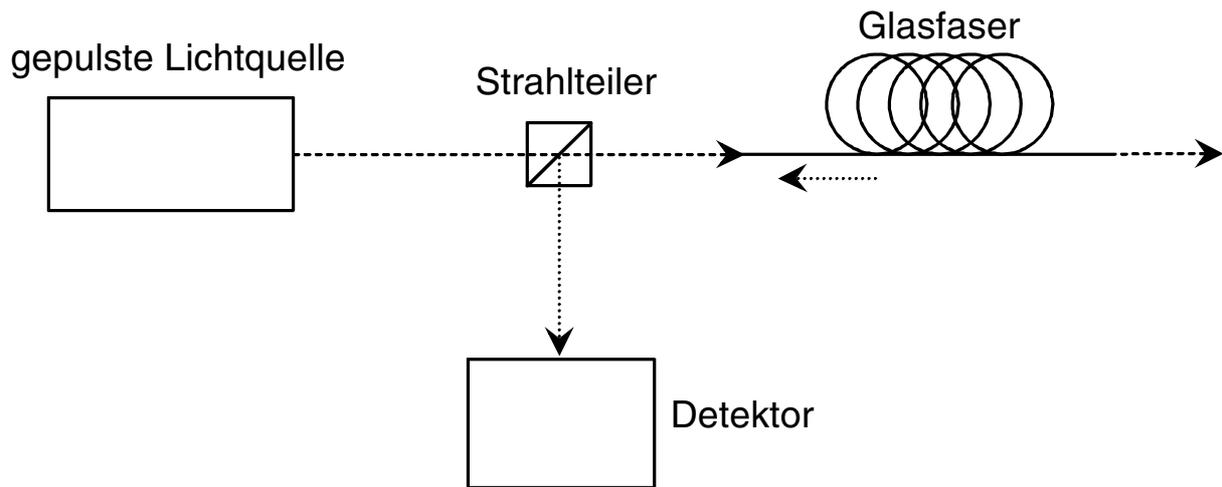


Abb. 1 Schematische Darstellung einer OTDR-Apparatur.

Der Aufbau einer OTDR-Meßapparatur ist in Abbildung 1 schematisch dargestellt. Er besteht aus einer kurz gepulsten Lichtquelle - üblicherweise einer Laserdiode - einem Strahlteiler und einer Detektoreinheit. Die von der Laserdiode erzeugten Lichtpulse werden mit Hilfe einer entsprechenden Optik über den Strahlteiler in den zu prüfenden Lichtleiter eingekoppelt. Sie durchlaufen die Faser und werden am Faserende partiell reflektiert. An Unstetigkeitsstellen, wie z. B. Brüchen oder Spleißen, wird das Licht verstärkt gestreut, reflektiert oder ausgekoppelt. Der gestreute und der reflektierte Anteil des Lichts wird zum Faseranfang zurückgeführt. Die dort ankommenden Signale werden über den Strahlteiler auf die Detektoreinheit geleitet, wobei als Empfänger normalerweise eine in dem entsprechenden Wellenlängenbereich empfindliche Photodiode eingesetzt wird. Der gesamte Vorgang wird mit einer schnellen elektronischen Auswerteeinheit zeitlich aufgelöst erfaßt. Da die Lichtgeschwindigkeit in der Faser bekannt ist (ca. $2 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), kann über die Laufzeiten der Signale auf die Position der Störstelle geschlossen werden.

In [16] wird ein Sensor für die örtlich aufgelöste Detektion von Wasser vorgestellt, der auf der OTDR-Technik beruht. Die verwendete Sensorfaser besteht aus einem Faserkern, der mit einem Hydrogel ummantelt und anschließend mit einem Nylonfaden umwickelt ist. Bei der Anwesenheit von Wasser kommt es zum Anschwellen des Hydrogels. Dadurch werden aufgrund der umgebenden Nylonspirale Mikrokrümmungen im Faserkern erzeugt, was die Auskopplung eines Teils der geführten Lichtintensität zur Folge hat. Dieser Lichtverlust kann mit einer OTDR-Apparatur lokalisiert werden. Der Nachteil des Systems ist die arbeitsintensive Herstellung der Sensorfaser. Außerdem wird in diesem Fall die Substanz nicht direkt detektiert sondern über die Lichtauskopplung aufgrund der mechanischen Deformation der Faser.

Der in [17] beschriebene Ölsensor verwendet ebenfalls die Technik der OTDR. Hier ist jedoch nicht die Lichtleiterfaser selbst das sensitive Element, sondern an die Faser angeschlossene, aufwendig gestaltete integriert-optische Sensoren. Durch die Anwesenheit von Öl an der Sensoroberfläche wird eine meßbare Änderung der Lichtreflexion hervorgerufen. Aus der Verwendung einer Vielzahl solcher Sensoren resultiert nur eine punktiert verteilte Messung chemischer Substanzen. Eine lückenlose Überwachung der Meßstrecke ist jedoch nicht möglich. Dies ist auch bei den in [18] und [19] beschriebenen pH-Sensoren der Fall, bei denen im Fasermantel immobilisierte fluoreszierende Farbstoffe auf pH-Wertänderungen in der Umgebung reagieren. Zwar wurde die OTDR-Technik eingesetzt, doch es handelt sich wiederum nur um quasiverteilte Sensorsysteme, da die mit dem immobilisierten Indikatorfarbstoff präparierten Faserstücke nur punktuell eingesetzt werden können.

Um die lückenlose Überwachung einer bestimmten Strecke zu erreichen, bietet es sich an, OTDR-Messungen mit einer Sensorfaser durchzuführen, die selbst das chemisch sensitive Element ist. In früheren Arbeiten, die im Institut für Instrumentelle Analytik durchgeführt wurden, ist eine solche Sensorfaser bereits zur Detektion unpolarer organischer Analyte eingesetzt worden [20- 22]. Die Faser besteht aus einem Quarzglaskern, der von einer Polymerschicht umgeben ist. Unpolare Schadstoffe können in den Polymermantel diffundieren und dort mit dem in der Faser transportierten Licht wechselwirken, da ein Teil der Lichtintensität im Fasermantel, im sogenannten evaneszenten Feld, geführt wird. In den bisherigen Arbeiten erfolgte der Nachweis der Analyte durch Absorptionsspektroskopie im Nahinfrarotbereich (NIR). Der Sensor, der aus der spiralförmig aufgewickelten chemisch sensitiven Faser besteht, kann jedoch nur punktuell eingesetzt werden und ist deshalb für die orts aufgelöste Messung von Chemikalien ungeeignet.

Die Kombination der beschriebenen Sensorfaser mit einem OTDR-Aufbau ermöglicht die Lokalisierung von chemischen Substanzen entlang einer zu überwachenden Wegstrecke. Durch die Anordnung einer solchen Faser in der Nähe einer potentiellen Kontaminationsquelle können sich die bei einer Leckage austretenden Substanzen im Fasermantel selbständig anreichern. Die angereicherten Moleküle verändern die lichtführenden Eigenschaften der Faser und treten im evaneszenten Feld mit dem in der Faser transportierten Licht in Wechselwirkung. Deshalb stellt die Anreicherungsstelle eine „Störung“ in der Faserstruktur dar, die von den eingekoppelten Lichtpulsen auf dem Weg durch die Faser passiert werden muß. Die Störung wird entweder durch die Brechzahländerung bewirkt, die beim Eindringen der Substanz in den Fasermantel entsteht, durch ihre Eigenabsorption oder ihr

Fluoreszenzverhalten. Falls ein die Faser durchlaufender Anregungspuls auf eine solche Störstelle von im Fasermantel angereicherten Chemikalien trifft, wird ein Teil seiner Lichtintensität gestreut, ausgekoppelt und/oder absorbiert, wobei es je nach Substanz auch zum Aussenden von Fluoreszenzlicht kommen kann. Ein Teil des Streu- bzw. Fluoreszenzlichts wird von der Faser wieder aufgenommen und zum Faseranfang zurücktransportiert. Aus der Zeitdifferenz zwischen Anregungspuls und den Streu-, Absorptions- oder Fluoreszenzsignalen läßt sich die Position der Anreicherungsstelle berechnen. So können die Schadstoffe aufgrund ihrer Wechselwirkung mit dem im Fasermantel vorhandenen evaneszenten Feld unter Anwendung der OTDR-Technik direkt detektiert und lokalisiert werden. Die lückenlose örtlich verteilte Detektion wird dadurch gewährleistet, daß der Lichtleiter selbst das sensitive Element ist.

Aufgabenstellung: Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit bestand darin, ein chemisches Meßsystem mit örtlicher Auflösung zu entwickeln. Dazu sollte geklärt werden, ob mit der OTDR-Technik neben mechanischen und physikalischen Inhomogenitäten auch chemische Veränderungen in einem Lichtleiter direkt detektiert werden können ohne die Zuhilfenahme speziell präparierter, sensitiver Faserabschnitte. Zu diesem Zweck sollte eine entsprechende Meßanordnung konzipiert und aufgebaut werden, wobei die Komponenten des Aufbaus chemischen OTDR-Messungen angepaßt werden sollten. Da nach dem Aufbau der Apparatur und nach der Durchführung grundlegender Versuche die direkte Detektion chemischer Substanzen mit einer OTDR-Anordnung gezeigt werden konnte, ergaben sich weitere Untersuchungsaspekte. Es sollte beispielsweise überprüft werden, ob sich die OTDR-Signale bei Brechungsindex-, Absorptions- und Fluoreszenzeffekt unterscheiden. Außerdem sollte festgestellt werden, ob eine Korrelation zwischen den gemessenen Signalen und der Konzentration der Analyte in der Lösung besteht. Ferner sollten verschiedene Faktoren untersucht werden, welche die durch Chemikalien verursachten OTDR-Signale beeinflussen, wie z. B. die Intensität des eingestrahnten Laserlichtes, Temperatur, Faserdurchmesser, Biegeradius der Faser und Länge der Wechselwirkungsstrecke. Weitere Aspekte der Arbeit waren die Untersuchung des Anreicherungsverhaltens der Analyte im Fasermantel und die Ermittlung der Reproduzierbarkeit der Messungen. Darüber hinaus sollten als praktisches Beispiel Messungen mit Rohöl durchgeführt werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Lichttransport in einer Glasfaser

Lichtwellenleiter sind dielektrische Leiter, in denen sich elektromagnetische Energie ausbreiten kann. Ihre Übertragungseigenschaften hängen vom geometrischen Aufbau und den physikalischen Eigenschaften des verwendeten Materials ab. Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Lichtleitern handelt es sich um Stufenindexfasern, die aus einem Quarzglaskern mit einer Polymerummantelung aus **Polydimethylsiloxan** (PDMS) bestehen. Die Siliconschicht ist als optisch dünneres Medium für den Lichttransport durch Totalreflexion in der Glasfaser verantwortlich. Das Prinzip der Totalreflexion läßt sich aus dem Snelliusschen Brechungsgesetz folgendermaßen ableiten:

Ein Lichtstrahl, der die Phasengrenzfläche zweier transparenter Medien mit den Brechungsindizes n_1 und n_2 passiert, wird teilweise reflektiert und teilweise gebrochen. Der Winkel des reflektierten Strahls zur Flächennormalen entspricht dem Winkel des einfallenden Strahls. Der Winkel des gebrochenen Strahls hängt nach dem Gesetz von Snellius von den Brechungsindizes der beiden Medien ab [23]:

$$\frac{\sin \Theta_1}{\sin \Theta_2} = \frac{n_2}{n_1} . \quad (1)$$

Dabei sind Θ_1 und Θ_2 die Winkel des einfallenden bzw. gebrochenen Strahls zur Flächennormalen. Der Brechungsindex n_i eines Mediums ist gegeben durch den Quotienten aus der Phasengeschwindigkeit einer Lichtwelle im Vakuum c_0 und der Phasengeschwindigkeit in dem betreffenden Medium c_i [24].

$$n_i = \frac{c_0}{c_i} \quad (2)$$

Tritt ein Lichtstrahl von einem optisch dichteren Medium mit der Brechzahl n_1 in ein optisch dünneres Medium mit der Brechzahl n_2 ein, wird er nach Gleichung 1 vom Einfallslot weg gebrochen. Der Brechungswinkel Θ_2 steigt mit zunehmendem Einfallswinkel Θ_1 an, bis beim Einfallswinkel Θ_T der Brechungswinkel $\Theta_2 = 90^\circ$ wird. Θ_T ist der Grenzwinkel der Totalreflexion. Für $\Theta_1 > \Theta_T$ gibt es keinen gebrochenen Strahl mehr sondern nur noch einen totalreflektierten Strahl. Auf diese Weise wird auch ein Lichtstrahl in einer Glasfaser geführt.

Da ein optisch dichter Faserkern von einem optisch dünneren Mantel umgeben ist, verhindert Totalreflexion den seitlichen Austritt aus der Faser.

Nur Lichtstrahlen, die mit einem Einfallswinkel innerhalb eines bestimmten Winkelbereichs $2\Theta_{\max}$ in die Stirnfläche eines Faserkerns eintreten, erfahren Totalreflexion und können sich in der Faser fortpflanzen. Der maximale Winkel zur Faserachse, bei dem noch Totalreflexion der eintretenden Lichtstrahlen erfolgt, heißt Akzeptanzwinkel Θ_{\max} (Abbildung 2). Er ist ein Maß für das Lichtaufnahme- und Lichtabstrahlvermögen eines Lichtwellenleiters. Der Sinus des Akzeptanzwinkels wird als numerische Apertur NA bezeichnet [25].

$$NA = \sin \Theta_{\max} = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} \quad (3)$$

Aus der numerischen Apertur einer Faser läßt sich über den Akzeptanzwinkel Θ_{\max} mit Hilfe des Snelliusschen Brechungsgesetzes der Grenzwinkel der Totalreflexion Θ_T berechnen. So erhält man beispielsweise bei einer Faser mit der numerischen Apertur von 0,24 für den Grenzwinkel der Totalreflexion Θ_T einen Wert von $80,5^\circ$.

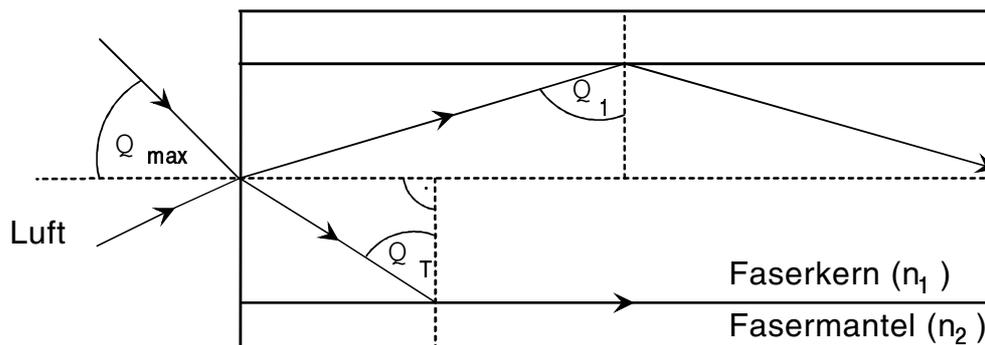


Abb. 2 Lichttransport durch Totalreflexion in einem ungekrümmten Lichtleiter (strahlenoptische Betrachtung).

Wegen der Welleneigenschaften des Lichts ist nicht bei jedem Einfallswinkel eine Ausbreitung von Lichtwellen in der Faser möglich. Infolge von Interferenzen können sich Lichtwellen auslöschen, verstärken oder abschwächen. Für eine bestimmte Wellenlänge gibt es deshalb eine diskrete Anzahl von Winkeln, bei denen die Möglichkeit zur Ausbreitung besteht. Die Wellenformen, die ausbreitungsfähig sind, nennt man Eigenwellen oder Moden. Es gibt Moden hoher Ordnung mit Einfallswinkeln Θ_1 nahe Θ_T und Moden niedriger Ordnung mit Θ_1 nahe 90° , die nahezu parallel zur Faserachse den Wellenleiter durchlaufen. Wieviele Moden sich in einem Lichtwellenleiter fortpflanzen können, hängt vom Radius des Faserkerns

r , von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts λ und von der numerischen Apertur NA ab. Da die Forderung der Totalreflexion erfüllt sein muß, existiert eine maximale Zahl von ausbreitungsfähigen Moden in einem Lichtwellenleiter. Aus der normierten Frequenz v , in der die angegebenen Parameter enthalten sind, läßt sich die Zahl der maximal ausbreitungsfähigen Moden N näherungsweise bestimmen [26, 27].

$$v = \frac{2\pi \cdot r}{\lambda} \cdot \sqrt{n_1^2 - n_2^2} = \frac{2\pi \cdot r}{\lambda} \cdot NA \quad (4)$$

$$N = \frac{v^2}{2} = 2 \cdot \left(\frac{\pi \cdot r \cdot NA}{\lambda} \right)^2 \quad (5)$$

So können beispielsweise bei der numerischen Apertur einer Faser von 0,24, einem Kerndurchmesser von 210 μm und einer Lichtwellenlänge von 850 nm 17350 Moden geführt werden, falls es sich um einen ungekrümmten Lichtleiter handelt.

2.2 Ausbildung des evaneszenten Feldes

Bei einer genaueren, wellenoptischen Betrachtung der geführten Moden in einem Wellenleiter muß berücksichtigt werden, daß es an jedem Reflexionspunkt zu einer Interferenz von einfallender und reflektierter Lichtwelle kommt. Aufgrund dieser Interferenz bildet sich an jedem Reflexionspunkt eine stehende Welle aus, die senkrecht auf der Grenzfläche zwischen Faserkern und -mantel steht. Eine solche stehende Welle ist in Abbildung 3 für die TE_0 -Mode gezeigt. (TE_0 -Mode bedeutet transversal elektrische Mode niedrigster Ordnung.) Die Wellenfunktion ist eine Lösung der Maxwell'schen Gleichungen [28]. Weil in Analogie zu den Lösungen der Schrödinger-Gleichung die Stetigkeit und Differenzierbarkeit der Wellenfunktion vorausgesetzt wird, darf sie an der Grenzfläche zum Fasermantel nicht abrupt auf Null absinken [29]. Die stehende Welle klingt deshalb innerhalb des Fasermantels exponentiell mit zunehmendem Abstand von der Phasengrenzfläche ab, d. h. sie dringt über eine endliche Wegstrecke in den Fasermantel ein (Tunneleffekt). Das resultierende elektromagnetische Feld im Fasermantel wird als quergedämpftes oder evaneszentes Feld bezeichnet. Daraus ergibt sich, daß ein bestimmter Anteil an Lichtintensität im Fasermantel geführt wird, wie in Abbildung 3 veranschaulicht ist. Der exponentielle Abfall der Amplitude des elektrischen Feldvektors im Fasermantel E_F wird durch Gleichung 6 beschrieben [30].

Dabei ist z der Abstand von der Phasengrenzfläche und E_G die Amplitude des elektrischen Feldvektors an der Phasengrenzfläche ($z = 0$).

$$E_F = E_G \cdot e^{-\frac{z}{d_E}} \quad (6)$$

Die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes in den Fasermantel d_E hängt von der Wellenlänge des Lichts λ , von den Brechungsindizes der beiden Medien n_1 und n_2 und vom Einfallswinkel der Lichtwelle Θ_1 ab. Die Eindringtiefe d_E ist definiert als die Wegstrecke, nach der die Amplitude des elektrischen Feldes E_F auf den e-ten Teil (37 %) ihres ursprünglichen Wertes E_G abgefallen ist.

$$d_E = \frac{\lambda}{n_1 \cdot 2\pi \cdot \sqrt{\sin^2 \Theta_1 - \left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2}} \quad (7)$$

Der Einfallswinkel einer Lichtwelle Θ_1 kann Werte annehmen, die zwischen dem Grenzwinkel der Totalreflexion Θ_T und 90° liegen, damit der Lichttransport in der Faser durch Totalreflexion stattfindet. Wenn sich Θ_1 dem Grenzwinkel der Totalreflexion Θ_T annähert, nimmt die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes d_E nach Gleichung 7 zu. Das bedeutet, daß Moden hoher Ordnung (Θ_1 nahe Θ_T) eine große Eindringtiefe in den Fasermantel haben, während bei Moden niedriger Ordnung (Θ_1 nahe 90°) die Eindringtiefe gegen Null geht. Für eine Wellenlänge λ von 850 nm und die Brechungsindizes $n_1 = 1,456$ und $n_2 = 1,436$ erhält man z. B. für eine geführte Mode, deren Einfallswinkel Θ_1 zu $85,137^\circ$ berechnet wurde, eine Eindringtiefe d_E von 655 nm. Damit liegt d_E in der Größenordnung der eingestrahnten Wellenlänge λ .

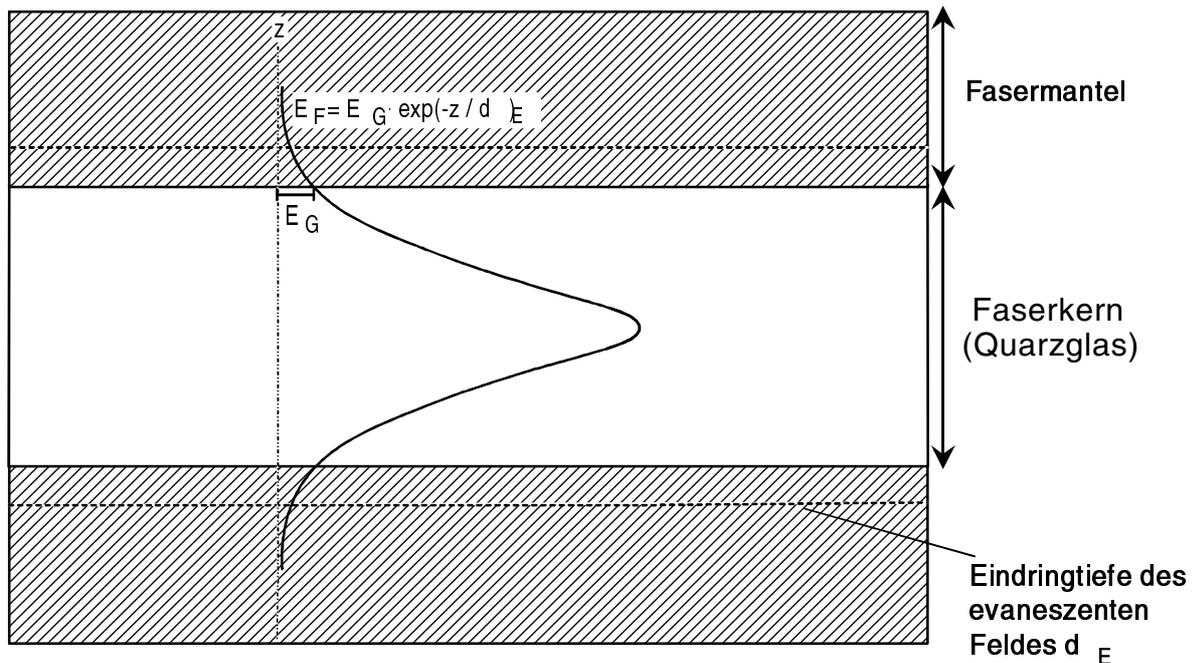


Abb. 3 Ausbildung des evaneszenten Feldes bei der TE_0 -Mode (wellenoptische Betrachtung). Im Fasermantel angereicherte Analytmoleküle können im evaneszenten Feld mit dem in der Faser transportierten Licht wechselwirken und beispielsweise zu Schwingungen angeregt werden. Für eine quantitative Betrachtung dieser Wechselwirkungen ist der Anteil η der Lichtintensität interessant, der als evaneszentes Feld im Fasermantel vorhanden ist. In [26] ist eine Beziehung für η hergeleitet, aus der sich mit Gleichung 5 die folgende Abhängigkeit ergibt:

$$\eta = \frac{4}{3\sqrt{N}} = \frac{\lambda \cdot 2\sqrt{2}}{3\pi \cdot r \cdot NA} \quad (8)$$

Bei der in Kapitel 2.1 berechneten Modenzahl von 17350 ($\lambda = 850 \text{ nm}$, $r = 105 \text{ }\mu\text{m}$, $NA = 0,24$) befindet sich demnach etwa 1 % der insgesamt in der Faser geführten Lichtintensität im Fasermantel. Außerdem erkennt man aus Gleichung 8, daß bei Fasern mit kleinem Kerndurchmesser ein größerer Anteil der Lichtintensität im Fasermantel geführt wird.

2.3 Dämpfungsverluste in Lichtwellenleitern

Ein weiterer Parameter, der zur Beschreibung der Eigenschaften eines Lichtwellenleiters benötigt wird, ist die Dämpfung. Beim Transport eines optischen Signals durch einen Lichtwellenleiter treten Verluste auf. Diese Signalschwächung wird als Dämpfung bezeichnet. Ursachen für die Dämpfung in einem Lichtwellenleiter sind Streuung, Absorption und

Strahlungsverluste. In der Praxis wird die Dämpfung üblicherweise in dB angegeben, wobei die Berechnung nach Gleichung 9 erfolgt [31].

$$\text{Dämpfung [dB]} = -10 \cdot \lg \frac{P}{P_0} . \quad (9)$$

Dabei ist P die Lichtleistung an einer bestimmten Position innerhalb der Faser. P_0 ist die in die Faser eingekoppelte Lichtleistung. Unter der Annahme, daß alle Dämpfungsmechanismen über die Länge l des Lichtwellenleiters konstant bleiben, ist die Abnahme der Lichtleistung als Funktion der Faserlänge $P(l)$ durch das Lambertsche Gesetz gegeben [32]:

$$P(l) = P_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l} . \quad (10)$$

Die Lichtleistung an einer bestimmten Position der Faser $P(l)$ ist proportional der eingekoppelten Lichtleistung P_0 . Ihre Abnahme erfolgt exponentiell mit der Faserlänge l . Der Dämpfungskoeffizient α setzt sich additiv aus den jeweiligen Koeffizienten der oben genannten Dämpfungsmechanismen zusammen [32], wenn diese über die Faserlänge l konstant bleiben.

$$\alpha = \alpha_S + \alpha_A + \alpha_B \quad (11)$$

Dabei sind α_S , α_A und α_B die Dämpfungskoeffizienten für Streuung, Absorption und Strahlung.

2.3.1 Lichtstreuung

In einem homogenen Medium kann sich eine Welle ungehindert ausbreiten. Wenn aber die Welle auf ein Hindernis trifft, wenn also die Homogenität auf irgendeine Weise gestört ist, dann sendet dieses Hindernis Streuwellen aus. Eine Beschreibung dafür liefert das Prinzip von Huygens, nach dem jeder Punkt einer Wellenfront Ausgangspunkt einer neuen Kugelwelle ist [33]. Beispiele für solche Streulicht aussendenden Hindernisse sind Moleküle, Staubpartikel, Dichteschwankungen oder andere Inhomogenitäten. In einem klassischen Bild beginnen unter dem Einfluß der elektrischen Feldstärke des eingestrahlten Lichts die elastisch gebundenen Elektronen der beteiligten Objekte zu oszillieren und wirken als Hertzsche Dipole, d. h. jede oszillierende Ladung strahlt Licht der gleichen Frequenz ab [34]. Diese Abstrahlung erfolgt in alle Raumrichtungen. Wenn die Wellenlänge groß im Vergleich zu den Streuzentren ist, wird in einem vollständig geordneten System, z. B. in einem perfekten Kristall, kein Streulicht

sichtbar, da die Streuwellen in allen Richtungen bis auf die Richtung des Primärstrahls destruktiv interferieren. Ein Beobachter kann den Lichtstrahl nur wahrnehmen, wenn er in der ursprünglichen Richtung auf die Lichtquelle blickt [35]. Handelt es sich dagegen um ein ungeordnetes System, z. B. Luft oder Quarzglas, wird die Streustrahlung sichtbar, da es zu konstruktiver Interferenz der Streuwellen kommen kann [34, 36]. Demnach liegt in jedem Punkt eines aus Quarzglas bestehenden Lichtwellenleiters Lichtstreuung in alle Richtungen vor, was in Abbildung 4 veranschaulicht ist.

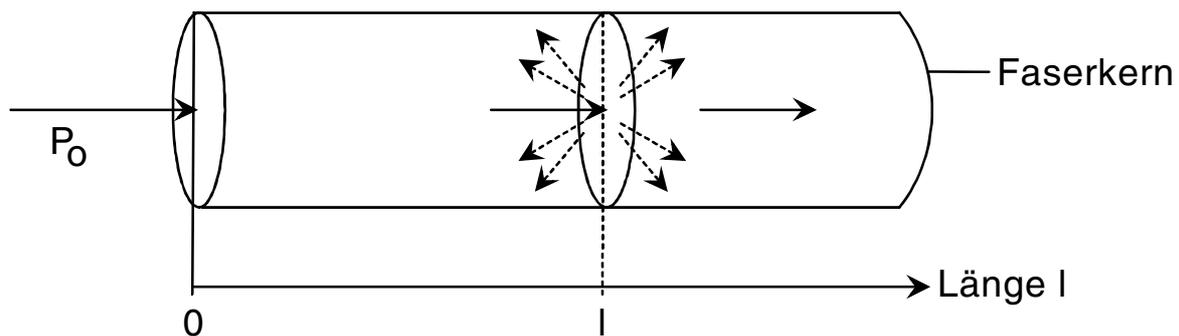


Abb. 4 In jedem Punkt einer Glasfaser erfolgt Lichtstreuung in alle Richtungen.

In einem Lichtleiter tritt Streuung zum einen durch Materialfehler wie Blasen, Risse, Verunreinigungen oder andere Inhomogenitäten auf. Dieser Streumechanismus, bei dem die Größe der Streuzentren in der Größenordnung der Wellenlänge λ liegt oder größer ist, wird als Mie-Streuung bezeichnet [37]. Die genannten Materialfehler, die zur Mie-Streuung führen, lassen sich allerdings durch sorgfältige Führung des Fabrikationsprozesses weitgehend vermeiden. Zum anderen entsteht jedoch auch bei einem völlig fehlerfreien Material durch die amorphe Struktur des Quarzglas eine Eigenstreuung. Dabei erfolgt die Streuung an Dichtefluktuationen im Quarzglas (also an örtlichen Schwankungen des Brechungsindex), die beim Abkühlen der Glasschmelze in der Struktur „eingefroren“ werden [38]. Bei diesen nach Rayleigh benannten Streuverlusten sind die Streuzentren klein im Vergleich zur eingestrahnten Wellenlänge [37]. Die Intensität des Streulichts hängt bei der Rayleigh-Streuung von λ^{-4} ab [35]. Kurzwelliges Licht wird also stärker gestreut als langwelliges. Deshalb weisen Lichtwellenleiter im Ultraviolettbereich (UV) eine erhebliche Dämpfung auf [38]. Die Rayleigh-Streuung stellt die absolute Untergrenze der Dämpfung in Lichtwellenleitern dar [38]. Sie ändert sich je nach verwendeter Glassorte, wodurch sich Lichtwellenleiter unterschiedlicher Dämpfung herstellen lassen.

Der Dämpfungskoeffizient für die Streuung α_S wird als Summe aus den Koeffizienten für die Mie- α_M und die Rayleigh-Streuung α_R definiert: $\alpha_S = \alpha_M + \alpha_R$. Man kann davon ausgehen, daß die Mie-Streuung bei den verwendeten qualitativ hochwertigen Fasern vernachlässigbar klein ist, so daß gilt:

$$\alpha_S = \alpha_R. \quad (12)$$

Die Stärke der Rayleigh-Streuung wird durch den Koeffizienten α_R ausgedrückt, für den im Anhang 6.1 der folgende Ausdruck hergeleitet ist:

$$\alpha_R = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \Delta n^4 \cdot V_S. \quad (13)$$

Demnach hängt der Rayleigh-Streukoeffizient α_R nicht nur von der eingestrahnten Wellenlänge λ , sondern auch vom Streuvolumen $\Delta n^4 \cdot V_S$ ab. Dabei ist Δn die Abweichung der Brechzahl in einem Würfel mit dem Volumen V_S von der mittleren Brechzahl des Mediums. Je größer also die Brechzahlschwankungen in einem Medium sind, desto stärker ist die Rayleigh-Streuung.

Bei Mie- und Rayleigh-Streuung handelt es sich um elastische Streuprozesse, d. h. die Wellenlänge des Streulichts entspricht der Anregungswellenlänge. Inelastische Streuprozesse (z. B. Raman-Streuung) gehen mit einer Wellenlängenänderung einher. Sie werden hier nicht berücksichtigt, da sie im allgemeinen gegenüber den elastischen Streuprozessen eine um mehrere Größenordnungen geringere Intensität besitzen.

2.3.2 Absorption

Bei Lichtverlusten in einem Lichtwellenleiter durch Absorption muß zwischen Eigenabsorption und durch Verunreinigungen verursachte Absorption unterschieden werden. Die materialbedingte Eigenabsorption, die auch als intrinsische Absorption bezeichnet wird, kommt zum einen durch Elektronenübergänge im UV-Bereich zustande. Zum anderen treten im Glas Wechselwirkungen zwischen Molekülgruppen und Lichtenergie auf, die zu Molekülschwingungen führen. Die dadurch entstehenden Absorptionsbänder liegen im nahen Infrarotbereich (NIR) und steigen mit zunehmender Wellenlänge an. Dadurch ergibt sich nur ein schmaler, für den Transport von Lichtenergie in einer Glasfaser geeigneter Wellenlängenbereich, der sich vom UV- zum NIR-Bereich erstreckt. Hinzu kommen noch die extrinsischen, durch Verunreinigungen hervorgerufenen Absorptionsverluste. Sie entstehen beim Herstellungsprozeß durch im Glas verbleibende OH- und Metallionen. Dabei ist besonders die Absorption der OH-Ionen, der sogenannte Wasserabsorptionsverlust, wichtig für die lichtführenden Eigenschaften einer Glasfaser.

Abbildung 5 zeigt die Abhängigkeit der Faserdämpfung von der Wellenlänge bei der in dieser Arbeit verwendeten siliconummantelten Quarzglasfaser. Der deutliche Anstieg der Dämpfungswerte bei Wellenlängen < 750 nm liegt in der zunehmenden Rayleigh-Streuung begründet (proportional λ^{-4} , Gleichung 13). Die materialbedingte Absorption im UV-Bereich ist jedoch bei Wellenlängen < 500 nm vorherrschend [39]. Die Dämpfungszunahme zu großen Wellenlängen hin kommt von der beschriebenen Eigenabsorption im NIR-Bereich. Die in Abbildung 5 auftretenden Signale entstehen nicht nur durch die Absorption von OH-Gruppen oder anderen Verunreinigungen [32], sondern lassen sich auch den Absorptionsbanden der CH-Oberton- und Kombinationsschwingungen von Silicon zuordnen [40]. Sie werden durch die Lichtabsorption im Fasermantel verursacht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden darüber hinaus Absorptionsverluste in Lichtleitern dadurch erzeugt, daß Substanzen im Fasermantel angereichert wurden, welche die eingestrahlte

Lichtwellenlänge absorbierten. Die sich daraus ergebenden Folgen werden in Kapitel 2.5 diskutiert.

Abb. 5 Dämpfungsverlauf der verwendeten Sensorfaser, Faserdurchmesser 210 μm .

2.3.3 Strahlungsverluste

Strahlungsverluste in einem Lichtwellenleiter entstehen, wenn die Brechzahldifferenz zwischen Faserkern und Mantel vermindert wird. Das kann beispielsweise durch die Anreicherung von Chemikalien im Fasermantel bewirkt werden. Nach Gleichung 3 wird bei einer kleineren Brechzahldifferenz zwischen Faserkern und Mantel eine Verringerung der numerischen Apertur hervorgerufen, was eine Verschlechterung der lichtführenden Eigenschaften der Faser nach sich zieht. Infolgedessen kommt es zu Strahlungsverlusten durch die Auskopplung geführter Moden.

Außerdem wird die Lichtausbreitung durch Krümmungen in einem Lichtwellenleiter gestört. Dabei kommt es besonders bei Moden hoher Ordnung zur Abstrahlung durch Auskopplung aus der Faser. In der nachfolgenden Abbildung ist gezeigt, daß sich der Einfallswinkel eines Lichtstrahls Θ_1 in einer ungekrümmten Faser auf Θ_1' verkleinert, wenn die Faser mit einem Radius R gebogen wird. Die Moden, für die $\Theta_1' < \Theta_T$ wird, können nicht mehr durch

Totalreflexion in der Faser transportiert werden. Sie werden ausgekoppelt. Dies ist besonders bei Moden hoher Ordnung der Fall, weil ihr Einfallswinkel Θ_1 nahe Θ_T liegt.

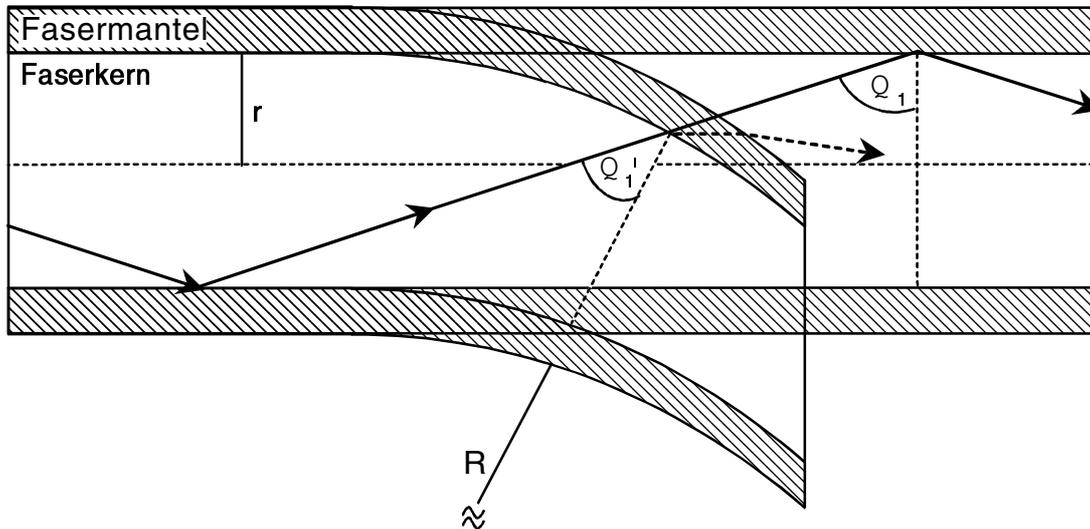


Abb. 6 Totalreflexion in einer geraden und einer gekrümmten Faser.

Für die Anzahl der Moden N_R , die bei einem bestimmten Biegeradius R noch den Lichtwellenleiter durchlaufen kann, wird in [41] näherungsweise der folgende Ausdruck angegeben:

$$N_R = N - N \cdot \left[\frac{r}{R} + \frac{1}{2} \left(\frac{3 \cdot \lambda}{4\pi \cdot n_2 \cdot R} \right)^{\frac{2}{3}} \right]. \quad (14)$$

N ist die durch einen ungekrümmten Lichtwellenleiter transportierte Zahl an Moden (Gleichung 5), r ist der Radius des Faserkerns, und R ist der Krümmungsradius, mit dem die Faser gebogen wird. Demnach sinkt die Zahl der im Lichtleiter geführten Moden mit abnehmendem Biegeradius. Außerdem führt eine Verkleinerung des Biegeradius zu einem Anstieg des im evaneszenten Feld transportierten Lichtanteils η , da Moden niedriger Ordnung in Moden hoher Ordnung übergehen, welche eine größere Eindringtiefe in den Fasermantel besitzen. Durch das Biegen einer Faser wird also ein größerer Lichtanteil in das evaneszente Feld gedrängt, wobei allerdings die insgesamt in der Faser geführte Lichtintensität aufgrund der Lichtauskopplung abnimmt.

Auch die Krümmung einer Faser bewirkt neben der Anreicherung einer chemischen Substanz im Fasermantel eine Verminderung der numerischen Apertur. Da durch die Auskopplung von

Moden hoher Ordnung beim Biegen einer Faser der Akzeptanzwinkel Θ_{\max} praktisch verringert wird, erniedrigt sich nach Gleichung 3 die numerische Apertur [42].

Die behandelten Strahlungsverluste durch eine Verminderung der numerischen Apertur bei Brechzahländerungen im Fasermantel und bei Biegungen in der Faser sind nicht von der Faserlänge abhängig. Vermindert sich die numerische Apertur einer Faser aufgrund einer Brechzahländerung im Fasermantel, finden die Lichtverluste durch Auskopplung geführter Moden nur auf den ersten Zentimetern statt, wie experimentelle Ergebnisse und einfache Berechnungen gezeigt haben. Auch wenn die numerische Apertur über eine längere Faserstrecke den verringerten Wert behält, werden keine weiteren Moden ausgekoppelt, da die Moden, welche die Bedingung der Totalreflexion nicht mehr erfüllen, bereits nach wenigen Zentimetern die Faser verlassen haben. Das ist auch bei der Krümmung einer Faser der Fall. Die Moden höherer Ordnung verlassen bereits bei der ersten Biegung die Faser [43]. Falls sich der Biegeradius nicht weiter vermindert, werden die in der Faser verbliebenen Moden weiterhin geführt, auch wenn eine längere Faserstrecke der Krümmung unterliegt.

Da die Strahlungsverluste, die durch eine Verminderung der numerischen Apertur hervorgerufen werden, unabhängig von der Faserlänge sind, treffen die Gleichungen 10 und 11 nicht mehr zu. Im Dämpfungskoeffizienten α_B werden nur solche Strahlungsverluste berücksichtigt, die über die gesamte Faserlänge l konstant bleiben, also z. B. durch Mikrokrümmungen oder Defekte im Lichtwellenleiter hervorgerufene Strahlungsverluste [32, 44, 45]. Aus diesem Grund wird in Analogie zu [27] die Dämpfung, die durch die verminderte numerische Apertur verursacht wird, in einem Faktor $NA^2 \cdot NA_0^{-2}$ berücksichtigt, so daß Gleichung 10 in den folgenden Ausdruck übergeht:

$$P(l) = \frac{NA^2}{NA_0^2} \cdot P_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l} \quad (15)$$

mit
$$\alpha = \alpha_S + \alpha_A \quad (16)$$

NA_0 ist die numerische Apertur der ungekrümmten und unbeladenen Faser. NA ist die aufgrund von Biegungen in der Faser oder angereicherten Chemikalien verminderte numerische Apertur. Die längenabhängigen Strahlungsverluste, die im Dämpfungskoeffizienten α_B berücksichtigt sind, werden hier vernachlässigt, da Mikrokrümmungen erst beim Verkabeln der Lichtwellenleiter entstehen [41, 45] und sonstige Defekte aufgrund der hohen Faserqualität ausgeschlossen werden können.

2.4 Rückgestreute Lichtleistung in optischen Fasern

Die Beziehung in Gleichung 10 gibt die Leistung P an, die von der eingekoppelten Lichtleistung P_0 nach dem Durchlaufen einer bestimmten Faserstrecke l noch verbleibt. Durch Messung von P nach unterschiedlichen Faserlängen kann die Faserdämpfung α bestimmt werden. In der Nachrichtentechnik ist es jedoch in vielen Fällen üblich, die Faserdämpfung mit zeitaufgelösten Rückstremessungen (**O**ptical **T**ime **D**omain **R**eflectometry, OTDR) zu bestimmen. Das Meßprinzip wurde bereits in der Einleitung vorgestellt. Der Vorteil der OTDR gegenüber dem oben genannten Verfahren zur Bestimmung der Faserdämpfung besteht darin, daß das Ergebnis mit nur einer Messung erhalten wird und nur ein Faserende für die Messung zugänglich sein muß. Außerdem können mit OTDR-Messungen zusätzlich noch die Positionen von Defekten in der Faser bestimmt werden. Die Lokalisierung der Defekte wird dadurch erreicht, daß kurze, in die Faser eingekoppelte Lichtpulse Streulicht verursachen, das teilweise von der Faser wieder aufgenommen und in entgegengesetzter Richtung zurücktransportiert wird. Die zurücklaufende Lichtintensität wird in Abhängigkeit von der Zeit registriert. Das bei OTDR-Experimenten gemessene Streulicht hat demnach zweimal die Faser durchlaufen: einmal in Hin- und einmal in Rückrichtung. Falls das Rückstreusignal auffällige Strukturen aufweist, kann aus der Zeitdifferenz zwischen Anregungspuls und dem Auftreten der Struktur mit Hilfe der bekannten Lichtgeschwindigkeit in der Faser (Gleichung 2) die Position der Unregelmäßigkeit berechnet werden. Für die zurückgestreute Lichtleistung, also für die Meßgröße bei OTDR-Experimenten, ist in [12] und [15] eine Beziehung hergeleitet, wobei äußere Störungen vernachlässigt werden.

Wird ein Lichtpuls mit der Leistung P_0 in eine Faser eingekoppelt, nimmt seine Intensität beim Durchlaufen der Faser exponentiell ab, so daß er nach einer Faserstrecke l nur noch die Leistung P besitzt. Unter der Annahme, daß die Dämpfungsmechanismen über die ganze Faserstrecke gleich bleiben, kann P nach Gleichung 10 berechnet werden. In einem beliebigen Faserabschnitt Δl wird ein Teil von P gestreut. Der gestreute Anteil ΔP_{Streu} ist proportional zu P , zu Δl und zum Streuvermögen der Matrix, das durch den Streukoeffizienten α_S ausgedrückt wird.

$$\Delta P_{\text{Streu}} = \alpha_S \cdot \Delta l \cdot P = \alpha_S \cdot \Delta l \cdot P_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l} \quad (17)$$

Da jedoch die Lichtstreuung in alle Richtungen erfolgt, kann nur der Teil des Streulichts ΔP_{Streu} von der Faser wieder aufgenommen und mit entgegengesetzter Laufrichtung geführt

werden, der innerhalb des Akzeptanzwinkels Θ_{\max} liegt. Zur Berücksichtigung dieses Anteils wird ein Proportionalitätsfaktor S eingeführt. Damit ergibt sich die im Faserabschnitt Δl gestreute und von der Faser aufgefangene Lichtleistung ΔP am Ort l zu

$$\Delta P = S \cdot \Delta P_{\text{Streu}} = S \cdot \alpha_S \cdot \Delta l \cdot P_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l} . \quad (18)$$

ΔP wird an den Anfang des Lichtwellenleiters zurückgeführt, wobei wiederum Dämpfung stattfindet. Die am Fasernanfang ankommende Lichtleistung P_R beträgt

$$P_R = S \cdot \alpha_S \cdot \Delta l \cdot P_0 \cdot e^{-2\alpha \cdot l} . \quad (19)$$

P_R ist die rückgestreute Leistung, die den Fasernanfang erreicht und dort meßbar ist.

Der Faserabschnitt Δl läßt sich mit Hilfe der folgenden Überlegung umrechnen: Ein Lichtpuls benötigt die Zeit t , um eine Faser der Länge l zweimal zu durchlaufen (hin und zurück).

$$t = \frac{2 \cdot l}{c} \quad (20)$$

Daraus ergibt sich für Δl :

$$\Delta l = \frac{1}{2} c \cdot \Delta t . \quad (21)$$

Δl bestimmt die maximale Ortsauflösung, wenn Δt die Dauer des Anregungspulses ist. Unter der maximalen Ortsauflösung ist die Länge eines Faserabschnitts zu verstehen, die von einem Anregungspuls bestimmter Dauer überdeckt wird. Die Lichtgeschwindigkeit c in der Glasfaser ist durch Gleichung 2 gegeben. Bei einem Brechungsindex des Faserkerns von 1,456 beträgt sie $2,06 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Durch Einsetzen von Gleichung 21 in Gleichung 19 erhält man

$$P_R = \frac{1}{2} S \cdot \alpha_S \cdot c \cdot \Delta t \cdot P_0 \cdot e^{-2\alpha \cdot l} . \quad (22)$$

Für eine Stufenindexfaser ist in [12] unter Berücksichtigung der Winkelcharakteristik der Streustrahlung (Gleichung 47) für den Proportionalitätsfaktor S der folgende Zusammenhang hergeleitet:

$$S = \frac{3 \cdot \text{NA}^2}{8 \cdot n_1^2} , \quad (23)$$

S beinhaltet den Anteil des Streulichts, der innerhalb des Akzeptanzwinkels Θ_{\max} liegt.

Der Dämpfungskoeffizient α und der Streukoeffizient α_S sind bereits in Kapitel 2.3 behandelt worden. Nachfolgend soll gezeigt werden, wie sich äußere Störungen über α und α_S auf die Leistung des rückgestreuten Lichts P_R auswirken.

2.5 Auswirkung von äußeren Störungen auf die Rückstreuleistung

Bei der Beschreibung der Rückstreuleistung P_R in Gleichung 22 wurde bisher nur die gesamte, in der Faser gestreute Lichtleistung berücksichtigt. Der Dämpfungskoeffizient α und der Streukoeffizient α_S beziehen sich auf den Lichtverlust in der Faser insgesamt. Im Prinzip muß man jedoch zwischen den Lichtverlusten in Kern und Mantel der Faser unterscheiden. Ein bestimmter Anteil der in der Faser transportierten Lichtintensität befindet sich im Siliconmantel (Kapitel 2.2), wo wie auch im Quarzglaskern Lichtstreuung stattfindet. Da der im Fasermantel geführte Lichtanteil nur gering ist (ca. 1 %, Kapitel 2.2), trägt die Lichtstreuung im Mantelmaterial nur wenig zur Gesamtdämpfung bei, weshalb dieser Aspekt in der Literatur meist vernachlässigt wird [38]. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten äußeren Störungen werden aber im Fasermantel verursacht und wirken sich somit über das evaneszente Feld auf die transportierte und die rückgestreute Lichtintensität aus. Als eine solche Störung kann beispielsweise die Anreicherung chemischer Substanzen im Siliconmantel des Lichtwellenleiters bezeichnet werden. Um den Einfluß von Störfaktoren im Fasermantel auf die Rückstreuleistung P_R beschreiben zu können, muß das evaneszente Feld mit in die Überlegungen einbezogen werden.

2.5.1 Einfluß des im evaneszenten Feld geführten Lichtanteils

Im folgenden soll der Einfluß des im evaneszenten Feld geführten Lichtanteils η auf den Dämpfungskoeffizienten α untersucht werden. Anschließend soll darauf eingegangen werden, wie sich eine Veränderung von η auf die einzelnen Dämpfungseffekte auswirkt.

Der Dämpfungskoeffizient der Faser α setzt sich bei einer Stufenindexfaser additiv aus den Dämpfungen in Faserkern und Mantel zusammen. Die Dämpfungskoeffizienten für Kern α_{Kern} und Mantel α_{Mantel} wirken sich unterschiedlich stark auf den Gesamtdämpfungskoeffizienten α aus, je nachdem wie groß der Lichtanteil im Kern bzw. Mantel ist. Es gilt also in Analogie zu [41] die folgende Beziehung:

$$\alpha = \alpha_{\text{Kern}} \frac{P_{\text{Kern}}}{P} + \alpha_{\text{Mantel}} \frac{P_{\text{Mantel}}}{P} . \quad (24)$$

P_{Kern} ist die im Kern vorhandene Lichtleistung, P_{Mantel} ist die im Fasermantel, also im evaneszenten Feld, transportierte Lichtleistung. Die Summe aus P_{Kern} und P_{Mantel} ergibt die gesamte Lichtleistung P , die in der Faser geführt wird.

$$P = P_{\text{Kern}} + P_{\text{Mantel}} \quad (25)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 25 in Gleichung 24 erhält man

$$\alpha = \alpha_{\text{Kern}} + (\alpha_{\text{Mantel}} - \alpha_{\text{Kern}}) \frac{P_{\text{Mantel}}}{P} . \quad (26)$$

Die Dämpfungskonstanten für die Lichtverluste im Faserkern α_{Kern} und im Mantel α_{Mantel} sind nicht zugänglich. Der Ausdruck $P_{\text{Mantel}} \cdot P^{-1}$ ist der im evaneszenten Feld geführte Lichtanteil und entspricht damit η . Es besteht also ein linearer Zusammenhang zwischen dem Dämpfungskoeffizienten der Faser α und dem Lichtanteil im evaneszenten Feld η . Dabei muß allerdings vorausgesetzt werden, daß die Dämpfungskonstanten α_{Kern} und α_{Mantel} bei einer Änderung von η konstant bleiben.

Der Zusammenhang zwischen Dämpfungsverlusten durch Absorptionsvorgänge und dem Lichtanteil im evaneszenten Feld ist von DeGrandpre und Burgess in [27] beschrieben. Hier wird eine proportionale Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten α_A vom Lichtanteil im evaneszenten Feld η formuliert (s. Gleichung 28).

In der Literatur konnten keine Angaben darüber gefunden werden, wie der Streukoeffizient α_s vom Lichtanteil im Fasermantel η abhängt. Dieser Zusammenhang wird im Ergebnisteil untersucht (Kapitel 4.2.5).

2.5.2 Anreicherung chemischer Substanzen im Fasermantel

Es soll nun auf die Frage eingegangen werden, wie sich die Anreicherung chemischer Substanzen im Siliconmantel der Quarzglasfaser auswirkt.

Wenn sich im Fasermantel Moleküle anreichern, werden die Inhomogenität des Siliconmantels und die dortigen Dichteschwankungen verstärkt. Je nach Substanz kann es bei der Anreicherung im Fasermantel auch zur Quellung des Mantelmaterials kommen. Das ist besonders bei der Anreicherung aus Reinsubstanzen der Fall [46]. Bei stark verdünnten Lösungen, die eine weniger starke Siliconquellung verursachen, ist die Konzentration von im

Fasermantel angereicherten Molekülen C_M durch den Nernstschen Verteilungssatz gegeben [47]:

$$C_M = K_M \cdot C . \quad (27)$$

K_M ist der sogenannte Verteilungskoeffizient, C_M und C sind die Konzentrationen des Stoffes im Fasermantel bzw. in der umgebenden Lösung.

Neben den Dichteschwankungen und der Siliconquellung bewirkt die Anreicherung von Analytmolekülen auch eine Änderung des Brechungsindex im Fasermantel. Es stellt sich dabei ein Mischbrechungsindex aus Mantel- und Substanzbrechzahl ein [46, 48]. Dadurch werden die lichtführenden Eigenschaften der Faser geändert.

Das in der Faser transportierte Licht kann außerdem im evaneszenten Feld absorbiert werden, wenn die angereicherten Analytmoleküle bei der eingestrahnten Wellenlänge eine Absorptionsbande aufweisen. Ein Maß für die durch Absorptionsvorgänge verursachte Dämpfung ist der Absorptionskoeffizient α_A , der sich aus [27] und [49] folgendermaßen ergibt:

$$\alpha_A = \eta \cdot \epsilon_m \cdot C_M . \quad (28)$$

Der Dämpfungskoeffizient für die Absorption α_A ist also das Produkt aus dem im evaneszenten Feld transportierten Lichtanteil η , dem molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_m und der Analytkonzentration im Fasermantel C_M .

Die Folgen, die sich aus der Anreicherung chemischer Substanzen im Fasermantel für den Dämpfungs- und Streukoeffizienten der Faser ergeben, sind in der Literatur bisher noch nicht beschrieben. Sie werden im Ergebnisteil genauer untersucht. Nach den vorangehenden Überlegungen kann man jedoch davon ausgehen, daß der Dämpfungskoeffizient α und der Streukoeffizient α_S bei der Anreicherung einer chemischen Substanz im Fasermantel nicht unverändert bleiben. Sie gehen in α' und α_S' über, so daß der Ausdruck für die Rückstreuleistung P_R (Gleichung 22) geändert werden muß:

$$P_R' = \frac{1}{2} S' \cdot \alpha_S' \cdot c \cdot \Delta t \cdot P_0 \cdot e^{-2\alpha' \cdot l} . \quad (29)$$

Da sich bei der Anreicherung einer chemischen Substanz der Brechungsindex im Fasermantel n_2 ändert, geht auch der Proportionalitätsfaktor S in S' über, denn der Mantelbrechungsindex geht nach Gleichung 23 in S mit ein.

Gleichung 29 ist allgemeingültig für Fasern, die über ihre gesamte Länge einer äußeren Störung ausgesetzt sind, unabhängig davon, um welche Art der Störung es sich handelt. Voraussetzung ist lediglich, daß die durch die Störung verursachten Lichtverluste entlang der

Faserstrecke konstant bleiben. Bei den Lichtverlusten durch Strahlung trifft diese Voraussetzung jedoch nicht zu, wie in Abschnitt 2.3.3 erläutert wurde. In diesem Fall muß in Kapitel 2.4 bei der Herleitung des Ausdrucks für die Rückstreuleistung Gleichung 15 anstatt Gleichung 10 eingesetzt werden. Folglich geht Gleichung 29 in den nachstehenden Ausdruck über:

$$P_R' = \frac{1}{2} S' \cdot \alpha_S' \cdot c \cdot \Delta t \cdot \frac{NA^2}{NA_0^2} \cdot P_0 \cdot e^{-2\alpha' \cdot l} \quad (30)$$

Bei der Anwendung der theoretischen Beziehungen für die Meßgröße P_R bzw. P_R' muß beachtet werden, daß P_R nur für eine störungsfreie Faserstrecke gilt. P_R' dagegen gilt für eine Faserstrecke, die in ihrer gesamten Länge einer äußeren Störung unterliegt. Dieses Modell ist jedoch nicht befriedigend, da mit der angewendeten Technik der OTDR ja lediglich durch eine Störung beeinflusste Faserabschnitte entlang einer bestimmten Strecke lokalisiert werden sollen. Viel realistischer ist deshalb eine Faser, die an einer beliebigen Position eine Störstelle aufweist, also beispielsweise eine von Position l_1 ($= 0$ m) bis l_2 und von Position l_3 bis l_4 (Faserende) störungsfreie Faser, die zwischen l_2 und l_3 einer äußeren Störung unterliegt (Abbildung 7). Die an den Anfang des jeweiligen Faserabschnitts zurückgestreute Leistung P_R bzw. P_R' kann durch die folgenden Gleichungen beschrieben werden:

$$P_R(l_1 \rightarrow l_2) = \frac{1}{2} S \cdot \alpha_S \cdot c \cdot \Delta t \cdot P_0 \cdot e^{-2\alpha l} \quad (31)$$

$$P_R'(l_2 \rightarrow l_3) = \frac{1}{2} S' \cdot \alpha_S' \cdot c \cdot \Delta t \cdot P(l_2) \cdot \frac{NA^2}{NA_0^2} e^{-2\alpha' \cdot (l-l_2)} \quad (32)$$

$$P_R(l_3 \rightarrow l_4) = \frac{1}{2} S \cdot \alpha_S \cdot c \cdot \Delta t \cdot P(l_3) \cdot e^{-2\alpha(l-l_3)} \quad (33)$$

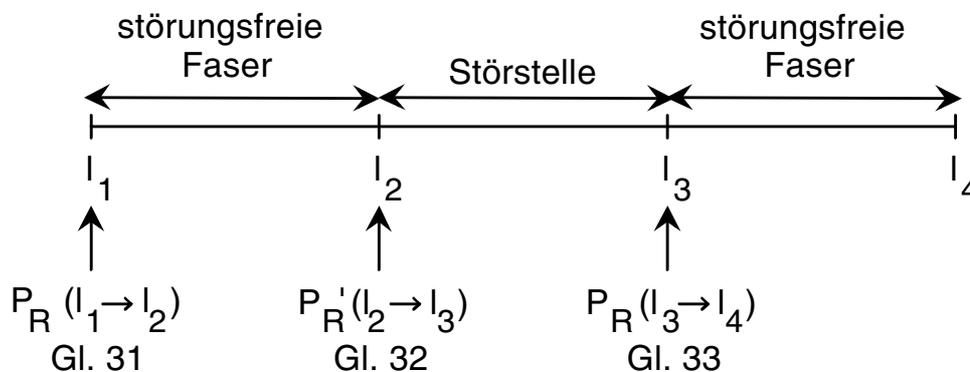


Abb. 7 Veranschaulichung einer Faser, die in einem beliebigen Abschnitt einer äußeren Störung unterliegt.

Dabei gelten die Gleichungen 31 und 33 für die störungsfreien Faserstrecken, während Gleichung 32 für die Störstelle zutrifft. Die Variable l ist die Entfernung zum Faseranfang. Beim Wechsel von der störungsfreien Faser zur Störstelle (bei l_2) ist die an diesen Punkt zurückgestreute Leistung nach Gleichung 32 zu berechnen. Das macht sich beim Messen der Rückstreuleistung bemerkbar, da P_R in P_R' übergeht. Weil sich P_R von P_R' unterscheidet, ist der Übergang im Rückstreusignal erkennbar. Auf diese Weise kann die Position der Störstelle entlang der Faserstrecke anhand von sprunghaften Änderungen im Signalverlauf der Rückstreuungsfunktion erkannt werden.

2.5.3 Temperaturabhängigkeit

Bei einer Temperaturerhöhung kommt es aufgrund der zunehmenden Teilchenbewegung zu größeren Brechzahlsschwankungen innerhalb der Faser. Diese Schwankungen wirken sich auf den Rayleigh-Streukoeffizienten α_R aus (Gleichung 13). In [32, 50] ist ein linearer Zusammenhang zwischen dem Streukoeffizienten für die Rayleigh-Streuung α_R und der Temperatur T angegeben.

$$\alpha_R = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \cdot n^8 \cdot k_p^2 \cdot k \cdot \beta \cdot T . \quad (34)$$

Dabei ist n der mittlere Brechungsindex des Mediums, k_p der photoelastische Koeffizient, k die Boltzmann-Konstante und β die isothermische Kompressibilität. Infolgedessen ist auch der Streukoeffizient α_s temperaturabhängig (Gleichung 12). Die Stärke der Lichtstreuung nimmt also mit steigender Temperatur zu. Allerdings bewirkt eine Temperaturverschiebung auch eine Änderung des im evaneszenten Feld geführten Lichtanteils η .

Da sich das Siliconmaterial des Fasermantels bei steigender Temperatur stärker ausdehnt als der Quarzglaskern der Faser, sinkt der Brechungsindex des Fasermantels n_2 schneller ab als der des Quarzglaskerns n_1 . Die Temperaturabhängigkeit von n_2 ist also größer als die von n_1 . Bei einem Temperaturanstieg nimmt deshalb die Brechzahldifferenz zwischen Quarzglaskern und Fasermantel zu. Das hat wiederum einen Anstieg der numerischen Apertur NA zur Folge (Gleichung 3), was zur Verminderung des Lichtanteils im evaneszenten Feld η führt (Gleichung 8). Die Temperaturabhängigkeit von η lässt sich durch Ableiten von Gleichung 8 nach der Temperatur ermitteln.

$$\frac{d\eta}{dT} = \frac{-\lambda \cdot 2\sqrt{2}}{3\pi \cdot r \cdot (n_1^2 - n_2^2)^{\frac{3}{2}}} \cdot \left(n_1 \frac{dn_1}{dT} - n_2 \frac{dn_2}{dT} \right) \quad (35)$$

Als Beispiel soll die verwendete Faser mit einem Kernradius r von $105\ \mu\text{m}$, einer Kernbrechzahl n_1 von $1,456$ und einer Mantelbrechzahl n_2 von $1,436$ für eine Wellenlänge λ von $850\ \text{nm}$ betrachtet werden. Die Temperaturabhängigkeit der Kernbrechzahl $dn_1 \cdot dT^{-1}$ beträgt $-1,28 \cdot 10^{-7}\ \text{°C}^{-1}$, und die der Mantelbrechzahl $dn_2 \cdot dT^{-1}$ liegt bei $-4,2 \cdot 10^{-4}\ \text{°C}^{-1}$ [51]. Daraus ergibt sich die Temperaturabhängigkeit des Lichtanteils im evaneszenten Feld $d\eta \cdot dT^{-1}$ zu -1% pro °C , d. h. daß eine Temperaturerhöhung um $1\ \text{°C}$ eine Abnahme von η um 1% zur Folge hat.

Einerseits führt ein Temperaturanstieg aufgrund der sich verstärkenden Lichtstreuung zu einer Erhöhung des Dämpfungskoeffizienten für die Streuung α_s . Andererseits bewirkt aber der sich mit ansteigender Temperatur verringernde Lichtanteil im evaneszenten Feld η , daß der Dämpfungskoeffizient α erniedrigt wird (Kapitel 2.5.1). Die sich daraus ergebenden Folgen für die Rückstreuleistung werden in Kapitel 4.7 genauer behandelt.

2.6 Nachweisgrenzen

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen des OTDR-Meßsystems wurde die von der IUPAC vorgegebene Definition verwendet [52]:

$$C_{\min} = \frac{X_m + 3 \cdot \sigma}{s} \quad (36)$$

C_{\min} ist die minimal detektierbare Substanzmenge. Die Steigung s der Kalibrationsgerade wird auch als Sensitivität oder Empfindlichkeit bezeichnet. Das Systemrauschen σ ist durch die Standardabweichung der Rauschamplituden vom Mittelwert X_m aus 30 Blindwertmessungen gegeben. Der Faktor 3 ist ein Maß für die gewünschte Meßwertsicherheit und führt im Falle einer idealen Gaußverteilung der Meßwerte zu einem Vertrauensbereich von $99,6\%$.

3 Experimenteller Teil

3.1 Aufbau einer OTDR-Apparatur

3.1.1 Auswahl geeigneter optischer und elektronischer Komponenten

Bei der Konzeption eines OTDR-Meßsystems, das für die orts aufgelöste Direktmessung chemischer Substanzen geeignet ist, mußten verschiedene Aspekte in Betracht gezogen werden. Nach eingehenden Literaturstudien über die bisherigen Anwendungen der OTDR-Technik, welche sich im wesentlichen auf physikalische Effekte wie Faserdämpfung, Druck- und Temperaturänderungen entlang einer Faser bezogen, wurden die Möglichkeiten der Kombination des OTDR-Meßprinzips mit chemisch sensitiven Fasern abgeschätzt.

Wie bereits erwähnt handelt es sich bei den für einen OTDR-Aufbau benötigten Komponenten um eine kurzgepulste Laserdiode, einen Strahlteiler, eine entsprechend schnelle Photodiode und um eine elektronische Auswerteeinheit. Die einzelnen Komponenten müssen richtig aufeinander abgestimmt sein. Ein bei der Auswahl der Geräte maßgebender Faktor ist die Dauer der Lichtpulse, welche von der Laserdiode emittiert und in die Glasfaser eingekoppelt werden. Die Pulsbreite muß kürzer als die Laufzeit der zurückgestreuten Signale sein, damit die ohnehin intensitätsschwachen Rückstreusignale nicht von den Anregungspulsen überdeckt werden. Ein weiteres Argument für kurze Pulszeiten ist, daß bei der Präparation der Faser und bei den Messungen nicht mit unnötig großen Faserlängen gearbeitet werden muß.

Nach Gleichung 21 hängt die Pulsbreite direkt mit dem gewünschten örtlichen Auflösungsvermögen zusammen. Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 8 graphisch dargestellt. Wenn mit Faserlängen von 20 bis 100 m gearbeitet wird, ist eine örtliche Auflösung im Meterbereich angebracht. Aus diesen Überlegungen ergibt sich eine erforderliche Pulsdauer im unteren Nanosekundenbereich, wie in Abbildung 8 zu erkennen ist. Die gesamte Signalverarbeitung des OTDR-Systems ist von dieser zentralen Größe abhängig. Alle beteiligten optischen und elektronischen Komponenten müssen die kurzen Pulszeiten verarbeiten können.

Ein weiterer wichtiger Faktor, der bei der Auswahl der Photodiode berücksichtigt werden muß, liegt in der Tatsache begründet, daß die zurücktransportierten Signale nur einen Bruchteil der Intensität der Anregungspulse haben. Folglich muß die Photodiode neben der geforderten Schnelligkeit auch eine hohe Empfindlichkeit besitzen. Der gestreute und zum

Faseranfang zurücktransportierte Anteil der eingekoppelten Lichtleistung P_R/P_0 kann mit Gleichung 22 berechnet werden. Bei einer 100 m langen Faser, deren Kern- bzw. Mantelbrechungsindex $n_1 = 1,456$ bzw. $n_2 = 1,436$ beträgt, erhält man mit einer eingestrahlenen Pulsdauer von 10 ns ein Verhältnis von Rückstreuleistung zu eingekoppelter Leistung P_R/P_0 von $2 \cdot 10^{-5}$. Bei dieser Berechnung wird vorausgesetzt, daß die Dämpfungskonstante der Faser α der Dämpfungskonstanten für die Streuung α_S entspricht, d. h. Lichtverluste durch Absorption und Strahlung werden vernachlässigt. Der Zahlenwert für $\alpha = \alpha_S = 5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ ist der Literatur [15] entnommen. Aus dem näherungsweise berechneten Wert für den rückgestreuten Lichtanteil $P_R/P_0 = 2 \cdot 10^{-5}$ läßt sich ableiten, daß die eingesetzte Photodiode eine Leistung von wenigen Nanowatt nachweisen muß, da die gängigen, kurz gepulsten Laserdioden üblicherweise Lichtpulse mit einer Leistung von wenigen Milliwatt erzeugen. Die Leistung der Laserpulse bezieht sich hier auf ihre maximale Pulsintensität. Außerdem ergibt sich aus Gleichung 22 auch die Forderung nach einer möglichst hohen Ausgangsleistung P_0 der Laserdiode, weil die rückgestreute Leistung P_R von P_0 abhängt. Die Pulswiederholungsfrequenz dagegen spielt keine Rolle, denn sie hat keinen Einfluß auf die Meßgröße P_R .

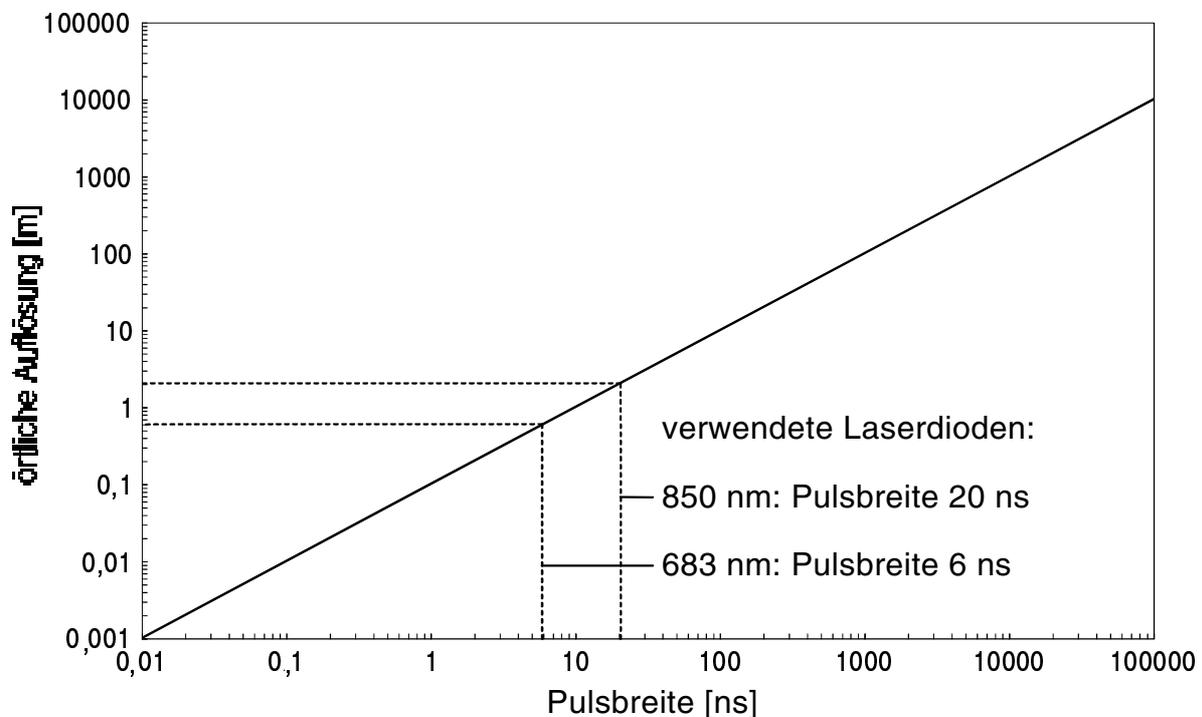


Abb. 8 Zusammenhang zwischen Dauer der Anregungspulse und örtlichem Auflösungsvermögen des OTDR-Meßsystems.

3.1.2 Versuchsaufbau und Beschreibung der einzelnen Komponenten

Mit geeigneten Komponenten, welche die vorgegebenen Spezifikationen erfüllten, wurde eine Versuchsanordnung für „chemische“ OTDR-Messungen aufgebaut, die in Abbildung 9 gezeigt ist. Die von einer Laserdiode ausgehenden Lichtpulse gelangen über eine entsprechende Optik in einen y-Faserkoppler. Die Lichtpulse werden weiter in die Sensorfaser geleitet, die sich an einer bestimmten Position in einem Meßgefäß befindet. In der Sensorfaser zurückgestreutes und reflektiertes Licht läuft wieder zurück zum Faseranfang und wird durch den Faserkoppler auf ein Photodiodenmodul übertragen. Hier wird die eintreffende Lichtleistung in elektronische Signale umgesetzt, die mit einem digitalen Speicheroszilloskop erfaßt werden. Der zeitliche Verlauf der rückgestreuten Signale, der am Oszilloskop registriert wird, kann über eine Schnittstelle auf einem Rechner abgespeichert werden. Der Aufbau soll im folgenden genauer erläutert werden.

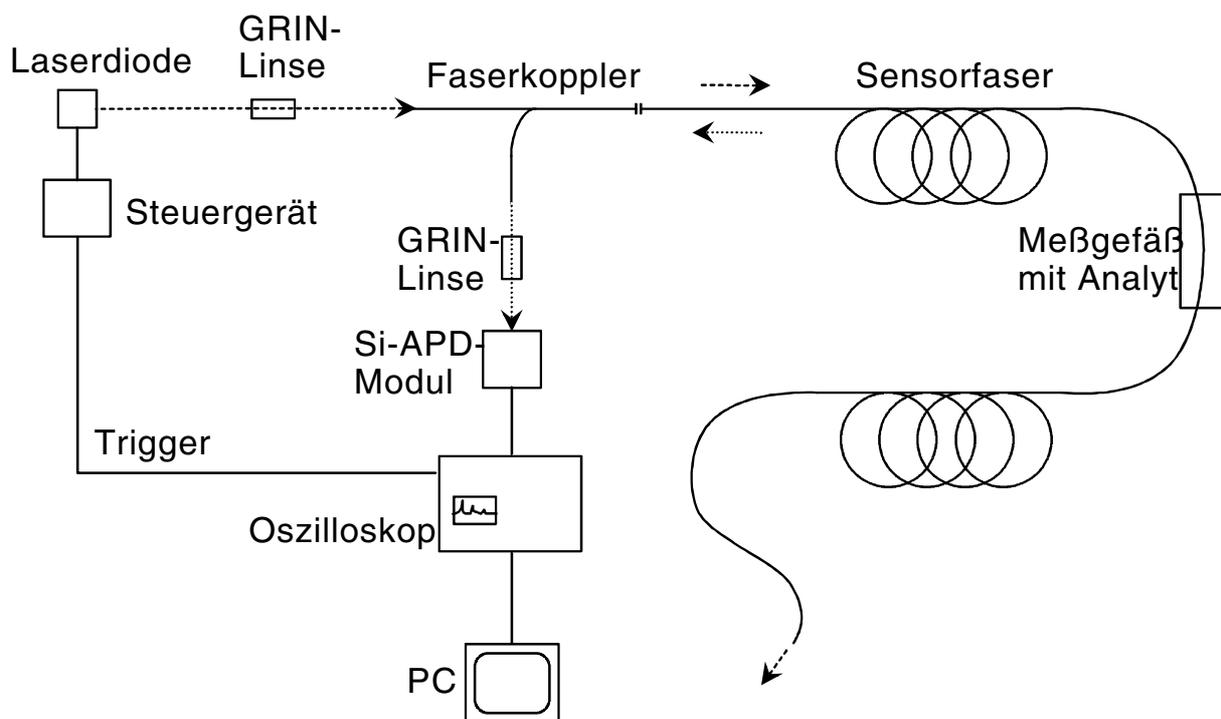


Abb. 9 OTDR-Versuchsaufbau für die Detektion chemischer Substanzen.

Laserdiode (683 nm): Als Lichtquelle wurden zwei verschiedene Laserdioden verwendet. Das von der ersten Laserdiode emittierte Licht besitzt eine Wellenlänge von 683 nm. Diese Laserdiode (Firma SDL Inc., Modell SDL-7311-G1) ist aufgrund ihrer geringen Pulsanstiegszeit von weniger als 200 ps dazu geeignet, Pulse von wenigen Nanosekunden Dauer mit maximaler Intensität zu emittieren. Die Laserdiode wurde auf einem Modul

(Avtech, AVX-S1) befestigt, das mit einem Steuergerät (Avtech, AVO-9A-C) verbunden werden mußte. Mit dem Steuergerät ist es möglich, die Dauer der von der Laserdiode ausgehenden Lichtpulse zwischen 0,4 und 6 ns zu variieren. Die Laserdiode wird mit einer Pulsrepetitionsrate von 1 kHz betrieben. Vom Steuergerät aus werden verschiedene starke Ströme an die Laserdiode angelegt, die zwischen 0 und 200 mA liegen. Mit dem Übertragungsverhältnis der Laserdiode von $0,69 \text{ W}\cdot\text{A}^{-1}$ ergibt sich daraus nach Überschreiten des Schwellstroms von 28 mA die Pulsleistung, die von der Laserdiode ausgeht. Die an die Laserdiode angelegte Stromstärke wurde über den Triggerausgang des Steuergeräts an einen Kanal eines digitalen Speicheroszilloskops (Tektronix, DSA 602A) angeschlossen, so daß man mit der Anzeige am Oszilloskop die anliegende Stromstärke berechnen kann. Das Signal der Stromstärke wird gleichzeitig als Triggersignal benutzt. Das Oszilloskop, das eine Eingangsimpedanz von 50Ω besitzt, muß mit einem geeigneten Vorverstärker-Modul (Tektronix 11A72, 1 GHz Bandbreite) ausgerüstet sein, welches die Auflösung von Nanosekundenpulsen erlaubt.

Die 683 nm-Laserdiode liefert kurz nach ihrem Einschalten stabile Pulsintensitäten. Dennoch wurde vor Meßbeginn immer eine halbe Stunde Warmlaufzeit eingeplant. Bei dem maximal anlegbaren Strom von 200 mA und einer Pulsdauer von 6 ns schwanken die Pulsintensitäten innerhalb von 20 Stunden Betriebszeit um 1,2%.

Einkoppeln der Lichtpulse: Das Modul AVX-S1, auf dem die Laserdiode angebracht ist, wurde auf einer Halterung befestigt (Abbildung 10). Auf dieser Halterung wurden ebenfalls Schienen der Spindler&Hoyer Mikrobank montiert, so daß sie sich gegenüber der Laserdiode befinden. Auf den Schienen wurde eine x-y-Justiereinheit (Spindler&Hoyer) fixiert, in der ein durchbohrter Teflonzylinder befestigt ist. Der Durchmesser der Bohrung im Teflonzylinder wurde auf der einen Seite einer **Gradientenindexlinse** (GRIN-Linse, Newport, SLW-1.8-0.29-0.8) angepaßt. Die andere Seite der Bohrung war exakt auf den Durchmesser des SMA-Steckers des Faserkopplers abgestimmt. Die Bohrung ist zentrisch im Teflonblock angeordnet. Die GRIN-Linse, die im fraglichen Wellenlängenbereich eine hohe Durchlässigkeit besitzen muß, wurde in die Bohrung des Teflonblocks eingesteckt. Sie dient dazu, das von der Laserdiode in einem Winkel von ca. 30° emittierte Licht auf das Ende des Faserkopplers zu fokussieren. Der Stecker des Faserkopplers war hierbei in die andere Seite der Bohrung im Teflonzylinder eingesteckt. Auf diese Weise kann die GRIN-Linse direkt vor der Laserdiode in der x-y-Justiereinheit auf den Schienen in x-, y- und in z-Richtung justiert werden.

Weiterhin kann der Abstand zwischen GRIN-Linse und Stecker des Faserkopplers innerhalb des Teflonzylinders variiert werden.

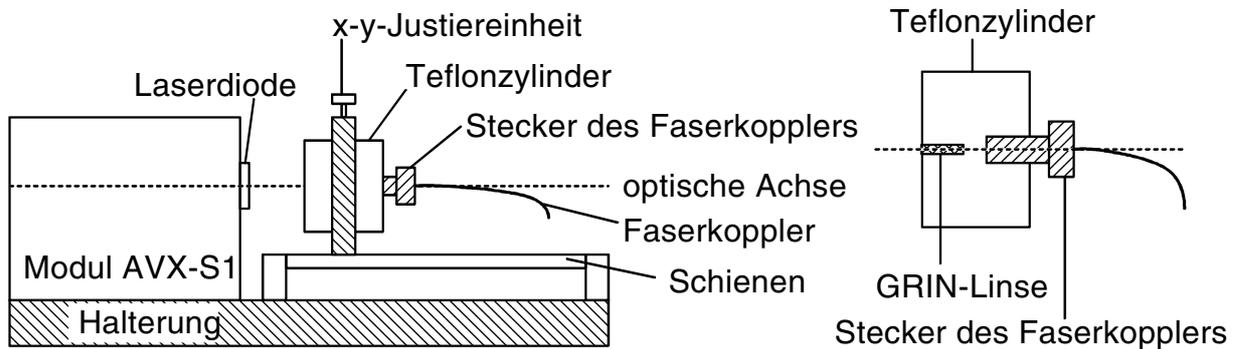


Abb. 10 Aufbau zum Einkoppeln des Laserlichts in den Faserkoppler.

Faserkoppler: Um den Justieraufwand gering zu halten, wurde statt eines Strahlteilerwürfels, wie er in Abbildung 1 gezeigt ist, ein y-Faserkoppler (Laser Components, CA-206-50-12-11-07-1) eingesetzt. Der Faserdurchmesser des Kopplers muß dem der verwendeten Sensorfaser entsprechen, um unnötige Lichtverluste an der Kopplungsstelle zwischen Faserkoppler und Sensorfaser zu vermeiden. Jeder Arm des Faserkopplers besitzt eine Länge von 1 m.

Bei der Auswahl des Faserkopplers wurde auf eine ungleiche Aufteilung der Lichtintensität in die einzelnen Faserarme geachtet, damit möglichst viel Lichtleistung in die Sensorfaser gelangt. Die Vermessung des y-Kopplers ergab, daß die Lichtintensität, die von der Laserdiode in den ersten Arm des Faserkopplers eingekoppelt wird, wie folgt aufgeteilt wird: 59,7% der Lichtintensität gelangen in die Sensorfaser, 1,6% werden über den dritten Faserarm auf das Photodiodenmodul geleitet (38,7% Lichtverlust). In Rückrichtung, wenn das Licht aus der Sensorfaser in den y-Faserkoppler gelangt, werden 48,4% der Lichtintensität in den Faserarm geleitet, der zum Photodiodenmodul führt. Diese Lichtleistung ergibt das eigentliche Meßsignal. Weitere 48,4% der Lichtintensität aus der Sensorfaser gelangen in den Arm des Kopplers zur Laserdiode und gehen damit verloren. In dieser Ausbreitungsrichtung beträgt der Lichtverlust innerhalb des Faserkopplers nur 3,2%.

Das Streulicht aus der Sensorfaser wird über den Faserkoppler mit Hilfe einer weiteren GRIN-Linse auf die Photodiode fokussiert. Dabei wird die gleiche Konstruktion verwendet, die bereits bei der Einkopplung des Laserlichts in den Faserkoppler beschrieben ist (vgl. Abbildung 10).

Photodetektor: Als Detektoreinheit dient ein **Silizium-Avalanche-Photodiodenmodul** (Si-APD, Hamamatsu, C5658), das die beschriebenen Forderungen nach hoher Schnelligkeit und Empfindlichkeit erfüllt. Das Modul, das mit einer Betriebsspannung von 12 V versorgt werden muß, kann in einem Wellenlängenbereich zwischen 400 und 1000 nm eingesetzt werden. Die Empfindlichkeit bei einer Wellenlänge von 800 nm beträgt $2,5 \cdot 10^5 \text{ V} \cdot \text{W}^{-1}$, und die Rauschgrenze (Noise Level) liegt bei 16 nW. Die Lichtleistung aus der Sensorfaser, die über den Faserkoppler und die GRIN-Linse geleitet wird und auf die aktive Fläche der Photodiode trifft, wird in einen Strom umgewandelt. Die Stärke des Stroms ist proportional zur eintreffenden Lichtintensität. Innerhalb des Moduls wandelt ein integrierter Transimpedanzverstärker den Photodiodenstrom in eine Spannung um. Diese kann am Ausgang des Photodiodenmoduls bei einem Innenwiderstand von 50Ω abgegriffen werden. Am Speicheroszilloskop wird die Spannung in Abhängigkeit von der Zeit abgebildet. Daher sind die gemessenen Intensitäten der Rückstreusignale, die in den Abbildungen des Ergebnisteils dargestellt sind, als Spannungen an der Ordinate aufgetragen. Der lineare Arbeitsbereich des Photodiodenmoduls liegt zwischen 0 und 500 mV. Das wurde in einem entsprechenden Kalibrationsexperiment überprüft. Bei einer Spannung von 700 mV, die einer Lichtleistung von $2,8 \mu\text{W}$ entspricht, ist die Sättigung des Photodiodenmoduls erreicht.

Im Photodiodenmodul ist ein Hochpaß mit einer Grenzfrequenz von 1 MHz integriert. Ein Hochpaß kann keine Frequenzen unterhalb der Grenzfrequenz übertragen. Das Ausgangssignal läuft dann immer gegen die Nullage. Dadurch werden die Signale verformt. Bei positiven Pulsen besteht die Verformung in einem Absinken der Pulsspannung sowie einem Unterschwingen nach Beendigung des Pulses. Das führt unmittelbar nach einem Puls zu einem Ausschlag in den negativen Spannungsbereich. Dadurch erklären sich die negativen Spannungswerte, die in einigen Abbildungen des Ergebnisteils enthalten sind. Je größer Pulsintensität und Pulsbreite sind, umso stärker ist nach dem Puls der negative Ausschlag. Ein solcher Ausschlag zeigt sich jedoch erst, wenn die maximale Pulsintensität einen Wert von 200 mV überschreitet. Dieser Wert wurde in einem Versuch ermittelt, bei dem die Lichtpulse durch den Faserkoppler auf die Photodiode gelenkt wurden, ohne daß eine Faser angeschlossen war. Nach dem Ausschlag nähert sich die Spannung langsam vom negativen Bereich her wieder an die Nullage an. Diese Annäherung der Spannung aus dem negativen Bereich an die Nulllinie wird mit einer e-Funktion beschrieben. Der Zeitraum, der zum Erreichen der Nulllinie benötigt wird, beträgt etwa $60 \mu\text{s}$. Da aber bei den OTDR-Messungen aufgrund der Faserlänge meist nur die ersten 200 ns betrachtet wurden, kann das

Hochpaßverhalten in diesem Bereich mit einer Geraden beschrieben werden. Das Hochpaßverhalten wird durch Subtraktion der Geraden aus den OTDR-Aufnahmen eliminiert. Bei der Auswertung wurde auf diese Weise eine Korrektur der OTDR-Aufnahmen durchgeführt.

Speichern der Messungen und Auswertung: Zur Automatisierung der OTDR-Messungen wurde das Speicheroszilloskop über eine GPIB-Schnittstelle mit einem Rechner verbunden, so daß es vom Rechner aus mit einem Meßprogramm gesteuert werden kann. Auf diese Weise können auf dem Oszilloskop dargestellte OTDR-Aufnahmen nach bestimmten, vorgegebenen Zeitintervallen automatisch auf dem Rechner abgespeichert werden. So kann beispielsweise die Anreicherung einer chemischen Substanz mitverfolgt werden. Bei allen Messungen werden die OTDR-Aufnahmen jeweils einer 1024fachen Mittelung unterzogen. Dadurch verringert sich die Rauschgrenze rechnerisch von 16 nW auf 0,5 nW. Dieser Wert wurde auch experimentell für das Systemrauschen ermittelt. Bei den Messungen wurde sichergestellt, daß die Zeit, die die Mittelung in Anspruch nimmt, geringer ist als das Zeitintervall, das zwischen der Abspeicherung zweier Aufnahmen liegt.

Mit Hilfe eines Auswerteprogramms konnten Meßwerte an bestimmten Stellen innerhalb einer OTDR-Aufnahme ausgelesen und Maximalwerte in festgelegten Abschnitten der Aufnahme bestimmt werden.

Laserdiode (850 nm): Die zweite Laserdiode, die bei der Durchführung der OTDR-Messungen als Lichtquelle benutzt wurde, liefert die sehr hohe Pulsleistung von 5 W. Da nach Gleichung 22 die Intensität der rückgestreuten Signale mit der Ausgangslichtleistung zunimmt, sollten mit der leistungsstarken Laserdiode empfindlichere Messungen ermöglicht werden. Das Licht dieser Laserdiode (Ing.-Büro J. Rohr, IRLS-05/20-850) besitzt die in der Telekommunikation gängige Wellenlänge von 850 nm. Die Dauer der Lichtpulse beträgt 20 ns. Das entspricht einem örtlichen Auflösungsvermögen von ca. 2 m (vgl. Abbildung 8). Die Laserdiode wird mit einer Gleichspannung von 13,5 V betrieben. Sie ist an einen Pulsgenerator angeschlossen, der mit einer Pulswiederholungsfrequenz von 1 kHz die Lichtemission anregt. Der Pulsgenerator ist, wie in Abbildung 9 dargestellt, ebenfalls mit dem Speicheroszilloskop verbunden und wird zur Triggerung verwendet. Mit den genannten Einstellungen benötigt die Laserdiode allerdings zwölf Stunden, bis die Lichtleistung der emittierten Pulse stabil ist. Daher mußte vor Meßbeginn immer eine entsprechende Warmlaufzeit vorgeschaltet werden. Danach ist die Pulsleistung jedoch stabil, sie schwankt

innerhalb von 20 Stunden Betriebszeit nur um 1,7%. Die 850 nm-Laserdiode besitzt im Gegensatz zur 683 nm-Laserdiode einen Faseranschluß („Pigtail“). Die leistungsintensiven Lichtpulse können also direkt von dem Faseranschluß mit Hilfe eines entsprechenden Adapters in den Faserkoppler übertragen werden. So werden Verluste an Lichtleistung beim Einkoppeln in den Faserkoppler vermindert. Da jedoch die Pulsleistung der 850 nm-Laserdiode nicht regelbar ist, und die Lichtleistung von 5 W nicht immer benötigt wird, wurden die Stecker von Pigtail und Faserkoppler in einer Justiereinheit befestigt. Die beiden Stecker sind direkt gegenüber angebracht, und die Justiereinheit erlaubt das Verschieben der Stecker entlang ihrer Längsachse, so daß der Abstand zwischen den Steckern verändert werden kann. Auf diese Weise kann die Lichtleistung, die in den Faserkoppler gelangt, variiert werden.

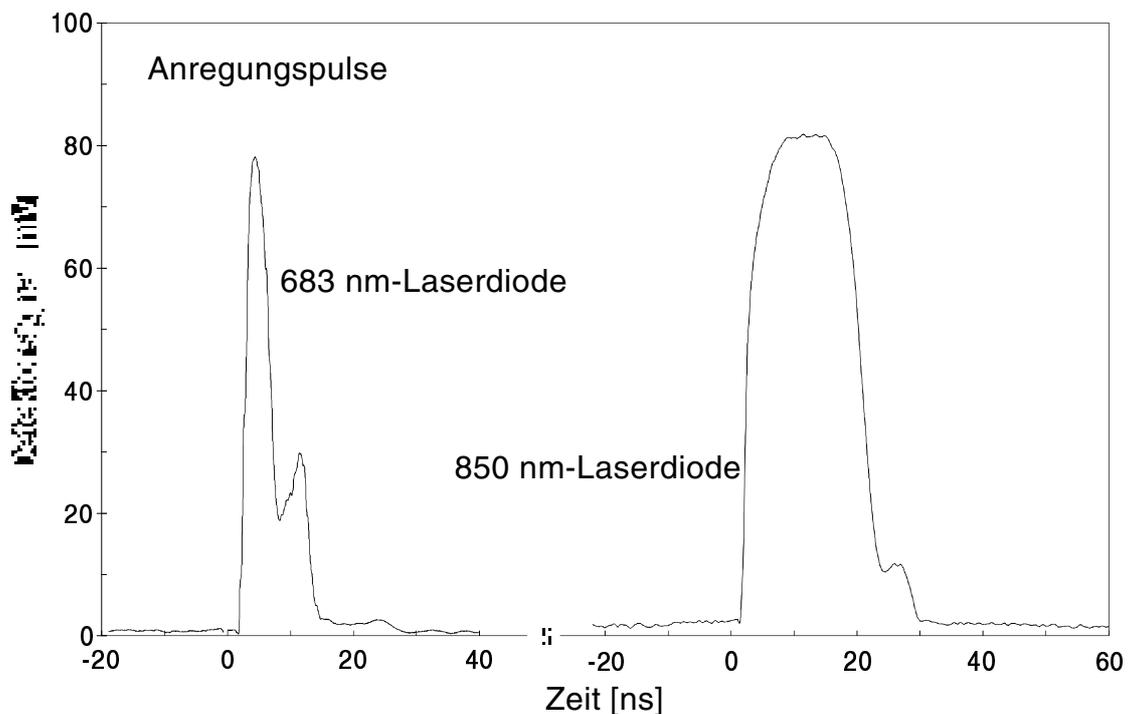


Abb. 11 Anregungspulse der beiden verwendeten Laserdioden, 1024fache Mittelung.

In Abbildung 11 sind die Anregungspulse gezeigt, die von den beiden verwendeten Laserdioden ausgehen. Man erkennt deutlich die unterschiedlichen Halbwertsbreiten der beiden Pulse. Bei der 683 nm-Laserdiode ist eine Pulshalbwertsbreite von 6 ns eingestellt. Die Pulsbreite der 850 nm-Laserdiode beträgt 20 ns. Die in Abbildung 11 gezeigten Signalintensitäten geben nicht die realen Pulsleistungen wieder, da die Photodiode unterschiedlich dejustiert wurde, so daß sich die Pulse im linearen Arbeitsbereich befanden.

Auffällig ist in Abbildung 11 die Signalform des Anregungspulses der 683 nm-Laserdiode. An der rechten Signalflanke ist deutlich eine Satellitenstruktur erkennbar. Diese ist in der bewußten Übersteuerung der Laserdiode begründet. Im Dauerbetrieb ist die Laserdiode mit einem maximalen Betriebsstrom von 100 mA spezifiziert. Sie wurde jedoch im Rahmen dieser Arbeit mit fast 200 mA betrieben, um eine möglichst hohe Pulsintensität zu erreichen. Es stellte sich heraus, daß die Laserdiode durch die Übersteuerung nicht beschädigt wird. Bei dem übermäßigen Betriebsstrom zeigt sich das Satellitensignal, das in den Abbildungen des Ergebnisteils noch mehrfach erscheinen wird, sich aber prinzipiell nicht störend auswirkt. Werden geringere Betriebsströme eingestellt, dann ist kein Satellitensignal sichtbar. Die Form des Anregungspulses ist dann symmetrischer.

Nd:YAG-Laser: Die ersten, grundlegenden OTDR-Versuche wurden jedoch nicht wie in Abbildung 9 gezeigt mit einer der genannten Laserdioden als Lichtquelle durchgeführt sondern mit einem im Institut vorhandenen Nd:YAG-Laser (Spectron Laser Systems, SL 404 G 1733). Die mit einer Wellenlänge von 532 nm vom frequenzverdoppelten Nd:YAG-Laser emittierten Lichtpulse besitzen eine Pulsbreite von 15 ns mit einer Pulsrepetitionsfrequenz von 10 Hz. Die mit einem Leistungsmeßgerät (Gentec, PRJ-M) gemessene emittierte Durchschnittsenergie des Lasers beträgt 18 mJ, was einer Pulsleistung von $1,2 \cdot 10^5$ W entspricht. Allerdings unterliegt die Pulsleistung starken Schwankungen (5% in 10 s), so daß der Nd:YAG-Laser nicht für quantitative OTDR-Messungen geeignet ist.

Aufgrund der hohen Leistung wurde der Laserstrahl, um Faserkoppler und Photodiode nicht zu beschädigen, mit Graufiltern geschwächt und ohne Fokussierung auf das Ende des Faserkopplers geleitet. Außerdem stand am Nd:YAG-Laser kein Monitorstrom zur Verfügung, der als Triggersignal hätte verwendet werden können. Zur Triggerung des Oszilloskops wurden deshalb bei den Messungen mit dem Nd:YAG-Laser die Anstiegsflanken der Anregungspulse herangezogen.

3.2 Vorbereitung der Sensorfaser

Die in dieser Arbeit verwendete, kommerziell erhältliche Sensorfaser (Fiberguide Industries) besteht aus einem Quarzglaskern und einem Mantel aus Polydimethylsiloxan. Es handelt sich dabei um eine sogenannte PCS-Faser (plastic-clad-silica). Der Quarzglaskern besitzt einen Durchmesser von 210 µm, und der Manteldurchmesser liegt bei 230 µm. Die

Brechungsindizes von Faserkern und Fasermantel betragen bei einer Wellenlänge von 633 nm 1,456 für das Quarzglas (n_1) und 1,436 für das Silicon (n_2). Die Abweichungen der Brechungsindizes bei den Wellenlängen der Laserdioden (683 und 850 nm) sind vernachlässigbar ($< 0,3\%$). Die numerische Apertur NA der Faser liegt bei 0,24. Die Faserdämpfungen bei den beiden Laserwellenlängen werden vom Hersteller mit $5,7 \text{ dB}\cdot\text{km}^{-1}$ für 683 nm und mit $6,5 \text{ dB}\cdot\text{km}^{-1}$ für 850 nm angegeben (vgl. Abbildung 5).

Die gelieferte Faser ist zunächst noch mit einer Nylonschicht überzogen. Diese hat die Funktion, den Lichtleiter vor mechanischer Beanspruchung zu schützen. Dadurch wird aber der Transport von Analytmolekülen in den Siliconmantel erschwert. Um die sensitive Siliconschicht freizulegen, muß der Nylonschutz abgelöst werden. Da die mechanische Belastbarkeit der Faser dabei aber in erheblichem Maße abnimmt, muß ein möglichst schonendes Ablöseverfahren angewendet werden. Das Verfahren ist in [53] bereits beschrieben. Dort wird zwar der gleiche Fasertyp eingesetzt, jedoch ist die Faser auf einem Edelstahlgerüst fixiert. Der EFA-Sensor (evaneszente **F**eld**a**bsorption), der aus einer spiralförmig auf einem Edelstahlträger aufgewickelten Faser besteht, wird zum Ablösen der Nylonschicht mit $165 \text{ }^\circ\text{C}$ heißem Propylenglykol behandelt. Nach der Ablöseprozedur ist der Sensor sofort einsatzfähig. Die Lage der Faser, die durch das Entfernen der Schutzschicht deutlich bruchempfindlicher geworden ist, muß beim EFA-Sensor nicht mehr verändert werden. Sie bleibt auf dem Stahlgerüst fixiert und wird durch ein Edelstahllochblech geschützt. Eine solche Anordnung der Faser ist für eine örtlich verteilte Messung von Chemikalien ungeeignet. Die Faser muß entlang einer zu überwachenden Strecke verlegt werden. Aufgrund der Bruchempfindlichkeit der ungeschützten Faser wurden im Laborversuch nur bestimmte Faserabschnitte, die später mit den chemischen Substanzen in Kontakt gebracht wurden, von dem Nylonmantel befreit. Beispielsweise wurde bei einer 20 m langen Faser der Abschnitt zwischen 10 und 12 m einer Vorbehandlung unterzogen, während die anderen Faserabschnitte unverändert blieben und somit sicher handhabbar waren.

Das abzulösende Faserstück wird in Schleifen mit einem Radius von ca. 3 cm aufgewickelt. Die Faserspirale wird an zwei gegenüberliegenden Stellen mit Draht locker umwickelt, so daß sich die einzelnen Windungen nur an der umwickelten Stelle berühren. Die Faserschleifen werden in ein Becherglas getaucht, das mit etwa einem halben Liter Propylenglykol gefüllt ist. Das Gefäß mit der Faserspirale wird in einem Siliconölbad zwei bis drei Stunden auf $165 \text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Anschließend wird es langsam abgekühlt. Das im Alkohol gelöste Nylon fällt jedoch

beim Abkühlen wieder aus, was zu einem Verkleben der Faser führen kann. Deshalb wird das betreffende Faserstück bei etwa 130 °C in ein weiteres Gefäß überführt, das frisches Propylenglykol der selben Temperatur enthält. Dieses Bad kühlt dann langsam auf Raumtemperatur ab. Die Faser wird danach mehrfach mit deionisiertem Wasser abgespült. Sie ist einsatzfähig, sobald an einem Faserende ein Stecker angebracht ist.

Damit die Sensorfaser mit dem y-Faserkoppler durch einen Adapter verbunden werden kann, muß ein Faserende mit einem passenden Stecker versehen werden. Bei den verwendeten Steckertypen handelt es sich um SMA-Stecker der Firma Laser Components. Zunächst wird das betreffende Faserende mit einem Faserschneider (Laser Components) abgeschnitten, so daß eine gerade Schnittfläche entsteht. Dann wird die Faser durch den SMA-Stecker gezogen, daß etwa ein bis zwei Millimeter aus dem Steckerende herausragen. Anschließend wird das Faserende im Stecker mit einigen Tropfen Sekundenkleber befestigt. Nach dem Trocknen des Klebers wird die Stirnseite des Steckers mit Spezial-Schleifpapier (9 µm Korngröße, Suhner) vorsichtig geglättet, wobei Klebstoffreste und das überstehende Faserstück entfernt werden. Nach dem ersten Polieren erfolgt die Feinpolitur mit einem Schleifpapier der Korngröße 1 µm. Die Stirnseite des Steckers wird danach mit einem Mikroskop bei 50-facher Vergrößerung kontrolliert. Dabei erkennt man etwaige Risse oder Absplitterungen in der Faseroberfläche. Auch Unregelmäßigkeiten im Lichttransport durch die Faser sind sichtbar, wenn beim Einkoppeln von Licht der gesamte Faserquerschnitt nicht gleichmäßig ausgeleuchtet ist.

Da das andere Faserende nicht notwendigerweise mit einem Stecker versehen sein muß, wird ein kleines Stück mit dem Faserschneider abgeschnitten. Auf diese Weise erhält es eine senkrechte, gerade Oberfläche, so daß das durch die Faser transportierte Licht beim Übergang von der Faser zur Luft gleichmäßig reflektiert wird.

Der Einfluß unterschiedlicher Faserdurchmesser auf das OTDR-Meßsignal war ebenfalls Gegenstand von Untersuchungen. Die bei diesen Messungen eingesetzten Fasern bestanden aus den selben Kern- und Mantelmaterialien jedoch mit anderen Durchmessern. Die Faserdaten sind in Tabelle 1 des Anhangs aufgelistet. Die Fasern wurden ebenfalls in der beschriebenen Weise vorbereitet.

3.3 Meßgefäße

Die Messungen wurden in zwei verschiedenen Glasgefäßen durchgeführt (Abbildung 12). Eines der Meßgefäße besteht aus einer doppelwandigen Glasschale. Der Innendurchmesser der Schale mit einem Fassungsvermögen von 800 ml beträgt 14 cm. Das Gefäß wurde an einen Thermostaten angeschlossen, der eine Thermostatisierung mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ °C erlaubt. Für die Messungen wird der vorbehandelte Faserabschnitt spiralförmig in das Meßgefäß eingelegt. Nach dem Einfüllen der Meßlösung wird das Gefäß mit einem Deckel verschlossen, der an der Seite eine Öffnung besitzt, durch die die Faser ein- bzw. austreten kann. Die Meßlösung kann nach Beendigung der Messung aus einer seitlichen Öffnung aus dem Gefäß abgelassen werden.

Das zweite Meßgefäß ist ein doppelwandiges Glasrohr mit U-Form. Zunächst muß das Faserstück, das durch das Ablösen des Nylonschutzmantels mit Propylenglykol für die Anreicherung von chemischen Substanzen präpariert ist, in das Rohr eingebracht werden. Dazu wird die Faserspirale, die für die Ablöseprozedur mit Draht fixiert war, vorsichtig entwickelt und von einem Ende her durch das Meßgefäß gezogen. Wenn sich das sensitive Faserstück im Meßgefäß befindet, werden die zu messenden Lösungen durch eine der Öffnungen eingefüllt, durch die sie nach dem Messen auch wieder abgegossen werden. Das U-Rohr besitzt eine Länge von insgesamt 1 m. Der Glasmantel wird ebenfalls thermostatisiert, so daß eine konstante Temperatur entlang der Meßstrecke gewährleistet ist. Der Innendurchmesser des Glasrohrs, in dem sich die Faser befindet, beträgt 9 mm. Bei den Messungen werden Flüssigkeitsvolumina von etwa 65 ml in das rohrförmige Gefäß eingefüllt.

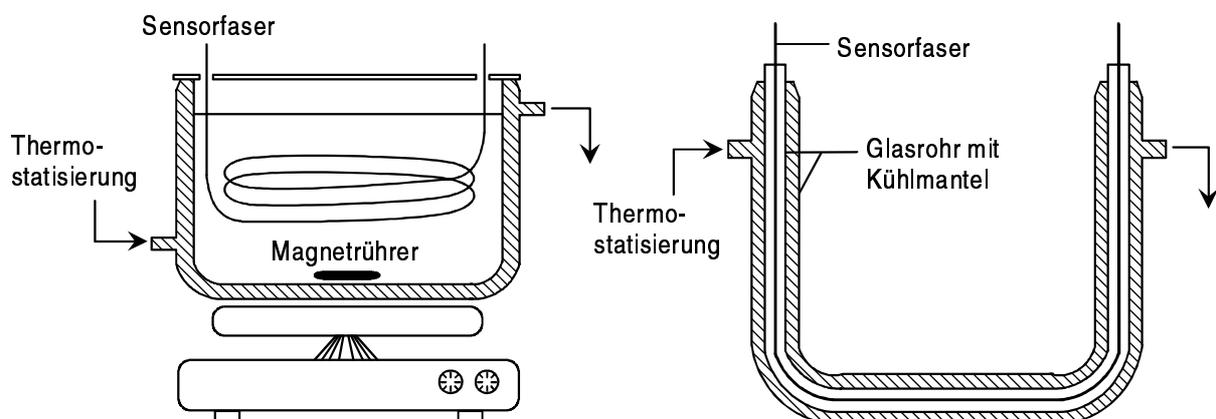


Abb. 12 Meßgefäße zur Durchführung „chemischer“ OTDR-Messungen

Für eine Vielzahl der Messungen wurde das U-Rohr als Meßgefäß eingesetzt, da im schalenförmigen Gefäß eine größere Menge an Analytlösung eingesetzt werden muß. Der Einfluß des Faserbiegeradius auf das Meßsignal und der Zusammenhang zwischen Meßsignal und Wechselwirkungslänge der Faser mit der Analytlösung wurden jedoch im schalenförmigen Meßgefäß untersucht. Auch die Konzentrationsreihen wurden im Schalengefäß gemessen, da im U-Rohr das Rühren der Meßlösungen nicht möglich ist. Auf die Durchführung der einzelnen Messungen wird im folgenden Kapitel genauer eingegangen.

3.4 Probenpräparation und Durchführung der Messungen

Messung von chlorierten Kohlenwasserstoffen: Mit der OTDR-Apparatur wurden orts aufgelöste Messungen verschiedener Substanzklassen durchgeführt. Dazu gehören chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW), die sich aufgrund ihrer relativ unpolaren Beschaffenheit selbständig im Siliconmantel der Faser anreichern [54]. Sie dienen als Modellsubstanzen für Analyte, die bei ihrer Anreicherung in der Faser lediglich eine Veränderung des Brechungsindex im Fasermantel hervorrufen, da sie bei den Emissionswellenlängen der verwendeten Laserdioden keine Absorptionsbanden besitzen. Die Auswirkungen einer Brechzahländerung des Fasermantels auf das gemessene OTDR-Signal wurde beispielhaft mit verschiedenen CKW untersucht. Dabei wurden sowohl Reinsubstanzen als auch wäßrige CKW-Lösungen gemessen. Bei den Messungen der Reinsubstanzen wurden die Flüssigkeiten in das temperierte Meßgefäß gegeben, in der sich die vorbereitete Faser befand. Die wäßrigen CKW-Lösungen mußten jedoch zunächst hergestellt werden. Dazu wurde eine entsprechende Menge der Substanz in ein Glasgefäß pipettiert, das vollständig mit Wasser gefüllt war. Das Gefäß wurde sofort nach der CKW-Zugabe mit einem Stahldeckel verschlossen. Dabei mußte darauf geachtet werden, daß sich im Meßgefäß kein Gasraum befand, weil sich die CKW aufgrund ihrer hohen Flüchtigkeit dort anreichern würden. Anschließend wurde die Flüssigkeit etwa zwölf Stunden mit einem Magnetrührer gerührt, um die jeweilige CKW-Menge zu lösen. Die Lösung wurde für die Messung in das schalenförmige Meßgefäß überführt, wobei auch hier beim Verschließen des Gefäßes darauf geachtet wurde, daß sich

kein Gasraum über der Lösung befand. Nach Beendigung der Messung, wenn sich ein stabiler Zustand des Meßsignals eingestellt hatte, wurde sofort nach dem Öffnen des Gefäßes eine Probe entnommen, mit der umgehend UV-spektroskopisch eine Konzentrationsbestimmung durchgeführt wurde, wie sie in [55] beschrieben ist.

Präparation von Farbstofflösungen: Neben dem erwähnten Brechungsindexeffekt wurden die Auswirkungen von absorbierenden und fluoreszierenden Analyten im Fasermantel auf das OTDR-Signal untersucht. Hierzu mußten geeignete Modellsubstanzen ausgewählt werden, welche die von der Laserdiode emittierte Lichtwellenlänge absorbieren. Dabei handelt es sich einerseits um Methylenblau, das bei der Laserwellenlänge von 683 nm absorbiert. Dieser Farbstoff läßt sich im Siliconmantel der Faser anreichern, wenn er in Ethanol gelöst ist, und kann deshalb als Modellsubstanz für den Absorptionseffekt verwendet werden. Überdies wurde Rhodamin800, ein Laserfarbstoff, als Modellsubstanz für den Fluoreszenzeffekt eingesetzt. Rhodamin800 besitzt ebenfalls eine Absorptionsbande bei 683 nm und wird durch die Absorption zur Emission von Fluoreszenzlicht angeregt. Es reichert sich in ethanolischer Lösung ebenfalls im Fasermantel an. Bei der Herstellung der ethanolischen Farbstofflösungen von Methylenblau und Rhodamin800 wurden die Substanzen auf einer Präzisionswaage (Mettler AE 200) mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mg eingewogen. Die abgewogene Menge wurde in einen Meßkolben überführt und mit Ethanol aufgefüllt. Die Flüssigkeit im Meßkolben wurde gut geschüttelt und anschließend zehn Minuten in einem Ultraschallbad (Bandelin, Sonorex Super 10P) behandelt. Dabei gingen die Farbstoffkristalle vollständig in Lösung. Zur Erstellung von Konzentrationsreihen wurden die so hergestellten Stammlösungen entsprechend weiter verdünnt.

Präparation von Rohölemulsionen: Mit der aufgebauten OTDR-Apparatur wurden als praxisnahes Beispiel Rohölproben gemessen. Dabei wurden nicht nur Versuche mit reinem Rohöl durchgeführt sondern auch mit wäßrigen Emulsionen von Rohöl. Die Herstellung wäßriger Rohölemulsionen wurde in [56] bereits eingehend untersucht, wobei sich die folgende Methode als am besten geeignet erwiesen hat:

Zur Einwaage einer bestimmten Probenmenge wurde das Rohöl in eine HPLC-Spritze aufgezogen. Die Spritze wurde auf einer Präzisionswaage abgewogen. Dann wurde das Öl in einen 1-Liter-Meßkolben gegeben und die Spritze zurückgewogen, so daß sich aus der resultierenden Massendifferenz die vorgelegte Menge an Rohöl ergab. Der Kolben wurde dann mit etwa einem Viertel Liter deionisiertem Wasser gefüllt. Durch kurzes Schütteln und

Schwenken des Kolbens wurde das Rohöl grob in der Flüssigkeit verteilt. Danach wurde der Kolben bis zur Eichmarke mit Wasser aufgefüllt und erneut geschüttelt. Im Anschluß daran wurde die vorbereitete Probe 15 Minuten in einem Ultraschallgerät behandelt, um das Öl in Emulsion zu bringen. Nach dem Emulgieren wurde die Probe zur Messung in das schalenförmige Meßgefäß überführt, damit während der Messung gerührt werden kann.

Durchführung der Messungen: Bei allen Meßreihen wurde nach der Warmlaufzeit der Laserdioden und der Thermostatisierung der Meßgefäße zuerst eine Nullmessung durchgeführt, bei der sich die angeschlossene Faser in Luft oder in dem jeweiligen Lösungsmittel befand. Zuvor wurden die Übergangsstellen von Laserdiode zu Faserkoppler und von Faserkoppler zu Photodiode optimal justiert. Die 683 nm-Laserdiode wurde bei der größtmöglichen Leistung und Pulsbreite betrieben, um eine maximale Lichtintensität in die Faser zu bringen. Beim Einsatz der 850 nm-Laserdiode wurde der Abstand zwischen dem Faseranschluß der Laserdiode und dem Faserkoppler so geändert, daß die gewünschte Lichtleistung die Sensorfaser erreichte. Bei allen Messungen wurden die OTDR-Aufnahmen einer 1024fachen Mittelung unterzogen. Die Speicherung der OTDR-Aufnahmen erfolgte in regelmäßigen Zeitintervallen, die zwischen 15 Sekunden und einer Stunde lagen. Das Meßprogramm wurde unmittelbar nach dem Einfüllen der Meßflüssigkeit in das Gefäß gestartet.

Bei einer Versuchsreihe wurde der Einfluß des Faserbiegeradius auf das OTDR-Meßsignal untersucht. Dazu wurden die Faserabschnitte mit Biegeradien zwischen 2 und 6 cm aufgewickelt und mit Draht fixiert. Die Faserspulen wurden dann mit der Meßlösung in Kontakt gebracht. Nach der jeweiligen Messung wurde die aus dem Meßgefäß entnommene Faserspirale an der Luft getrocknet. Danach wurde die Faser mit einem neuen Biegeradius aufgewickelt, erneut mit Draht fixiert und wieder ins Meßgefäß gelegt. Bei der Einstellung der verschiedenen Biegeradien mußte nicht nur sehr vorsichtig vorgegangen werden, sondern es mußte auch darauf geachtet werden, daß immer die gleiche Faserlänge aufgewickelt wird und in die Meßflüssigkeit taucht.

Auch die Länge der Wechselwirkungsstrecke zwischen Faser und Analyt war Gegenstand von Untersuchungen. Hierbei wurde überprüft, wie sich unterschiedlich lange Kontaktzonen zwischen Faser und Meßflüssigkeit auf das OTDR-Signal auswirken. Diese Experimente wurden ebenfalls im schalenförmigen Meßgefäß durchgeführt. Eine zuvor abgemessene Faserstrecke wurde im Meßgefäß in die Analytlösung getaucht. Nach der Einstellung eines

Gleichgewichtswerts wurde ein weiterer Faserabschnitt abgemessen und zusätzlich in die Flüssigkeit gelegt. Während der Messungen wurde die Faser mit Klebeband am oberen Gefäßrand fixiert.

3.5 Regeneration der Sensorfaser

Die Regeneration der Sensorfaser erfolgte in den Meßgefäßen, in denen auch die Messungen durchgeführt wurden. Handelte es sich bei den untersuchten Analyten um CKW, wurde die Faser nach dem Entfernen der Meßlösungen bei offenem Gefäß im Abzug durch Ausgasen in die Umgebungsluft regeneriert. Die in der Faser angereicherten CKW verdunsteten innerhalb weniger Minuten, so daß die Faser schon nach kurzer Zeit wieder einsetzbar ist. Bei den Messungen im U-förmigen Meßgefäß kann sich wegen der Enge des Glasrohres die Verdunstung der CKW über einen längeren Zeitraum erstrecken. Deshalb wurde die Faser nach der Messung zweimal mit Aceton gespült. Dadurch wurden CKW-Reste aus dem Fasermantel entfernt. Beim anschließenden einminütigen Spülen des U-Rohrs mit Stickstoff wurde das Aceton aufgrund seines niedrigen Siedepunktes wesentlich schneller aus der Faser beseitigt als CKW-Reste.

Nach den Absorptions- und Fluoreszenzmessungen ließen sich die in der Faser angereicherten Farbstoffmoleküle nicht so leicht aus dem Fasermantel entfernen wie die CKW. Hier mußte die Regeneration der Faser durch mehrfaches Spülen mit Ethanol und Aceton erfolgen. Die Desorption der Methylenblau- und Rhodaminmoleküle aus dem Fasermantel erstreckte sich über mehrere Tage. In diesem Zeitraum mußte das Lösungsmittel häufig gewechselt werden.

Auch die Beseitigung von Rohölbestandteilen aus der Sensorfaser mußte durch Spülen mit Lösungsmitteln erfolgen, wobei leichtsiedendes Petroleumbenzin (Siedepunkt 40 bis 60 °C) und Aceton eingesetzt wurden [57, 58]. Die Faser wurde einmal mit Petroleumbenzin und einmal mit Aceton gespült. Nach dem Verdampfen des Acetons an der Luft bzw. durch Spülen mit Stickstoff war die Faser sofort wieder einsetzbar. Diese Regenerationsmethode war jedoch nur nach den Messungen wäßriger Rohölemulsionen erfolgreich. Nach den Messungen mit reinem Rohöl war die Faser so verklebt, daß sie auch durch mehrfaches Spülen mit Petroleumbenzin und Aceton nicht mehr in den Ausgangszustand zu bringen war.

3.6 Vergleichsmethoden

Um zu überprüfen, welche Farbstoffe sich selbständig im Fasermantel anreichern, wurden Messungen mit der in [21] vorgestellten EFA-Sonde durchgeführt. Der Nachweis von unpolaren, organischen Substanzen mit der EFA-Sonde beruht auf ihrer Anreicherung im Siliconmantel der Faser. Die angereicherten Moleküle können im evaneszenten Feld mit dem durch die Glasfaser transportierten Licht wechselwirken und anhand ihrer Lichtabsorption spektroskopisch analysiert werden. Dabei wird der Verlust der an einem Faserende eingekoppelten Lichtintensität am anderen Faserende detektiert und in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen. Bei dem verwendeten Spektrometer handelt es sich um ein kommerziell erhältliches Einstrahlgerät, das speziell für Messungen mit Lichtleitern entwickelt wurde (Guidedwave, Modell 260). Für die EFA-Messungen wurden die Meßlösungen in ein zylinderförmiges, thermostatisierbares Glasgefäß mit einem Volumen von 2,4 l gegeben. Der Sensor wurde nach der Aufnahme eines Referenzspektrums im entsprechenden Lösungsmittel in das Meßgefäß getaucht.

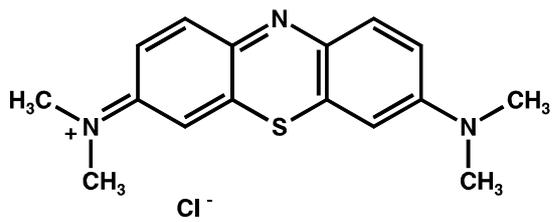
Vergleichende Absorptionsmessungen der Farbstoff- und CKW-Lösungen wurden am UV-Spektrometer Varian, Cary 2400, in 1 mm-Küvetten durchgeführt. Die Fluoreszenzspektren von Rhodamin 800 und Rohöl, die in den Kapiteln 4.4 und 4.9 beschrieben sind, wurden in 1 cm-Küvetten in einem Shimadzu RF-5001PC Fluorimeter gemessen.

Brechzahlbestimmungen wurden mit einem Abbé-Refraktometer (Zeiss) und einer Natriumdampflampe (589 nm) bei 20 °C durchgeführt.

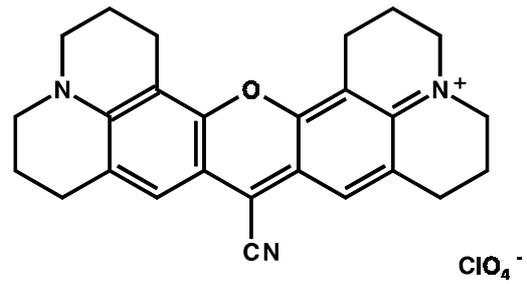
3.7 Verwendete Chemikalien

Die gemessenen CKW und Alkohole, die in Tabelle 2 des Anhangs aufgeführt sind, wurden alle von der Firma Merck, Darmstadt, bezogen, ebenso die zur Faserregenerierung benötigten Lösungsmittel Aceton und Petroleumbenzin. Das Ethanol, das zur Herstellung der Farbstofflösungen und zur Regeneration der Faser herangezogen wurde, stammt von der Firma Carl Roth, Karlsruhe. Das Rohöl wurde von Elf Aquitaine, Pau, Frankreich, zur Verfügung gestellt.

Als Modellsubstanz für die Untersuchung des Absorptionseffektes auf das OTDR-Signal wurde Methyleneblau verwendet (Merck, Darmstadt). Die Strukturformel von Methyleneblau ist in Abbildung 13 gezeigt. Es handelt sich dabei um 3,7-Bis(dimethylamino)-phenothiaziniumchlorid, einen Vertreter der Phenothiazin-Farbstoffe [59].



Methylenblau
 $M = 319,9 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



Rhodamin800
 $M = 495,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Abb. 13 Strukturformeln von Methylenblau und Rhodamin800.

Für die Untersuchung von Fluoreszenzeffekten wurde Rhodamin800 als Modellsubstanz verwendet. Die Struktur des Fluoreszenzfarbstoffs ist ebenfalls in Abbildung 13 gezeigt [60, 61]. Rhodamin800 gehört zu den Xanthen-Farbstoffen [62- 64] und wurde von der Firma Radiant Dyes Chemie, Wermelskirchen, bezogen.

4 Ergebnisse und Diskussion

4.1 Grundlegende Versuche

Nach dem Aufbau der OTDR-Apparatur wurden zunächst einfache physikalische Effekte gemessen, um die Funktionstüchtigkeit des Aufbaus zu überprüfen, und um die grundlegenden Aussagen von OTDR-Aufnahmen zu verstehen. Anschließend wurden erste Messungen von chemischen Substanzen durchgeführt. Versuchsergebnisse über die Charakterisierung der einzelnen Bauteile sind bereits im experimentellen Teil dieser Arbeit (Kapitel 3.1.2) enthalten.

4.1.1 Kopplung zweier Fasern

Die OTDR-Aufnahme, die man erhält, wenn zwei Fasern hintereinander gekoppelt werden, ist in Abbildung 14 dargestellt. Bei einer Zeit von $t = 0$ ns ist der Anregungspuls sichtbar, der aus dem Nd:YAG-Laser über einen Arm des Faserkopplers direkt auf die Photodiode geleitet wird. Über die Signalintensität des Anregungspulses ist keine Aussage möglich, da sich das Photodiodenmodul bei einer Spannung von 700 mV in der Sättigung befindet. Obwohl die Pulshalbwertsbreite des Nd:YAG-Lasers 15 ns beträgt, ist der Anregungspuls in der Abbildung deutlich breiter. Das liegt daran, daß der Puls in Wirklichkeit wesentlich intensiver ist, was jedoch vom Photodiodenmodul nicht erfaßt werden kann. In der Darstellung ist sozusagen nur der „Sockel“ des Anregungspulses sichtbar. Die tatsächliche Halbwertsbreite entspricht deshalb nicht der hier ablesbaren Pulsbreite. Eine andere Erklärung für die große Signalbreite des Anregungspulses könnte eine Totphase des Photodiodenmoduls sein bedingt durch die Belastung mit der hohen Lichtleistung der Anregungspulse. Das Modul erholt sich jedoch rasch von der eventuell eingetretenen Totphase. Das Rückstreusignal ist auswertbar, sobald der Anregungspuls abgeklungen ist.

An den Faserkoppler war zunächst eine 75 m lange PCS-Sensorfaser angeschlossen. Zeitgleich mit dem Eintreffen des Anregungspulses an der Photodiode tritt der Hauptteil des Laserpulses (59,7 %) in die angeschlossene Sensorfaser ein und durchläuft die Faser bis zu ihrem Ende. An der Kopplungsstelle zur zweiten, 25 m langen Faser wird ein Teil der Lichtintensität reflektiert. Die Reflexion findet an der Grenzfläche zwischen den beiden Fasern beim Übergang Glas/Luft/Glas statt. Die Zeit, die das eingekoppelte Laserlicht benötigt, um die 75 m lange Faser zweimal zu durchlaufen (hin und zurück), kann mit

Gleichung 20 berechnet werden. Hierbei muß jedoch zusätzlich die Faserstrecke berücksichtigt werden, die das Licht innerhalb des Faserkopplers zurücklegt, bis es zur Photodiode gelangt. Diese zusätzliche Strecke im Faserkoppler, die vom Licht nur einmal durchlaufen wird, beträgt 2 m. Das entspricht einer Laufzeit von 9,7 ns. Mit der zusätzlichen Laufzeit im Koppler ergibt sich für die 75 m-Faser eine Laufzeit t von 738 ns. Dies ist exakt die in der OTDR-Aufnahme ablesbare Zeitdifferenz zwischen Anregungspuls und dem Reflexionssignal von der Kopplungsstelle. Da sich die Pulse teilweise in der Sättigung des Photodiodenmoduls befinden, konnten die Pulsmaxima nicht zur Auswertung herangezogen werden. Deshalb wurden die ansteigenden Signalflanken ausgewertet. Die berechnete Laufzeit stimmt also genau mit der gemessenen Laufzeit überein. Das ist auch bei der danach angeschlossenen 25 m langen Faser der Fall. Die berechnete Pulslaufzeit beträgt weitere 243 ns, die auch dem aus der OTDR-Aufnahme entnommenen Ergebnis entsprechen. Hier wird ein Teil der Lichtintensität, die am Faserende ankommt, beim Übergang von Glas zu Luft reflektiert. Die Lichtreflexion am Faserende wird im folgenden Abschnitt genauer behandelt.

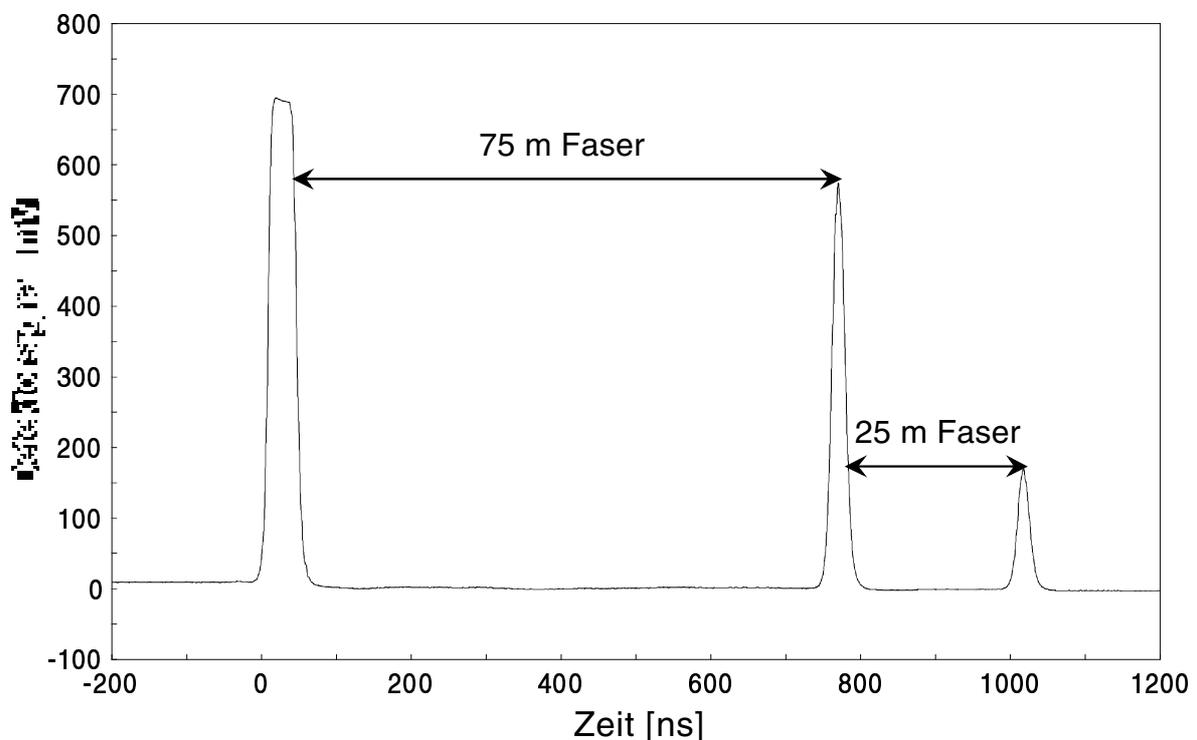


Abb. 14 OTDR-Aufnahme zweier hintereinander gekoppelter Fasern; die Messung erfolgte mit dem Nd:YAG-Laser (532 nm).

In Abschnitt 2.1 wurde bereits erläutert, daß es beim Lichttransport durch einen Wellenleiter nur bestimmte ausbreitungsfähige Wellenformen gibt, die als Moden bezeichnet werden. Moden hoher Ordnung legen beim Durchlaufen einer bestimmten Faserlänge aufgrund ihres steileren Einfallswinkels auf die Grenzfläche zum Fasermantel eine größere Strecke zurück als Moden niedriger Ordnung. Der aus dieser Modendispersion resultierende Laufzeitunterschied τ zwischen der Mode höchster Ordnung und der Grundmode ist nach [65] und [66] gegeben durch die Gleichung

$$\tau = \frac{(n_1^2 - n_2^2) \cdot l}{2n_1 \cdot c}, \quad (37)$$

wobei l die Faserlänge und c die Lichtgeschwindigkeit in der Faser ist. Ein Lichtpuls mit einer bestimmten Halbwertsbreite wird beim Durchlaufen der Faserstrecke l um den Laufzeitunterschied τ verbreitert. Für die 75 m lange Faser ergibt sich anhand der Formel eine Signalverbreiterung 2τ von 14 ns. Dabei muß berücksichtigt werden, daß bei einem OTDR-Aufbau die Faserlänge l zweimal durchlaufen wird. Die experimentell bestimmte Halbwertsbreite des Reflexionssignals vom Ende der 75 m Faser beträgt 20 ns. Das entspricht einer Signalverbreiterung von 5 ns gegenüber dem 15 ns breiten Anregungspuls. Die Breite des Reflexionssignals der 25 m Faser in der obigen Abbildung ist darüber hinaus um 1 ns weiter vergrößert. Nach der Gleichung wird hier eine Signalverbreiterung 2τ um 5 ns erwartet. Die gemessenen Signalverbreiterungen sind also um 9 ns bzw. 4 ns kleiner als die berechneten. Der Grund dafür ist einerseits eine Ableseungenauigkeit von ± 1 ns. Andererseits können die hohen Moden auch bei ihrem Transport durch die Faser ausgekoppelt oder im evaneszenten Feld absorbiert worden sein, da sie eine größere Eindringtiefe in den Fasermantel besitzen als niedrige Moden. (Abbildung 5 zeigt, daß die Faser bei der eingestrahelten Wellenlänge von 532 nm eine Absorptionsbande aufweist.) Eventuell sind die hohen Moden auch vom Laser zu wenig angeregt worden, um meßbar zu sein. Infolgedessen können die fehlenden Moden hoher Ordnung nicht zu der erwarteten Pulsverbreiterung beitragen.

4.1.2 Reflexion am Faserende

Am Faserende tritt das Licht, das durch die Faser transportiert wird, vom Glaskern der Faser in Luft über. Beim Übergang vom einen Medium zum anderen wird ein Teil der Lichtintensität reflektiert. Der reflektierte Anteil kann mit den Fresnelschen Formeln

berechnet werden, welche die vollständige Theorie der Reflexion, Brechung und Polarisation von Lichtwellen bei isotropen Medien enthalten [67]. Beim senkrechten Auftreffen von Lichtwellen auf die Grenzfläche zwischen zwei transparenten Medien ist das Reflexionsvermögen R (Reflexionsgrad) für parallele und senkrechte Polarisation identisch und ergibt sich zu

$$R = \left(\frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} \right)^2. \quad (38)$$

Dabei sind n_i und n_j die Brechungsindizes der benachbarten Medien. Auch wenn Gleichung 38 lediglich für den senkrechten Strahleneinfall auf die Grenzfläche zutrifft, soll sie hier in grober Näherung zur Beschreibung des am Faserende reflektierten Lichtanteils benutzt werden. Im vorliegenden Fall des Strahlenübergangs von der Faser zur Luft sind für n_i und n_j die Brechungsindizes von Faserkern $n_i = 1,456$ und von Luft $n_j = 1$ einzusetzen. Daraus ergibt sich für das Reflexionsvermögen R ein Wert von 3,4%. Das bedeutet, daß das am Faserende auf die Grenzfläche Glas/Luft einfallende Licht zu einem Anteil von 3,4% reflektiert wird. Das reflektierte Licht kann von der Faser wieder aufgenommen und zum Faseranfang zurücktransportiert werden, so daß es bei einem OTDR-Aufbau auf den Detektor geführt werden kann.

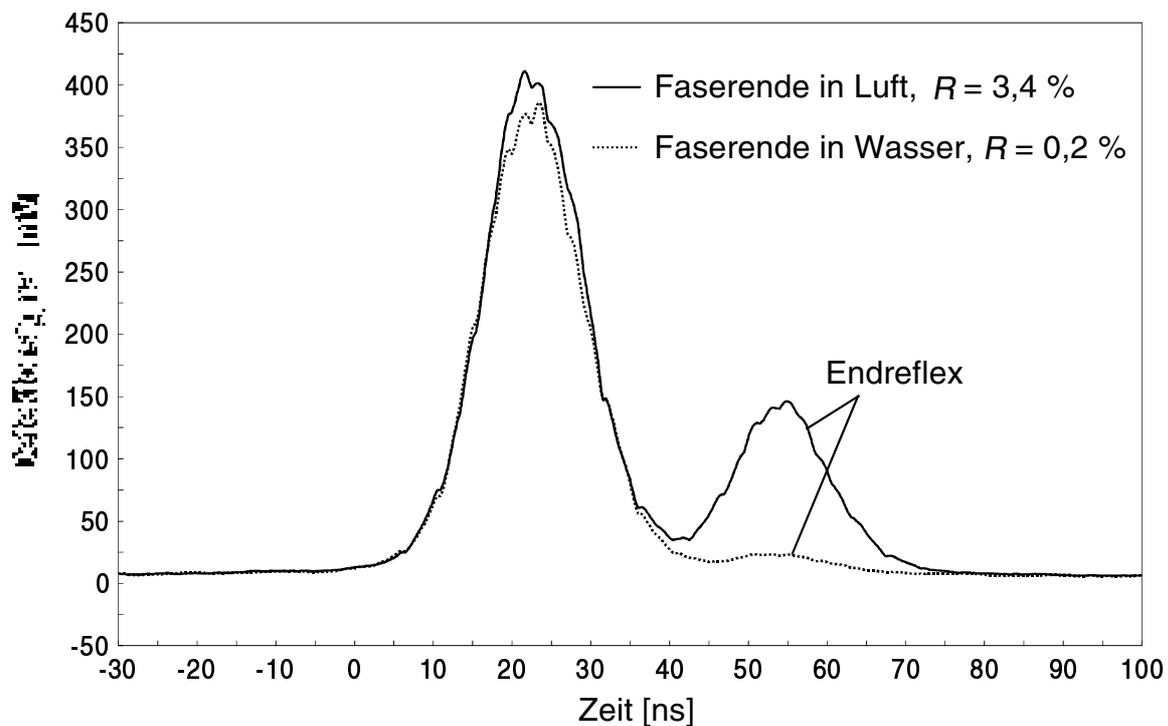


Abb. 15 Veränderung des Endreflexes beim Eintauchen des Faserendes in Wasser; Lichtquelle: Nd:YAG-Laser (532 nm); Faserlänge: 2,5 m.

Abbildung 15 zeigt die OTDR-Aufnahme einer 2,5 m langen Faser. Bei dieser Messung ist die Halbwertsbreite des Anregungspulses von 15 ns zu erkennen, da sich die Intensität des Pulsmaximums noch im linearen Meßbereich des Photodiodenmoduls befindet. (Die Einkopplungsstelle des Laserlichts in die Faser war dejustiert.) Nach einer der Faserlänge entsprechenden Verzögerungszeit folgt auf den Anregungspuls das Signal, welches von der Lichtreflexion am Faserende herrührt. Die maximale Intensität des Endreflexes beträgt 141 mV, wenn sich das Faserende in Luft befindet. Wird das Faserende in Wasser getaucht, geht die Intensität des Endreflexes auf 16 mV zurück. Das liegt darin begründet, daß an der Grenzfläche Quarzglas/Wasser ein geringerer Lichtanteil reflektiert wird als an der Grenzfläche Quarzglas/Luft. Setzt man in Gleichung 38 für n_j den Brechungsindex von Wasser ein, der bei 1,333 liegt, dann ergibt sich für das Reflexionsvermögen der Grenzfläche ein Wert von 0,2%. Der Rückgang des Reflexionsvermögens von 3,4% auf 0,2% beim Eintauchen des Faserendes in Wasser kann also mit der aufgebauten OTDR-Meßanordnung detektiert werden. Die gemessene Änderung in der Intensität des Endreflexes stimmt größenordnungsmäßig mit der berechneten Änderung überein. Genaue quantitative Aussagen sind jedoch mit den gemessenen Intensitätswerten nicht möglich, da die Leistung der vom Nd:YAG-Laser emittierten Pulse starken Schwankungen unterliegt. Außerdem kann Gleichung 38 nur näherungsweise auf den vorliegenden Fall angewendet werden, da beim Lichtübertritt an der Grenzfläche Glas/Luft bzw. Glas/Wasser die Voraussetzung des ausschließlich senkrechten Strahleneinfalls nicht erfüllt ist.

4.2 Rückstreusignale bei chemisch bedingten Brechzahländerungen im Fasermantel

Nach der Überprüfung der einfachen physikalischen Effekte auf die OTDR-Aufnahme wurden erste Versuche mit Chemikalien durchgeführt. In diesem Abschnitt werden die Auswirkungen von Substanzen diskutiert, welche bei ihrer Anreicherung im Fasermantel eine Brechungsindexänderung hervorrufen, ohne das eingestrahlte Laserlicht zu absorbieren. Hierbei sind zwei Fälle zu unterscheiden:

- Die Brechzahl des Analyten ist größer als die des Fasermantels, so daß bei seiner Anreicherung die Mantelbrechzahl erhöht wird.
- Die Brechzahl des Analyten liegt unterhalb der des Fasermantels, was bei der Anreicherung zu einer Brechzahlerniedrigung im Fasermantel führt.

Zunächst soll der erste Fall betrachtet werden: In Abbildung 16 sind die Änderungen im OTDR-Rückstreusignal gezeigt, die durch eine Anreicherung von reinem Tetrachlorethen in der Faser hervorgerufen werden. Der Brechungsindex von Tetrachlorethen beträgt 1,5062 und ist damit größer als der Brechungsindex des Fasermantels von 1,436.

Der von der 850 nm-Laserdiode ausgehende Anregungspuls erscheint bei $t = 0$ ns. Die „wahre“ Halbwertsbreite des Anregungspulses von 20 ns ist nicht ablesbar, da sich das Photodiodenmodul bei der hohen Pulsleistung in der Sättigung befindet, wie bereits in Abschnitt 4.1.1 erläutert. Da die Faser eine Länge von 20 m besitzt, erscheint in der OTDR-Aufnahme nach 204 ns der Reflex vom Faserende. Bei der in der Abbildung aufgetragenen Faserstrecke ist bereits die Länge des Faserkopplers abgezogen. Es handelt sich also nur um die Länge der Sensorfaser.

Bei einer genauen Betrachtung der OTDR-Aufnahme der unbeladenen Faser läßt sich feststellen, daß die Basislinie zwischen Anregungspuls und Reflex vom Faserende gleichmäßig abfällt. Der in Abbildung 16 gezeigte Ausschnitt, der eine vergrößerte Darstellung der Basislinie enthält, gibt den nach Gleichung 22 erwarteten exponentiellen Abfall der Rückstreuleistung mit der Faserlänge wieder. Der Abfall der Basislinie kennzeichnet bei einer OTDR-Aufnahme den Lichtverlust beim Durchlaufen der Faser. Ein hoher Lichtverlust, also eine hohe Faserdämpfung, bewirkt einen steilen Abfall der Basislinie. Bei geringer Faserdämpfung fällt die Basislinie nur wenig ab. Es ist jedoch anzumerken, daß

bei der aufgebauten Versuchsanordnung die Steigung der Basislinie durch das Hochpaßverhalten des Photodiodenmoduls verfälscht wird. Um aus der Basislinie Aussagen über die Faserdämpfung ableiten zu können, muß zuerst eine Korrektur des Hochpaßverhaltens vorgenommen werden, wie sie in Kapitel 3.1.2 beschrieben ist.

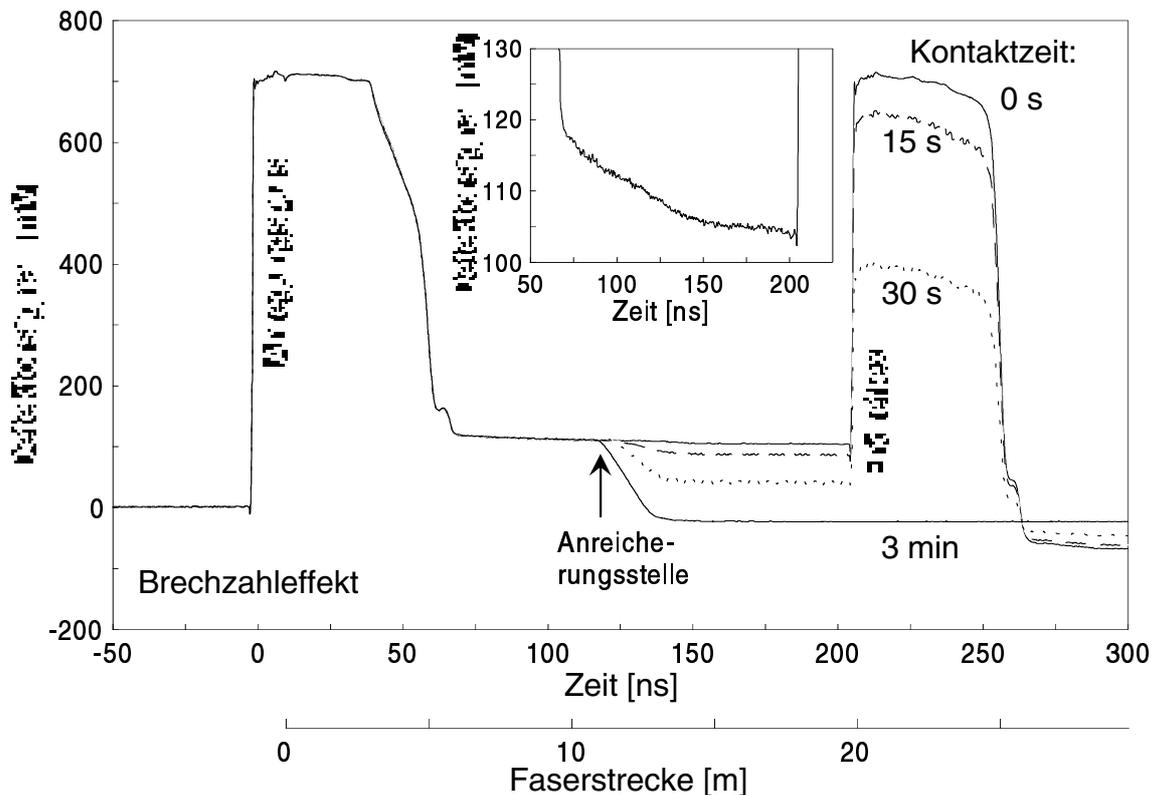


Abb. 16 Anreicherung von reinem Tetrachlorethen in der Sensorfaser; Faserlänge: 20 m; Anreicherungsstelle: 11 bis 12 m; Anregungswellenlänge: 850 nm; U-förmiges Meßgefäß; der Ausschnitt zeigt den Basislinienabfall der unbeladenen Faser.

Die Basislinie liegt nach dem intensiven Anregungspuls trotz des Hochpaßverhaltens des Photodiodenmoduls im positiven Spannungsbereich. Der vom Hochpaß des Moduls herrührende negative Ausschlag wird von der zurückgestreuten Lichtintensität in der Faser überkompensiert. Aufgrund der hohen eingekoppelten Lichtleistung wird in jedem Punkt der Faser so viel Licht gestreut und zurück auf den Detektor geleitet, daß der negative Ausschlag in der OTDR-Aufnahme nicht sichtbar ist. Erst wenn keine Lichtintensität mehr in der Faser vorhanden ist, also nach dem Endreflex, werden negative Spannungswerte gemessen.

An der für die Anreicherung vorbehandelten Faserstrecke (Kapitel 3.2, zwischen 107 und 126 ns) ist in der Basislinie keine Unregelmäßigkeit erkennbar. Das bedeutet, daß das Ablösen des Nylonschutzes, der die Faser umgibt und eine Anreicherung von Chemikalien behindert,

keine mit OTDR-Messungen sichtbare Veränderung in der Faser hervorruft. Da das evaneszente Feld nur einige hundert Nanometer in den Siliconmantel eindringt, tritt es ohnehin nicht mit der umgebenden Nylonschicht in Wechselwirkung. Aus diesem Grund wirkt sich das Fehlen des Nylonschutzmantels nicht auf das Rückstreusignal aus.

Wenn Tetrachlorethen in der Faser angereichert wird, sinkt der Endreflex innerhalb weniger Minuten auf Null ab, wie aus den Rückstreusignalen nach unterschiedlichen Kontaktzeiten entnommen werden kann. Der Grund dafür ist, daß an der Anreicherungsstelle aufgrund der hohen Brechzahl von Tetrachlorethen das gesamte in der Faser transportierte Licht ausgekoppelt wird. An der Position der Tetrachlorethen-Anreicherung zwischen 11 und 12 m zeigt sich in der OTDR-Aufnahme eine stufenartige Struktur, die den abrupten Lichtverlust durch Auskopplung kennzeichnet.

Der Lichtverlust an der Anreicherungsstelle läßt sich folgendermaßen erklären: Bei der Anreicherung von Tetrachlorethen nimmt der Brechungsindex des Fasermantels zu, da sich im Fasermantel ein Mischbrechungsindex aus Mantel- und Analytbrechungsindex einstellt. Die Verringerung der Brechzahldifferenz zwischen Faserkern und -mantel hat eine Abnahme der numerischen Apertur zur Folge (Gleichung 3). Infolgedessen verschlechtern sich die lichtführenden Eigenschaften der Faser, was zu Lichtverlusten durch Abstrahlung führt. Der Lichtverlust an der Anreicherungsstelle äußert sich im OTDR-Rückstreusignal als stufenartiger Abfall der Basislinie. Aufgrund des sehr hohen Brechungsindex von Tetrachlorethen kann der sich im Fasermantel einstellende Mischbrechungsindex den des Faserkerns überschreiten. In diesem Fall kann in der Faser keine Lichtintensität mehr durch Totalreflexion geführt werden. Das Licht wird an der Anreicherungsstelle vollständig ausgekoppelt, so daß keine Lichtintensität mehr das Faserende erreicht. Dadurch erklärt sich das Absinken des Endreflexes.

Die Anreicherung von Tetrachlorethen bewirkt also zwei wesentliche Veränderungen in der OTDR-Aufnahme: Erstens entwickelt sich an der Position der Anreicherung eine Stufe, und zweitens sinkt der Endreflex innerhalb von wenigen Minuten auf Null ab. Bei den beobachteten Vorgängen handelt es sich um einen Brechungsindexeffekt, da das Tetrachlorethen die eingestrahlte Laserwellenlänge nicht absorbiert.

Mit diesem Versuch konnte erstmals die direkte Detektion und Lokalisation einer chemischen Substanz entlang einer Sensorfaser mit einer OTDR-Meßanordnung ohne Verwendung eines im Fasermantel immobilisierten Indikatorfarbstoffs gezeigt werden. Die Position der

Anreicherungsstelle kann aus der zeitlichen Verzögerung der Stufe gegenüber dem Anregungspuls bestimmt werden.

4.2.1 Verhalten verschiedener Signalformen an der Anreicherungsstelle

In Abbildung 17 sind OTDR-Aufnahmen gezeigt, die bei der Anreicherung von Trichlorethen im Fasermantel gemessen wurden. Da auch Trichlorethen mit 1,4778 einen Brechungsindex besitzt, der größer als der des Fasermantels ist, wird durch die Anreicherung von Trichlorethen im Fasermantel ebenfalls ein Lichtverlust verursacht. Im Falle des Trichlorethens wird jedoch nicht die gesamte Lichtintensität ausgekoppelt, wie es bei der Anreicherung von Tetrachlorethen (Abbildung 16) beobachtet wurde. Das zeigt sich in der OTDR-Aufnahme in Abbildung 17 darin, daß bei der Trichlorethen-Anreicherung der Endreflex nicht auf Null absinkt. Der Endreflex bleibt auch nach Einstellung eines Gleichgewichtswertes bis zum Ende der Messung erhalten. Demnach kann ein Teil der Lichtintensität die Anreicherungsstelle passieren und bis zum Faserende geführt werden. Der Grund dafür ist der Brechungsindex des Trichlorethens, der mit 1,4778 nicht so hoch liegt wie der von Tetrachlorethen (1,5062). Infolgedessen ist der sich im Fasermantel einstellende Mischbrechungsindex niedriger als bei der Tetrachlorethen-Anreicherung, und die Lichtauskopplung ist weniger stark.

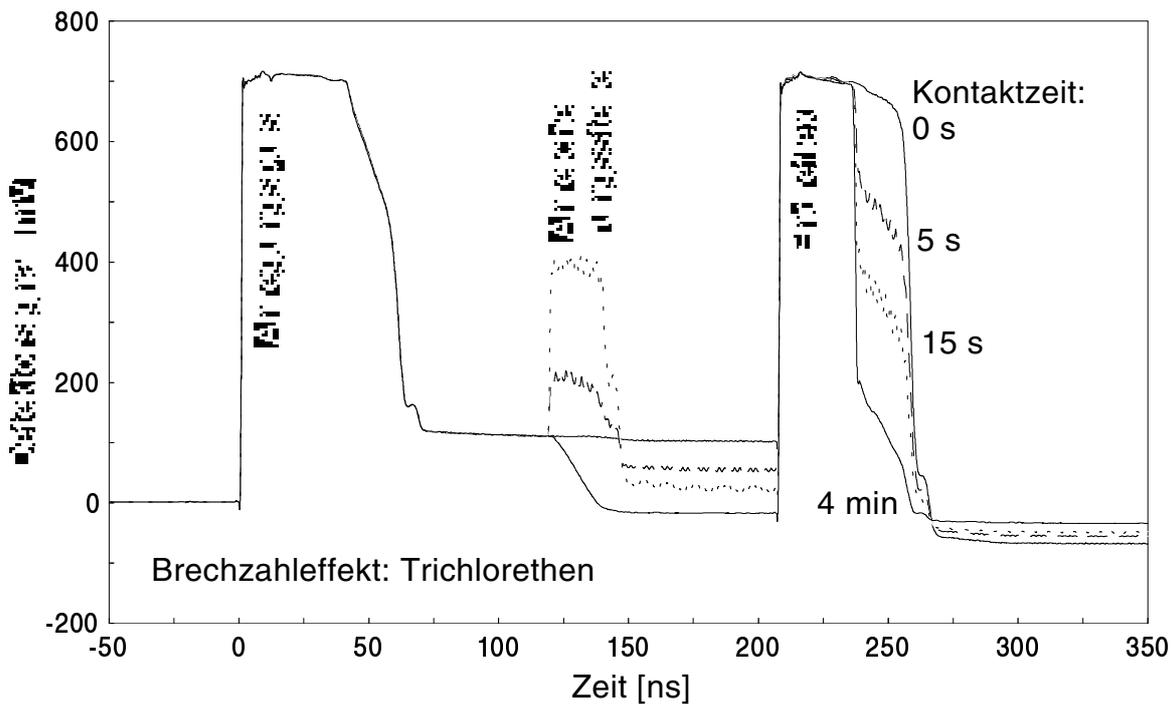


Abb. 17 Form der Rückstreusignale bei der Anreicherung von reinem Trichlorethen; Faserlänge: 20 m; Anreicherungsstelle: 11 bis 12 m; Anregungswellenlänge: 850 nm; U-förmiges Meßgefäß.

Außerdem fällt in Abbildung 17 auf, daß an der Anreicherungsstelle neben der Stufe ein intensives Signal hervortritt, während sich in Abbildung 16 nur die Stufe zeigte. Die Stufe ist durch die Auskopplung von Lichtintensität erklärbar, da sich an der Anreicherungsstelle aufgrund der Brechungsindexerhöhung im Fasermantel die lichtführenden Eigenschaften der Faser verschlechtern. Das Signal hingegen liegt wahrscheinlich in der verstärkten Streuung durch Brechzahlschwankungen begründet, welche die Anreicherung von Trichlorethen im Fasermantel hervorruft. Die Anreicherung einer chemischen Substanz im Fasermantel stellt eine Inhomogenität in der Faserstruktur dar, die zu stärkerer Lichtstreuung führt. Diese Erhöhung der Streulichtintensität an der Anreicherungsstelle ist mit der OTDR-Apparatur meßbar, denn das Streulicht wird teilweise von der Faser wieder aufgenommen, zum Faseranfang zurückgeführt und vom Detektor registriert.

Im Laufe der Untersuchungen wurde festgestellt, daß sich das Streusignal vollkommen unregelmäßig verhält. Teilweise erschien es gar nicht, wie in Abbildung 16, und teilweise blieb es über die gesamte Meßzeit erhalten. Am häufigsten trat jedoch der in Abbildung 18 dargestellte Fall auf, in welcher die Streusignal- bzw. Stufenintensität über der Meßzeit

aufgetragen ist. Zur Ermittlung der Intensität der Streusignale wurde die Differenz zwischen einem Basislinienwert unmittelbar vor der Anreicherungsstelle und der maximalen Pulsintensität gebildet. Die Intensität der Stufe, also die Stufenhöhe, wurde durch Differenzbildung zwischen dem selben Basislinienwert vor der Anreicherungsstelle und einem weiteren Meßwert unmittelbar danach bestimmt. Davon wird die Spannungsdifferenz zwischen den selben x-Werten einer Nullmessung subtrahiert, so daß nur die durch die Analytanreicherung hervorgerufene Stufe erhalten wird. Eine abfallende Stufe, also ein Lichtverlust, wird in Abbildung 18 mit einem positiven Vorzeichen versehen.

Man erkennt in der Darstellung, daß die Stufenhöhe beim Kontakt der Faser mit Trichlorethen ansteigt und sich schon nach kurzer Zeit auf einen konstanten Wert einstellt. In der Anreicherungsphase zeigt sich auch ein intensives Streusignal, das sich jedoch wieder zurückbildet, sobald sich eine konstante Stufenhöhe eingestellt hat. Die Zeit bis zum Verschwinden des Streusignals ist unterschiedlich lang und nicht reproduzierbar. Auch bei den Intensitäten der Streusignale konnten keine reproduzierbaren Werte erhalten werden.

Wenn sich die Faser zur Regeneration in Luft befindet (Desorption des Trichlorethens aus dem Mantelmaterial), sinkt die Stufenhöhe wieder ab. Nach einiger Zeit hat sie sich vollständig zurückgebildet. Während des Verdampfens des Lösungsmittels aus dem Fasermantel bildet sich an der betreffenden Position entlang der Faser erneut ein Streusignal. Es klingt jedoch mit dem Verdampfen des Trichlorethens wieder auf Null ab.

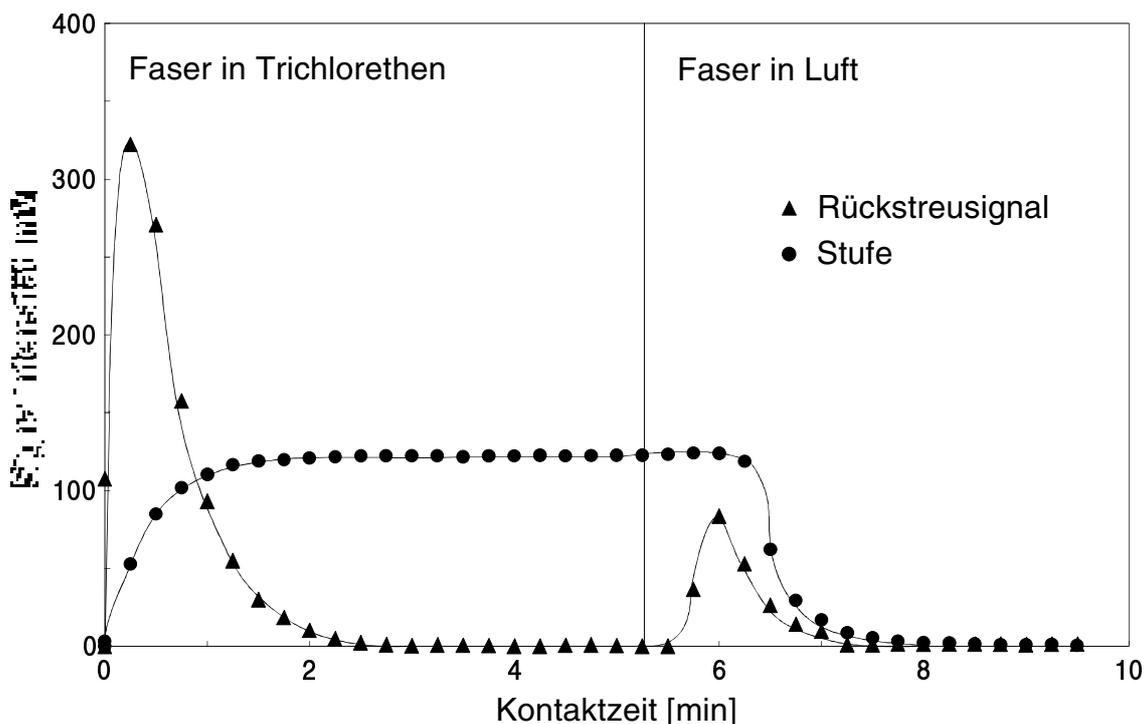


Abb. 18 Verhalten von Streusignal und Stufe bei der Anreicherung von Trichlorethen.

Das unregelmäßige Verhalten der Streusignale während einer Messung läßt sich wahrscheinlich mit der Quellung des Silicons beim Anreicherungsprozess erklären. Wenn das Lösungsmittel in den Fasermantel diffundiert, kommt es zum Aufquellen des Silicons [46]. Die Quellvorgänge bewirken starke Brechzahlchwankungen, die zu erhöhter Lichtstreuung führen. Vermutlich läuft der Quellvorgang nicht immer gleich ab, so daß es zu den unterschiedlich intensiven Streusignalen kommt. Die genaue Erklärung für das unregelmäßige Verhalten der Streusignale ist jedoch nicht bekannt. Es kann lediglich festgestellt werden, daß die Intensität der Streusignale nicht reproduzierbar ist. Deshalb können sie nicht für quantitative Aussagen herangezogen werden. Es zeigte sich jedoch, daß die Auswertung der Stufenhöhe zu diesem Zweck hervorragend geeignet ist. Im folgenden Abschnitt wird auf die Reproduzierbarkeit des Stufensignals eingegangen.

4.2.2 Reproduzierbarkeit der Messungen

Die Anreicherung einer Substanz mit größerer Brechzahl als der des Fasermantels bewirkt in der OTDR-Aufnahme die Ausbildung eines stufenförmigen Signals. Um die Stufenhöhe auf ihre Reproduzierbarkeit zu überprüfen, wurde eine Messung mit Trichlorethen mehrfach unter exakt gleichen Bedingungen wiederholt. Die Intensität der sich bei der Anreicherung von Trichlorethen ausbildenden Stufe wurde, wie bereits in Kapitel 4.2.1 erwähnt, durch die Differenz zwischen zwei Meßwerten bestimmt, die unmittelbar vor und unmittelbar nach der Stufe abgelesen wurden.

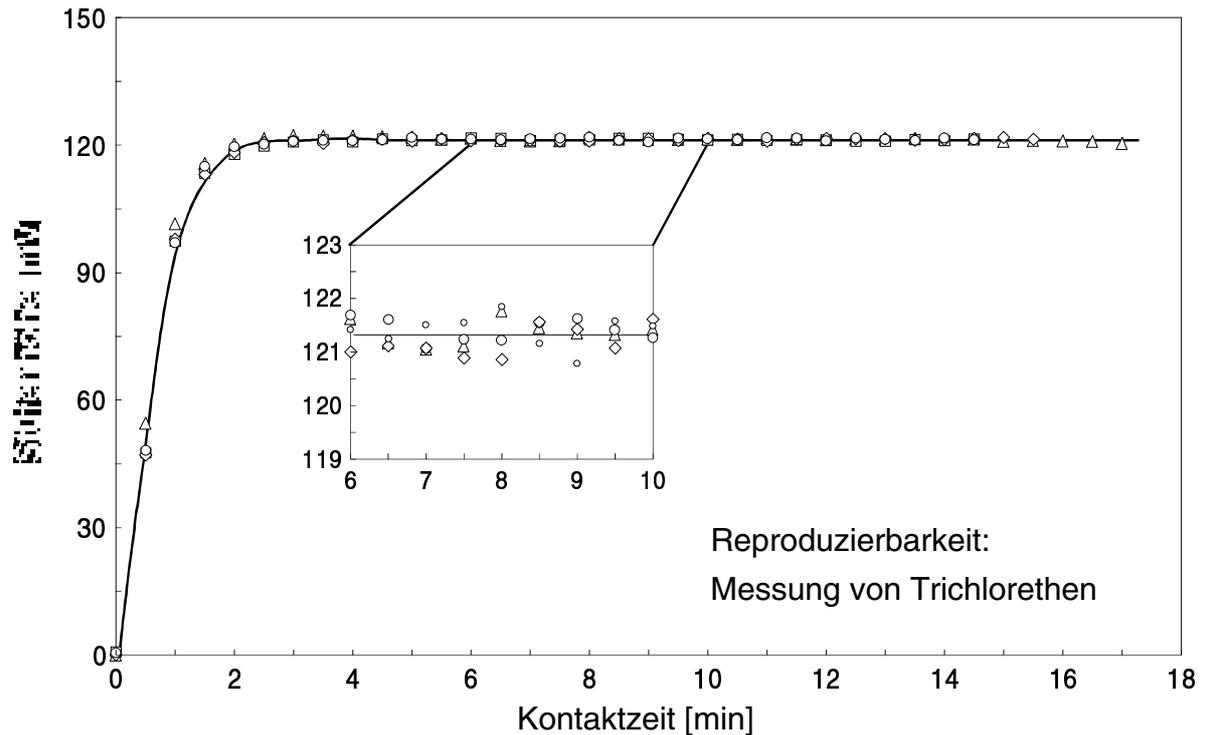


Abb. 19 Überprüfen der Reproduzierbarkeit der Stufenhöhe durch mehrfaches Messen von Trichlorethen unter exakt gleichen Bedingungen; Faserlänge: 20 m; Anreicherungsstelle: 11 bis 12 m; Anregungswellenlänge: 850 nm; U-förmiges Meßgefäß; Thermostatisierung: 20 °C.

In Abbildung 19 ist die Stufenhöhe, die sich bei der Anreicherung von Trichlorethen im Fasermantel in der OTDR-Aufnahme zeigt, als Funktion der Kontaktzeit aufgetragen. Nach Einfüllen des Analyten in das Meßgefäß steigt die Stufenhöhe rasch an. Nach etwa zwei Minuten stellt sich ein Endwert ein, der bei 121 mV liegt. In der Darstellung sind vier verschiedene Messungen enthalten. Man erkennt die gute Übereinstimmung der Kurven. Die Standardabweichung der Meßpunkte im Endzustand beträgt 1%. Dieser Wert liegt in der Größenordnung der Schwankung in der Laserdiodenleistung, welche innerhalb von 20 Stunden Betriebszeit 1,7% beträgt. Es ist deshalb anzunehmen, daß die Abweichung in den Meßwerten durch die Schwankungen in der Leistung der Anregungspulse hervorgerufen werden. Ein Wäge- oder Meßfehler kann an dieser Stelle ausgeschlossen werden, da mit reinem Trichlorethen gearbeitet wurde. Durch die Thermostatisierung des Meßgefäßes auf 20 °C wurde die Temperatur auf $\pm 0,1$ °C stabil gehalten. In Kapitel 4.7 wird noch gezeigt, daß diese Temperaturschwankung vernachlässigbar klein ist. Außerdem wurde bei der Versuchsdurchführung darauf geachtet, daß die Füllhöhe von Trichlorethen im U-förmigen Meßgefäß bei jeder Messung gleich ist, damit immer die gleiche Faserstrecke mit dem Analyten in Kontakt kommt.

Aus den Messungen zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit kann die Aussage abgeleitet werden, daß die Stufenhöhe mit einer Genauigkeit von 1% reproduzierbar ist. Sie ist deshalb für eine quantitative Auswertung geeignet.

4.2.3 Einfluß der Analytbrechzahl auf das OTDR-Signal

Im vorangehenden Abschnitt wurde bereits erwähnt, daß die Lichtauskopplung an der Anreicherungsstelle von Trichlorethen aufgrund seines geringeren Brechungsindex weniger stark ist als beim Tetrachlorethen. Es muß also ein Zusammenhang zwischen der Lichtauskopplung und der Brechzahl des sich anreichernden Analyten bestehen. Wenn die ausgekoppelte Lichtintensität mit der Stufenhöhe korrelierbar ist, dann muß die Stufenhöhe auch von der Analytbrechzahl abhängen. Um diese Abhängigkeit zu überprüfen, wurden Substanzen mit verschiedenen Brechzahlen in der Faser angereichert und mit der OTDR-Apparatur gemessen. Die untersuchten Chemikalien und ihre Brechungsindizes sind in Tabelle 2 des Anhangs aufgelistet. Die experimentellen Resultate sind in Abbildung 20 dargestellt. Über dem Analytbrechungsindex ist die jeweils gemessene Intensität der Stufe im stabilen Endzustand aufgetragen. Die Meßpunkte, die zwischen $n_A = 1,4245$ und $n_A = 1,4778$ eingezeichnet sind, wurden mit Mischungen aus Dichlormethan und Trichlorethen in verschiedenen Verhältnissen ermittelt. Lediglich der Meßpunkt bei $n_A = 1,4380$ rührt von der Messung 1,1,1-Trichlorethans her und der bei $n_A = 1,4455$ von Chloroform. Zwischen $n_A = 1,4778$ und $n_A = 1,5062$ wurden Mischungen aus Trichlorethen und Tetrachlorethen in verschiedenen Verhältnissen hergestellt, um in diesem Bereich die Stufenhöhe zu überprüfen.

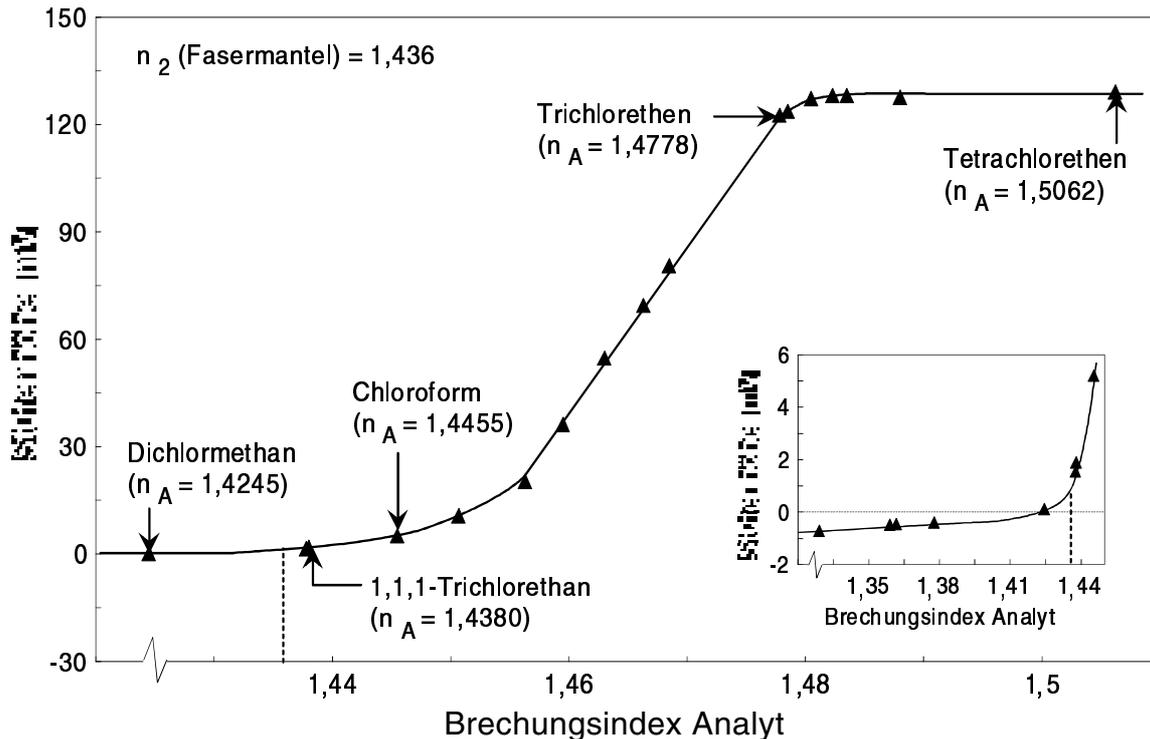


Abb. 20 Abhängigkeit der Stufenhöhe vom Brechungsindex des angereicherten Analyten; Faserlänge: 20 m; Anreicherungsstelle: 11 bis 12 m; Anregungswellenlänge: 850 nm; U-förmiges Meßgefäß.

Die Abhängigkeit der Stufenhöhe vom Analytbrechungsindex zeigt den in Abbildung 20 dargestellten S-förmigen Kurvenverlauf. Wenn der Analytbrechungsindex kleiner als der des Fasermantels ist (z. B. Aceton), zeigt sich an der Anreicherungsstelle keine abfallende Stufe. Beim Anreichern einer solchen Substanz wird der Brechungsindex im Fasermantel erniedrigt. Da die Brechzahldifferenz zwischen Faserkern und Mantel auf diese Weise vergrößert wird, kommt es zu einem Anstieg der numerischen Apertur. Wenn sich also eine Substanz mit geringerem Brechungsindex als dem des Fasermantels anreichert, werden die lichtführenden Eigenschaften der Faser verbessert. Nach Gleichung 7 vermindert sich bei kleinerem Brechungsindex im Mantel die Eindringtiefe d_E der Moden in den Fasermantel. Nach den Gleichungen 3 und 8 nimmt auch der im evaneszenten Feld geführte Lichtanteil ab. Das bedeutet, daß der Lichtanteil im Fasermantel zurückgeht, und das Licht im Kern besser geführt wird. Infolgedessen kann in der OTDR-Aufnahme an der Anreicherungsstelle keine abfallende Stufe erscheinen, die einen Lichtverlust kennzeichnen würde. Die verbesserte Lichtführung in der Faser drückt sich darin aus, daß die Faserdämpfung an der Anreicherungsstelle geringer ist. In der OTDR-Aufnahme wird dadurch ein geringerer Abfall in der Basislinie bewirkt. Da bei der Auswertung von der Differenz zweier Meßwerte vor und

nach der Anreicherungsstelle die Differenz der Nullmessung abgezogen wird, zeigt sich der geringere Basislinienabfall in dem Ausschnitt in Abbildung 20 in den negativen Spannungswerten bei kleinen Analytbrechungsindizes. Die negativen Werte kommen also nicht durch eine ansteigende Stufe zustande, sondern lediglich durch den geringeren Basislinienabfall im Vergleich zur Nullmessung. Die Änderung in der Steigung der Basislinie an der Anreicherungsstelle ist jedoch nur gering, wie aus der Abbildung zu entnehmen ist.

Reichert sich eine Substanz im Fasermantel an, deren Brechungsindex größer als 1,436 ist, dann entwickelt sich an der entsprechenden Position im OTDR-Spektrum eine abfallende Stufe, die den Lichtverlust durch Abstrahlung kennzeichnet. Man erkennt in Abbildung 20, daß die Stufenhöhe bei größer werdendem Analytbrechungsindex ansteigt. Im Bereich zwischen $n_A = 1,456$ und $n_A = 1,478$ verhält sich die Stufenhöhe linear zum Analytbrechungsindex. Diese Zunahme der Stufenhöhe kommt dadurch zustande, daß der Mischbrechungsindex im Fasermantel mit steigendem Analytbrechungsindex zunimmt, was eine Verminderung der numerischen Apertur zur Folge hat. Eine sinkende numerische Apertur führt zu einer Zunahme an Strahlungsverlusten. Die Auswirkungen des Analytbrechungsindex sind jedoch viel komplexer und werden im Abschnitt 4.2.5 genauer behandelt.

Bei Analytbrechungsindizes, die größer als 1,478 sind, stellt sich die Stufenhöhe auf einen konstanten Wert von etwa 128 mV ein, und es ist auch mit weiter ansteigenden Analytbrechzahlen keine Erhöhung der Stufenintensität mehr erreichbar. Das liegt daran, daß das gesamte in der Faser vorhandene Licht an der Anreicherungsstelle ausgekoppelt wird. Die maximale Stufenhöhe ist also durch die in der Faser vorhandene Lichtintensität gegeben. Das vollständige Auskoppeln der Lichtintensität kann auch am Verschwinden des Endreflexes beobachtet werden: Bei Trichlorethen wird an der Anreicherungsstelle das geführte Licht noch nicht vollständig ausgekoppelt, so daß noch der Reflex vom Faserende in der OTDR-Aufnahme sichtbar ist. Sobald aber die Kurve in Abbildung 20 bei $n_A > 1,48$ in den waagrechten Bereich übergeht, kann kein Endreflex mehr beobachtet werden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß zwischen der Stufenhöhe in der OTDR-Aufnahme und dem Brechungsindex des angereicherten Analyten ein S-förmiger Zusammenhang besteht. Die Stufenhöhe nimmt mit steigendem Analytbrechungsindex zu bis das in der Faser transportierte Licht an der Anreicherungsstelle vollständig ausgekoppelt wird. Dann stellt sich eine maximale Stufenhöhe ein.

Es muß allerdings angemerkt werden, daß der Zusammenhang zwischen OTDR-Signallintensität und Analytbrechungsindex nur für Substanzen mit vergleichbar gutem Anreiche-

rungsvermögen im Fasermantel gilt. Das ist bei den hier untersuchten Mischungen aus chemisch ähnlichen Reinsubstanzen der Fall. Wenn sich jedoch eine Substanz mit hohem Brechungsindex nur schlecht im Siliconfasermantel anreichert (z. B. Anilin, $n_A = 1,5863$), dann stellt sich im Fasermantel ein Mischbrechungsindex ein, der niedriger ist als bei einer Substanz mit dem selben Brechungsindex und gutem Anreicherungsvermögen. Da die Lichtauskopplung bei kleinem Mischbrechungsindex geringer ist, fällt die Stufenhöhe kleiner aus als bei einer Substanz mit gutem Anreicherungsvermögen. Es muß also zusätzlich das Anreicherungsvermögen der Substanzen berücksichtigt werden, das hier jedoch nicht untersucht wurde. Es kann lediglich angenommen werden, daß sich große und polare Moleküle schlechter im netzartig strukturierten Silicon anreichern.

4.2.4 Anreicherung von Substanzen mit kleinerer Brechzahl als der Fasermantel

Im vorangehenden Abschnitt wurde bereits erklärt, warum sich die lichtführenden Eigenschaften einer Faser verbessern, wenn eine Substanz mit kleinerer Brechzahl als der Mantelbrechzahl angereichert wird. Die verbesserte Lichtführung muß eine Erhöhung in der Intensität des Endreflexes bewirken, da bei geringeren Verlusten in der Faser mehr Licht am Faserende ankommt. Zur Überprüfung dieser Überlegung wurde Aceton ($n_A = 1,3590$) über eine Strecke von 2 m im Siliconmantel der Sensorfaser angereichert. Um die Intensitätsänderung des Endreflexes beobachten zu können, muß im linearen Bereich des Photodiodenmoduls gemessen werden. Deshalb wurde diese Messung mit der weniger leistungsstarken 683 nm-Laserdiode durchgeführt. Die Einkoppeloptik wurde zusätzlich noch dejustiert, um die Intensität des Endreflexes weiter zu reduzieren, damit im linearen Bereich des Detektors gemessen werden konnte. In Abbildung 21 ist gezeigt, daß die Auswertung des Endreflexes am Satellitensignal vorgenommen wurde, welches sich im linearen Bereich des Detektors befindet. Dabei wurde die Differenz zwischen der maximalen Satellitensignalhöhe und einem Basiswert unmittelbar vor dem Endreflex gebildet.

Das Doppelsignal, das in Abbildung 21 direkt nach dem Anregungspuls erscheint, rührt von Reflexionen innerhalb des Faserkopplers her. Die Zeitdifferenz zwischen Anregungspuls und dem Signal entspricht dem dreimaligen Durchlaufen des Faserkopplers. Ein Teil des Lichts wird also mehrmals an den Enden und der Spleißstelle des Faserkopplers reflektiert, bevor es auf die Photodiode gelangt. In den bisher diskutierten Messungen konnte dieses Signal nicht beobachtet werden, da es durch die breiten Anregungspulse verdeckt wurde.

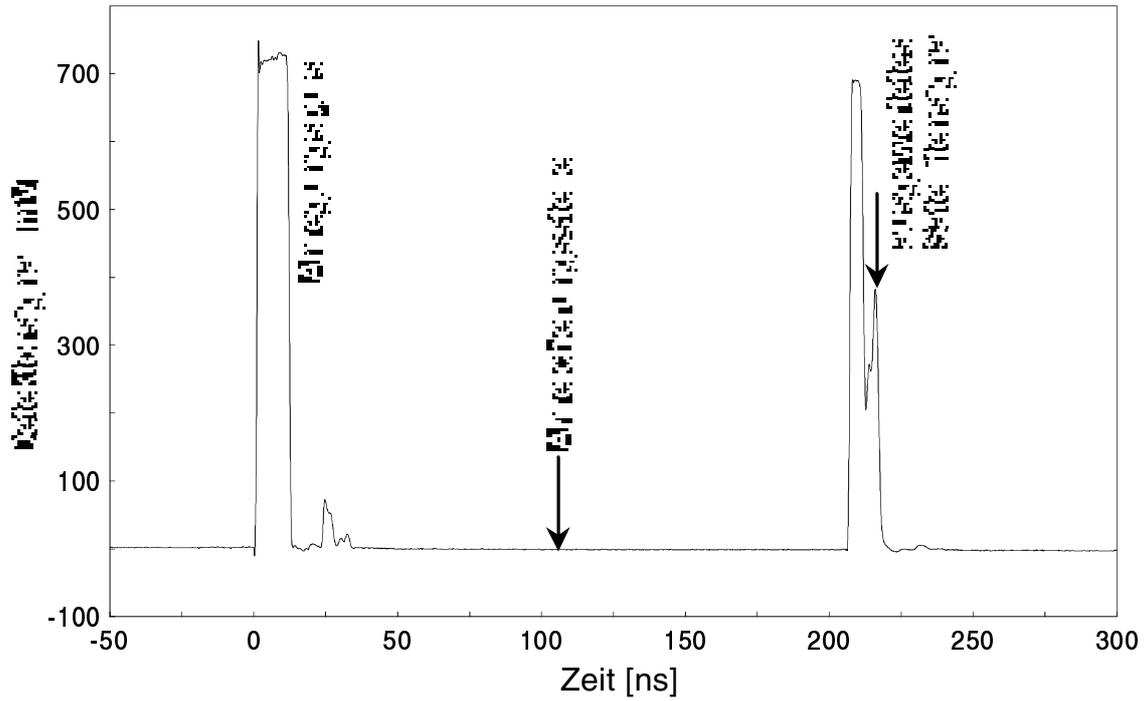


Abb. 21 OTDR-Aufnahme bei der Anreicherung von Aceton; Faserlänge: 20 m; Anreicherungsstelle: 10 bis 12 m; Anregungswellenlänge: 683 nm; schalenförmiges Meßgefäß.

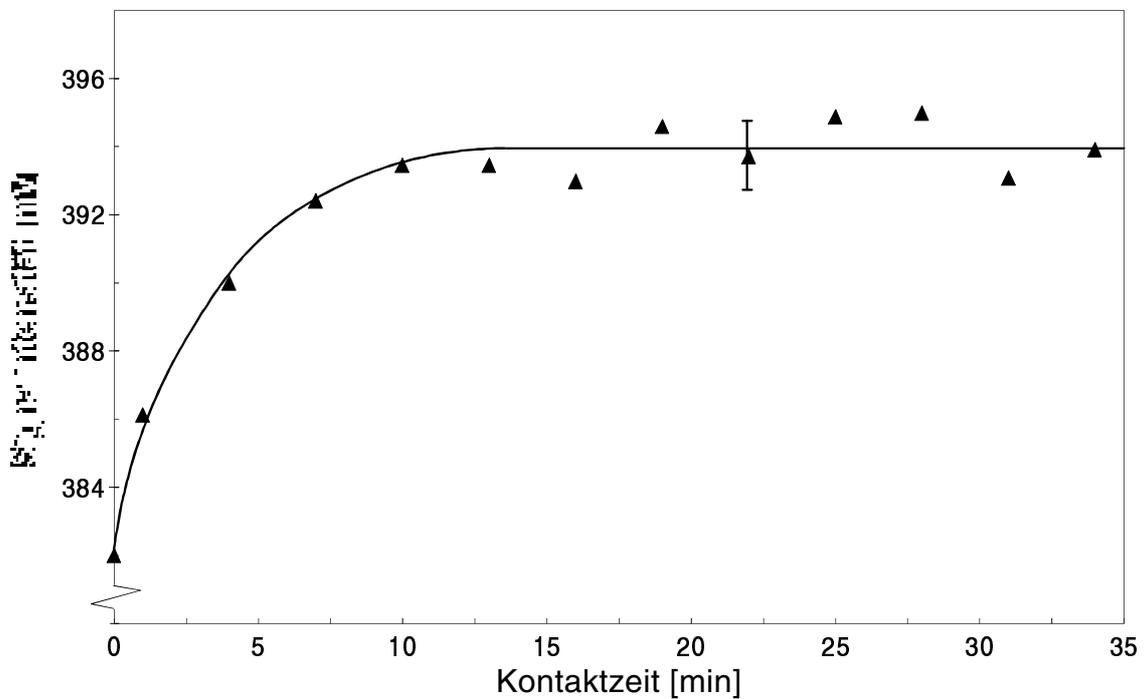


Abb. 22 Veränderung in der Intensität des Satellitensignals bei der Anreicherung von Aceton.

Man kann Abbildung 21 ebenfalls entnehmen, daß sich bei der Anreicherung von Aceton in der OTDR-Aufnahme an der entsprechenden Position kein Signal entwickelt. Die erwähnte Änderung im Abfall der Basislinie ist wegen der groben Skalierung der Ordinate nicht sichtbar und aufgrund der relativ geringen Leistung der Anregungspulse auch nicht meßbar.

Abbildung 22 zeigt die Intensität des Endreflexes als Funktion der Kontaktzeit zwischen Faser und Aceton. Dabei wurde der erwartete Anstieg erhalten, der durch die Verbesserung der lichtführenden Eigenschaften der Faser verursacht wird.

Die in der Abbildung eingetragene Fehlergrenze entspricht der Standardabweichung der Meßwerte im Endzustand, die 1,1 mV beträgt. Sie ist mit den Schwankungen der Laserdiodenleistung (1,2%) erklärbar. Ein Meß- oder Wägefehler ist auszuschließen, da mit reinem Aceton gearbeitet wurde. Auch Temperaturänderungen werden durch die Thermostatisierung eliminiert.

4.2.5 Bestimmung des Dämpfungskoeffizienten α

In Kapitel 4.2.3 wurde gezeigt, daß zwischen der Stufenhöhe im OTDR-Rückstreusignal und der Brechzahl von in der Faser angereicherten Substanzen ein S-förmiger Zusammenhang besteht. Die Stufe an der Anreicherungsstelle läßt sich auf eine Erhöhung der Faserdämpfung zurückführen, für die hauptsächlich Strahlungsverluste aufgrund einer verminderten numerischen Apertur verantwortlich sind. Aus den Gleichungen 31 bis 33 geht hervor, warum die Rückstreuleistung an der Anreicherungsstelle durch die verminderte numerische Apertur stufenartig abfällt. In diesem Abschnitt soll jedoch genauer auf die Auswirkungen eingegangen werden, die die Anreicherung von Substanzen mit verschiedenen Brechungsindizes nach sich zieht. Dabei ist besonders der Einfluß auf den Dämpfungskoeffizienten α interessant.

Grundlegende Überlegungen: Betrachtet man zunächst nur die beiden Materialien Silicon und Quarzglas, aus denen die verwendeten Lichtleiter bestehen, kann man annehmen, daß die Lichtstreuung in Silicon stärker ist als in Quarzglas. Das liegt daran, daß die Struktur von Siliconpolymeren flexibler ist als die Struktur von Quarzglas [68], weshalb im Silicon größere Inhomogenitäten vorhanden sind. Die stärkere Lichtstreuung in Polymeren wird durch höhere Dämpfungswerte für reine Kunststoffasern in [38] indirekt bestätigt: Bei einer Wellenlänge von 550 nm, bei der die Rayleigh-Streuung vorherrschend und keine Absorptionsbande

vorhanden ist, beträgt die Dämpfung einer reinen Kunststoffaser $786 \text{ dB}\cdot\text{km}^{-1}$, während die Dämpfung einer siliconummantelten Quarzglasfaser nur bei $18 \text{ dB}\cdot\text{km}^{-1}$ liegt. Die Lichtstreuung in einem Kunststoff, wie z. B. Silicon, ist also größer als im Quarzglas. Deshalb ist auch der Lichtverlust durch Streuung umso größer, je größer der im Siliconfasermantel geführte Lichtanteil η ist. Infolgedessen nimmt der Streukoeffizient α_s mit ansteigendem Lichtanteil im evaneszenten Feld η zu.

Wenn im Fasermantel Moleküle angereichert werden, nehmen die dortigen Dichteschwankungen und damit auch die Brechzahl Schwankungen zu. Je nach Substanz kann es bei der Anreicherung im Fasermantel auch zur Quellung des Mantelmaterials kommen, wodurch die Dichteschwankungen weiter verstärkt werden. Infolgedessen nimmt bei der Anreicherung chemischer Substanzen die Lichtstreuung im Fasermantel zu (Gleichungen 12 und 13), so daß gilt $\alpha_s' > \alpha_s$.

Wenn die Brechzahl der chemischen Substanzen größer ist als die des Siliconmantels, steigt bei ihrer Anreicherung die Brechzahl im Fasermantel an. Es stellt sich ein Mischbrechungsindex aus Analyt- und Mantelbrechungsindex ein. Der Mischbrechungsindex wird umso größer, je größer der Analytbrechungsindex ist. Nach den Gleichungen 3 und 8 nimmt mit ansteigendem Brechungsindex im Fasermantel der im evaneszenten Feld vorhandene Lichtanteil η zu. Da der Streukoeffizient mit steigendem η zunimmt, ergibt sich daraus auch ein Zusammenhang zwischen Streukoeffizient α_s' und Analytbrechungsindex: Je größer der Analytbrechungsindex, umso größer ist auch der Streukoeffizient α_s' . Die Zunahme des Streukoeffizienten α_s' mit ansteigender Analytbrechzahl bewirkt eine Zunahme der Dämpfungskonstanten α' .

Der mit zunehmendem Analytbrechungsindex ansteigende Lichtanteil im evaneszenten Feld η hat überdies eine Erhöhung der Lichtverluste durch Absorption im Fasermantel zur Folge (Gleichung 28). Die Wellenlänge, mit der hier gearbeitet wurde (850 nm), befindet sich in der Flanke eines Signals, das von der Absorption des Fasermantels herrührt (Abbildung 5). Je mehr Licht im Fasermantel vorhanden ist, desto mehr wird durch das Mantelmaterial absorbiert. Demnach steigt der Dämpfungskoeffizient für Absorptionsverluste α_A' mit zunehmendem Lichtanteil im evaneszenten Feld η , also mit zunehmendem Analytbrechungsindex, an. Das wirkt sich ebenfalls erhöhend auf die Dämpfungskonstante α' aus.

Darüber hinaus kommt es bei der Anreicherung von Substanzen mit größerer Brechzahl als der des Fasermantels zu Strahlungsverlusten, weil sich die numerische Apertur NA der Faser vermindert, wenn die Brechzahl im Fasermantel ansteigt (Gleichungen 3 und 15). Da die

numerische Apertur ein Maß für das Lichtaufnahmevermögen einer Faser darstellt, bewirkt eine Abnahme der numerischen Apertur, daß vorher geführte Moden ausgekoppelt werden. Bei ansteigendem Analytbrechungsindex, also bei ansteigendem Mischbrechungsindex im Fasermantel, erniedrigt sich die numerische Apertur entsprechend. Die Lichtverluste durch Abstrahlung sind also umso größer, je größer der Analytbrechungsindex ist.

Nachfolgend wird die Dämpfungskonstante α' experimentell bestimmt. Eine quantitative Zuordnung der Lichtverluste zu Streuungs-, Absorptions- und Strahlungsverlusten ist dabei nicht möglich. Es kann jedoch angenommen werden, daß für die Lichtverluste an der Anreicherungsstelle von Substanzen mit größerem Brechungsindex als der Fasermantel hauptsächlich Strahlungsverluste verantwortlich sind. Das bedeutet, daß die Abnahme der Rückstreuleistung P_R' an der Anreicherungsstelle vornehmlich durch die Verminderung der numerischen Apertur NA bewirkt wird.

Experimentelle Bestimmung des Dämpfungskoeffizienten α : In der Praxis ist es üblich, bei OTDR-Messungen die Leistung von Rückstreusignalen nach folgender Gleichung logarithmisch aufzutragen [69]:

$$\text{Leistungspegel [dB]} = 10 \cdot \lg \frac{P_R}{P_0} . \quad (39)$$

Deshalb wurden die in Abbildung 16 dargestellten Spannungswerte mit Hilfe der Empfindlichkeit des Detektors in die rückgestreute Lichtleistung P_R umgerechnet. Zur Ermittlung der in die Faser eingekoppelten Lichtleistung P_0 wurde mit einer geeichten Photodiode die Lichtleistung gemessen, die nach dem Durchlaufen einer bestimmten Faserstrecke am Faserende ankommt. Unter Berücksichtigung der Faserlänge l , der vom Hersteller angegebenen Faserdämpfung α und den Lichtverlusten beim Übergang vom Faserende auf die Photodiode kann die eingekoppelte Lichtleistung P_0 nach Gleichung 10 berechnet werden. Sie beträgt im vorliegenden Fall 125 mW. Mit diesem Wert erhält man nach Anwendung von Gleichung 39 und nach der Korrektur des Hochpaßverhaltens den in Abbildung 23 gezeigten Verlauf für die OTDR-Aufnahme bei angereichertem Tetrachlorethen aus Abbildung 16. Es zeigt sich in dieser Darstellungsweise prinzipiell der gleiche Kurvenverlauf wie in der Spannungs-Zeit-Auftragung. Bei der logarithmischen Darstellung der Rückstreusignale treten jedoch kleine Differenzen in der Lichtleistung deutlicher hervor. Deshalb ist auch die Stufe an der Anreicherungsstelle, welche die Lichtauskopplung kennzeichnet, in Abbildung 23 stark ausgeprägt.

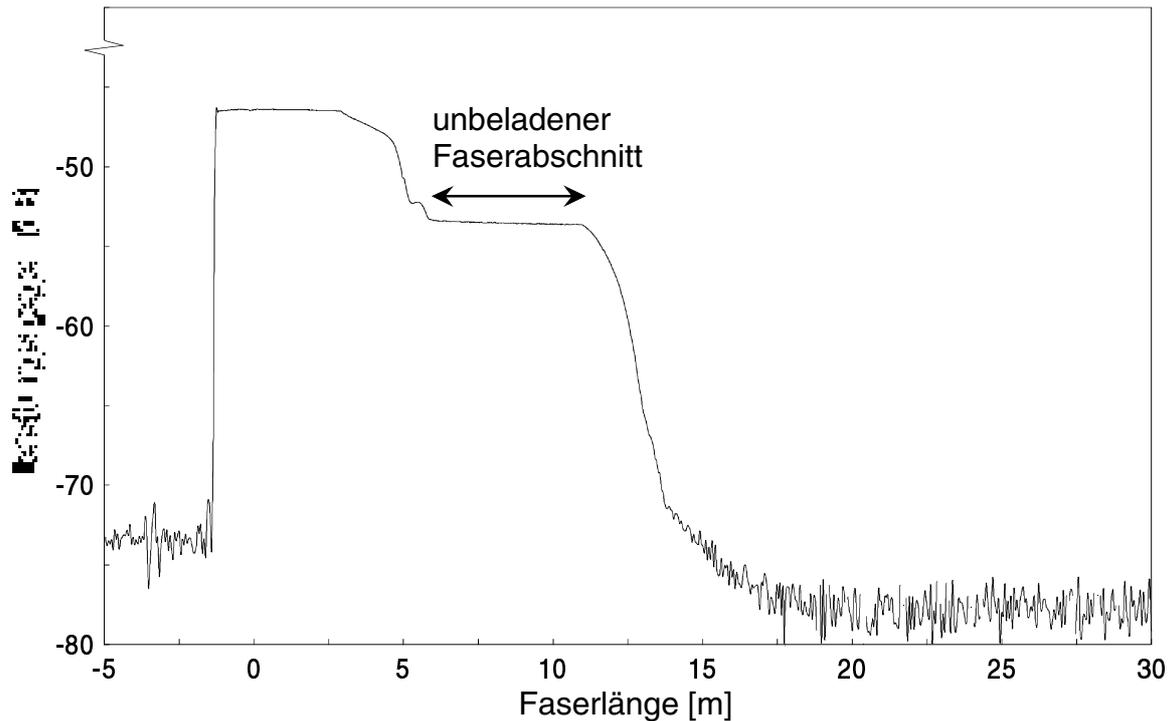


Abb. 23 Auftragung des Leistungspegels der OTDR-Aufnahme aus Abbildung 16 nach der Anreicherung von Tetrachlorethen; Hochpaßverhalten des Photodiodenmoduls korrigiert.

Aus der Auftragung in Abbildung 23 lassen sich zunächst die Dämpfungskonstante α und der Streukoeffizient α_s der unbeladenen Faser ermitteln. Nach Umformung und Logarithmieren von Gleichung 22 erhält man nach der Multiplikation mit 10 die folgende Formel:

$$10 \lg \frac{P_R}{P_0} = 10 \lg \left(\frac{1}{2} S \cdot \alpha_s \cdot c \cdot \Delta t \right) - 20 \alpha \cdot l \quad (40)$$

Der Ausdruck links vom Gleichheitszeichen entspricht dem Leistungspegel, der in Abbildung 23 aufgetragen ist. Daraus erkennt man, daß die Steigung der Kurve den Wert -20α besitzt. Zur Ermittlung der Dämpfungskonstanten der Faser α wurde zunächst die Steigung des Rückstreusignals im unbeladenen Faserabschnitt zwischen 6,5 und 11 m bestimmt. Aus der Steigung wird die Dämpfungskonstante der Faser α zu $3,06 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ berechnet. Der vom Hersteller angegebene Wert für α beträgt bei einer Wellenlänge von 850 nm $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$. Das experimentell ermittelte Ergebnis für α liegt also in der gleichen Größenordnung wie die Herstellerangabe. Die Abweichung läßt sich mit herstellungsbedingten Schwankungen in der Faserdämpfung erklären.

Aus dem Ordinatenabschnitt einer an den Kurvenverlauf des unbeladenen Faserabschnitts angelegten Tangente erhält man für den Streukoeffizienten α_s einen Wert von $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$. In

einer störungsfreien Faser beträgt also der Verlust an Lichtintensität durch Streuung $1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$. Dieser Wert für α_S erscheint sinnvoll, da er mit dem in [70] angegebenen Wert von $5 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$ vergleichbar ist. Außerdem ist α_S wie nach Gleichung 11 erwartet kleiner als α . Wahrscheinlich wird die Dämpfungskonstante α hauptsächlich durch Absorptionsverluste bestimmt, denn wie aus Abbildung 5 hervorgeht kommt es bei 850 nm durch die Lichtabsorption des Polymermantels zu einer erhöhten Faserdämpfung.

Die berechneten Werte für α und α_S konnten bei verschiedenen OTDR-Messungen mit guter Übereinstimmung reproduziert werden. Allerdings wird durch die Korrektur des Hochpaßverhaltens und durch die experimentelle Ermittlung der eingekoppelten Lichtleistung P_0 ein relativ großer Fehler bei der Bestimmung von α und α_S verursacht. Werden zusätzlich noch die Fehler berücksichtigt, die in der Ermittlung von Steigung und Ordinatenabschnitt begründet liegen, ergibt sich der Größtfehler des Dämpfungskoeffizienten α zu $\pm 15\%$. Für den Streukoeffizienten α_S beträgt der Größtfehler $\pm 45\%$.

Mit der gleichen Auswertemethode kann auch die Dämpfungskonstante α' im Bereich der Tetrachlorethen-Anreicherung bestimmt werden. Allerdings muß in diesem Fall Gleichung 30 angewendet werden, die nach Logarithmieren und Multiplikation mit 10 in die folgende Form übergeht:

$$10 \lg \frac{P_R'}{P_0} = 10 \lg \left(\frac{1}{2} S' \cdot \alpha_S' \cdot c \cdot \Delta t \cdot \frac{NA^2}{NA_0^2} \right) - 20 \alpha' \cdot l \quad (41)$$

Zur Ermittlung des Dämpfungskoeffizienten α' wird die Steigung in der Stufe bestimmt, welche in Abbildung 23 die Anreicherungsstelle kennzeichnet. Nach entsprechender Umrechnung wurde für α' bei angereichertem Tetrachlorethen ein Wert von 152 m^{-1} erhalten. Ein so hoher Wert für α' bedeutet, daß nach weniger als 1 m Faserstrecke praktisch keine Lichtintensität mehr in der Faser geführt wird. Das Ergebnis erscheint realistisch, da die Faserdämpfung durch die Anreicherung von Tetrachlorethen stark zunimmt, was sich in der vollständigen Auskopplung der in der Faser vorhandenen Lichtintensität äußert. Der ermittelte Wert für α' von 152 m^{-1} kann jedoch nur eine Näherung darstellen, weil die bereits besprochenen Fehlerquellen zu einer hohen Ungenauigkeit des Ergebnisses führen.

Wie bereits in den grundlegenden Überlegungen erläutert ist der hohe Wert für α' in der Zunahme der Dämpfungskoeffizienten für Absorption α_A' und Streuung α_S' bei der Anreicherung von Tetrachlorethen begründet (Gleichung 16). Es kann jedoch angenommen werden, daß das erhaltene Ergebnis für α' auch von den Strahlungsverlusten beeinflusst ist. Da

an der Anreicherungsstelle Gleichung 40 in Gleichung 41 übergeht, kann die Steigung der aufgetragenen Kurve, aus der α' bestimmt wurde, verfälscht worden sein.

Die Bestimmung des Streukoeffizienten α_S' aus dem Ordinatenabschnitt der an der Stufe angelegten Tangente ist nicht möglich, weil in den Ordinatenabschnitt neben dem Streukoeffizienten α_S' noch weitere unbekannte Größen mit eingehen. So ändert sich bei der Anreicherung von Tetrachlorethen auch die numerische Apertur NA der Faser, da sich bei der Anreicherung der Brechungsindex des Fasermantels n_2 erhöht (Gleichung 3). Der sich im Fasermantel einstellende Mischbrechungsindex ist jedoch experimentell in einfacher Weise nicht zugänglich, weshalb NA nicht quantifiziert werden kann. Außerdem geht auch der Proportionalitätsfaktor S bei der Anreicherung einer chemischen Substanz in S' über, denn nach den Gleichungen 3 und 23 wird S ebenfalls vom Brechungsindex des Fasermantels beeinflusst. Aus diesem Grund ist auch S' nicht bekannt.

Die Dämpfungskoeffizienten α' für die weiteren Substanzen und Substanzmischungen, welche in Abbildung 20 aufgeführt sind, wurden in analoger Weise bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 des Anhangs aufgelistet. Prinzipiell zeigt α' die gleiche Abhängigkeit von der Brechzahl der Substanzen, wie die in Abbildung 20 gezeigte Stufenhöhe. Bei hohen Analytbrechzahlen stellt sich ein Maximum ein, wenn die gesamte Lichtintensität in der Faser ausgekoppelt ist. Bei kleinen Analytbrechungsindizes existiert ein Minimalwert, der durch den Dämpfungskoeffizienten der unbeladenen Faser gegeben ist. Zwischen Minimal- und Maximalwert nimmt α' in Abhängigkeit von der Analytbrechzahl zu. Damit wurden die vorangehenden Überlegungen bestätigt, nach denen diese Abhängigkeit erwartet wurde.

In Abbildung 24 ist die meßbare Rückstreuleistung P_R für verschiedene experimentell bestimmte Dämpfungskoeffizienten simuliert. Zur Berechnung von P_R wurde Gleichung 22 herangezogen. Dabei wurden für den Proportionalitätsfaktor S und für den Streukoeffizienten α_S die Werte der unbeladenen Faser eingesetzt ($S = 1,02 \cdot 10^{-2}$, $\alpha_S = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$). Es wurde also vernachlässigt, daß sich S und α_S bei der Anreicherung einer chemischen Substanz im Fasermantel ändern. Eigentlich müßte bei Trichlorethen und bei dem Substanzgemisch aus Trichlorethen und Dichlormethan Gleichung 30 für die Berechnung der Rückstreuleistung verwendet werden, doch S', α_S' und NA sind nicht bekannt.

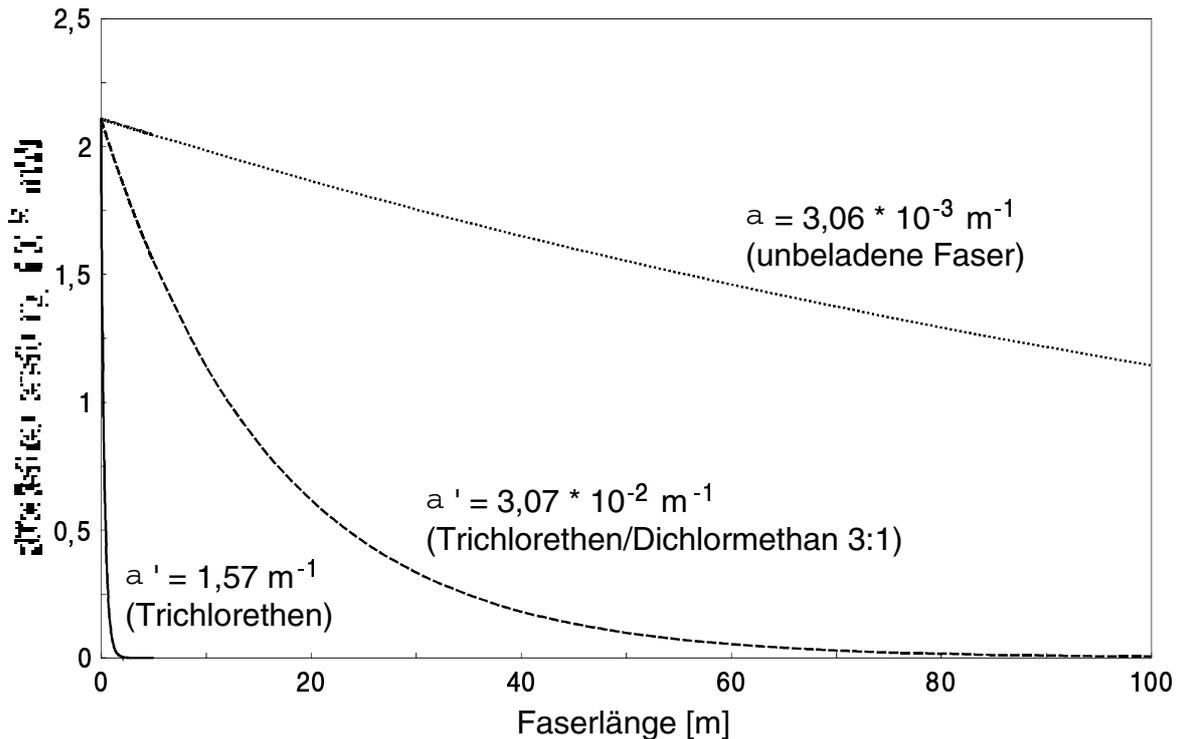


Abb. 24 Meßbare Rückstreuleistung P_R bei verschiedenen Dämpfungskoeffizienten α , berechnet nach Gleichung 22, $S = 1,02 \cdot 10^{-2}$, $\alpha_S = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ m}^{-1}$, $\Delta t = 10 \text{ ns}$, $P_0 = 125 \text{ mW}$.

Aus der Darstellung geht hervor, daß die Rückstreuleistung bei hohen Werten für die Dämpfungskonstante steiler abfällt. Bei der unbeladenen Faser ($\alpha = 3,06 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$) ist noch nach 1 km Faserstrecke eine Rückstreuleistung meßbar. Besitzt die Faserdämpfung einen Wert von $\alpha' = 3,07 \cdot 10^{-2} \text{ m}^{-1}$, ist die Rückstreuleistung bereits nach einer Faserlänge von ca. 100 m auf ein experimentell nicht mehr erfaßbares Maß zurückgegangen. Wenn Trichlorethen im Fasermantel angereichert wird, wodurch sich die Dämpfungskonstante auf $\alpha' = 1,57 \text{ m}^{-1}$ erhöht, ist bereits nach 2,5 m Faserstrecke keine meßbare Rückstreuleistung mehr in der Faser vorhanden.

4.2.6 Konzentrationsabhängigkeit des Rückstreusignals bei wäßrigen Tetrachlorethenlösungen

Nachfolgend soll überprüft werden, ob Signalintensität und Analytkonzentration korrelierbar sind. Dieser Aspekt ist im Hinblick auf quantitative OTDR-Messungen von Bedeutung.

Da zwischen Fasermantel und Analytlösung ein Verteilungsgleichgewicht besteht, nimmt die Analytkonzentration im Fasermantel mit steigender Konzentration in der Lösung zu (Gleichung 27). Falls der Analytbrechungsindex größer als der Brechungsindex des

Fasermantels ist, nimmt mit zunehmender Konzentration im Fasermantel auch der sich dort einstellende Mischbrechungsindex zu. Das hat eine Abnahme der numerischen Apertur und nach den in Abschnitt 4.2.5 gemachten Überlegungen auch eine Zunahme der Dämpfungskoeffizienten α_S' , α_A' und α' mit steigender Analytkonzentration zur Folge. Ein verminderter Wert für die numerische Apertur NA und ein erhöhter Wert für den Dämpfungskoeffizienten α' bewirkt einen steileren Abfall in der Rückstreuleistung (Gleichung 31 bis 33, Abbildung 24). Demnach muß sich auch die Intensität der Stufe im OTDR-Signal mit der Konzentration erhöhen. Deshalb wurde eine Konzentrationsreihe wäßriger Tetrachlorethen-Lösungen gemessen. Der Verteilungskoeffizient K_M von Tetrachlorethen im System Polydimethylsiloxan-Wasser beträgt nach [71] 3015. Tetrachlorethen reichert sich aufgrund seiner schlechten Löslichkeit in Wasser gut im Siliconmantel der Faser an. Die genaue Tetrachlorethen-Konzentration in der Lösung wurde nach Beendigung einer Messung, also nach dem Einstellen eines stabilen Endwertes, UV-spektroskopisch bestimmt.

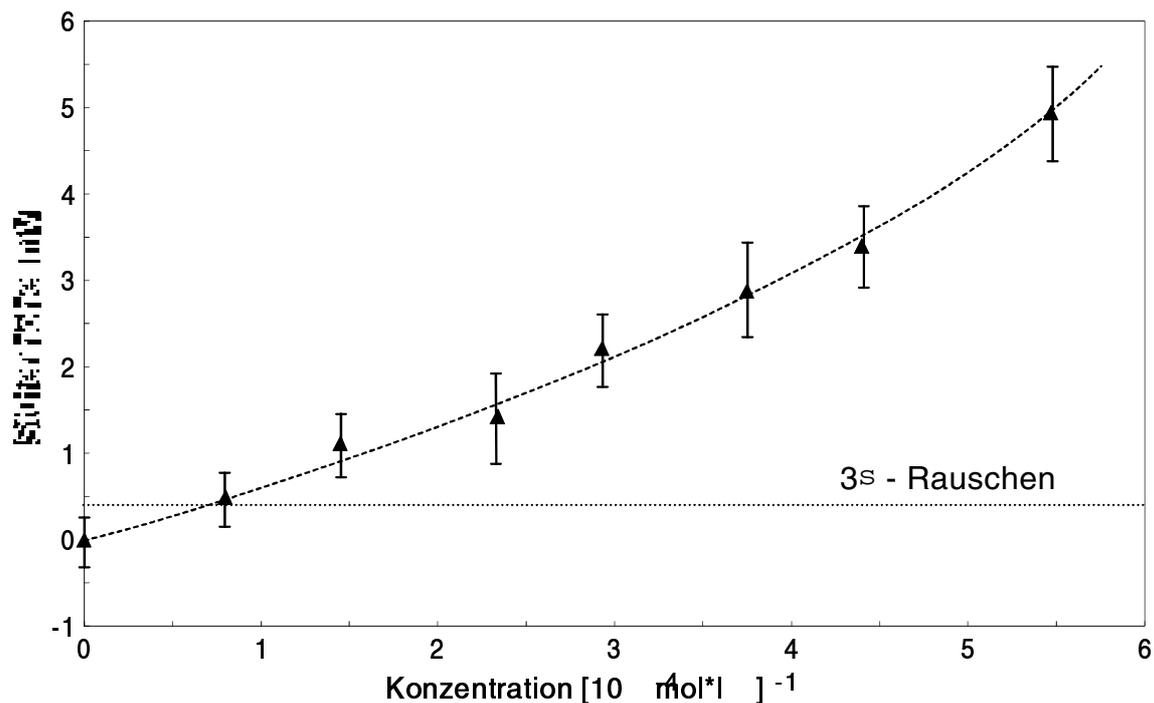


Abb. 25 Konzentrationsabhängigkeit der Stufenhöhe bei der Anreicherung von Tetrachlorethen aus wäßrigen Lösungen; Faserlänge: 50 m; Wechselwirkungsstrecke: 5 m; schalenförmiges Meßgefäß; Anregungswellenlänge: 850 nm.

In Abbildung 25 ist die Intensität der Stufe, die sich beim Kontakt der Faser mit Tetrachlorethen-haltigen Lösungen im OTDR-Signal zeigt, über der Analytkonzentration aufgetragen. Es ist deutlich die erwartete Zunahme der Stufenhöhe mit der Konzentration erkennbar. Auf die Quantifizierung der Dämpfungskoeffizienten α' bei den verschiedenen

Konzentrationen wird jedoch an dieser Stelle verzichtet, da die Bestimmung aufgrund der behandelten Fehlerquellen nur ungenau möglich ist. Grundsätzlich läßt sich jedoch aus Abbildung 25 die Aussage ableiten, daß mit dem OTDR-Meßsystem quantitative Bestimmungen der Analytkonzentrationen möglich sind.

Die Stufenhöhe beim Brechungsindexeffekt ergibt sich rechnerisch aus der Differenz zwischen den beiden Rückstreuleistungen $P_R(l_2)$ und $P_R'(l_3)$. Das folgt aus den Gleichungen 31 und 32 unter Berücksichtigung von Gleichung 10.

$$\text{Stufenhöhe} = \frac{1}{2} c \cdot \Delta t \cdot P_0 \cdot e^{-2\alpha \cdot l_2} \cdot \left(S \cdot \alpha_S - S' \cdot \alpha_S' \cdot \frac{NA^2}{NA_0^2} \cdot e^{-2\alpha' \cdot (l_3 - l_2)} \right) \quad (42)$$

Setzt man in Gleichung 42 die bekannten Größen ein und macht für die unbekanntenen Größen S' , α_S' , NA und α' sinnvolle Annahmen, kann man eine Konzentrationsreihe näherungsweise simulieren, in dem man für NA sinkende und für α' ansteigende Werte einsetzt. Bei der Simulation ergibt sich ein mit zunehmender Analytkonzentration ansteigender Kurvenverlauf für die Stufenhöhe, der sich auf einen Maximalwert einstellt. Der gemessene Kurvenverlauf stimmt qualitativ mit dem berechneten Ergebnis überein. Es ist anzunehmen, daß sich auch in der Messung bei weiter ansteigenden Tetrachlorethen-Konzentrationen aufgrund der vollständigen Auskopplung der in der Faser geführten Lichtintensität wieder eine maximale Stufenhöhe einstellt (vgl. Kapitel 4.2.3). Höhere Konzentrationen waren jedoch nicht mehr meßbar, da die Löslichkeitsgrenze von Tetrachlorethen in Wasser bei $6,03 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ liegt [71].

Zur Berechnung der Nachweisgrenze wurde Gleichung 36 herangezogen. Das Systemrauschen σ wurde aus 30 Blindwertmessungen ermittelt und beträgt 0,134 mV. Die Anfangssteigung s der Konzentrationskurve wurde aus der linearen Regression über die ersten sechs Meßwerte errechnet. Daraus ergab sich eine Nachweisgrenze von $5,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($= 8,8 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) Tetrachlorethen. Die Nachweisgrenze liegt somit in der Größenordnung der im Umweltbereich auftretenden Tetrachlorethen-Kontaminationen von ca. $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ($= 10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) [72].

Die eingezeichneten Fehlerbalken enthalten neben den Schwankungen der Meßwerte im stabilen Endzustand auch die Ungenauigkeit in der Konzentration. Der Konzentrationsfehler kommt dadurch zustande, daß beim Überführen der Meßlösung in eine Küvette für die UV-spektroskopische Bestimmung Verluste an Tetrachlorethen durch Verdampfen und Adsorption an die verwendete Pipette in Kauf genommen werden müssen. Dieser Fehler liegt

schätzungsweise bei etwa 5%. Es wird angenommen, daß der Fehler der eigentlichen UV-Messung hier vernachlässigbar klein ist.

4.2.7 Einfluß der Intensität des eingestrahnten Laserlichts auf das Rückstreusignal

Nach Gleichung 42 ist die meßbare Stufenhöhe proportional zur in die Faser eingekoppelten Lichtleistung P_0 . Um diesen Zusammenhang zu überprüfen, wurde ein Versuch mit der 683 nm-Laserdiode durchgeführt, deren Pulsleistung mit dem Steuergerät variiert werden kann. Dazu wurde Tetrachlorethen in einer Faser angereichert. Nach Einstellen eines stabilen Gleichgewichtszustands wurde die Leistung der Laserdiode variiert. Die von der Laserdiode emittierte Pulsleistung kann mit Hilfe der angelegten Stromstärke berechnet werden, welche am Oszilloskop ablesbar ist. Um jedoch aus der Laserdiodenleistung auf die eingekoppelte Lichtleistung P_0 schließen zu können, muß zusätzlich ein Faktor k_e von 0,12 in Gleichung 42 miteinbezogen werden. Der Faktor berücksichtigt Lichtverluste beim Einkoppeln der Laserpulse in den y-Faserkoppler, beim Durchlaufen des Kopplers, beim Übertritt in die Sensorfaser und beim Auftreffen auf die Photodiode.

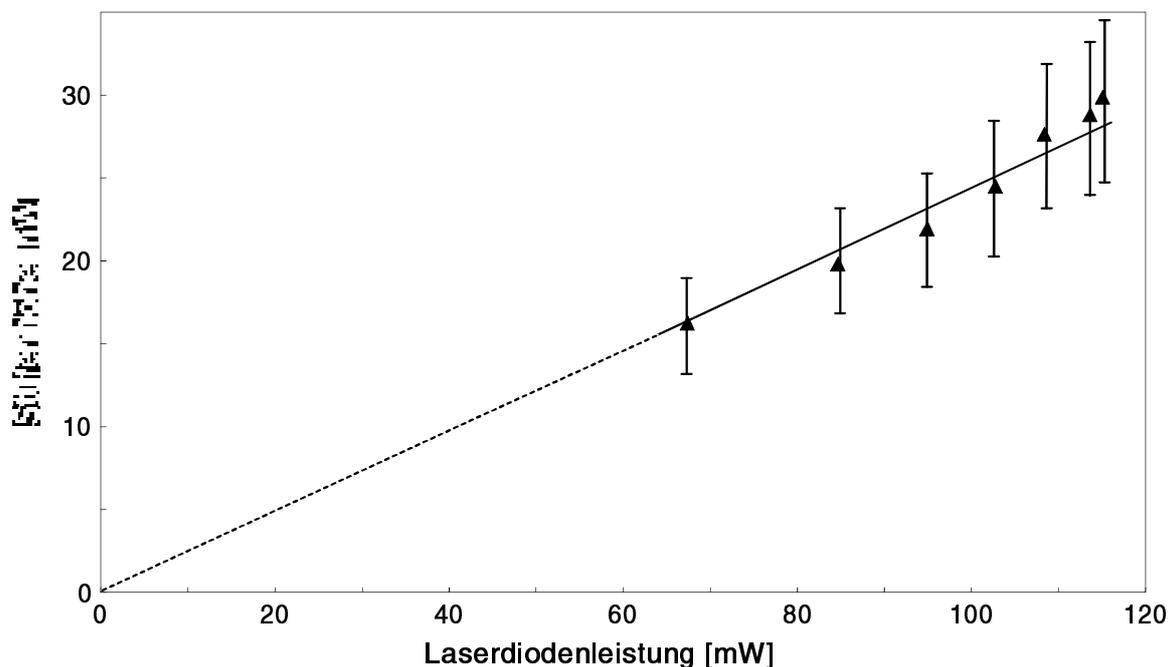


Abb. 26 Abhängigkeit der durch die Anreicherung von Tetrachlorethen hervorgerufenen Stufenhöhe von der Laserdiodenleistung; Wechselwirkungsstrecke: 10 bis 11,6 m; Anregungswellenlänge: 683 nm.

Die gemessene Stufenhöhe bei verschiedenen Pulsleistungen der Laserdiode ist in Abbildung 26 gezeigt. Die erwartete Abhängigkeit zwischen Stufenhöhe und eingekoppelter

Lichtleistung P_0 ist gut in Abbildung 26 erkennbar. Der Gesamtfehler wird dabei wesentlich von der Ungenauigkeit bei der Bestimmung des Faktors k_e , der die Lichtverluste berücksichtigt, beeinflusst.

4.3 Detektion einer absorbierenden Substanz mit OTDR

Bisher wurden nur solche Analyte behandelt, deren Detektion mit dem OTDR-System dadurch möglich ist, daß sie bei ihrer Anreicherung im Fasermantel eine Brechungsindexänderung hervorrufen. In diesem Abschnitt soll nun auf Substanzen eingegangen werden, die das in der Faser geführte Licht im evaneszenten Feld absorbieren. Wenn die Lichtabsorption mit OTDR-Messungen registriert werden kann, sollte auch eine substanzspezifische Erkennung und Ortung von Chemikalien möglich sein, indem die Wellenlänge des Anregungslichts auf eine Absorptionsbande der jeweiligen Chemikalie angepaßt wird.

Für die vorhandene 683 nm-Laserdiode wurde eine Modellsubstanz ausgewählt, an der die Auswirkungen der Lichtabsorption im Fasermantel auf das OTDR-Signal beispielhaft untersucht wurden. Bei der Auswahl der Modellsubstanz war von Bedeutung, daß sie im Siliconmantel der Faser möglichst gut angereichert wird und die von der Laserdiode emittierte Wellenlänge von 683 nm möglichst stark absorbiert. Bei einer Versuchsreihe wurden verschiedene organische Farbstoffe überprüft: Methylenblau (Kapitel 3.7), Nitrosobenzol und Reichardt's Dye (2,6-Diphenyl-4-(2,4,6-triphenyl-1-pyridinio)-phenolat, 73). Das Absorptionsvermögen bei 683 nm wurde UV-Vis-spektroskopisch ermittelt. Das Anreicherungsvermögen im Fasermantel wurde mit einem EFA-Sensor untersucht (Kapitel 3.6). Dazu wurde der Sensor in die jeweilige Farbstofflösung getaucht, worauf im Falle einer Anreicherung im Fasermantel das EFA-Spektrum die Absorptionsbande der Substanz zeigte. Die Wahl fiel auf Methylenblau, dessen Küvetten- und EFA-Spektrum in Abbildung 27 gezeigt ist.

Obwohl die Anregungswellenlänge der Laserdiode $\lambda = 683$ nm nur in der Flanke der Absorptionsbande von Methylenblau liegt, beträgt der molare Extinktionskoeffizient ϵ_m bei dieser Wellenlänge $2,5705 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Methylenblau besitzt also bei der Laserdiodenwellenlänge ein hohes Absorptionsvermögen. Das EFA-Spektrum unterscheidet sich außer einer geringfügigen Verschiebung des Extinktionsmaximums nicht vom Küvettenpektrum und zeigt damit, daß die Anreicherung von Methylenblau im Siliconmantel der Faser möglich ist. Eine Anreicherung findet jedoch nur statt, wenn Methylenblau in Ethanol gelöst ist. Bei wäßrigen Methylenblaulösungen konnte keine Anreicherung festgestellt werden. Das liegt daran, daß das Thiazinium-Ion (Abbildung 13) nicht aus stark polarer wäßriger Umgebung in

das unpolare Silicon eindiffundiert. Wenn Methylenblau in Ethanol gelöst ist, gelangt es zusammen mit dem Lösungsmittel in das aufquellende Mantelmaterial. Der Anreicherungsprozess dauert etwa zwei Stunden bis zur Einstellung eines stabilen Gleichgewichtswerts.

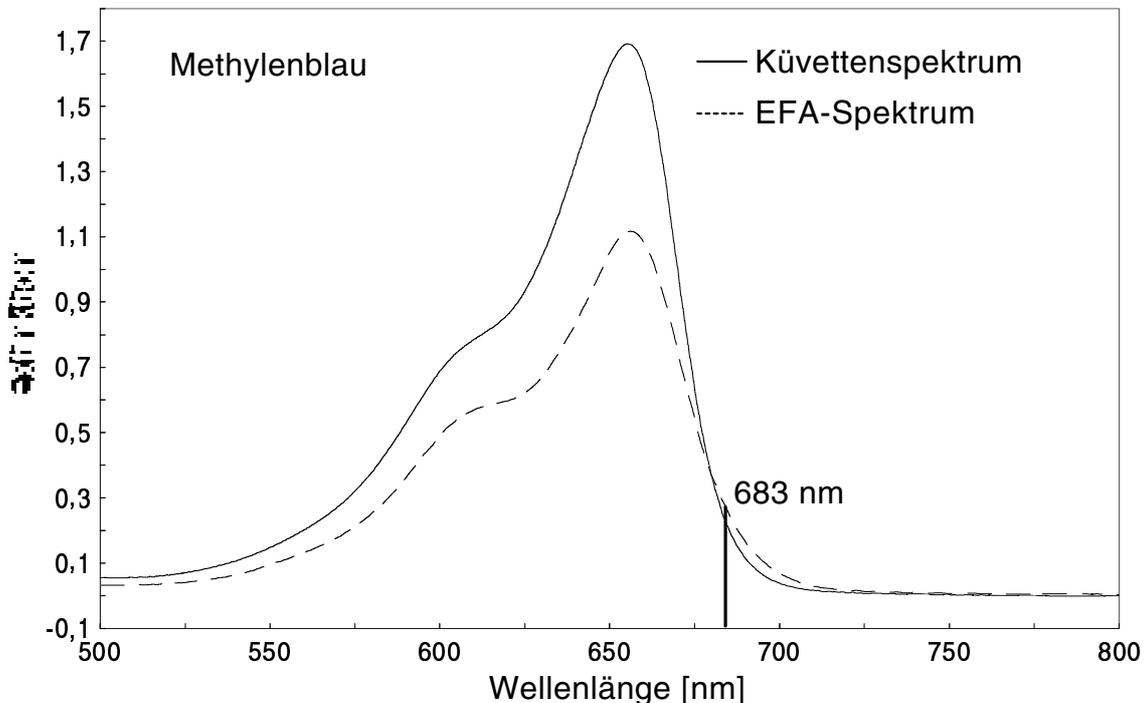


Abb. 27 Küvetten- und EFA-Spektrum ethanolischer Lösungen von Methylenblau; Küvetten-Spektrum: $C = 1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, optische Weglänge: 1 mm; EFA-Aufnahme: $C = 9,8 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Anreicherungsphase.

4.3.1 OTDR-Aufnahme bei einer absorbierenden Substanz im Fasermantel

Abbildung 28 zeigt den Verlauf des Rückstreusignals bei Kontakt der Faser mit einer ethanolischen Lösung von Methylenblau. Dabei zeigt sich an der Anreicherungsstelle eine Stufe, wie sie auch beim in Kapitel 4.2 diskutierten Brechungsindexeffekt beobachtet wurde. Die Stufe resultiert hier jedoch nicht aus den Strahlungsverlusten infolge von Brechungsindexänderungen im Fasermantel, sondern aus der Lichtabsorption durch das angereicherte Methylenblau. Der Lichtverlust an der Anreicherungsstelle durch die Absorption im evaneszenten Feld führt dazu, daß der Reflex vom Faserende bei 670 ns auf die Intensität von 3 mV absinkt. Die Stufe ist hier weniger intensiv als beim in Abbildung 16 gezeigten Brechungsindexeffekt, da es sich einerseits um einen anderen Dämpfungsmechanismus handelt und andererseits mit der leistungsschwächeren 683 nm-Laserdiode

gearbeitet wurde. Das Signal, das sich direkt neben dem Anregungspuls zeigt, kommt von der Reflexion an der Kopplungsstelle zwischen Sensorfaser und y-Faserkoppler und wurde mehrfach innerhalb des Kopplers hin und her reflektiert.

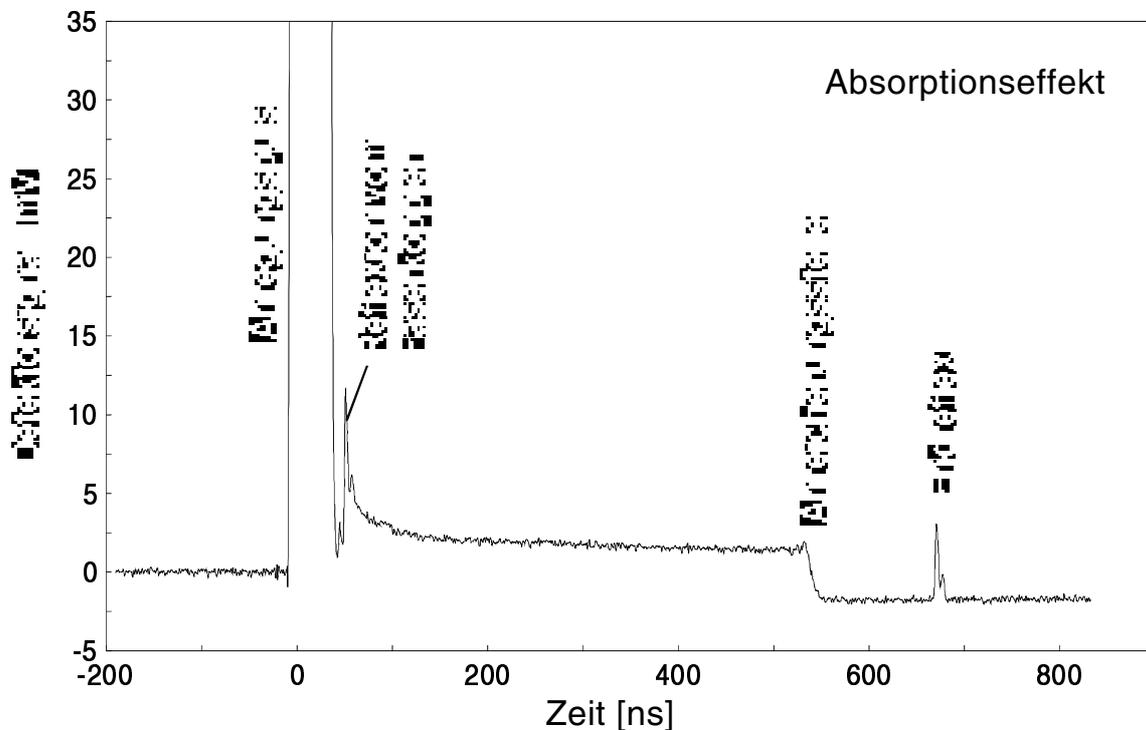


Abb. 28 OTDR-Messung einer ethanolischen Methylenblaulösung im Gleichgewichtszustand; Konzentration: $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; kontaktierter Faserabschnitt: 53 bis 55 m; Anregungswellenlänge: 683 nm.

Es kann ausgeschlossen werden, daß sich das Lösungsmittel Ethanol auf die Struktur der OTDR-Aufnahme auswirkt. Da Ethanol eine kleinere Brechzahl als der Fasermantel hat, kann es an der Anreicherungsstelle lediglich einen geringfügigen Anstieg der Basislinie verursachen (Kapitel 4.2.3 und 4.2.4). Dieser ist jedoch mit der 683 nm-Laserdiode aufgrund ihrer geringen Pulsleistung nicht meßbar. Das wurde mit einem Referenzversuch überprüft, bei dem nur das reine Ethanol mit der Faser in Kontakt gebracht wurde. Bei diesem Experiment wurde an der Anreicherungsstelle keine Veränderung im Rückstreusignal festgestellt. Mit einer Brechungsindexmessung der Methylenblaulösung wurde außerdem gezeigt, daß der Brechungsindex der Lösung dem des reinen Lösungsmittels entspricht. Deshalb kann ein Brechungsindexeffekt hier nicht für den in der OTDR-Aufnahme auftretenden abrupten Lichtverlust verantwortlich sein. Demnach sind also auch Substanzen mit kleinerem Brechungsindex als der Fasermantel mit der OTDR-Methode detektier- und

lokalisierbar, wenn man eine Wellenlänge einstrahlt, die von dem jeweiligen Analyten absorbiert wird.

Der Lichtverlust an der Anreicherungsstelle bei einer Verzögerungszeit von 534 ns rührt von der Lichtabsorption durch Methylenblau im evaneszenten Feld her. Deshalb steigt an der Anreicherungsstelle die Faserdämpfung stark an. Im Gegensatz zum Brechungsindexeffekt, wo der Lichtverlust durch die Abstrahlung geführter Moden verursacht wird, ist hier also die Lichtabsorption im Fasermantel durch angereicherte Analytmoleküle für die Dämpfung verantwortlich. Aufgrund der Absorptionsverluste und dem damit verbundenen Anstieg des Absorptionskoeffizienten α_A nimmt der Dämpfungskoeffizient α' zu.

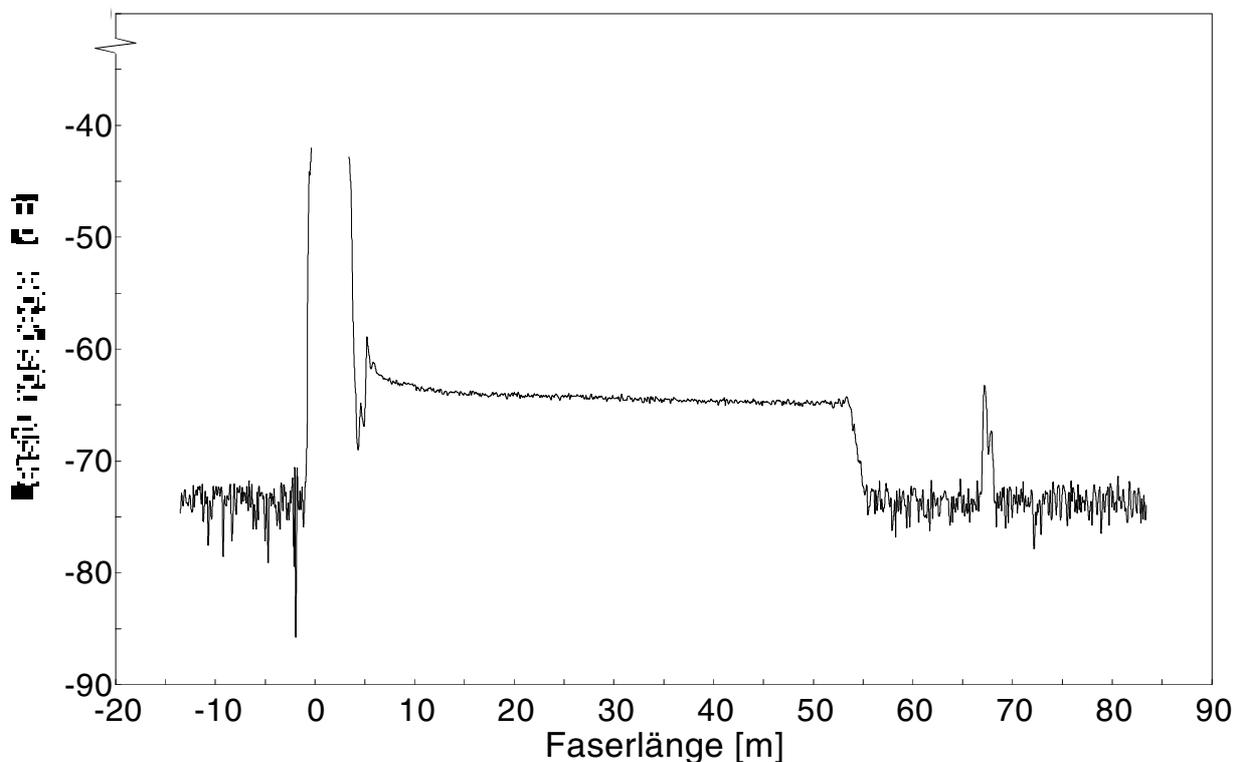


Abb. 29 Auftragung des Leistungspegels einer OTDR-Messung von in Ethanol gelöstem Methylenblau (Abbildung 28); Hochpaßverhalten des Photodiodenmoduls korrigiert.

Zur Bestimmung des Dämpfungskoeffizienten α' beim Absorptionseffekt ist in Abbildung 29 der Leistungspegel über der Faserlänge aufgetragen. Durch das Logarithmieren wird der Lichtverlust an der Anreicherungsstelle deutlicher hervorgehoben. Der daraus ermittelte Dämpfungskoeffizient α' für die Anreicherung einer ethanolischen Methylenblaulösung mit einer Konzentration von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ beträgt $26,95 \text{ m}^{-1}$. Die Faserdämpfung ist also durch die

stark absorbierenden Farbstoffmoleküle im Fasermantel gegenüber einer unbeladenen Faser ($\alpha = 3,06 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$) um mehrere Größenordnungen erhöht.

4.3.2 Konzentrationsabhängigkeit des Rückstreusignals

Je mehr absorbierende Moleküle sich im Fasermantel anreichern, umso stärker ist der Lichtverlust, also die Faserdämpfung, an der Anreicherungsstelle. Nach den Gleichungen 27 und 28 nimmt die Dämpfungskonstante für die Absorption α_A' und damit auch die Gesamtdämpfungskonstante α' mit steigender Analytkonzentration zu. Deshalb sollte die Stufenhöhe im OTDR-Signal mit der Konzentration ansteigen. Zur Überprüfung dieser Überlegungen wurde eine Konzentrationsreihe von Methylenblaulösungen gemessen. Das Ergebnis ist in Abbildung 30 gezeigt. Daraus geht deutlich die Zunahme der Stufenhöhe mit der Konzentration an Methylenblau hervor. Die in der Abbildung eingetragenen Fehlergrenzen setzen sich aus dem Schwanken der Meßwerte im stabilen Endzustand, dem Wägefehler bei der Einwaage des Farbstoffs und der Meßungenauigkeit beim Ansetzen der Lösungen zusammen. Dabei wird der Gesamtfehler hauptsächlich durch das Systemrauschen (0,134 mV), das in den Meßwertschwankungen enthalten ist, bestimmt.

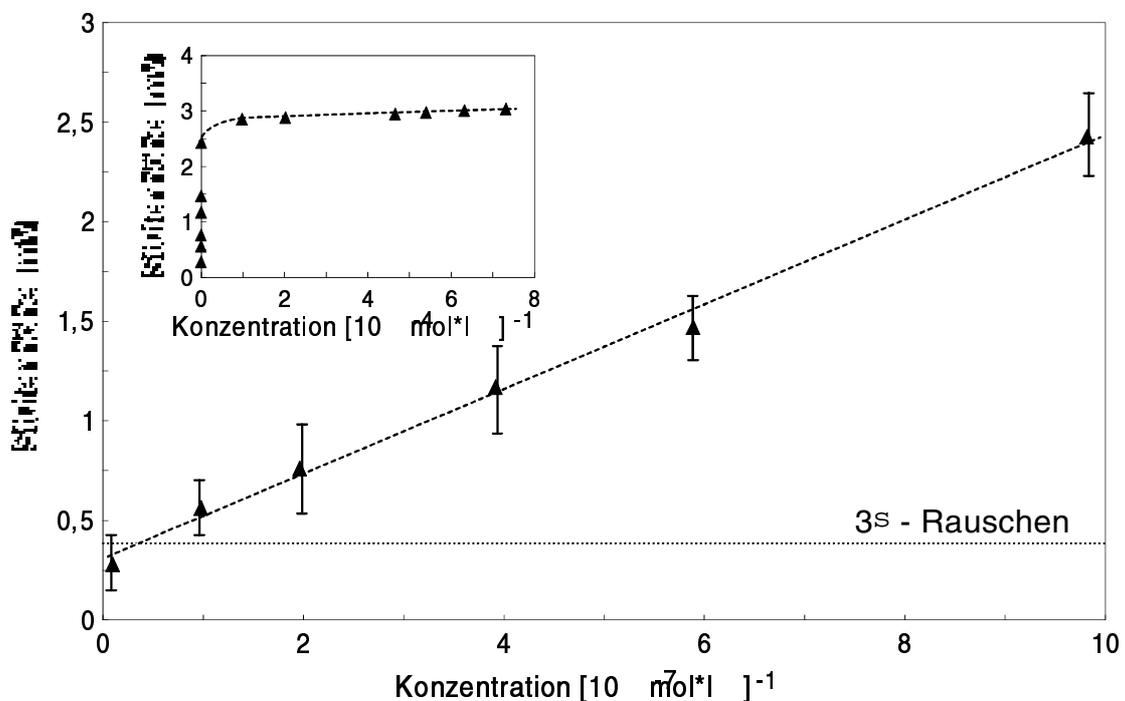


Abb. 30 Konzentrationsabhängigkeit der Absorptionsstufe bei der Anreicherung ethanolischer Methylenblaulösungen; Wechselwirkungsstrecke: 2 m; Anregungswellenlänge: 683 nm.

Da die Dämpfung in diesem Fall hauptsächlich durch die Absorption der angereicherten Farbstoffmoleküle verursacht wird, können die Lichtverluste durch Streuung und Strahlung vernachlässigt werden. Dann gilt: $\alpha' = \alpha_A' = \eta \cdot \epsilon_m \cdot C_M$ (Gleichung 28). Für die im kontaktierten Faserabschnitt zurückgestreute Lichtleistung P_R' erhält man nach Einsetzen in Gleichung 29

$$P_R' = \frac{1}{2} S' \cdot \alpha_S' \cdot c \cdot \Delta t \cdot P_0 \cdot e^{-2\eta \cdot \epsilon_m \cdot C_M \cdot l} \quad (43)$$

Die in Abbildung 30 enthaltene Stufenhöhe folgt aus der Differenz der beiden Rückstreuleistungen $P_R(l_2)$ und $P_R'(l_3)$ (Gleichungen 31 und 32). Unter Vernachlässigung von Streu- und Strahlungsverlusten und unter Berücksichtigung von Gleichung 43 wird die folgende Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Analytkonzentration erhalten:

$$\text{Stufenhöhe} = \frac{1}{2} c \cdot \Delta t \cdot P_0 \cdot e^{-2\alpha \cdot l_2} \cdot \left(S \cdot \alpha_S - S' \cdot \alpha_S' \cdot e^{-2\eta \cdot \epsilon_m \cdot C_M \cdot (l_3 - l_2)} \right) \quad (44)$$

Setzt man in Gleichung 44 die jeweiligen Größen ein und macht für die unbekanntenen Größen S' , α_S' und C_M sinnvolle Annahmen, so zeigt sich, daß die Stufenhöhe zunächst mit zunehmender Analytkonzentration ansteigt und sich dann auf einen Maximalwert einstellt. In Abbildung 30 ist ein solcher Verlauf sichtbar. Bei hohen Methylenblaukonzentrationen wird bereits bei ca. 3 mV eine maximale Stufenhöhe erreicht, wenn die gesamte im Fasermantel transportierte Lichtintensität absorbiert ist. Deshalb beträgt auch in Abbildung 28 die Intensität der Stufenhöhe nur etwa 3 mV, obwohl eine Konzentration an Methylenblau von $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gemessen wurde.

Nach Gleichung 43 kann man davon ausgehen, daß der Lichtverlust durch Absorption nicht nur bei erhöhter Analytkonzentration zunimmt, sondern auch bei stärkerem Absorptionsvermögen der betreffenden Substanzen. Das Absorptionsvermögen eines Stoffes wird durch den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_m ausgedrückt. Diese Abhängigkeit wurde jedoch in der vorliegenden Arbeit nicht überprüft.

4.4 Detektion einer fluoreszierenden Substanz mit OTDR

Im Fasermantel angereicherte Substanzen können nicht nur das durch die Faser transportierte Licht im evaneszenten Feld durch Absorption schwächen. Es ist auch möglich, daß Moleküle bei der Lichtabsorption im evaneszenten Feld zur Aussendung von Fluoreszenzlicht angeregt werden. Über das evaneszente Feld geführter Moden kann ein Teil des im Fasermantel emit-

tierten Lichts in den Faserkern gelangen und weitertransportiert werden [74]. Auf diese Weise wird das Fluoreszenzlicht auch bei OTDR-Messungen detektierbar. Von Lieberman und Mitarbeitern ist in [75] und [76] das Einkoppeln von Fluoreszenzlicht aus dem Fasermantel in den Kern genauer untersucht worden. Allerdings wurden mit den beschriebenen Sensoren, bei denen im Fasermantel immobilisierte Fluoreszenzfarbstoffe auf die Anwesenheit von Ammonium oder Sauerstoff reagierten, keine orts aufgelösten Messungen durchgeführt.

Um die Auswirkungen von fluoreszierenden Analytmolekülen im Fasermantel auf OTDR-Aufnahmen untersuchen zu können, wurde eine weitere Modellsubstanz ausgewählt, die von der 683 nm-Laserdiode zur Emission von Fluoreszenzlicht angeregt wird. Aus einer Reihe verschiedener Farbstoffe erschien Rhodamin800 als Modellsubstanz am besten geeignet. Rhodamin800 wird bei 683 nm nicht nur zur Fluoreszenz angeregt, sondern ist auch in ethanolischer Lösung gut im Fasermantel anreicherbar. Abbildung 31 zeigt das Absorptions-, Fluoreszenz- und EFA-Spektrum einer ethanolischen Rhodamin800-Lösung.

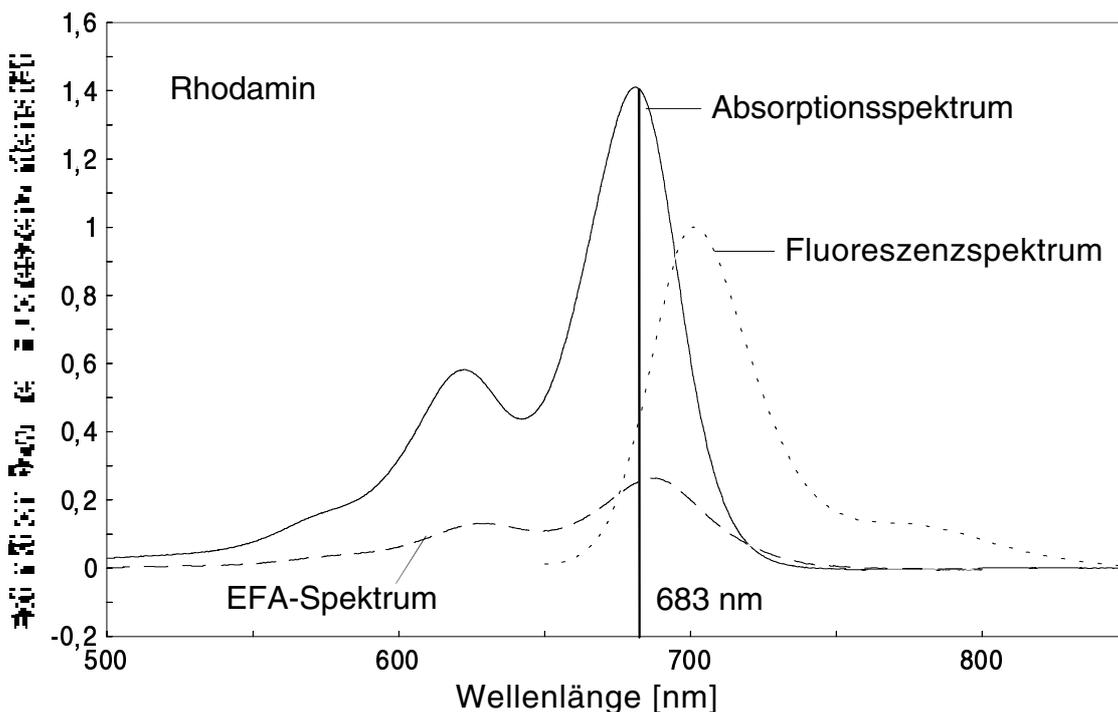


Abb. 31 Absorptions-, Fluoreszenz- und EFA-Spektrum ethanolischer Lösungen von Rhodamin800; Absorptionsspektrum: $C = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Küvettschichtdicke 1 mm; Fluoreszenzspektrum: $C = 4,7 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Küvettschichtdicke: 1 cm, Anregungswellenlänge: 683 nm, Normierung auf das Maximum; EFA-Spektrum: $C = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, Gleichgewichtszustand.

Das EFA-Spektrum, das mit dem gemessenen Absorptionsspektrum gut übereinstimmt, belegt das Eindringen der Farbstoffmoleküle in den Fasermantel. Vergleicht man die Intensität von

Absorptions- und EFA-Spektrum, dann fällt die deutlich geringere Intensität des EFA-Spektrums auf, obwohl in der Lösung die gleiche Farbstoffkonzentration vorlag. Das liegt daran, daß die Rhodamin-Konzentration in der Siliconmatrix des Fasermantels geringer ist als in der Lösung.

Das Absorptionsmaximum von in Ethanol gelöstem Rhodamin800 liegt bei 682 nm. Im EFA-Spektrum erscheint das Absorptionsmaximum dagegen bei 687 nm. Für die Verschiebung dürften Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle mit der Siliconmatrix verantwortlich sein. Der molare Extinktionskoeffizient ϵ_m einer ethanolischen Rhodamin800-Lösung beträgt bei der Wellenlänge der Laserdiode von 683 nm $9,8585 \cdot 10^4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Das Absorptionsvermögen des Farbstoffs ist also bei der betreffenden Wellenlänge sehr stark. Wird eine Rhodaminlösung mit einer Wellenlänge von 683 nm angeregt, liegt das Maximum des Fluoreszenzemissionsspektrums bei 701 nm. Die Fluoreszenzquantenausbeute Q von Rhodamin800 in ethanolischer Lösung konnte trotz ausgiebiger Literaturrecherchen und Erkundigungen beim Hersteller nicht ausfindig gemacht werden.

4.4.1 OTDR-Aufnahme bei einer fluoreszierenden Substanz im Fasermantel

Wird die Sensorfaser an einer bestimmten Stelle mit einer Lösung von Rhodamin800 in Ethanol in Kontakt gebracht, dann zeigt sich die in Abbildung 32 dargestellte OTDR-Aufnahme. Direkt nach dem Anregungspuls ist das vom y-Faserkoppler herrührende Signal erkennbar. Bei 205 ns zeigt sich der Reflex vom Faserende. An der Anreicherungsstelle bei 102 ns erscheint ein intensives Fluoreszenzsignal. Dieses Ergebnis stimmt mit dem in [19] erhaltenen Ergebnis überein. Die in den Fasermantel eindiffundierten Farbstoffmoleküle werden im evaneszenten Feld durch die in der Faser geführte Lichtintensität zur Aussendung von Fluoreszenzlicht angeregt. Ein Teil des Fluoreszenzlichts gelangt über das evaneszente Feld in den Faserkern und wird zum Faseranfang transportiert, wo es von der Photodiode detektiert wird. Die zusätzliche, von den Farbstoffmolekülen ausgehende Lichtintensität äußert sich in der OTDR-Aufnahme in einem ausgeprägten asymmetrischen Signal. An der charakteristischen Form des Fluoreszenzsignals läßt sich der Fluoreszenzeffekt vom Absorptions- und dem Brechungsindexeffekt unterscheiden.

Bei der genauen Betrachtung der Form des Fluoreszenzsignals fällt die exponentiell abfallende Signalflanke auf. Der exponentielle Abfall rührt von der Relaxation der angeregten Farbstoffmoleküle in den Grundzustand her. Die Relaxation findet unter Aussendung von

detektierbarem Fluoreszenzlicht statt. Die Lebensdauer des angeregten Zustands liegt nach [77] und [78] bei etwa 0,1 bis 100 ns. Die in Abbildung 32 graphisch bestimmte Fluoreszenz-Lebensdauer beträgt 9 ns und liegt damit im Bereich der Literaturangabe.

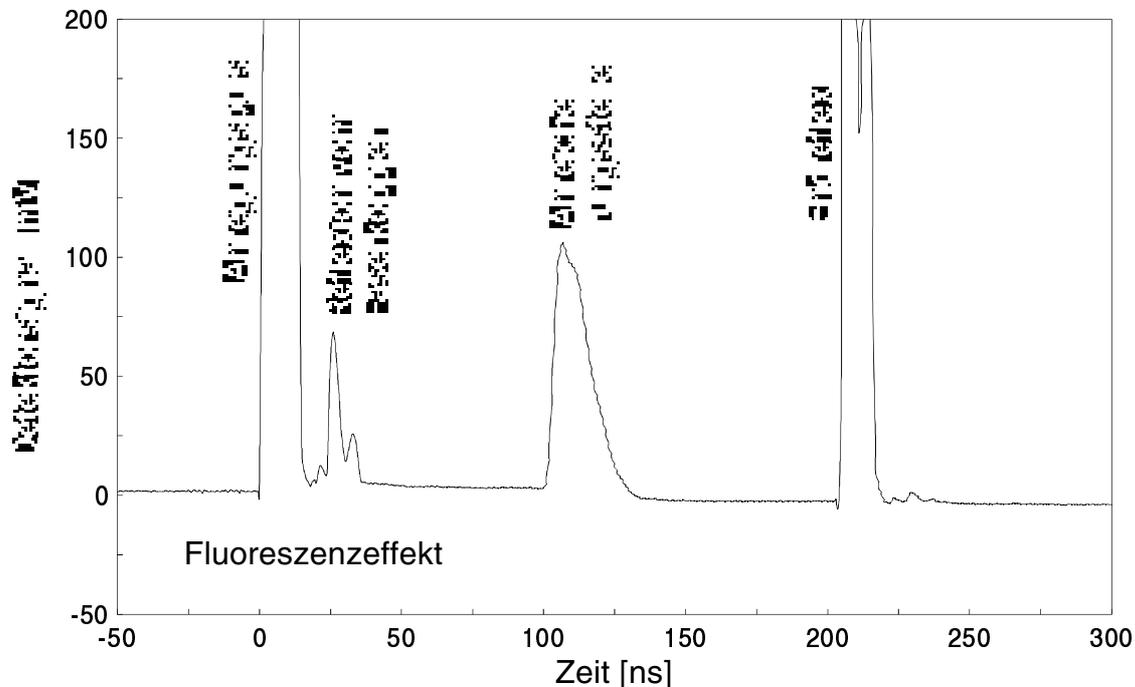


Abb. 32 OTDR-Messung einer ethanolischen Rhodamin800-Lösung; $C = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Wechselwirkungsstrecke: 9,5 bis 11,5 m; Anregungswellenlänge: 683 nm.

Auf die Möglichkeit, das rückgestreute Anregungslicht mit einem Langpaßfilter auszublenden, wurde verzichtet, da das Fluoreszenzsignal deutlich gegenüber dem Streulicht hervortritt, wie in der obigen Abbildung zu sehen ist.

Ein Teil des Fluoreszenzlichts, das in den Faserkern gelangt, wird auch in Vorwärtsrichtung durch die Faser transportiert und läuft zusammen mit dem Anregungspuls zum Faserende. Das dadurch verursachte, zusätzliche Streulicht ist jedoch von geringer Intensität, so daß keine meßbare Veränderung der Basislinie bewirkt wird.

Die Lichtabsorption, die dem Aussenden von Fluoreszenzlicht vorausgeht, kann mit dem OTDR-System nicht getrennt aufgelöst detektiert werden, da der Prozeß der elektronischen Anregung innerhalb von nur ca. 10^{-15} s stattfindet [78, 79]. Man erkennt jedoch in Abbildung 32 den Abfall der Basislinie nach dem Fluoreszenzsignal. Dieser Abfall, der durch die in Kapitel 4.3 beschriebene Lichtabsorption verursacht wird, ist nach dem Logarithmieren in Abbildung 33 deutlicher sichtbar.

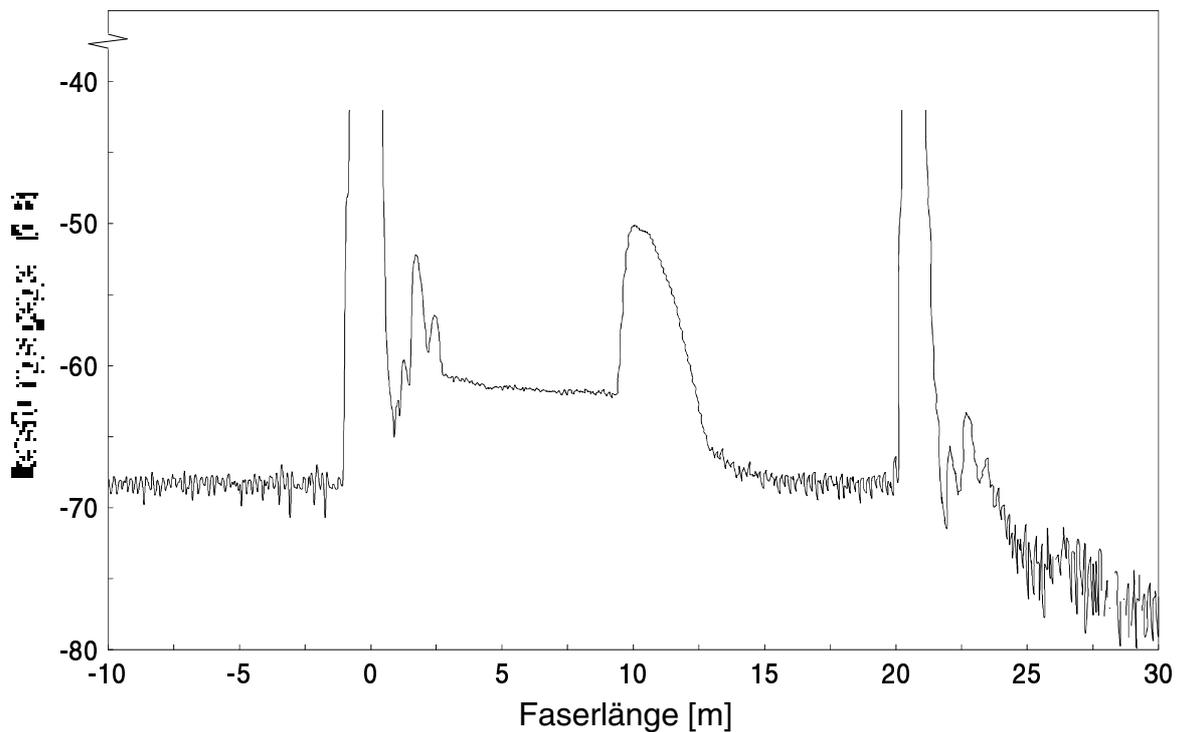


Abb. 33 Auftragung des Leistungspegels einer OTDR-Messung von in Ethanol gelöstem Rhodamin800 (Abbildung 32); Hochpaßverhalten des Photodiodenmoduls korrigiert.

Die Detektion und Lokalisation von fluoreszierenden Substanzen mittels OTDR ist also gut möglich. Die dabei auftretenden Fluoreszenzsignale sind deutlich an ihrer exponentiell abfallenden Signalfanke erkennbar. Allerdings wird das örtliche Auflösungsvermögen durch das allmähliche Abklingen des Signals vermindert. Befinden sich beispielsweise zwei Anreicherungsstellen direkt hintereinander, kann das Signal von der zweiten Anreicherungsstelle erst getrennt vom ersten Signal detektiert werden, wenn dieses vollständig abgeklungen ist. Bei der Analyse fluoreszierender Substanzen ist also das örtliche Auflösungsvermögen nicht nur durch die Breite der Anregungspulse gegeben, sondern auch durch die Fluoreszenzabklingzeit der betreffenden Substanz.

Für den Fall fluoreszierender Analytmoleküle im Fasermantel existiert noch kein theoretisches Modell zur Beschreibung der Rückstreu- bzw. Fluoreszenzlichtleistung, die am Faseranfang mit einem OTDR-Aufbau meßbar ist. Im Anhang 6.2 ist deshalb versuchsweise eine Beziehung hergeleitet, die das in einer OTDR-Aufnahme auftretende Fluoreszenzsignal annähernd beschreibt.

4.4.2 Konzentrationsabhängigkeit des Fluoreszenzsignals

In Abbildung 34 ist die Konzentrationsabhängigkeit des OTDR-Fluoreszenzsignals gezeigt. Die Signalintensität wurde durch Differenzbildung zwischen einem Wert der Basislinie unmittelbar vor der Anreicherungsstelle und der maximalen Signalthöhe ermittelt.

Je mehr fluoreszierende Teilchen im Fasermantel vorhanden sind, umso mehr Fluoreszenzlicht kann in den Faserkern eingekoppelt werden. Deshalb muß die Intensität des Fluoreszenzsignals mit der Analytkonzentration ansteigen. Ein solcher Zusammenhang geht auch aus der in Abschnitt 6.2 hergeleiteten Beziehung 55 hervor. Die experimentellen Ergebnisse, die in Abbildung 34 dargestellt sind, stimmen mit diesen Überlegungen überein. Bei Konzentrationen zwischen 0 und $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ist eine Zunahme des Fluoreszenzsignals mit der Rhodaminkonzentration deutlich erkennbar. Bei Konzentrationen $> 0,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ flacht die Meßkurve ab, und es stellt sich ein Maximalwert ein, da sich die Fluoreszenzintensität aufgrund von Selbstabsorptions- und Quencheffekten nicht mehr mit der Konzentration vergrößert.

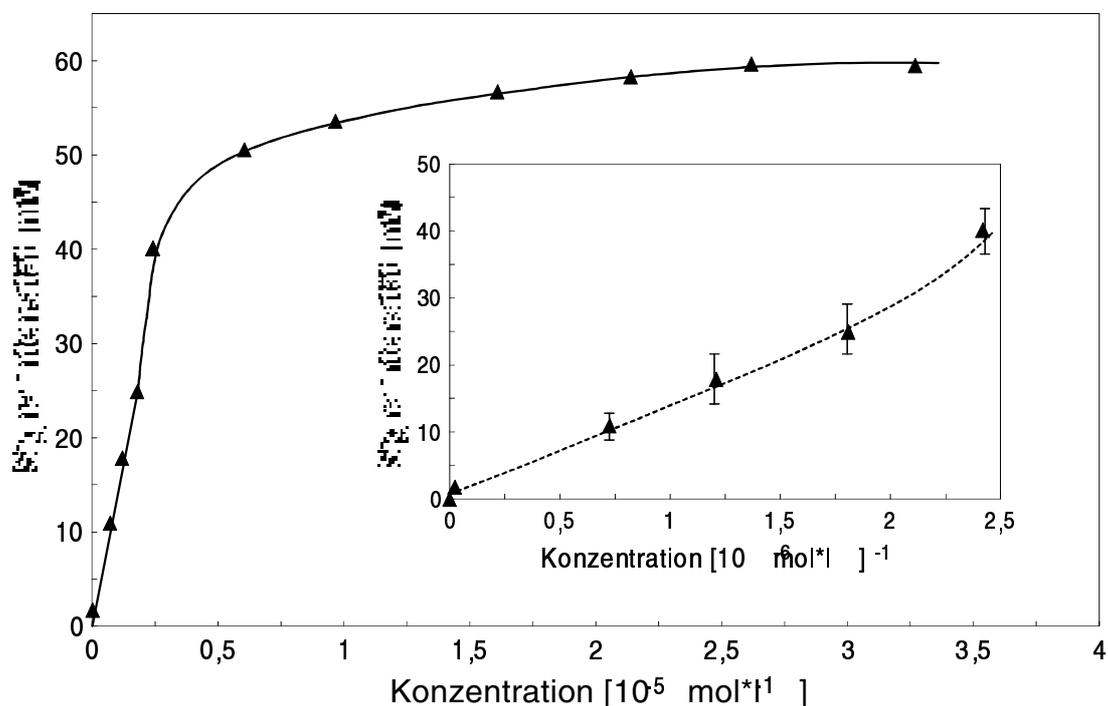


Abb. 34 Konzentrationsabhängigkeit des Fluoreszenzsignals bei der Anreicherung ethanolischer Rhodamin800-Lösungen; Wechselwirkungsstrecke: 2 m; Anregungswellenlänge: 683 nm.

Die aus der obigen Konzentrationsreihe berechnete Nachweisgrenze für in Ethanol gelöstes Rhodamin800 beträgt $2,6 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Es ist anzunehmen, daß die Nachweisgrenze nicht nur von der eingekoppelten Lichtleistung, sondern auch vom Extinktionskoeffizienten und von der Fluoreszenzquantenausbeute eines Analyten abhängt (Gleichung 55). Substanzen, die stark absorbieren und fluoreszieren, sind mit höherer Empfindlichkeit meßbar.

Wie auch bei der Methylenblau-Konzentrationsreihe umfassen die in Abbildung 34 angegebenen Fehlergrenzen die Schwankungen der Meßwerte im Gleichgewichtszustand und die Wäge- und Meßungenaugigkeit bei der Herstellung der Proben. Der Gesamtfehler wird hauptsächlich durch die Ungenauigkeit in der Konzentration verursacht. Das Systemrauschen ist hier aufgrund der hohen Signalintensitäten nur von geringem Einfluß auf den Gesamtfehler.

4.4.3 Vergleich des Anreicherungsverhaltens bei OTDR- und EFA-Messungen

Um zu überprüfen, ob das Anreicherungsverhalten eines beliebigen Analyten bei einem OTDR-Versuch einer EFA-Messung entspricht, wurde eine Vergleichsmessung durchgeführt. Die selbe Lösung wurde parallel mit der OTDR-Apparatur und der EFA-Sonde gemessen. Dabei wurde auf identische Bedingungen geachtet: Die Lösungen waren auf jeweils $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ temperiert, sie wurden während den Messungen mit etwa gleicher Rührgeschwindigkeit gerührt, und die Faser mit gleichem Kern- und Manteldurchmesser war für die OTDR-Messung mit einem der EFA-Sonde vergleichbaren Biegeradius aufgewickelt.

Im Vergleich zur Sorptionskinetik von Trichlorethen (Abbildung 19) ist die Anreicherung von Rhodamin800 wesentlich langsamer, wie aus Abbildung 35 hervorgeht. Hier stellt sich der Maximalwert erst nach etwa einer Stunde ein. Das liegt daran, daß die Farbstoffmoleküle wesentlich größer sind als die Trichlorethenmoleküle. Darüber hinaus befinden sie sich in einem Lösungsmittelkäfig. Deshalb brauchen sie länger, um in das netzartig strukturierte Silicon des Fasermantels einzudiffundieren.

In Abbildung 35 ist eine gute Übereinstimmung von OTDR- und EFA-Messung erkennbar. Zu Beginn läuft die Anreicherung beim OTDR-System zwar etwas schneller ab als bei der EFA-Sonde, doch die Abweichung ist nur klein und mit der Meßungenaugigkeit zu erklären. Diese ergibt sich aus dem Schwanken der Meßwerte im Endzustand, das die Leistungsschwankungen der Lichtquellen und das optische Rauschen beinhaltet.

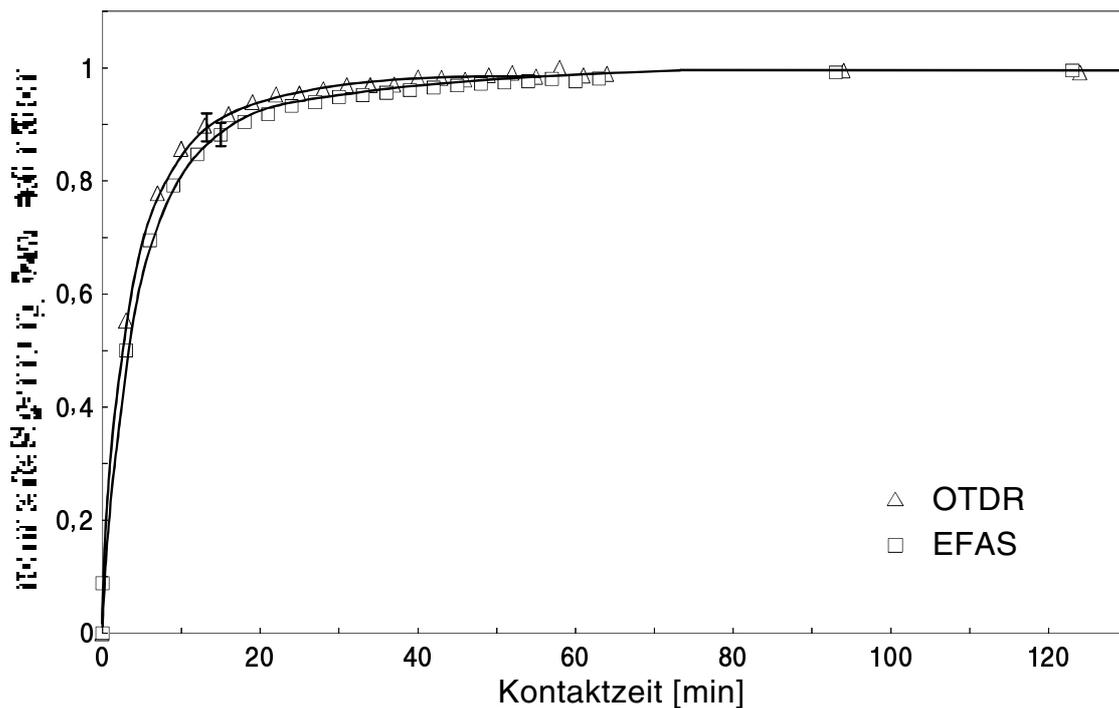


Abb. 35 Vergleich des Anreicherungsverhaltens von Rhodamin800 gelöst in Ethanol bei Messungen mit dem OTDR- und dem EFAS-System; Normierung der Signalintensitäten auf den Sättigungswert; Konzentration der Meßlösung: $3,3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$.

Insgesamt läßt sich feststellen, daß die Kinetik des Anreicherungsprozesses in der OTDR-Sensorfaser mit der EFA-Sonde vergleichbar ist. Das liegt daran, daß das gleiche Fasermaterial verwendet wird, und die Faser der gleichen Vorbehandlungsmethode unterzogen wird. Infolgedessen lassen sich die Aussagen, die in [80] über die Kinetik der Analytsorption beim EFA-Sensor gemacht werden, auf OTDR-Messungen übertragen.

4.5 Einfluß der Länge der Wechselwirkungsstrecke auf das OTDR-Signal

In diesem Abschnitt soll untersucht werden, wie sich die OTDR-Signale verändern, wenn unterschiedliche Faserlängen mit einer Analytlösung in Kontakt treten. Falls die OTDR-Signalforn mit der Ausdehnung der Anreicherungsstelle korrelierbar ist, läßt sich daraus auf die Ausdehnung einer Leakage schließen. Der Einfluß der Wechselwirkungsstrecke auf die Signalforn wird für die besprochenen Effekte getrennt diskutiert.

4.5.1 Brechungsindexeffekt

Zur Untersuchung des Einflusses der Wechselwirkungslänge beim Brechungsindexeffekt werden die OTDR-Messungen mit 1,1,1-Trichlorethan durchgeführt, da man aufgrund des Brechungsindexes dieser Substanz noch weit von der vollständigen Auskopplung der geführten Lichtintensität entfernt ist (Kapitel 4.2.3 und Tabelle 2).

Werden unterschiedlich lange Sensorfaserstücke mit 1,1,1-Trichlorethan in Kontakt gebracht, verändert sich das durch den Brechungsindexeffekt im Fasermantel hervorgerufene OTDR-Signal wie in Abbildung 36 dargestellt ist. Die Abbildung zeigt nur das zeitliche Fenster in der OTDR-Aufnahme, welches die Kontaktzone mit dem Analyten widerspiegelt. Bei einer Wechselwirkungsstrecke zwischen Faser und Lösungsmittel von 40 cm ist nur eine kleine Stufe erkennbar. Mit zunehmender Wechselwirkungslänge steigen Breite und Intensität der Stufe an.

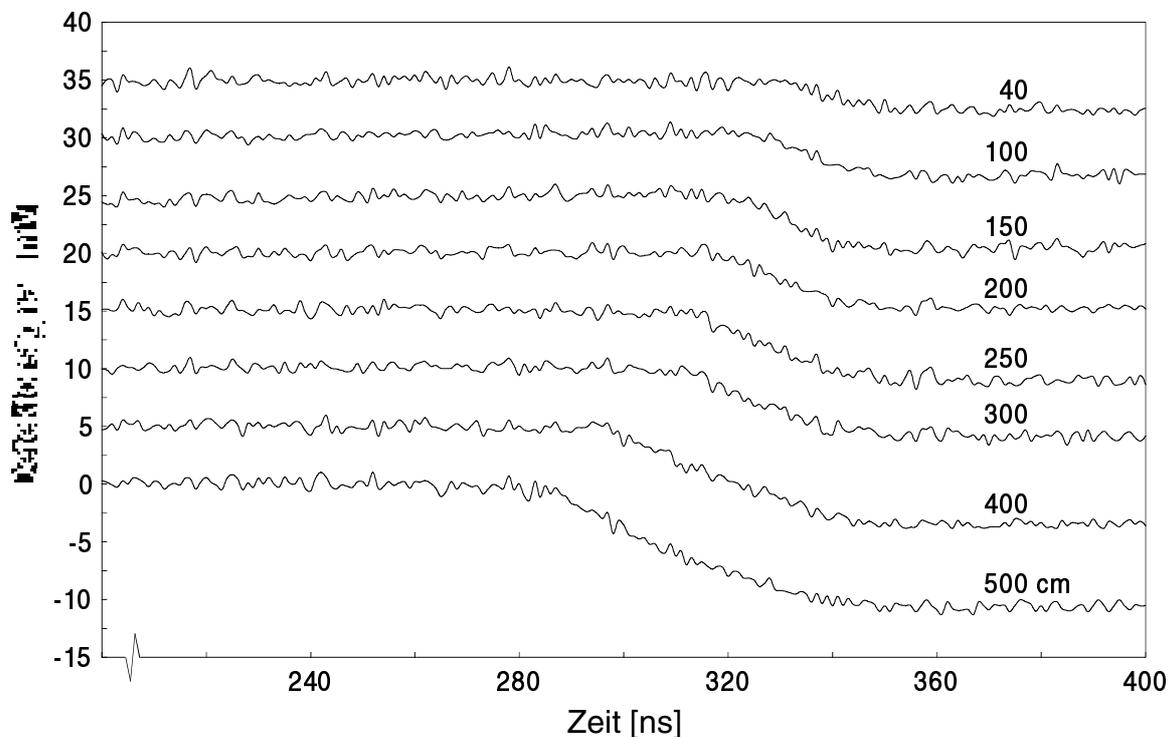


Abb. 36 OTDR-Signalförm bei unterschiedlich langen Wechselwirkungsstrecken der Faser mit reinem 1,1,1-Trichlorethan; die Anreicherungsstelle liegt zwischen 280 und 360 ns; Anregungswellenlänge: 850 nm; zur besseren Übersicht wurden die einzelnen Signale um jeweils 5 mV nach oben verschoben.

Da an der Anreicherungsstelle die Faserdämpfung höher ist als bei der unbeladenen Faser (Kapitel 4.2.5), sinkt das OTDR-Signal an dieser Position stärker ab. Der stärkere Signalabfall zeigt sich über die gesamte Faserstrecke, die mit dem Analyten kontaktiert ist. Sobald ein Übergang zur unbeladenen Faserstrecke vorliegt, geht die Steigung des Signalabfalls wieder

auf den Wert der unbeladenen Faser zurück (Gleichungen 31 bis 33). Während man aus der Zeitdifferenz zwischen Anregungspuls und Stufe die Position der Anreicherungsstelle berechnen kann, ist aus der Ausdehnung der Stufe die Länge der Anreicherungsstelle zu ermitteln.

Für einen reinen Brechungsindexeffekt ist allerdings nicht zu erwarten, daß sich die Stufe im Rückstreusignal mit der Länge der Wechselwirkungsstrecke vergrößert. Die Brechungsindexerhöhung, die im Fasermantel durch die Anreicherung von 1,1,1-Trichlorethan bewirkt wird, führt zur Auskopplung geführter Moden durch Abstrahlung. Da aber die Moden, welche die Bedingung der Totalreflexion nicht mehr erfüllen, bereits nach wenigen Zentimetern nach Beginn der Anreicherungsstelle die Faser verlassen haben, kann im weiteren Verlauf der Wechselwirkungsstrecke keine Lichtabstrahlung mehr stattfinden. Wie bereits in Kapitel 2.3.3 erläutert, sind die Lichtverluste durch Strahlung bei erhöhtem Brechungsindex nicht von der Faserlänge abhängig. Trotzdem wurde mit steigender Wechselwirkungslänge eine Zunahme der Stufenbreite und -höhe gemessen. Das liegt darin begründet, daß es sich hierbei nicht um einen reinen Brechungsindexeffekt handelt. Da die Anregungswellenlänge von 850 nm in der Flanke einer Absorptionsbande des Siliconmantels liegt (Abbildung 5), spielt hier außerdem die Absorption eine Rolle. Der erhöhte Mantelbrechungsindex an der Anreicherungsstelle führt zu einer Erhöhung des im evaneszenten Feld geführten Lichtanteils η . Infolgedessen kann auch mehr Licht im Fasermantel absorbiert werden (Abschnitt 4.2.5). Absorptionsverluste sind jedoch im Gegensatz zu Strahlungsverlusten von der Faserlänge abhängig, so daß sich die zeitliche Ausdehnung der Stufe mit der Länge der Wechselwirkungsstrecke vergrößert. Es ist also zu bemerken, daß es sich bei der Stufe sowohl um einen Brechungsindex- als auch um einen Absorptionseffekt handelt. Da auch die Wellenlänge der anderen vorhandenen Laserdiode (683 nm) in der Flanke einer Absorptionsbande des Fasermaterials liegt, konnte die Abhängigkeit eines reinen Brechungsindexeffektes von der Wechselwirkungslänge nicht aufgezeigt werden. Darüber hinaus nimmt mit dem vergrößerten Lichtanteil im evaneszenten Feld auch die Lichtstreuung zu (Abschnitt 4.2.5), die ebenfalls über die gesamte Wechselwirkungsstrecke zur erhöhten Dämpfung beiträgt.

In Abbildung 37 sind Breite und Höhe der von 1,1,1-Trichlorethan herrührenden Stufe als Funktion der Länge der Wechselwirkungsstrecke aufgetragen. Es ist deutlich die bereits erwähnte Zunahme von Stufenhöhe und -breite mit größer werdender Wechselwirkungslänge erkennbar. Da die Zunahme wie erläutert durch einen Absorptionseffekt verursacht wird, kann

Gleichung 44 angewendet werden, wenn man die Lichtstreuung vernachlässigt. Nach dieser Gleichung erwartet man ein Ansteigen der Stufenhöhe mit zunehmender Wechselwirkungsstrecke und die Einstellung eines Maximalwerts. Ein Abflachen des Kurvenverlaufs ist in Abbildung 37 jedoch nicht zu sehen, was wahrscheinlich in dem relativ niedrigen Absorptionsvermögen des Fasermantels bei 850 nm begründet liegt. Infolgedessen macht sich die Einstellung einer maximalen Stufenhöhe mit zunehmender Wechselwirkungsstrecke bei Werten bis zu 5 m noch nicht bemerkbar. Längere Wechselwirkungsstrecken waren aufgrund der Bruchempfindlichkeit der ungeschützten Sensorfaser nicht realisierbar.

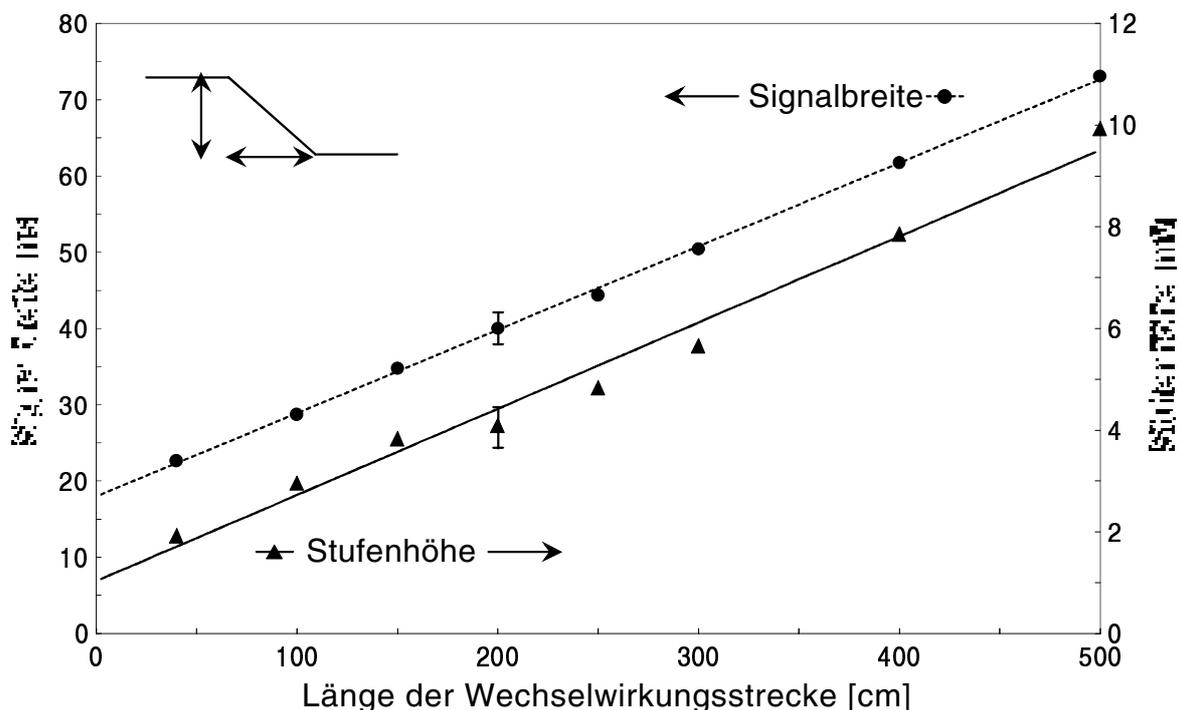


Abb. 37 Abhängigkeit der durch die Anreicherung von 1,1,1-Trichlorethan verursachten Stufenbreite und -höhe von der Länge der Wechselwirkungsstrecke; Anregungswellenlänge: 850 nm.

Da es aufgrund der Lichtabsorption im Fasermantel über die gesamte Wechselwirkungsstrecke zu Lichtverlusten kommt, ist der Zusammenhang zwischen kontaktiertem Faserabschnitt Δl und dazugehöriger Signalbreite Δt durch Gleichung 21 gegeben. Deshalb nimmt die Signalbreite linear mit der Wechselwirkungslänge zwischen Faser und Lösungsmittel zu. Die an die Meßpunkte angepaßte Gerade schneidet die Ordinate bei etwa 20 ns, was der Halbwertsbreite der von der 850 nm-Laserdiode emittierten Anregungspulse entspricht. Das bedeutet, daß die minimale Breite eines Signals in einer OTDR-Aufnahme durch die Breite der Anregungspulse gegeben ist. Die minimale Signalbreite nimmt dann

jeweils um einen Betrag zu, welcher durch die Länge der Wechselwirkungsstrecke gegeben ist. Diese Aussage kann ebenfalls den in Abbildung 37 enthaltenen Meßpunkten entnommen werden. So beträgt beispielsweise bei einer Wechselwirkungsstrecke von 2 m die abgelesene Stufenbreite 40 ns. Dieses Ergebnis stimmt gut mit dem rechnerischen Ergebnis von 39 ns überein, das sich aus der Summe der dem Faserabschnitt entsprechenden Zeitspanne (Gleichung 21, 19 ns) und der Halbwertsbreite der Anregungspulse (20 ns) ergibt.

Die Halbwertsbreite der Anregungspulse bestimmt nicht nur die minimale Signalbreite sondern darüber hinaus auch das örtliche Auflösungsvermögen eines OTDR-Systems, welches in diesem Fall 2,06 m beträgt. Es gibt an, mit welcher Genauigkeit die Position einer unbekannteren Anreicherungsstelle lokalisiert werden kann. Wie aus Abbildung 37 hervorgeht, können auch Ausdehnungen von Anreicherungsstellen ermittelt werden, die kleiner als das örtliche Auflösungsvermögen des OTDR-Systems von 2,06 m sind.

Die Signalbreite kann allerdings nur so lange mit der Wechselwirkungslänge zunehmen, wie noch Lichtintensität in der Faser transportiert wird. Wenn die gesamte in der Faser geführte Lichtintensität ausgekoppelt bzw. absorbiert ist, kann auch beim weiteren Kontakt der Faser mit dem Analyten kein Lichtverlust mehr stattfinden. Deshalb kann sich dann die Signalbreite nicht mehr weiter vergrößern. Aus diesem Grund erwartet man auch für die Auftragung der Signalbreite über der Wechselwirkungslänge einen abflachenden Kurvenverlauf und die Einstellung eines Maximalwertes. Die Wechselwirkungsstrecke, bei der die gesamte transportierte Lichtintensität ausgekoppelt bzw. absorbiert ist, also die maximal meßbare Signalbreite, hängt von der Dämpfungskonstanten α' ab. Da α' im hier behandelten Beispiel von 1,1,1-Trichlorethan nur $3,24 \cdot 10^{-3} \text{ m}^{-1}$ beträgt, würde erst nach einer Wechselwirkungsstrecke von mehr als 1 km keine Lichtintensität mehr in der Faser geführt (vgl. Abbildung 24).

Die in Abbildung 37 eingetragenen Fehlerbalken berücksichtigen eine Ungenauigkeit beim Abmessen der Wechselwirkungsstrecke von $\pm 2 \text{ cm}$. Die Unsicherheit in der Wechselwirkungslänge beeinflusst jedoch kaum den Gesamtfehler der Stufenhöhe, der hauptsächlich durch die Meßwertschwankungen gegeben ist. Die graphische Bestimmung der Signalbreite aus den OTDR-Aufnahmen verursacht eine Ableseungenauigkeit von $\pm 2 \text{ ns}$, welche für den Gesamtfehler der Signalbreite bestimmend ist.

4.5.2 Absorptionseffekt

Auch beim reinen Absorptionseffekt kann die Zunahme der Stufenhöhe mit länger werdender Wechselwirkungsstrecke zwischen Methyleneblaulösung und Sensorfaser beobachtet werden, wie aus Abbildung 38 hervorgeht. Je länger die Faserstrecke ist, die einen durch die Lichtabsorption erhöhten Dämpfungskoeffizienten α' besitzt, umso höher ist der entsprechende Lichtverlust und damit auch die Stufenhöhe im Rückstreusignal. Da der Lichtverlust weiterhin von der Konzentration des absorbierenden Analyten abhängt (Kapitel 4.3.2), verursacht eine höhere Methyleneblaukonzentration in Abbildung 38 größere Stufenhöhen. Hierbei sind jedoch die gemessenen Signalintensitäten nicht mit den in Kapitel 4.3.2 angegebenen vergleichbar, da mit unterschiedlichen Ausgangslichtleistungen gemessen wurde.

Die in Abbildung 38 eingetragenen Fehlerbalken beinhalten den Fehler, der durch die Meßwertschwankungen und durch die Ungenauigkeit im Abmessen der Wechselwirkungsstrecke verursacht wird. Die Ungenauigkeit in der Wechselwirkungsstrecke beträgt etwa ± 2 cm und ist nur von geringem Einfluß auf den Gesamtfehler.

Wie bereits in Abschnitt 4.5.1 erläutert, erwartet man auch hier aufgrund der in Gleichung 44 beschriebenen Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Wechselwirkungsstrecke ein Abflachen der Meßkurven bei langen Wechselwirkungsstrecken.

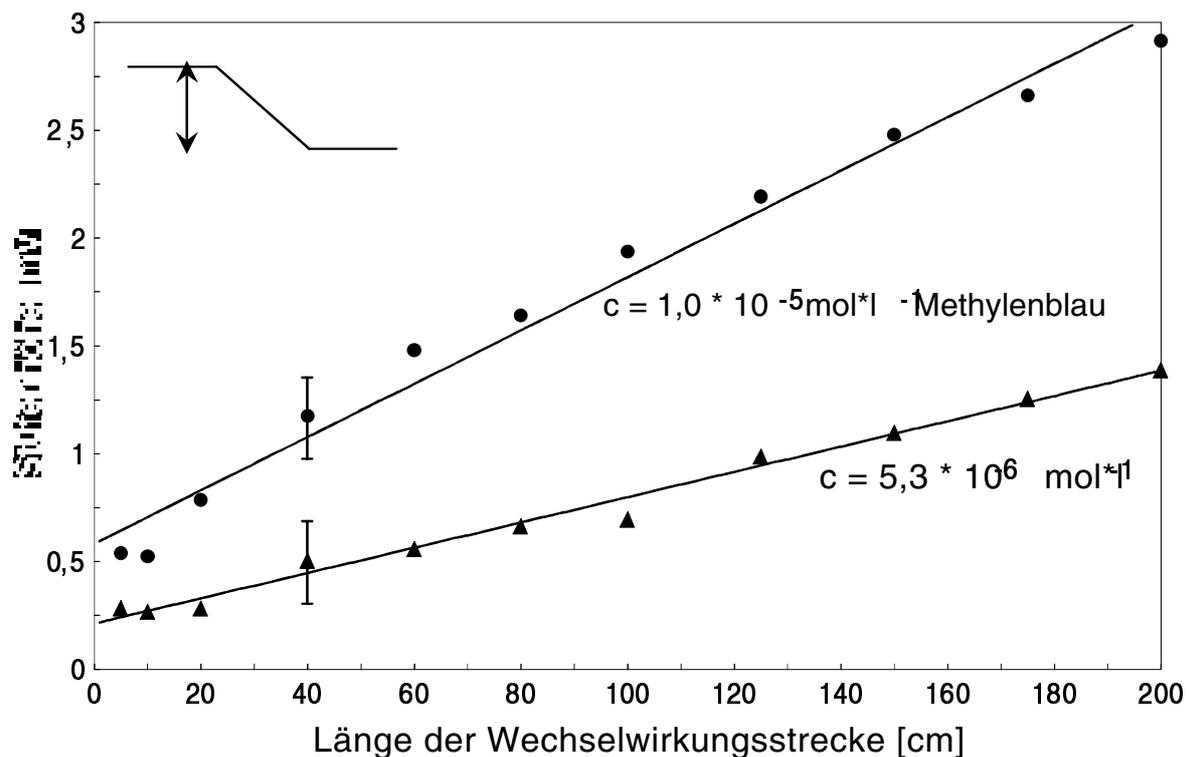


Abb. 38 Abhängigkeit der Stufenhöhe von der Länge der Wechselwirkungsstrecke bei zwei verschiedenen Konzentrationen an Methylblau; Anregungswellenlänge: 683 nm.

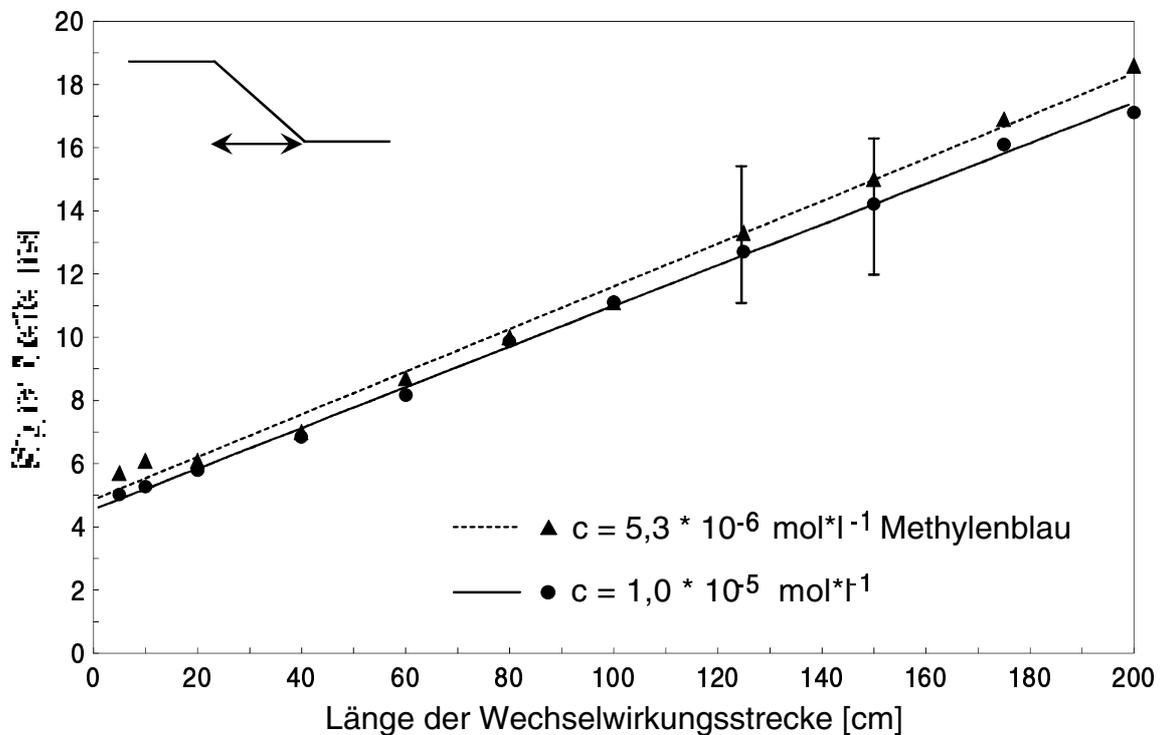


Abb. 39 Abhängigkeit der Signalbreite von der Länge der Wechselwirkungsstrecke bei verschiedenen Methylblaukonzentrationen.

Die Signalbreite beim reinen Absorptionseffekt zeigt ebenfalls das aus Abschnitt 4.5.1 bekannte Verhalten. Aus Abbildung 39 geht hervor, daß die Breite des Signals in der OTDR-Aufnahme mit der Länge der Wechselwirkungsstrecke stetig zunimmt. Der durch die Farbstoffabsorption verursachte Abfall der Lichtintensität erstreckt sich über die gesamte Faserlänge, die mit der Lösung in Kontakt ist. Außerdem kann man Abbildung 39 entnehmen, daß die Signalbreite unabhängig von der Analytkonzentration ist. Für die beiden gemessenen Methylblaukonzentrationen werden für entsprechende Wechselwirkungslängen etwa die gleichen Signalbreiten erhalten. Die Signalbreite ist also allein durch die Länge der Wechselwirkungsstrecke der Faser mit der Analytlösung gegeben. Demnach kann bei einer absorbierenden Substanz im Fasermantel unabhängig von ihrer Konzentration von der Signalbreite auf die Ausdehnung der Anreicherungsstelle geschlossen werden. Dies ist jedoch nur möglich, wenn nicht das gesamte in der Faser geführte Licht absorbiert wird. Denn beim vollständigen Verlust der transportierten Lichtintensität, der am Fehlen des Endreflexes

erkennbar ist, sollte sich eine maximale Signalbreite einstellen, wie bereits im vorangehenden Abschnitt erläutert wurde.

Die eingetragenen Kurven in Abbildung 39 schneiden die Ordinate bei ca. 5 ns. Das entspricht näherungsweise der Halbwertsbreite der von der 683 nm-Laserdiode ausgehenden Anregungspulse (6 ns). Die minimale Signalbreite ist also wieder durch die Breite der Anregungspulse gegeben. Die Abweichung von 1 ns liegt im Bereich der ermittelten Fehlergrenze. Diese wird mit den Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der Wechselwirkungslänge (± 2 cm) und der Signalbreite (± 2 ns) erhalten. Dabei ist die Unsicherheit, mit der die Signalbreite graphisch ermittelt werden kann, bestimmend für den Gesamtfehler.

Bildet man den Quotienten aus Signalintensität und -breite, dann erhält man unabhängig von der Länge der Wechselwirkungsstrecke einen näherungsweise konstanten Wert, wie in Abbildung 40 gezeigt ist. Die starken Abweichungen bei kurzen Wechselwirkungsstrecken liegen in der hohen relativen Ableseungenauigkeit der Meßpunkte begründet. Der Quotient aus Signalintensität und -breite entspricht der Steigung in der abfallenden Stufe, welche die Verminderung der Lichtintensität entlang der Faser ausdrückt. Ein hoher Wert für die Steigung entspricht einem starken Lichtverlust. Die Höhe des Lichtverlustes durch Absorption hängt vom molaren Extinktionskoeffizienten und der Konzentration der jeweiligen Substanz ab. Da der Lichtverlust bei hohen Konzentrationen an Methylenblau größer ist, wird hier ein größerer Wert für die Steigung der abfallenden Stufe erhalten. Das bedeutet, daß auch die Dämpfungskonstante α' bei der höheren Konzentration einen höheren Wert besitzt. Dieses Ergebnis bestätigt die Untersuchungen aus Kapitel 4.3.2.

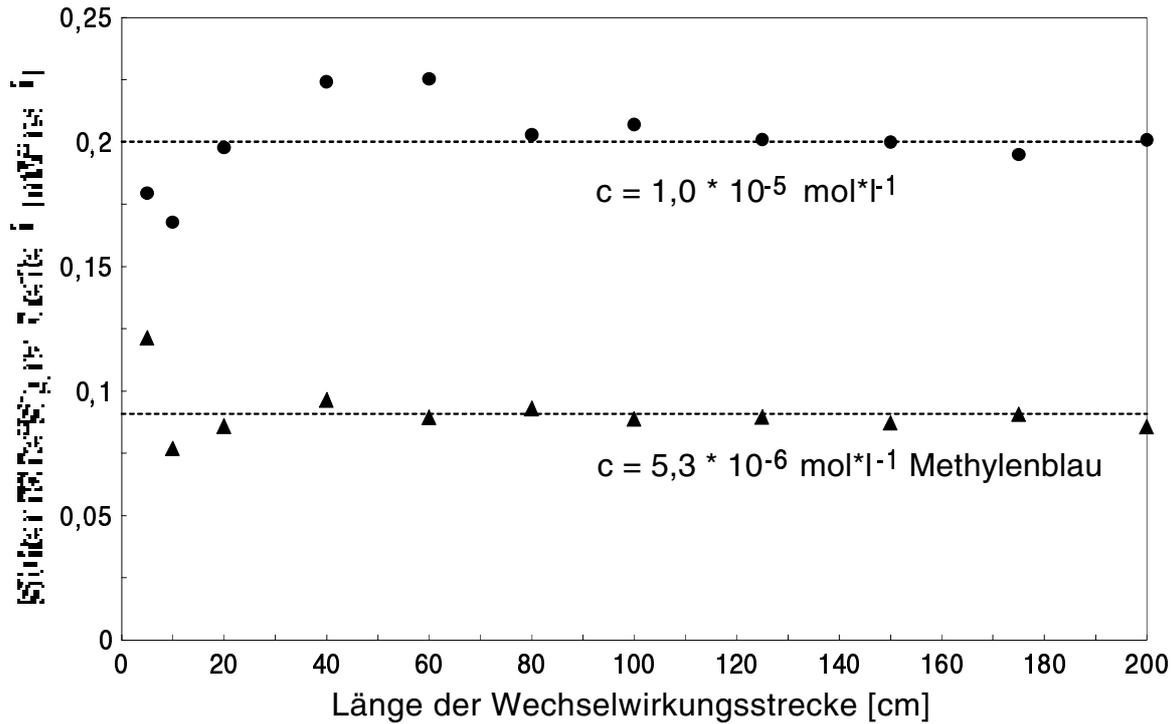


Abb. 40 Auftragung des Quotienten aus Stufenhöhe und -breite als Funktion der Wechselwirkungslänge bei zwei Methylenblaukonzentrationen.

4.5.3 Fluoreszenzeffekt

Ist eine fluoreszierende Substanz im Fasermantel angereichert, verändert sich das OTDR-Fluoreszenzsignal ebenfalls in Abhängigkeit von der Länge der Wechselwirkungsstrecke, wie aus Abbildung 41 hervorgeht. Hier ist das zeitliche Fenster von OTDR-Aufnahmen dargestellt, welches die Kontaktzone zwischen einer Rhodaminlösung und verschiedenen langen Faserabschnitten beinhaltet. Man erkennt, daß bei Wechselwirkungslängen von 0 bis 80 cm sowohl die Intensität als auch die Breite der Fluoreszenzsignale zunimmt. Die Schulter in der rechten Signalflanke bei kleinen Wechselwirkungslängen resultiert aus der Form der Anregungspulse, die ein Satellitensignal aufweisen (vgl. Abbildung 11). Bei Wechselwirkungsstrecken > 80 cm steigt die Signalintensität nicht mehr weiter an. Dann nimmt nur noch die Signalbreite zu. Dieses Verhalten soll im folgenden genauer untersucht werden.

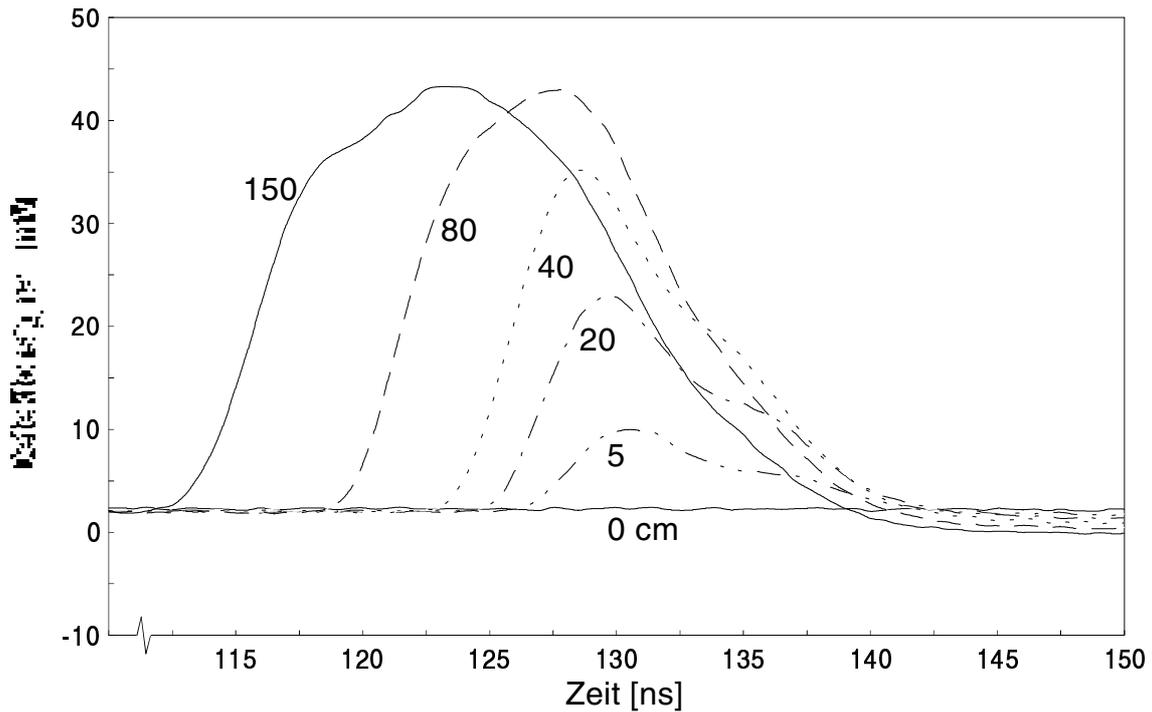


Abb. 41 Form des OTDR-Fluoreszenzsignals bei verschiedenen Wechselwirkungslängen zwischen Faser und Rhodaminlösung; $C = 3 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Wechselwirkungsstrecke zwischen: 10,5 m, 11,20 m, 11,60 m, 11,80 m bzw. 11,95 m und 12 m.

In Abbildung 42 ist die Halbwertsbreite der Fluoreszenzsignale als Funktion der Wechselwirkungslänge aufgetragen. Dabei ist der gleiche Verlauf zu erkennen, wie er beim Brechungsindex- und Absorptionseffekt beobachtet wurde. Die Signalbreite steigt mit zunehmender Wechselwirkungslänge linear an. Da eine OTDR-Aufnahme die Lichtintensität wiedergibt, die in jedem Punkt der Faser vorliegt, nimmt die Breite des Fluoreszenzsignals zu, wenn ein längerer Faserabschnitt mit der fluoreszierenden Substanz beladen ist.

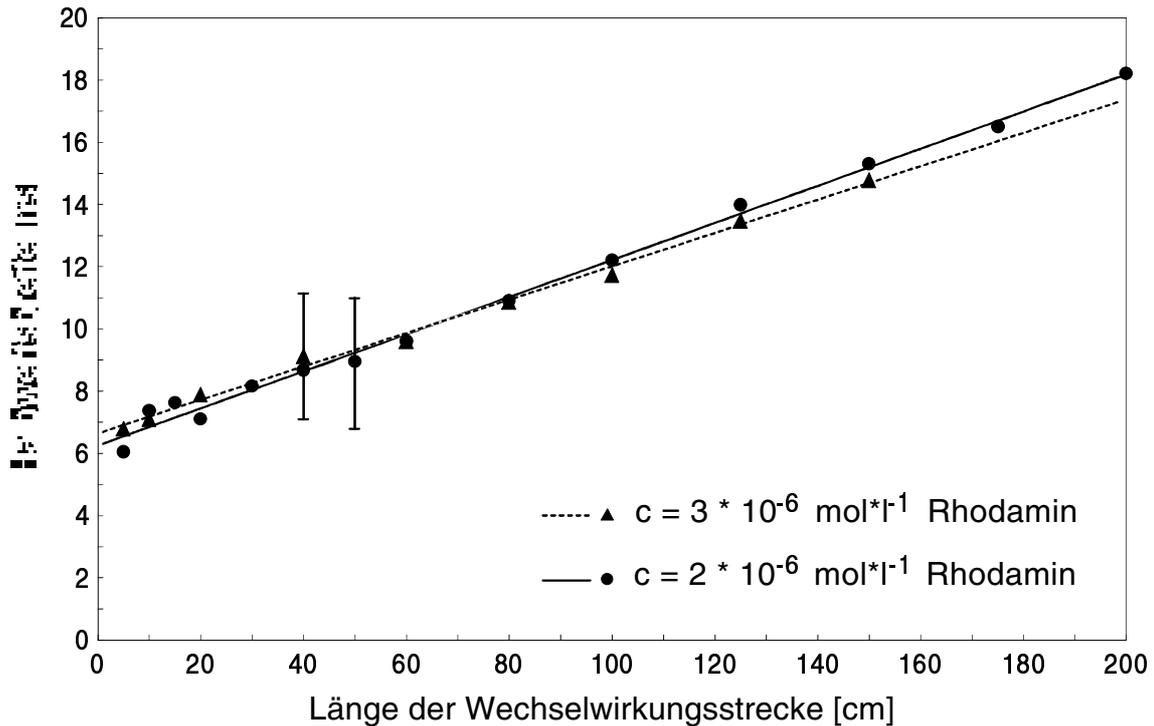


Abb. 42 Abhängigkeit der Halbwertsbreite des Fluoreszenzsignals von der Länge der Wechselwirkungsstrecke.

Die Signalbreite ist unabhängig von der Konzentration an Fluoreszenzfarbstoff, denn die ausgewerteten Meßpunkte weichen bei den beiden gemessenen Konzentrationen nur unwesentlich voneinander ab. Die Abweichung liegt im Rahmen des Meßfehlers. Dieser ist gegeben durch die Genauigkeit, mit der die Halbwertsbreite graphisch ermittelt werden kann (± 2 ns), und durch die Unsicherheit in der Bestimmung der Wechselwirkungslänge (± 2 cm). Dabei ist die Ablesegenauigkeit der Halbwertsbreite bestimmend für den Gesamtfehler.

Der Schnittpunkt der durch die Meßpunkte führenden Ausgleichsgeraden mit der Ordinate liegt zwischen 6 und 7 ns. Demnach ist die minimale Halbwertsbreite der Fluoreszenzsignale gegeben durch die Halbwertsbreite der Anregungspulse, welche 6 ns beträgt.

Aufgrund der linearen Abhängigkeit der Signalbreite von der Wechselwirkungslänge kann also auch beim Fluoreszenzeffekt auf die Ausdehnung der Anreicherungsstelle geschlossen werden. Allerdings ist auch hier zu erwarten, daß sich bei langen Wechselwirkungsstrecken eine maximale Signalbreite einstellt. Denn mit fortschreitendem Kontakt zwischen Analytlösung und Faser nimmt die Intensität der Anregungspulse aufgrund der Lichtabsorption, die der Fluoreszenzemission vorausgeht, ab. Nach einer bestimmten Wechselwirkungsstrecke wird nur noch Fluoreszenzlicht in der Faser transportiert, was sich im allgemeinen jedoch nicht oder nur schlecht dazu eignet, erneut die Emission von

Fluoreszenzlicht anzuregen. Deshalb können die weiter hinten im Fasermantel angereicherten Moleküle kein Fluoreszenzlicht aussenden, so daß die Breite des Fluoreszenzsignals nicht die gesamte Wechselwirkungsstrecke überdeckt.

In Abbildung 43 ist die Intensität der Fluoreszenzsignale als Funktion der Wechselwirkungsstrecke aufgetragen. Man erkennt das bereits erwähnte Verhalten: Die Signalintensität steigt zunächst mit zunehmenden Wechselwirkungslängen an. Die Kurve flacht dann ab und stellt sich auf einen Höchstwert ein. Es ergibt sich also eine maximale Intensität des Fluoreszenzsignals, welche unabhängig von einer weiteren Vergrößerung der Wechselwirkungslänge ist.

Um den Fehler in Abbildung 43 diskutieren zu können, muß eine Funktion an die Meßpunkte angepaßt werden. Die eingezeichneten Kurven werden durch eine Funktion mit der Form $f = b_1 \cdot [1 - \exp(-b_2 \cdot x)]$ beschrieben (b_1, b_2 : zu bestimmende Konstanten, x : Länge der Wechselwirkungsstrecke). Mit der Ableitung der ermittelten Funktion wird nach Gleichung 57 der Fehler berechnet, der durch eine Ungenauigkeit in der Wechselwirkungslänge von ± 2 cm verursacht wird. Bei kurzen Wechselwirkungsstrecken wird der Gesamtfehler durch die Ungenauigkeit in der Wechselwirkungslänge bestimmt. Zu größeren Faserlängen hin nimmt dieser Einfluß jedoch ab, und der Gesamtfehler ist durch die Meßwertschwankungen gegeben. Zur besseren Übersicht wurden in Abbildung 43 nur die Fehlerbalken für die Wechselwirkungsstrecke von 40 cm eingetragen.

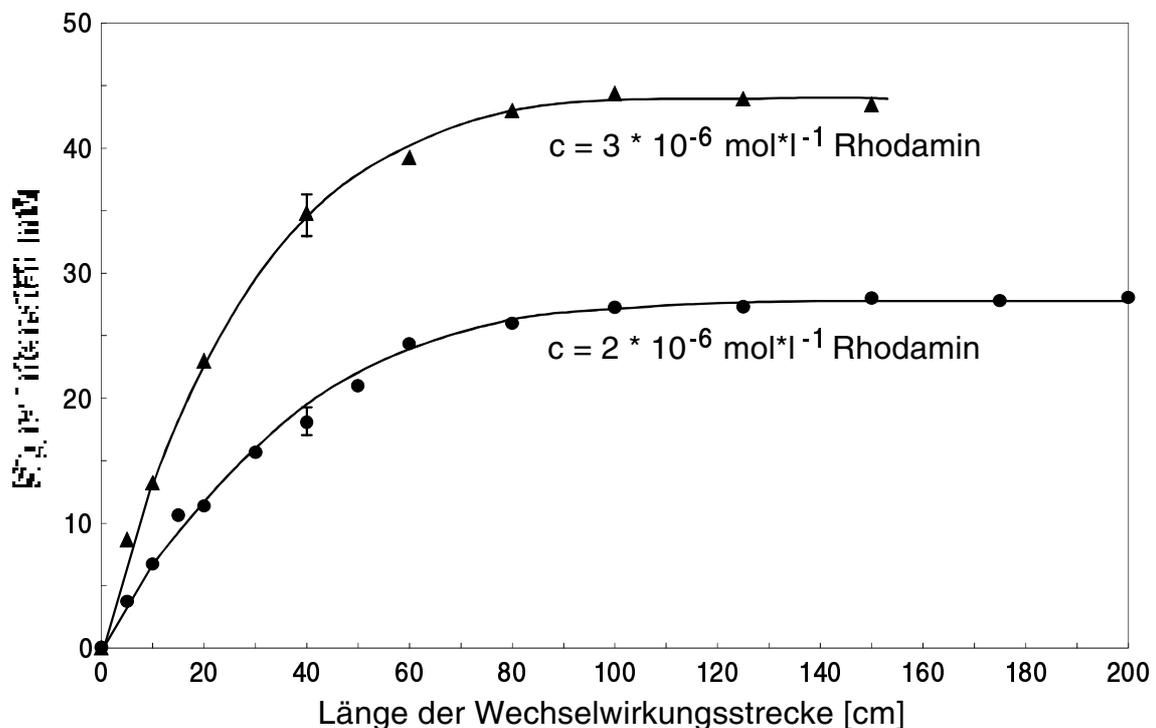


Abb. 43 Abhängigkeit der Intensität des Fluoreszenzsignals von der Länge der Wechselwirkungsstrecke bei verschiedenen konzentrierten Rhodamin800-Lösungen; Anregungswellenlänge: 683 nm.

Die maximale Signalintensität ist durch das Fluoreszenzvermögen und durch die Konzentration des fluoreszierenden Analyten gegeben (Gleichung 55). Abbildung 43 zeigt, daß bei der höheren Rhodamin800-Konzentration ein intensiveres Signal erreicht wird. Je größer die Konzentration oder die Fluoreszenzquantenausbeute eines fluoreszierenden Analyten ist, umso mehr Fluoreszenzlicht wird im Fasermantel von den dort angereicherten Molekülen emittiert, so daß sich im OTDR-Rückstreusignal erhöhte Fluoreszenzsignale einstellen. Die Signalintensität in der OTDR-Aufnahme ist demnach unabhängig von der Länge der Wechselwirkungsstrecke. Sie ist allein durch die emittierte Fluoreszenzlichtmenge gegeben. Deshalb bleibt noch die Frage offen, warum die Signalintensität bei kleinen Wechselwirkungslängen zunächst ansteigt.

Zur Klärung dieser Frage wird zunächst der Übergang ermittelt, bei dem die Signalintensität nicht mehr zunimmt, sondern nur noch die Signalbreite. Dazu wurde für jede Messung das Verhältnis von Halbwertsbreite zu Signalintensität gebildet. In Abbildung 44 ist die auf die jeweilige Signalintensität normierte Halbwertsbreite der Fluoreszenzsignale als Funktion der Wechselwirkungslänge aufgetragen. Bei Wechselwirkungslängen von 0 bis 60 cm fallen die Meßwerte bedingt durch die Zunahme der Signalintensität stark ab. Bei Wechselwirkungslängen > 60 cm besitzen die Werte einen schwach ansteigenden Verlauf, der in der Zunahme der Halbwertsbreite mit größer werdender Kontaktzone begründet liegt. Das Kurvenminimum beschreibt den Übergang von dem Bereich, in dem die Zunahme der Signalintensität vorherrschend ist, zu dem Bereich der zunehmenden Halbwertsbreite. Das Minimum liegt bei ca. 60 cm Wechselwirkungsstrecke. Das entspricht etwa dem Auflösungsvermögen des OTDR-Systems (62 cm), welches durch die Halbwertsbreite der Anregungspulse von 6 ns vorgegeben ist. Um das Kurvenminimum zu berechnen, wurde an die Meßpunkte eine Funktion der Form $f = b_1 / (b_2 \cdot x + b_3) + b_4 \cdot x + b_5$ angepaßt und abgeleitet. Der Verlauf der Ableitungsfunktion ist ebenfalls in Abbildung 44 gezeigt. Der Schnittpunkt mit der Nulllinie, also das Minimum der an die Meßpunkte angepaßten Funktion, liegt bei 70 cm und damit auch im Bereich des Auflösungsvermögens.

Die Intensität der Fluoreszenzsignale steigt also an, solange die Wechselwirkungsstrecke kleiner ist als das örtliche Auflösungsvermögen des Systems. Dies liegt wahrscheinlich darin begründet, daß hier die von den Anregungspulsen überdeckte Faserstrecke von 62 cm größer

ist als die Wechselwirkungsstrecke, so daß davon auch unbeladene Faserabschnitte erfaßt werden. Infolgedessen ist die Intensität der Fluoreszenzsignale kleiner, als es die Konzentration und das Fluoreszenzvermögen der Substanz erwarten lassen. Mit zunehmender Wechselwirkungsstrecke nimmt jedoch der Anteil der unbeladenen Faserabschnitte an der von den Anregungspulsen überdeckten Faserlänge ab, weshalb die Signalintensität ansteigt. Wenn die Wechselwirkungslänge die von den Anregungspulsen überdeckte Faserstrecke erreicht, stellt sich allmählich die maximale Signalintensität ein.

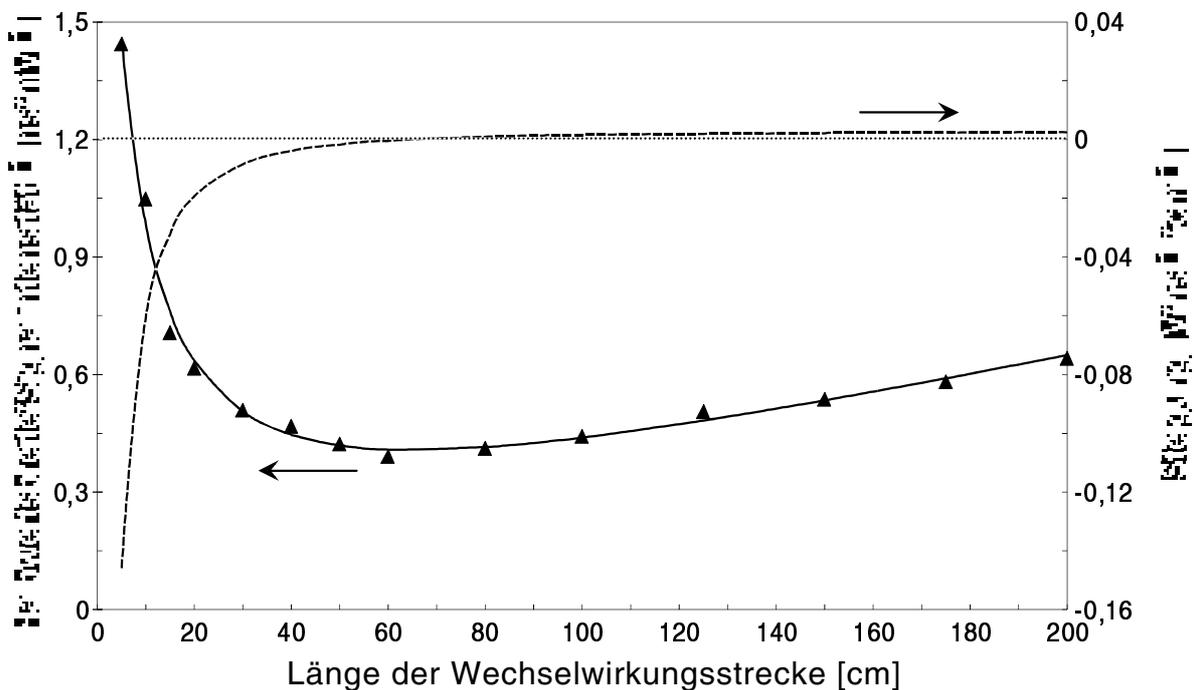


Abb. 44 Auftragung des Verhältnisses von Halbwertsbreite zur Intensität des Fluoreszenzsignals als Funktion der Wechselwirkungslänge; Darstellung der Ableitung der angepaßten, mathematischen Funktion.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, daß die Signalintensität, die durch eine fluoreszierende Substanz im Fasermantel bewirkt wird, zunächst mit der Länge der Wechselwirkungsstrecke zunimmt. Sobald aber die Wechselwirkungslänge das Auflösungsvermögen des Systems überschreitet, stellt sich eine maximale Signalintensität ein, die von der Konzentration und dem Fluoreszenzvermögen der jeweiligen Substanz abhängt. Die Halbwertsbreite der Fluoreszenzsignale dagegen nimmt stetig mit der Länge der Wechselwirkungsstrecke zu und kann deshalb zur Bestimmung der Ausdehnung einer Anreicherungsstelle herangezogen werden.

4.6 Einfluß des Biegeradius auf die Signalintensität

Beim Verlegen einer Sensorfaser, die beispielsweise der Überwachung einer Rohöl führenden Rohrleitung dienen soll, muß damit gerechnet werden, daß es dabei zu Krümmungen der Faser kommt. Da der im evaneszenten Feld der Faser geführte Anteil an Lichtintensität hierdurch beeinflußt wird, sind auch Veränderungen in der Intensität von OTDR-Signalen beim Biegen der Faser zu erwarten. In einer entsprechenden Versuchsreihe wurde dieser Einfluß untersucht. Dazu wurde die Sensorfaser mit verschiedenen Radien gebogen und mit den Meßlösungen in Kontakt gebracht. Die Wechselwirkungsstrecke betrug bei allen Messungen 50 cm.

Die Zahl der in einer Faser bei verschiedenen Biegeradien geführten Moden N_R ist durch Gleichung 14 gegeben. Abbildung 45 zeigt die nach dieser Gleichung berechnete Modenzahl der Sensorfaser für eine Wellenlänge von 850 nm bei Krümmungsradien von 1 bis 10 cm. Je größer der Biegeradius der Faser, je mehr man sich also dem ungekrümmten Zustand nähert, umso höher ist die Zahl geführter Moden. Bei Biegeradien < 6 cm wird die Modenzahl aufgrund von Strahlungsverlusten deutlich verringert. Setzt man zur Berechnung des Lichtanteils im evaneszenten Feld η die bei verschiedenen Biegeradien geführte Modenzahl in Gleichung 8 ein, erhält man das ebenfalls in Abbildung 45 gezeigte Ergebnis. Bei abnehmenden Biegeradien erhöht sich die im evaneszenten Feld geführte Lichtintensität.

Bei 683 nm, der Wellenlänge der zweiten Laserdiode, wird für die Anzahl geführter Moden und den Lichtanteil im evaneszenten Feld qualitativ der gleiche Kurvenverlauf erhalten. Allerdings beträgt die bei unendlichem Biegeradius geführte Modenzahl 26871, und der Lichtanteil im Fasermantel η liegt in einer Größenordnung von 0,81%.

Bei kleinen Biegeradien wird also einerseits aufgrund von Strahlungsverlusten die in der Faser transportierte Lichtintensität erniedrigt. Andererseits erhöht sich der im evaneszenten Feld geführte Lichtanteil η . Man kann davon ausgehen, daß die Dämpfungskonstanten von Faserkern α_{Kern} und -mantel α_{Mantel} beim Biegen einer Faser unverändert bleiben. Es ändert sich nur der Lichtanteil im Fasermantel η .

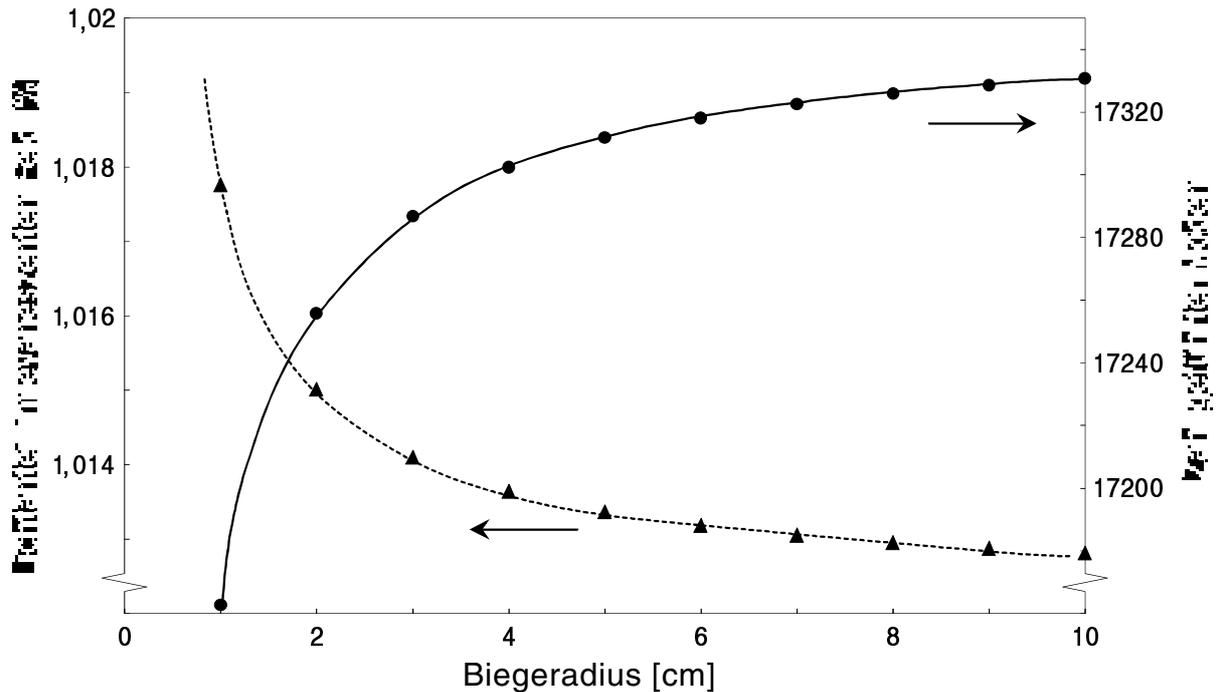


Abb. 45 Zahl geführter Moden und Anteil der Lichtintensität im evaneszenten Feld bei einer Wellenlänge von 850 nm und einem Faserkern-Durchmesser von 210 μm ; die berechneten Werte sind nur für eine unbeladene Faser zutreffend.

Beim Biegen einer unbeladenen Sensorfaser zeigen sich im OTDR-Rückstreusignal auch bei einem Biegeradius von 1 cm nur geringe Auswirkungen. Die Basislinie bleibt gegenüber einer ungekrümmten Faser unverändert, und der Reflex vom Faserende sinkt nur geringfügig ab. Das liegt daran, daß sich die Zahl der geführten Moden nur um etwa 1% vermindert. Erst bei Biegeradien $< 0,5$ cm sinkt die Intensität des Endreflexes merklich, weil erst dann die Auskopplung geführter Moden, die durch die Faserkrümmung verursacht wird, deutlich zunimmt.

Bei den beladenen Sensorfasern konnten nur Biegeradien von bis zu 2 cm realisiert werden. Die Einstellung von kleineren Biegeradien war aufgrund der Bruchempfindlichkeit der vorbehandelten Faserstücke nicht möglich (Kapitel 3.2).

Werden verschiedene Biegeradien an einer Sensorfaser eingestellt, in welcher Rhodamin800 oder Methylenblau angereichert ist, dann steigt die Signalintensität des Fluoreszenzsignals bzw. der Absorptionsstufe zu kleinen Biegeradien hin an (Abbildung 46). Dabei ist ein Kurvenverlauf erkennbar, der den in Abbildung 45 berechneten Verlauf der im Fasermantel geführten Lichtintensität widerspiegelt. Die am Faseranfang mit einem OTDR-Aufbau meßbare Rückstreu- bzw. Fluoreszenzlichtleistung wird also durch den Biegeradius der Faser beeinflußt.

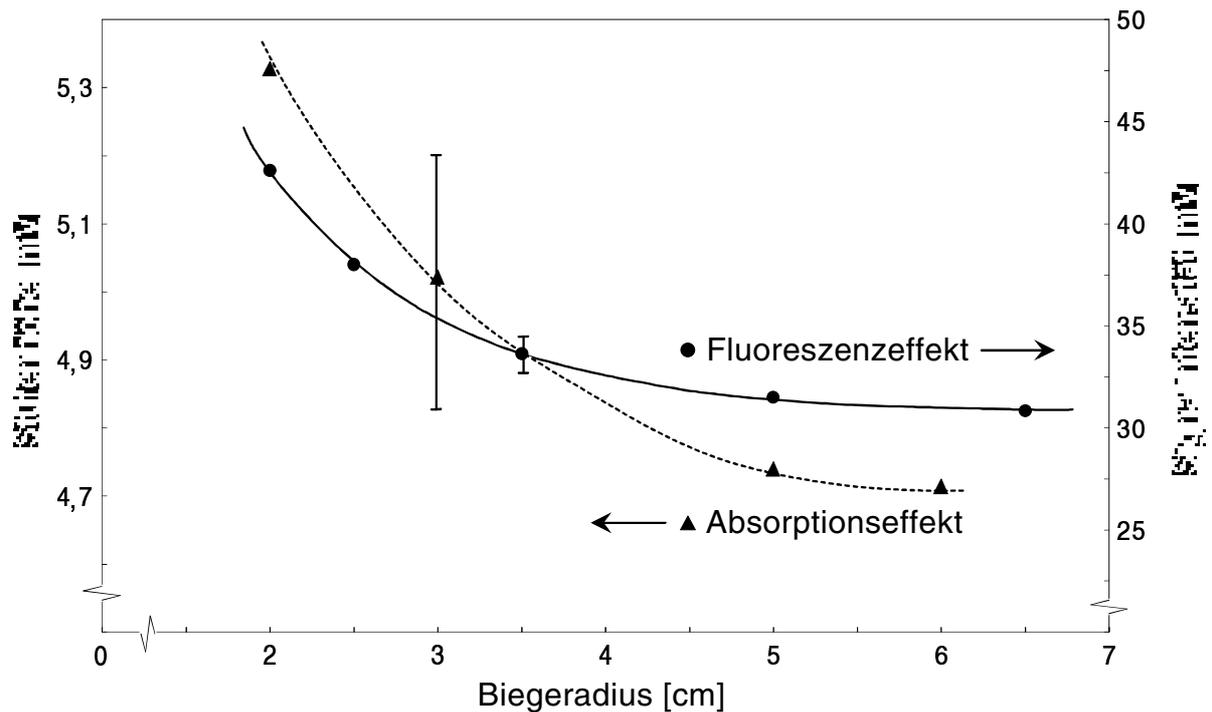


Abb. 46 Abhängigkeit der Signalintensität bei Fluoreszenz- und Absorptionseffekt vom Biegeradius der Sensorfaser; $C(\text{Rhodamin}) = 2,8 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $C(\text{Methylenblau}) = 8,8 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Faserkern-Durchmesser: $210 \mu\text{m}$; Wechselwirkungsstrecke: 50 cm ; Anregungswellenlänge: 683 nm .

Beim Absorptionseffekt ist der Anstieg der Stufenhöhe bei abnehmenden Biegeradien mit dem Lichtverlust durch Auskopplung geführter Moden zu erklären. Da bei kleinen Biegeradien nur eine geringere Lichtintensität in der Faser geführt werden kann, sollte allerdings die Lichtschwächung im Fasermantel durch die Absorption der Methylenblau-moleküle abnehmen, was eine Verringerung der Stufenhöhe bedeuten würde. Dieser Effekt kann jedoch dadurch überkompensiert werden, daß sich bei kleinen Biegeradien ein größerer Anteil der noch in der Faser geführten Lichtintensität im Fasermantel befindet und auf diese Weise zu erhöhter Lichtabsorption führen kann.

Aus Abbildung 46 geht hervor, daß die Stufenhöhe beim Absorptionseffekt bei Biegeradien zwischen 6 und 2 cm um ca. 13 % ansteigt. Die in der Faser geführte Modenzahl verringert sich bei denselben Biegeradien jedoch nur um weniger als 1 %. Auch der Anstieg des im evaneszenten Feld geführten Lichtanteils η beträgt weniger als 1 %. Diese Werte wurden zwar für die unbeladene Faser berechnet, jedoch wirkt sich die Brechungsindexänderung im Fasermantel, die durch die Anreicherung der ethanolischen Methylenblaulösung verursacht wird, kaum auf die Zahl der geführten Moden und den im evaneszenten Feld geführten

Lichtanteil aus. Der 13 %ige Anstieg der Stufenhöhe ist wahrscheinlich damit zu erklären, daß sich die einzelnen Effekte überlagern. Er wird von den Strahlungsverlusten verursacht und zusätzlich durch die verstärkte Lichtabsorption im Fasermantel aufgrund des erhöhten Lichtanteils im evaneszenten Feld verstärkt. Außerdem ist Abbildung 46 zu entnehmen, daß die Meßpunkte beim Absorptionseffekt mit einem großen Fehler behaftet sind, so daß der gemessene Anstieg auch wesentlich geringer ausfallen kann.

Da beim Fluoreszenzeffekt die Intensität des Fluoreszenzsignals ausgewertet wird, fallen hier Lichtverluste weniger stark ins Gewicht. Es wird lediglich festgestellt, daß sich die Intensität des Fluoreszenzlichts bei kleinen Biegeradien erhöht. Da aber bei einer stärkeren Faserkrümmung weniger Anregungslicht in der Faser geführt wird, müßte dadurch auch eine Verringerung der Fluoreszenzintensität hervorgerufen werden. Dies ist jedoch nicht der Fall, wie aus Abbildung 46 hervorgeht. Durch die Zunahme des im Fasermantel transportierten Lichtanteils η erhöht sich die Signalintensität bei kleinen Biegeradien. Die Erhöhung von η bei kleinen Biegeradien wirkt sich also stärker auf die Höhe des OTDR-Fluoreszenzsignals aus als die gleichzeitige Erniedrigung der Intensität des Anregungslichts durch die Auskopplung.

Der Anstieg der Intensität des Fluoreszenzsignals zwischen 6 und 2 cm Biegeradius beträgt 38 %, während der Anstieg des im evaneszenten Feld geführten Lichtanteils im gleichen Bereich bei weniger als 1 % liegt. Das Fluoreszenzsignal wächst also mit kleiner werdenden Biegeradien wesentlich stärker an, als es die Zunahme von η erwarten läßt. Dafür kann das ausgekoppelte Licht verantwortlich sein, das beim Durchgang durch den Fasermantel die Emission von Fluoreszenzlicht bei den dort angereicherten Farbstoffmolekülen anregen kann. Auch das in den äußeren Mantelbereichen emittierte Fluoreszenzlicht kann teilweise über das evaneszente Feld in den Faserkern aufgenommen werden und so zu einer Verstärkung des Fluoreszenzsignals beitragen.

Dasselbe Verhalten wie beim Absorptions- und Fluoreszenzeffekt wird auch beim Brechungsindexeffekt beobachtet, wenn die Faser mit 1,1,1-Trichlorethan kontaktiert ist (Abbildung 47). Dabei sind die Absolutwerte der Signalintensitäten in den Abbildungen 46 und 47 nicht mit den Ergebnissen der Kapitel 4.2.3, 4.3.2 und 4.4.2 vergleichbar, da aufgrund veränderter Justierung der Einkoppeloptik mit unterschiedlichen Ausgangslichtleistungen P_0 gearbeitet wurde, und da sich die Anreicherungsstellen an verschiedenen Positionen in der Faser befanden.

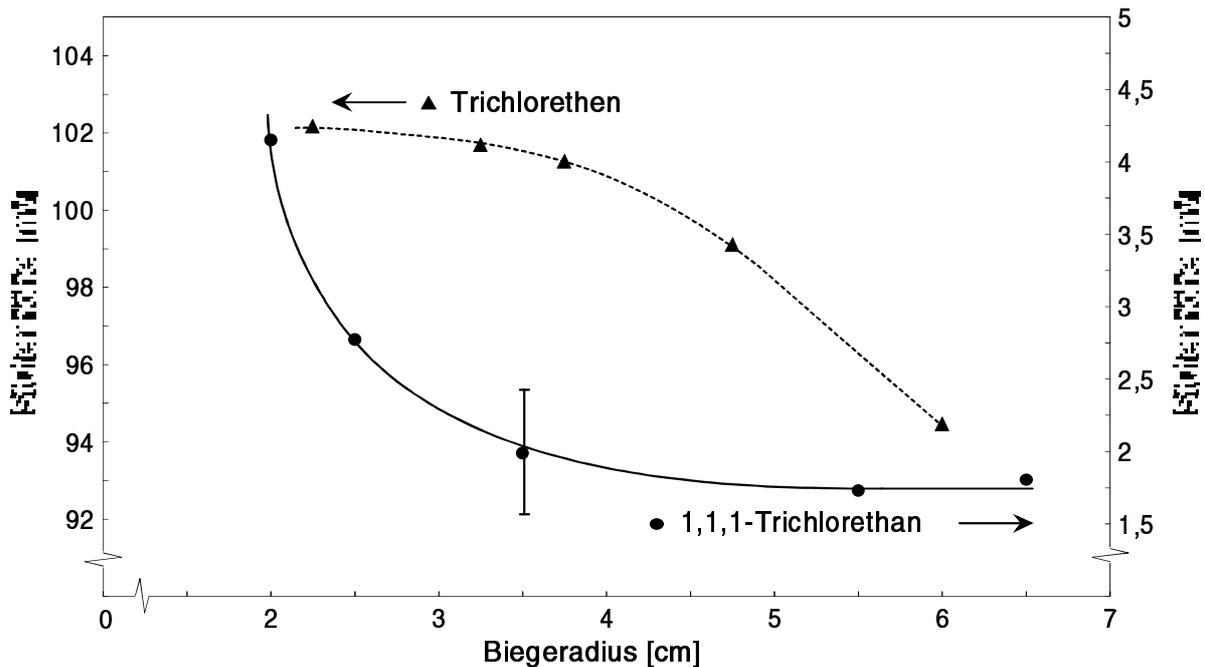


Abb. 47 Abhängigkeit der Signalintensität beim Brechungsindexeffekt vom Biegeradius der Sensorfaser für Trichlorethen und 1,1,1-Trichlorethan; Faserkern-Durchmesser: 210 μm ; Wechselwirkungsstrecke: 50 cm; Anregungswellenlänge: 850 nm.

Bei der Messung mit 1,1,1-Trichlorethan wird die durch die Chemikalie bedingte Stufe durch die Auskopplung von Lichtintensität bei kleinen Biegeradien erhöht. Auch hier ist der Anstieg der Stufenhöhe zwischen 6 und 2 cm Biegeradius wesentlich stärker, als es die Abnahme der geführten Modenzahl erwarten läßt. Das liegt wahrscheinlich darin begründet, daß sich hier verschiedene Lichtverluste überlagern. So kommt es einerseits durch den erhöhten Brechungsindex im Fasermantel zu Strahlungsverlusten. Andererseits wird die Abstrahlung geführter Moden auch durch die Krümmung der Faser verursacht. Darüber hinaus wird die Lichtabsorption im Fasermantel durch den steigenden Lichtanteil im evaneszenten Feld bei abnehmenden Biegeradien verstärkt. Außerdem ist auch hier aus der Abbildung ein relativ hoher Meßfehler zu entnehmen, mit dem die Meßpunkte behaftet sind. Infolgedessen kann der Anstieg der Stufenhöhe mit abnehmendem Biegeradius auch kleiner ausfallen.

Aus den Versuchsergebnissen läßt sich ableiten, daß die Signalintensität bei verschiedenen Biegeradien zwar annähernd mit dem sich ändernden Lichtanteil im evaneszenten Feld η erklärt werden kann, jedoch nicht direkt damit korrelierbar ist. Das liegt daran, daß einerseits mehrere Effekte zum Signal beitragen, und daß andererseits das bei gebogenen Fasern entwickelte Modell für die Änderung von η mit dem Biegeradius die tatsächlichen Verhältnisse nur näherungsweise beschreibt. Der verwendete Ausdruck für die bei verschiedenen Krümmungs-

radien geführte Modenzahl N_R (Gleichung 14) ist nur eine Näherungsgleichung, und die Veränderung der Intensitätsverteilung auf die verschiedenen Moden nach einer bestimmten Faserstrecke sowie bei einer Krümmung der Faser wurde nicht berücksichtigt. Darüber hinaus ist die Stufenhöhe nicht proportional zum Lichtanteil im evaneszenten Feld η , sondern hängt in der in den Gleichungen 26, 42 und 44 formulierten Weise von η ab.

Bei Messungen mit Trichlorethen wurde eine andere Abhängigkeit der Stufenhöhe vom Biegeradius beobachtet. Die erhaltenen Ergebnisse sind ebenfalls in Abbildung 47 gezeigt. Hier nimmt zwar die Stufenhöhe bei kleiner werdendem Faserbiegeradius zunächst zu, jedoch stellt sich bei einem Biegeradius von 2,25 cm eine maximale Signalintensität ein. Die Einstellung eines Maximalwertes bei kleinen Biegeradien beim Trichlorethen läßt sich mit der vollständigen Auskopplung der in der Faser geführten Lichtintensität erklären. Durch den hohen Brechungsindex von Trichlorethen wird an der Anreicherungsstelle ein starker Lichtverlust verursacht (Abbildung 20). Bei der Verkleinerung des Biegeradius nimmt der Lichtverlust weiter zu, bis schließlich das in der Faser geführte Licht vollständig ausgekoppelt wird. Die Beobachtung des Reflexes vom Faserende in Abbildung 48 bestätigt diese Aussage. Je kleiner der Biegeradius der Faser, umso mehr sinkt der Reflex vom Faserende ab. Das bedeutet, daß an der Anreicherungsstelle das Licht zunehmend ausgekoppelt wird. Ist die Faser mit einem Radius von 2,25 cm gebogen, ist kein Endreflex mehr vorhanden. Hier wird also die gesamte Lichtintensität an der Anreicherungsstelle ausgekoppelt. Eine weitere Verkleinerung des Biegeradius kann keinen zusätzlichen Lichtverlust mehr verursachen.

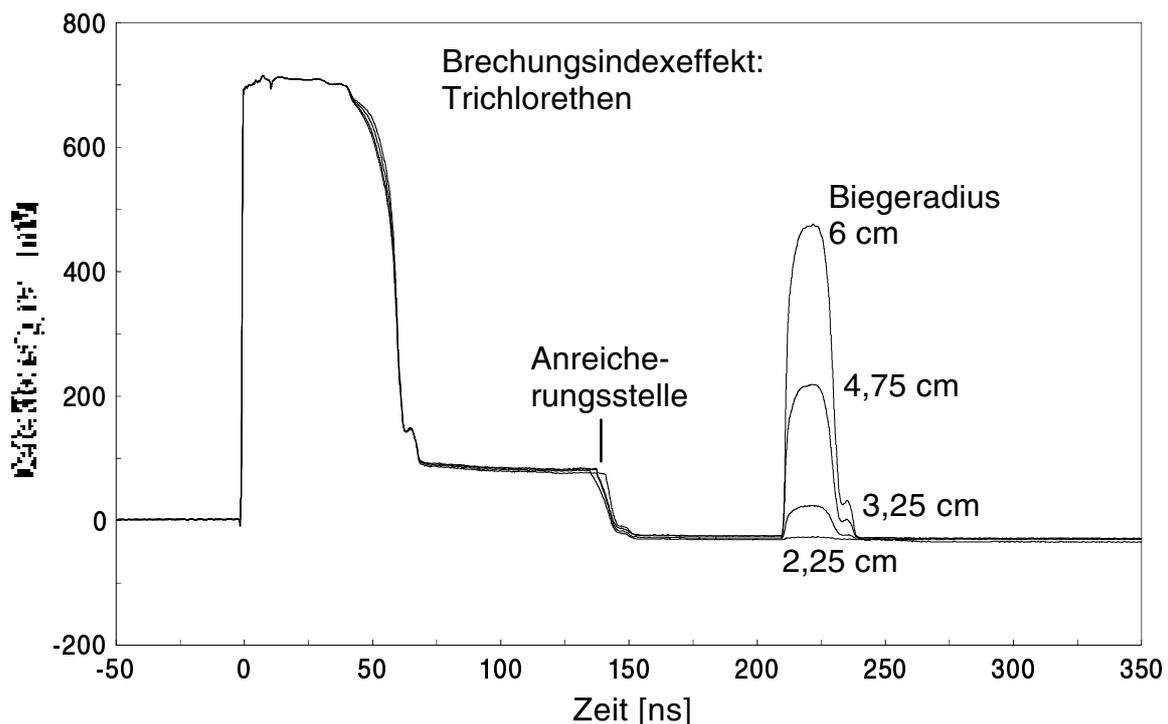


Abb. 48 Auswirkung unterschiedlicher Faserbiegeradien auf die OTDR-Aufnahme bei der Anreicherung von reinem Trichlorethen; Anregungswellenlänge: 850 nm.

Die in den Abbildungen 46 und 47 eingetragenen Fehlerbalken berücksichtigen als Fehlerquellen die Meßwertschwankungen und die Ungenauigkeit in der Bestimmung des Biegeradius, die mit 0,25 cm veranschlagt wird. Um den Einfluß des Fehlers im Biegeradius auf den Gesamtfehler zu berechnen, wird eine Funktion der Form $f = b_1 / \left\{ R \cdot \exp[b_2(R - b_3)] \right\} + b_4$ an den Kurvenverlauf angepaßt. Mit der Ableitung der Funktion kann nach Gleichung 57 der Einfluß der Ungenauigkeit im Biegeradius auf den Gesamtfehler bestimmt werden. Bei einer starken Faserkrümmung ist die Ungenauigkeit im Biegeradius bestimmend für den Gesamtfehler. Die große Fehlergrenze, die bei der Meßkurve des Absorptionseffektes eingetragen ist, liegt darin begründet, daß die Veränderungen in der Signalintensität < 1 mV sind. Hier ist das Systemrauschen von 0,134 mV die hauptsächliche Fehlerquelle.

4.7 Temperaturabhängigkeit von chemisch erzeugten OTDR-Signalen

Es ist bekannt, daß sich Temperaturänderungen in der Umgebung der Sensorfaser auf die OTDR-Rückstreusignale auswirken. Diese Tatsache macht man sich bei ortsaufgelösten Temperaturmessungen mit OTDR-Meßsystemen zunutze [15]. Hierbei wird nicht nur die Veränderung der Rayleigh-Streuung mit der Temperatur, die in Gleichung 34 definiert ist, an speziellen Fasern gemessen [50, 81, 82]. Auch die Detektion und Auswertung von Raman-Streulicht erlaubt eine ortsaufgelöste Temperaturbestimmung. Dabei erhält man aus dem Verhältnis von Stokes- und Antistokes-Linie die gewünschten Informationen über die Temperatur [13, 83].

Um zu überprüfen, ob die OTDR-Aufnahmen des aufgebauten Systems durch Temperaturänderungen beeinflusst werden, wurde eine unbeladene Sensorfaser über eine Strecke von 2 m in einem Wasserbad temperiert. Der untersuchte Temperaturbereich lag zwischen 5 und 40 °C. Im OTDR-Antwortsignal zeigten sich jedoch keine Auswirkungen. Deshalb wurde eine 50 m lange Sensorfaser über ihre gesamte Länge temperiert, um Veränderungen in der Steigung der Basislinie besser erkennen zu können. Dabei wurden jedoch ebenfalls keine meßbaren Auswirkungen festgestellt. Das in dieser Arbeit aufgebaute OTDR-System ist also zu unempfindlich für Messungen des Temperaturverlaufs entlang der Faser. Allerdings mußte untersucht werden, ob sich Temperaturänderungen an der Anreicherungsstelle von

chemischen Substanzen auf die Intensität des Analytsignals auswirken. Da sich der im evaneszenten Feld geführte Lichtanteil η mit der Temperatur ändert (Gleichung 35), ist eine Veränderung der Signalintensitäten zu erwarten.

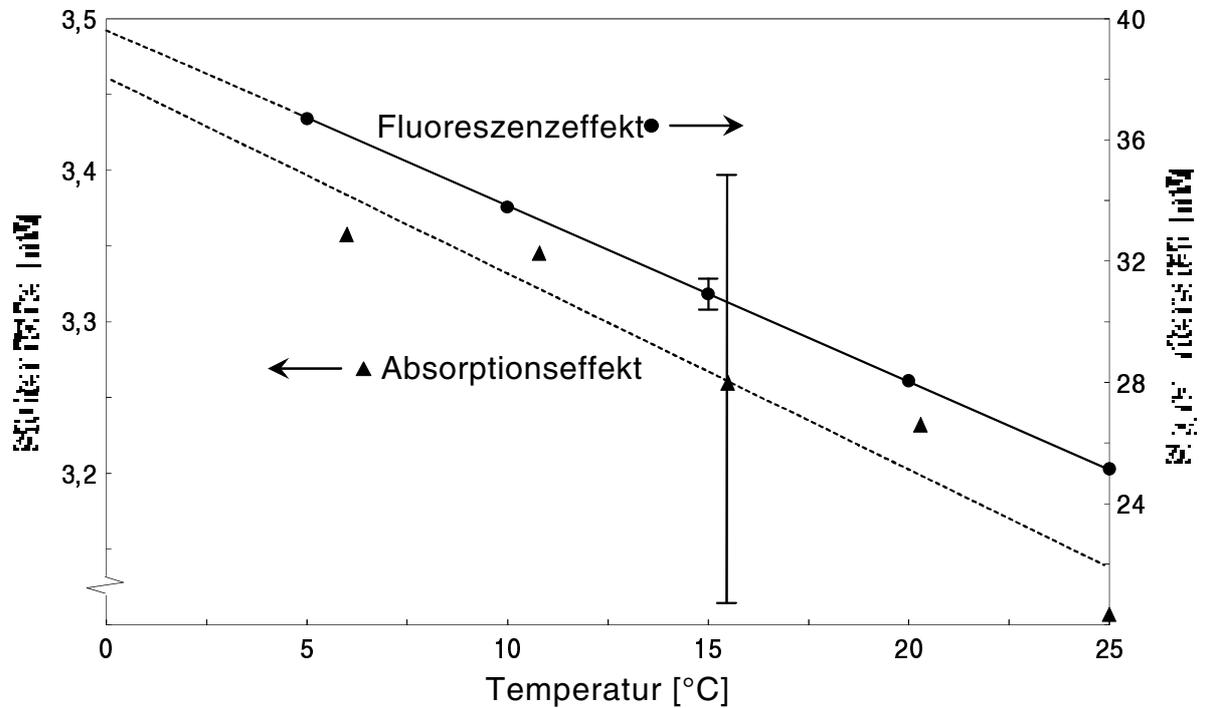


Abb. 49 Temperaturabhängigkeit des Fluoreszenz- und Absorptionssignals; $C(\text{Rhodamin}) = 2,02 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; $C(\text{Methylenblau}) = 1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$; Wechselwirkungsstrecke: 1 m; Anregungswellenlänge: 683 nm.

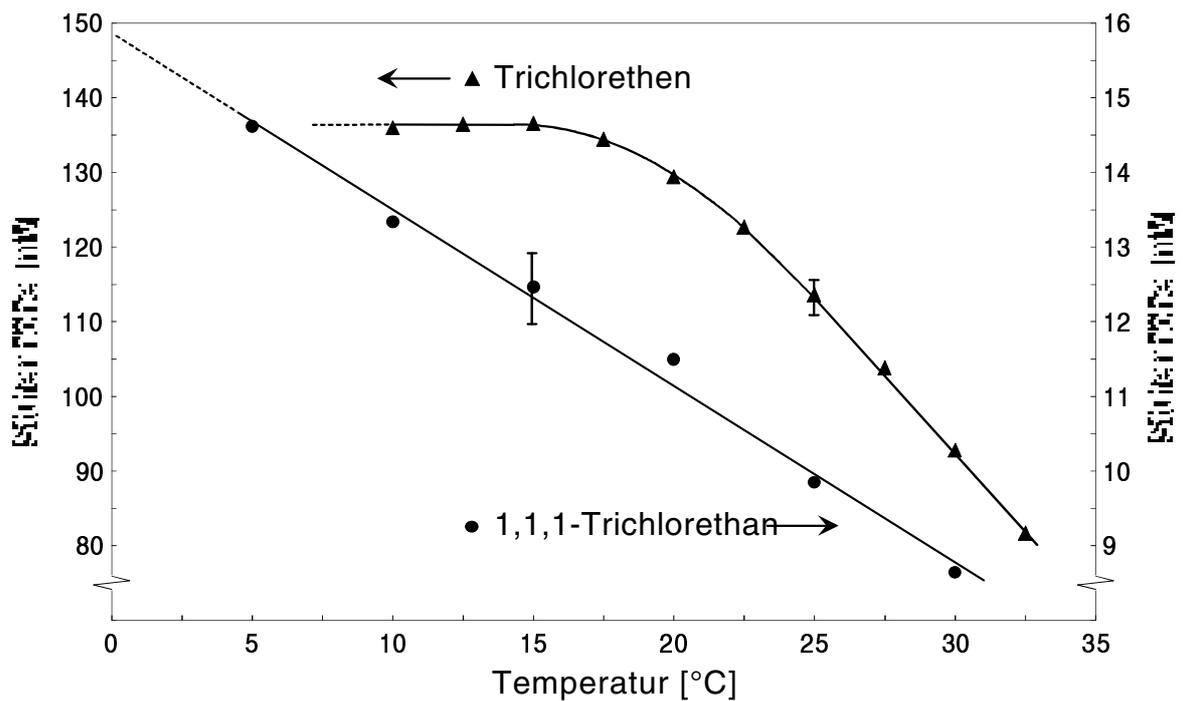


Abb. 50 Temperaturabhängigkeit des Brechzahleffekts am Beispiel von Trichlorethen und 1,1,1-Trichlorethan; Wechselwirkungsstrecke: 1 m; Anregungswellenlänge: 850 nm.

Die Abbildungen 49 und 50 zeigen den Einfluß der Temperatur auf die Signalintensitäten für die verschiedenen Effekte. Aufgrund unterschiedlicher Ausgangslichtleistungen P_0 sind die Meßwerte nicht mit den Ergebnissen, die in den Kapiteln 4.2.3, 4.3.2 und 4.4.2 dargestellt sind, vergleichbar.

Allgemein ist in den Abbildungen 49 und 50 eine Erhöhung der Signalintensitäten bei abnehmender Temperatur zu erkennen, was mit der Erhöhung des Lichtanteils im Fasermantel zu erklären ist. Bei niedriger Temperatur verdichtet sich das Kern- und Mantelmaterial der Faser, wodurch ein Ansteigen beider Brechungsindizes bewirkt wird. Da der Mantelbrechungsindex n_2 stärker von der Temperatur abhängt als der Kernbrechungsindex n_1 (Kapitel 2.5.3), wird die Differenz zwischen n_1 und n_2 bei abnehmender Temperatur verringert. Infolgedessen dringt ein größerer Anteil der in der Faser geführten Lichtintensität in den Fasermantel ein und kann dort mit den angereicherten Analytmolekülen wechselwirken. Deshalb nehmen die OTDR-Signale bei sinkenden Temperaturen zu.

Im Falle des Trichlorethens stellt sich jedoch bei einer Temperaturerniedrigung ab ca. 15 °C eine gleichbleibende Stufenhöhe ein. Der Grund für dieses Verhalten ist bereits bei der Diskussion des Biegeradius aufgeführt. Durch die Anreicherung von Trichlorethen im Fasermantel wird nahezu die gesamte in der Faser vorhandene Lichtintensität ausgekoppelt. Durch die Temperaturerniedrigung wird die Lichtauskopplung noch weiter verstärkt, bis schließlich kein Licht mehr in der Faser geführt wird. Dadurch kann auch bei einer weiteren Temperaturerniedrigung keine Signalerhöhung mehr bewirkt werden.

Nach Gleichung 35 verursacht eine Temperaturerhöhung von 1 °C eine Abnahme des im evaneszenten Feld geführten Lichtanteils η von 1%, sowohl bei einer Wellenlänge von 850 nm als auch bei 683 nm. Der aus Abbildung 49 ablesbare Intensitätsabfall des OTDR-Fluoreszenzsignals von Rhodamin800 beträgt 1,6% pro °C. Bei der durch Methylenblau verursachten Absorptionsstufe beträgt die Signalerniedrigung 0,4% pro °C, wobei in diesem Fall aufgrund des Rauschens ein relativ großer Fehler auftritt. Der Abfall der Signalintensität beim 1,1,1-Trichlorethan beträgt 1,6% pro °C. Diese Angaben sind jeweils bezogen auf den Meßwert bei 5 bzw. 6 °C. Damit liegen alle gemessenen Signalveränderungen, die durch Temperaturabweichungen hervorgerufen werden, in der Größenordnung der Änderung des im evaneszenten Feld geführten Lichtanteils η von 1%. Die Signalerniedrigung bei der

Temperaturerhöhung kann also mit der Veränderung der im Fasermantel geführten Lichtintensität erklärt werden.

Beim Fluoreszenz- und Absorptionseffekt kann die Temperaturabhängigkeit der Lichtabsorption vernachlässigt werden, da sich im gemessenen Temperaturbereich zwischen 5 und 25 °C nach der Boltzmann-Verteilung noch keine wesentliche Veränderung im Besetzungszustand der Energieniveaus ergibt [84]. In einem Versuch wurde außerdem die Temperaturabhängigkeit der Intensität des emittierten Fluoreszenzlichts von Rhodamin800 überprüft. Dabei wurde festgestellt, daß zwischen 5 und 25 °C keine meßbare Temperaturabhängigkeit besteht.

Bei der Messung der Temperaturabhängigkeit des Absorptionseffektes in Abbildung 49 ist die eingetragene Fehlergrenze so groß, da die Meßwertänderungen praktisch im Rauschen (0,134 mV) liegen. Der Einfluß der Temperaturungenauigkeit von 0,1 °C auf den Gesamtfehler ist vernachlässigbar klein.

4.8 Einfluß des Faserdurchmessers auf die OTDR-Signale

Bei Messungen im evaneszenten Feld spielt der Faserdurchmesser eine wichtige Rolle, da der Lichtanteil im Fasermantel η davon beeinflusst wird. Deshalb wurde untersucht, wie sich verschiedene Faserdurchmesser auf die OTDR-Rückstreusignale auswirken. Zunächst werden die Ergebnisse für den Fluoreszenzeffekt vorgestellt.

In Abbildung 51 sind Konzentrationsreihen ethanolischer Rhodamin800-Lösungen gezeigt, die mit Fasern verschiedener Kerndurchmesser gemessen wurden. Aufgrund einer verbesserten Justierung der Einkoppeloptik konnte mit höheren Ausgangslichtleistungen P_0 gearbeitet werden, so daß niedrigere Konzentrationen als in Kapitel 4.4.2 detektierbar waren. Die Intensität der Fluoreszenzsignale in den OTDR-Aufnahmen wurde aus der Differenz zwischen maximaler Signalthöhe und einem Basislinienwert unmittelbar vor der Anreicherungsstelle ermittelt. Anschließend wurden die Signale auf die Lichtintensität normiert, welche von der Faser des jeweiligen Kerndurchmessers transportiert wird. Diese wurde in einem separaten Versuch vor Meßbeginn bestimmt, wobei die Lichtintensität gemessen wurde, die nach Durchlaufen einer bestimmten Faserstrecke am Faserende ankommt.

Man erkennt in Abbildung 51, daß bei kleinen Kerndurchmessern eine größere Signalintensität erzielt wird. Das liegt daran, daß in Fasern mit geringem Kerndurchmesser ein

höherer Anteil an Lichtintensität im Fasermantel geführt wird, da die Moden auf ihrem Weg durch die Faser öfter auf die Grenzfläche zwischen Faserkern und -mantel treffen als bei einer Faser mit großem Kerndurchmesser. Durch den höheren Lichtanteil im evaneszenten Feld wird eine größere Fluoreszenzintensität bewirkt.

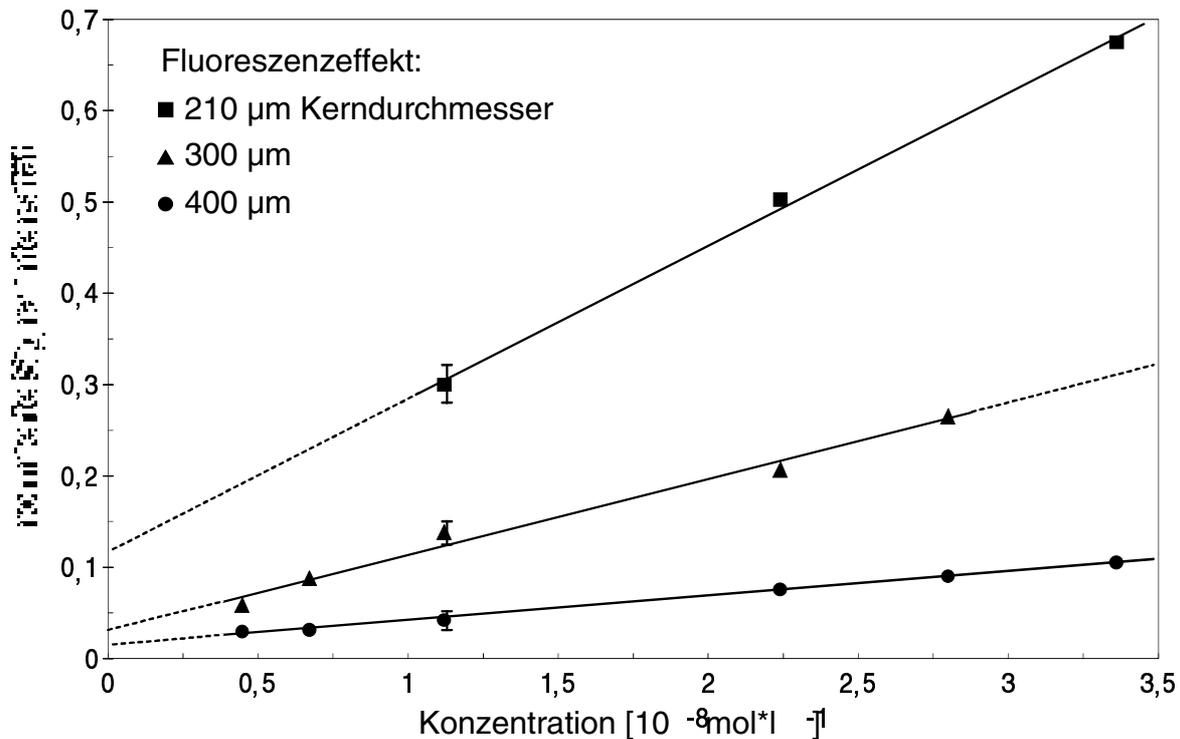


Abb. 51 Normierte Intensität der Fluoreszenzsignale von Rhodamin800 bei Fasern mit verschiedenen Kerndurchmessern; Wechselwirkungsstrecke: 1 m; Anregungswellenlänge: 683 nm; Normierung auf die Lichtintensität, die beim jeweiligen Faserdurchmesser in der Faser transportiert wird.

Bei den Fehlerquellen, die in den dargestellten Meßreihen zu berücksichtigen sind, handelt es sich um die Meßwertschwankungen, um den Wägefehler bei der Einwaage des Farbstoffs und um die Meßungenauigkeit beim Ansetzen der Lösungen. Dabei ist der Einfluß der einzelnen Fehlerquellen auf den Gesamtfehler etwa gleich groß.

Generell müssen beim Einfluß des Faserdurchmessers zwei gegenläufige Effekte in Betracht gezogen werden: Einerseits wird zwar in einer Faser mit kleinem Kerndurchmesser ein größerer Lichtanteil im evaneszenten Feld transportiert, was zu einer Erhöhung der Signalintensität führt. Andererseits kann jedoch eine dünne Faser insgesamt nur eine geringere Lichtintensität aufnehmen, so daß die Signalhöhe in der OTDR-Aufnahme erniedrigt wird. Dieser Einfluß wird in Abbildung 51 durch die Normierung auf die in der Faser

transportierbare Lichtintensität eliminiert. Er soll anhand des Brechungsindexeffekts genauer beleuchtet werden.

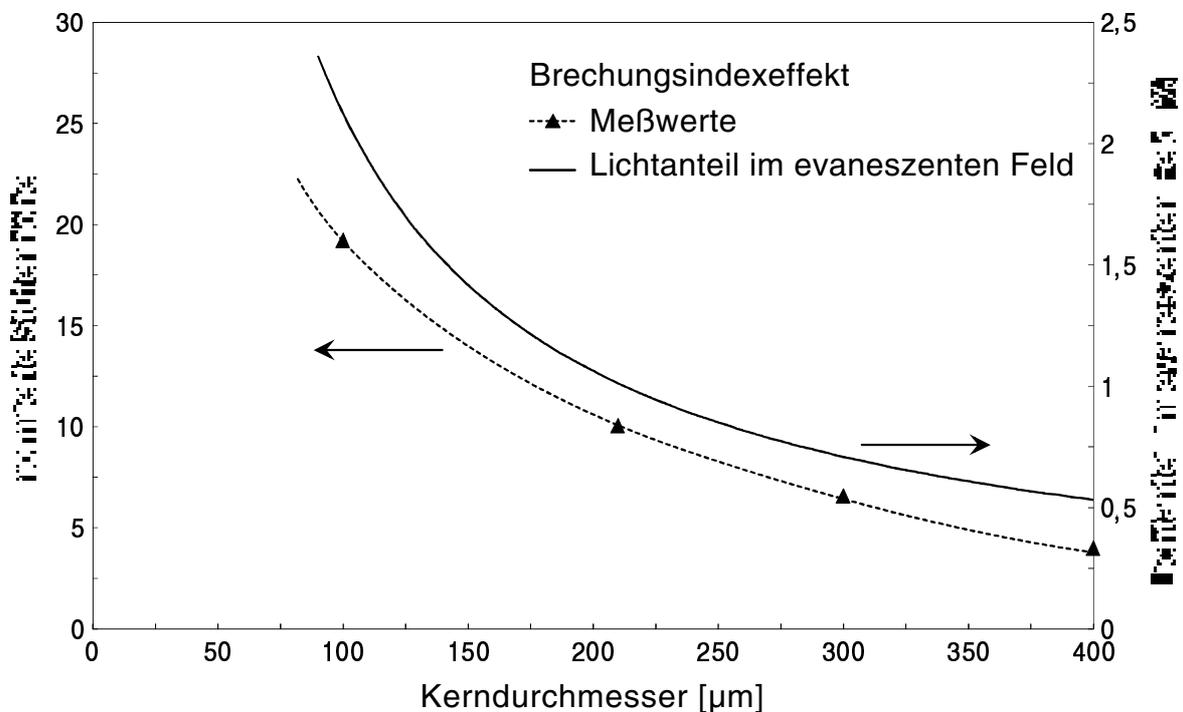


Abb. 52 Vergleich des im evaneszenten Feld geführten Lichtanteils η mit der von Trichlorethen verursachten Stufenhöhe bei Fasern mit verschiedenen Kerndurchmessern; Wechselwirkungsstrecke: 1 m; Anregungswellenlänge: 850 nm; Normierung auf die Lichtintensität, die beim jeweiligen Kerndurchmesser von der Faser transportiert wird. Die Ergebnisse, die für den Brechungsindexeffekt bei verschiedenen Faserdurchmessern erhalten wurden, sind in Abbildung 52 gezeigt. Dabei wurde die durch die Anreicherung von Trichlorethen verursachte Stufenhöhe auf die Lichtintensität normiert, welche in der Faser mit dem jeweiligen Kerndurchmesser transportiert wird. Aus der Auftragung geht hervor, daß die Stufenhöhe bei kleinen Kerndurchmessern höher wird. Der Vergleich mit dem im evaneszenten Feld geführten Lichtanteil η belegt die Aussage, daß die höhere Signalintensität bei kleinen Kerndurchmessern in der größeren Lichtmenge im Fasermantel begründet ist, da beide Kurven einen ähnlichen Verlauf aufweisen.

Es wurde bereits erwähnt, daß durch die Normierung mit der in der Faser transportierten Lichtintensität der Einfluß der absoluten Lichtleistung auf die Höhe des Meßsignals eliminiert wird. Bei den nicht normierten Meßwerten jedoch, die in Tabelle 4 des Anhangs aufgelistet sind, ist die Stufenhöhe, die mit der 100 μm dicken Faser erhalten wurde, gegenüber der 210 μm -Faser deutlich kleiner. Der Grund dafür ist, daß die in der 100 μm -Faser transportierte Lichtintensität 4,7 mal geringer ist als die in der 210 μm -Faser transportierte Lichtintensität.

Bei der 210 μm dicken Faser zeigt sich ein Maximum in der Stufenhöhe. Als Resultat kann also festgehalten werden, daß für die aufgebaute OTDR-Apparatur ein Kerndurchmesser von 210 μm optimal ist, um eine möglichst hohe Signalintensität zu erhalten.

4.9 Praxisnahe Erprobung der OTDR-Apparatur: Messung von Rohöl

Mit der aufgebauten OTDR-Apparatur wurden Messungen an realen Rohölproben durchgeführt. Rohöl besteht hauptsächlich aus langkettigen und verzweigten Kohlenwasserstoffen. Weitere Verbindungsklassen, die in Rohöl vorkommen, sind Cycloparaffine, Aromate, schwefelhaltige Substanzen und anorganische Salze [85, 86]. Die unpolaren Rohölbestandteile können sich im Siliconmantel der Faser anreichern [87].

Abbildung 53 zeigt das Absorptionsspektrum des verwendeten Rohöls gelöst in 1,1,2-Trichlortrifluorethan. Man erkennt die Lichtabsorption im UV-Bereich, die vor allem den im Rohöl enthaltenen Olefinen und Aromaten zuzuordnen ist. Durch Anregung in diesem Wellenlängenbereich läßt sich auch die Emission von Fluoreszenzlicht herbeiführen [88]. Das ebenfalls in Abbildung 53 dargestellte Fluoreszenzspektrum wurde durch Anregung mit einer Wellenlänge von 325 nm erzeugt. Das bei 325 nm auftretende Signal kommt von der Streuung des Primärstrahls im Fluorimeter. Das Signal bei 650 nm, also bei der doppelten Anregungswellenlänge, ist ebenfalls instrumentell bedingt (Beugung zweiter Ordnung des Gitters). Die Rohölfluoreszenz wird im wesentlichen durch polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe [89] und Porphyrine [85, 90] bewirkt, die auch Bestandteile von Rohöl sind.

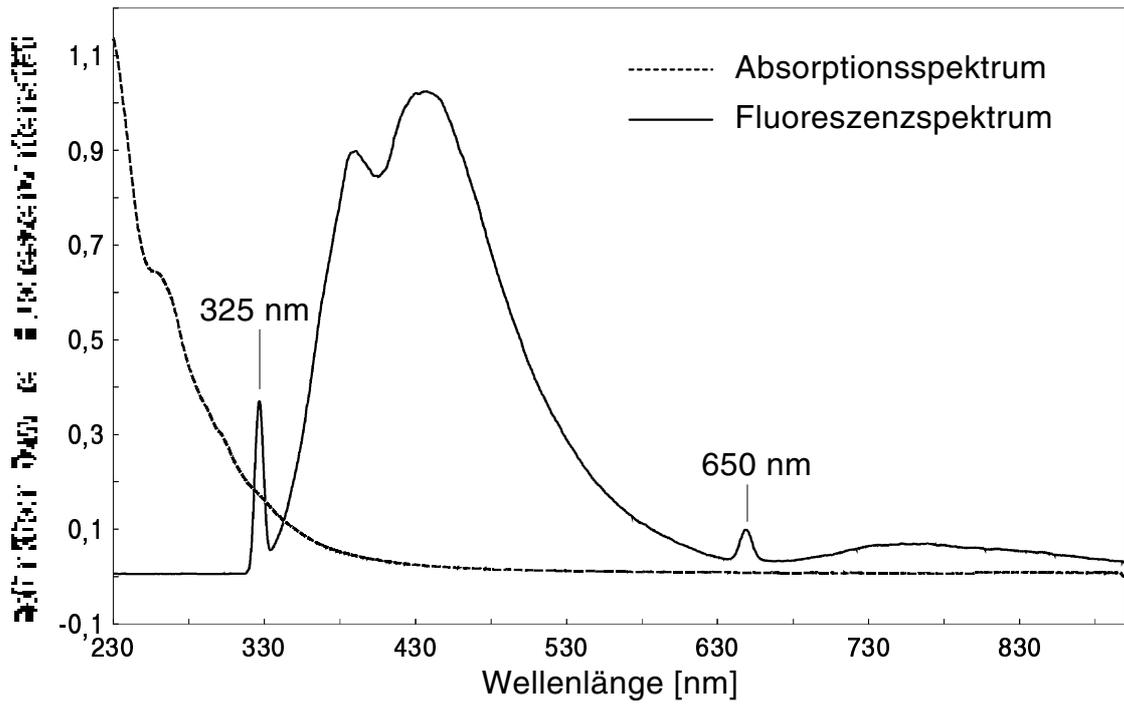


Abb. 53 Absorptions- und Fluoreszenzspektrum von Rohöl gelöst in 1,1,2-Trichlorotrifluoroethan; $C(\text{Rohöl}) = 53 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$; Küvettendicke: 1 cm; Normierung des Fluoreszenzspektrums auf das Maximum.

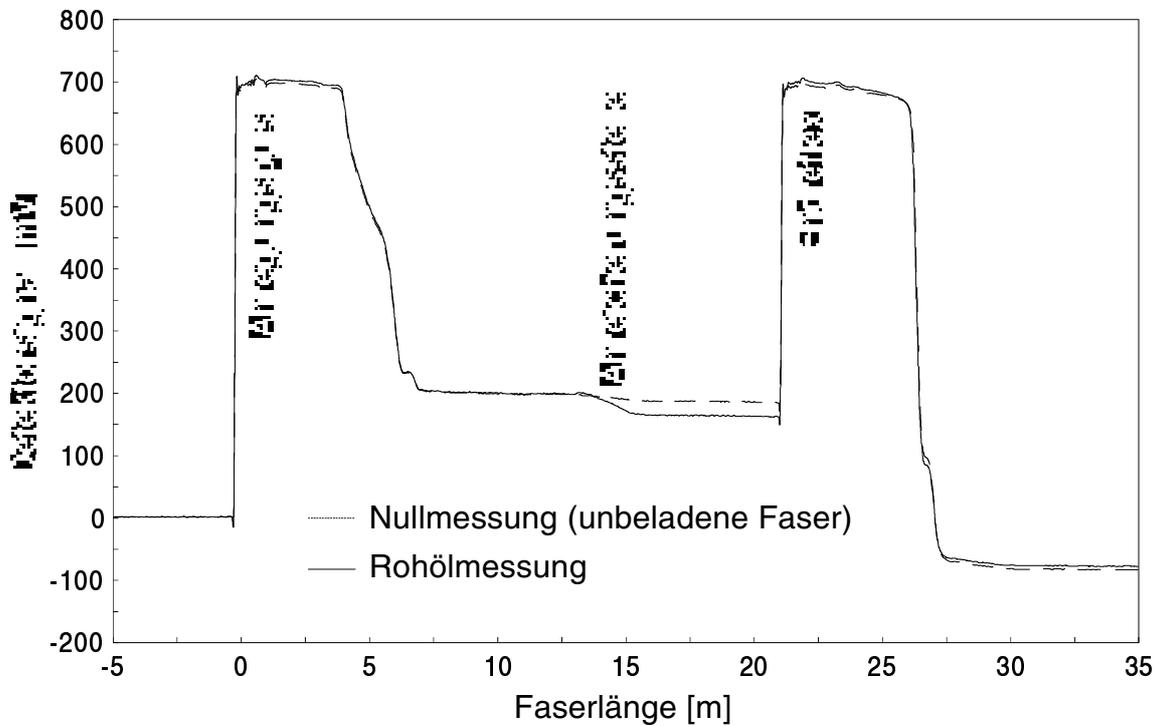


Abb. 54 OTDR-Rückstreusignal bei der Anreicherung von Rohöl; Anreicherungsstelle: 13 bis 14 m; Anregungswellenlänge: 850 nm.

Wie aus Abbildung 53 zu entnehmen ist, kann mit den vorhandenen Laserdioden, welche Licht bei 683 und 850 nm emittieren, keine OTDR-Messung der Absorption oder Fluoreszenz von Rohöl durchgeführt werden, da diese Wellenlängen nicht im Bereich der Rohölabsorptionsbande liegen. Deshalb wurde mit der leistungsstarken 850 nm-Laserdiode lediglich der Brechindexeffekt überprüft, der durch die Anreicherung von Rohöl in der Faser hervorgerufen wird. Rohöl besitzt einen höheren Brechungsindex als der Fasermantel, der allerdings wegen der Eigenabsorption und der enthaltenen ungelösten Partikel mit dem Refraktometer nicht meßbar ist. Aufgrund des hohen Brechungsindex sollte die Anreicherung von Rohöl im Fasermantel zur Lichtauskopplung führen. Eine mit Rohöl durchgeführte OTDR-Messung bestätigte diese Vermutung. In Abbildung 54 ist an der Anreicherungsstelle des Rohöls nach 13 m ein deutlicher Signalabfall erkennbar. Man kann davon ausgehen, daß der Lichtverlust nur von einigen Rohölbestandteilen hervorgerufen wird, da sich nicht alle im Rohöl enthaltenen Substanzen gleich gut im Fasermantel anreichern. Aus Abbildung 54 kann abgeleitet werden, daß Rohöl allein aufgrund der im Fasermantel verursachten Brechzahländerung mit einer OTDR-Apparatur lokalisiert werden kann, auch wenn nicht bei einer Absorptionswellenlänge gearbeitet wird.

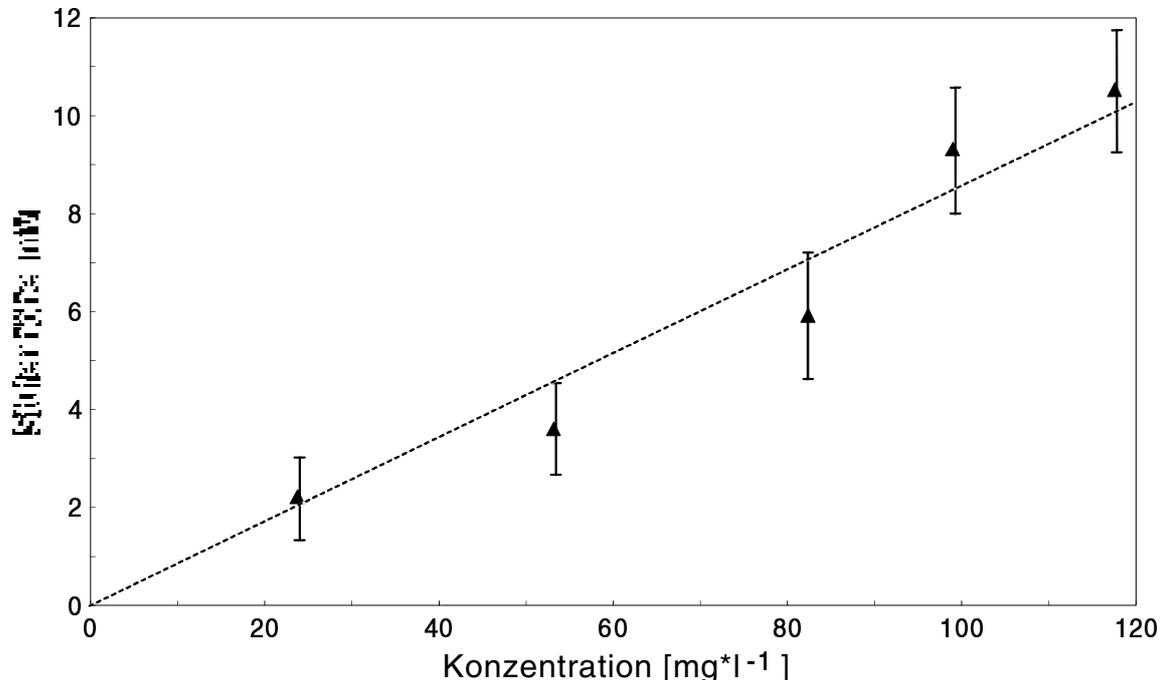


Abb. 55 Stufenhöhe beim Messen wäßriger Rohölemulsionen; Wechselwirkungsstrecke: 5 m; Anregungswellenlänge: 850 nm.

Um zu untersuchen, ob auch die durch Rohöl hervorgerufene Stufenintensität konzentrationsabhängig ist, wurden wäßrige Emulsionen mit verschiedenen Ölkonzentrationen hergestellt

und mit der OTDR-Apparatur gemessen. Abbildung 55 zeigt, daß die Stufenhöhe im OTDR-Rückstreusignal mit zunehmender Ölkonzentration ansteigt. Dieses Ergebnis bestätigt die in Abbildung 25 dargestellten Messungen, bei denen die Konzentrationsabhängigkeit des Brechungsindexeffektes am Beispiel von wäßrigen Tetrachlorethen-Lösungen gezeigt wurde.

Die Nachweisgrenze für wäßrige Rohölemulsionen, die sich aus der in Abbildung 55 dargestellten Meßreihe berechnen läßt, beträgt $4,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Die in [91] mit einem EFA-Sensor ermittelte Nachweisgrenze ist mit $0,7 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Rohöl etwa 6mal kleiner als die mit dem OTDR-System erhaltene Nachweisgrenze. Dies zeigt die höhere Meßempfindlichkeit des EFA-Punktsensors, der jedoch keine orts aufgelösten Informationen liefern kann.

Die Meßwerte in Abbildung 55 weisen einen relativ großen Fehler auf, da die Konzentration an Rohöl in den Emulsionen nicht exakt eingestellt werden kann. Das liegt daran, daß sich die eingewogene Rohölmenge nicht vollständig emulgieren läßt. Es bleiben immer Ölreste an der Gefäßwand haften, was in [56] bereits ausführlich beschrieben wurde. Bei Ölkonzentrationen $< 60 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ wird die Ungenauigkeit auf $\pm 5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ geschätzt. Bei Konzentrationen $> 60 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ wird mit einer Ungenauigkeit von $\pm 10 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ gerechnet. Unter Einbezug der Meßwertschwankungen im stabilen Endzustand ergeben sich daraus die in der Abbildung dargestellten Fehlergrenzen.

4.10 Messung mit einem kommerziell erhältlichen OTDR-Gerät

In der Praxis werden OTDR-Geräte dazu verwendet, Glasfaser-Netzwerke zu testen, die der optischen Informationsübertragung dienen [11]. In kommerziell erhältlichen OTDR-Geräten sind Laserdiode, Detektor und Auswerteeinheit integriert, wodurch eine einfache Bedienung ermöglicht wird. Es muß nur die jeweils zu untersuchende Faser angeschlossen werden.

Mit einem von der Firma Siemens zur Verfügung gestellten Apparat (Compact-OTDR K2310) wurde überprüft, ob die Detektion von chemischen Substanzen mit einer Kombination aus PCS-Sensorfaser und einem kommerziell erhältlichen OTDR-Gerät möglich ist. Die Laserdiode des Compact-OTDR arbeitet bei einer Wellenlänge von 850 nm. Die Halbwertsbreite der Anregungspulse beträgt 70 ns, und die Pulsleistung liegt bei 1 mW. Mit einem geeigneten Adapterkabel wurde eine 100 m lange Sensorfaser an das OTDR-Gerät angeschlossen. Dann wurde die Sensorfaser über eine Wechselwirkungsstrecke von 2 m mit Tetrachlorethen kontaktiert. Wie in Abbildung 56 zu sehen ist, entwickelt sich an der Anreicherungsstelle ein Signal, dem ein abrupter Lichtverlust folgt. Die in der Faser vorhandene Lichtintensität sinkt nach der Anreicherungsstelle stark ab, so daß auch kein

Reflex vom Faserende sichtbar ist. Die Messung mit dem Siemens-Gerät liefert also ein Ergebnis, das mit den in dieser Arbeit vorgestellten Messungen übereinstimmt (vgl. Abschnitt 4.2).

Obwohl das Siemens-Gerät mit der geringen Pulsleistung von 1 mW arbeitet, kann deutlich das vom Tetrachlorethen herrührende Signal detektiert werden. Das liegt daran, daß die im Gerät verwendete Photodiode 160mal empfindlicher ist als das in dieser Arbeit verwendete Photodiodenmodul. Um kommerzielle OTDR-Geräte jedoch generell für die Messung von Chemikalien effektiv einsetzen zu können, müssen sie auf die jeweilige Anwendung ausgelegt werden. Diese Anpassung umfaßt die Leistung und Dauer der Anregungspulse und die Auswahl geeigneter Anregungswellenlängen.

Abb. 56 Messung von Tetrachlorethen mit dem Siemens Compact-OTDR, K2310; Faserlänge: 100 m, Kerndurchmesser: 100 μm , Anreicherungsstelle: 60 bis 62 m.

4.11 Schlußfolgerungen

Aus den Versuchsergebnissen lassen sich für eine Anwendung des OTDR-Meßsystems zur Erkennung und Ortung chemischer Substanzen folgende Aussagen ableiten:

Ein wesentliches Problem stellte bei den Laborexperimenten die Bruchempfindlichkeit der ungeschützten Sensorfaser dar. Bei einer Anwendung der Sensorfaser in der Praxis zur Leckageüberwachung eines bestimmten Objekts muß sie deshalb entsprechend geschützt werden. Sie könnte dazu beispielsweise mit einem Polymer überzogen werden, das für die Analyte durchlässig ist und gleichzeitig für eine ausreichende mechanische Stabilität sorgt. Die Sensorfaser sollte dann bei der Produktion anstatt mit dem Nyloncoating direkt mit einer solchen durchlässigen Polymerschicht versehen werden, so daß auch das Ablösen des Nyloncoatings entfällt. Anschließend könnte die Sensorfaser zum zusätzlichen Schutz in eine Flachdrahtwendel oder ein perforiertes Metallrohr eingezogen werden. Die geschützte Faser müßte

dann, wie in Abbildung 57 gezeigt, in der Nähe des zu überwachenden Objekts angeordnet werden. Sie könnte auch in die Wand eines Tanks oder einer Rohrleitung integriert werden, so daß der Austritt chemischer Substanzen unmittelbar detektiert werden kann. Zur Überwachung des Schadstoffaustritts aus Deponien wäre die Sensorfaser netzartig unterhalb des kontaminierten Standorts anzuordnen.

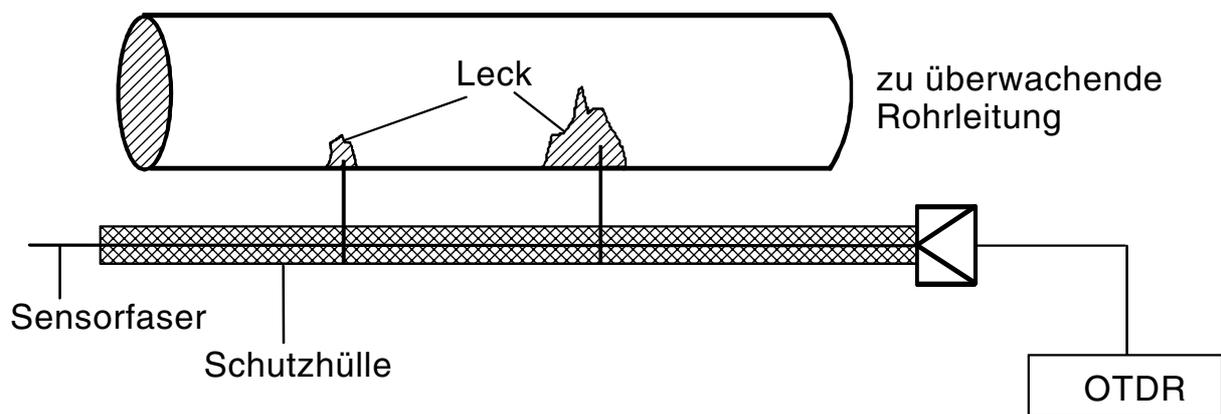


Abb. 57 Anordnung der Sensorfaser bei einer zu überwachenden Rohrleitung.

Bei OTDR-Messungen chemischer Substanzen in der Praxis wäre es außerdem von Vorteil, mit zwei Wellenlängen zu messen. Dadurch ist es möglich, mechanische Defekte in der Faser (z. B. Spleiß, Bruch, Knick) von chemisch erzeugten Defekten anhand der Signalformen zu unterscheiden. Das verdeutlicht Abbildung 58, die eine Zusammenstellung über die Signalformen bei den verschiedenen Effekten zeigt.

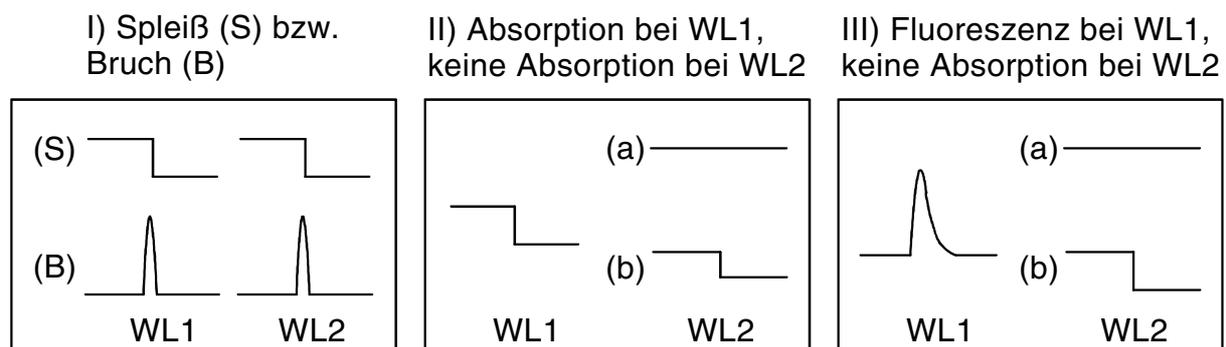


Abb. 58 Überblick über die verschiedenen Signalformen; (a) Substanz mit niedrigerer Brechzahl als der Fasermantel; (b) Substanz mit höherer Brechzahl als der Fasermantel.

Bei einem Bruch oder Spleiß in der Faser erhält man bei jeder eingestrahnten Wellenlänge (WL) dieselbe Signalform (I), falls immer mit der gleichen Pulsleistung und -dauer eingestrahlt wird. Reichert sich eine chemische Substanz in der Faser an, erhält man bei einer

Absorptionswellenlänge ein stufenförmiges Signal (II, WL1). Hierbei muß natürlich vorausgesetzt werden, daß man die sich anreichernde Chemikalie kennt, damit eine entsprechende Wellenlänge im Bereich einer Absorptionsbande eingestrahlt werden kann. Für Kohlenwasserstoffe bietet sich vor allem der Nahinfrarotbereich von 1,6 bis 1,8 μm an, da hier die Absorptionsbanden von CH-Oberton- und Kombinationsschwingungen liegen. Entsprechende Laserdioden, welche z. B. bei 1650 nm emittieren, sind schon vereinzelt für kommerzielle OTDR-Geräte verfügbar. Wird dann eine Wellenlänge eingestrahlt, bei der keine Absorption stattfindet (II, WL2), erhält man je nach Brechungsindex der angereicherten Substanz kein Signal oder ebenfalls ein stufenförmiges Signal. Die Stufenform muß sich jedoch von der des Absorptionssignals unterscheiden, da der Lichtverlust nur durch die Brechzahlerhöhung im Fasermantel bewirkt wird und nicht noch durch eine zusätzliche Absorption. Auf diese Weise ist die Anreicherung einer chemischen Substanz von einem mechanischen Defekt in der Faser unterscheidbar.

Eine fluoreszierende Substanz im Fasermantel, z. B. Rohöl, erkennt man beim Messen mit einer Absorptionswellenlänge an der charakteristischen Form des Fluoreszenzsignals. In diesem Fall ist zur Erkennung keine weitere Messung mit einer Wellenlänge, bei der keine Absorption stattfindet, notwendig.

Beim Messen eines Substanzgemischs ist zu erwarten, daß sich die einzelnen Effekte überlagern. So könnte beispielsweise die durch einen Analyten hervorgerufene Absorptionsstufe durch den Brechungsindexeffekt eines weiteren Analyten verstärkt werden. Auch ein Fluoreszenzeffekt sollte neben einem Brechungsindexeffekt erkennbar sein, wofür ein Fluoreszenzsignal mit einem ausgeprägten Basislinienabfall zu erwarten ist. Allerdings wird es schwierig sein, die Anzahl der Komponenten eines Substanzgemischs herauszufinden. Die Ergebnisse der Rohölmessungen haben jedoch bereits gezeigt, daß auch die Erkennung und Ortung von Substanzgemischen möglich ist.

Wenn auch für Rohöl in der vorliegenden Arbeit nur der Brechungsindexeffekt untersucht werden konnte (Kapitel 4.9), bietet sich die Rohölfluoreszenz im UV-Bereich zur Detektion an. Als Lichtquelle könnte hierfür ein gepulster Stickstofflaser eingesetzt werden, der eine Wellenlänge von 337 nm emittiert. Allerdings ist aufgrund der hohen Dämpfung von Quarzglasfasern im UV-Bereich (Abbildung 5) nur die Überwachung relativ kurzer Strecken (einige hundert Meter) möglich.

Ein weiterer interessanter Aspekt von OTDR-Messungen chemischer Substanzen ist die Frage, ob auch mehrere Anreicherungsstellen entlang einer Sensorfaser detektiert werden

können. Dieser Aspekt muß experimentell noch untersucht werden. Es ist jedoch zu erwarten, daß auch zwei oder mehrere Anreicherungsstellen hintereinander mit dem OTDR-System erfaßt werden können. Je nach Effekt werden sich an den jeweiligen Positionen im OTDR-Rückstreusignal eine Stufe oder ein Fluoreszenzsignal zeigen. Wird allerdings an einer der Anreicherungsstellen ein vollständiger Lichtverlust verursacht, wie beispielsweise durch Tetrachlorethen (Abbildung 16), dann sind die dahinter liegenden Anreicherungsstellen nicht mehr detektierbar.

Außerdem wurde gezeigt, daß auch quantitative Bestimmungen mit OTDR-Messungen grundsätzlich möglich sind, da die Intensität der Analytsignale in OTDR-Aufnahmen von der Konzentration des Analyten abhängt. Aus den Kapiteln 4.6 und 4.7 geht jedoch hervor, daß auch der Biegeradius der Sensorfaser und die Umgebungstemperatur die Signalintensität beeinflussen. Demnach ist eine Bestimmung der Analytkonzentration nur möglich, wenn die Sensorfaser keiner Krümmung mit einem Biegeradius unter 6 cm unterliegt, und wenn die Temperatur an der Anreicherungsstelle bekannt ist. Die Temperatur entlang der Sensorfaser ließe sich dabei mit einem simultanen OTDR-Experiment bestimmen, wie es beispielsweise in [13] beschrieben ist. Darüberhinaus wird die Intensität einer Stufe und eines Fluoreszenzsignals in OTDR-Aufnahmen auch von der Länge der Wechselwirkungsstrecke beeinflusst (Kapitel 4.5). Die Länge der Wechselwirkungsstrecke kann aus der Breite der Stufe bzw. des Fluoreszenzsignals ermittelt werden, so daß dieser Einfluß auf die Signalintensität berücksichtigt werden kann. Aufgrund der verschiedenen Einflußfaktoren sind quantitative OTDR-Messungen nur unter großem Aufwand möglich. Für die meisten Anwendungen ist jedoch die Erkennung und Ortung des Austritts chemischer Substanzen sowie die Bestimmung der Ausdehnung einer Anreicherungsstelle ausreichend. Damit steht der OTDR-Technik in Kombination mit einer chemisch sensitiven Faser ein breites Anwendungsspektrum im Umweltschutz und in der Prozeßkontrolle zur Verfügung.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Meßapparatur konzipiert und aufgebaut, mit der eine orts aufgelöste Messung von Chemikalien möglich ist. Mit der Apparatur wurden verschiedene chemische Effekte untersucht und der Einfluß von physikalischen Parametern auf das Meßsignal überprüft.

Als Meßprinzip wurden zeitaufgelöste Rückstreuungsmessungen eingesetzt. Bei dieser Technik, die in der Literatur meist als **Optical Time Domain Reflectometry** (OTDR) bezeichnet wird, werden kurze Lichtpulse in eine Sensorfaser eingekoppelt. In jedem Punkt der Faser wird das in der Faser geführte Licht gestreut. Ein Teil des Streulichts kann von der Faser wieder aufgenommen und zum Faseranfang zurücktransportiert werden. Die am Faseranfang ankommende Lichtintensität wird mit einer schnellen Photodiode detektiert. Der gesamte Vorgang wird von einem Speicheroszilloskop zeitlich erfaßt. Aus der Zeitdifferenz zwischen dem Anregungspuls und einer auffälligen Struktur im Rückstreusignal kann die Position einer Störstelle ermittelt werden.

Das örtliche Auflösungsvermögen des aufgebauten Meßsystems beträgt je nach Dauer der Anregungspulse 60 cm bzw. 2 m.

Es konnte gezeigt werden, daß die Anreicherung chemischer Substanzen in der Sensorfaser in OTDR-Aufnahmen meßbare Veränderungen nach sich zieht. Dabei wurden verschiedene, von Chemikalien hervorgerufene Effekte untersucht. Substanzen, die bei ihrer Anreicherung im Fasermantel eine Brechungsindexänderung hervorrufen, bewirken in der OTDR-Aufnahme ein stufenförmiges Signal, wenn der Analytbrechungsindex größer als der Brechungsindex des Fasermantels ist. Das stufenförmige Signal kommt durch den abrupten Lichtverlust an der Anreicherungsstelle zustande. Die Intensität der Stufe hängt von der Brechzahl des Analyten ab, was mit Untersuchungen an verschiedenen chlorierten Kohlenwasserstoffen festgestellt wurde. Mit zunehmendem Analytbrechungsindex steigt die Stufenhöhe in der OTDR-Aufnahme an, bis sich ein Maximalwert einstellt, bei dem die gesamte in der Faser geführte Lichtintensität ausgekoppelt ist. Außerdem wurden die Dämpfungskonstanten in dem Faserabschnitt bestimmt, in dem die Anreicherung vorgenommen wurde. Da ein stufenförmiger Lichtverlust in der OTDR-Aufnahme durch die Zunahme des Faserdämpfungskoeffizienten bewirkt wird, konnte auch eine Abhängigkeit des Dämpfungskoeffizienten vom Analytbrechungsindex festgestellt werden. Darüber hinaus wurde auch ein Zusammenhang zwischen der Intensität der Stufe und der Analytkonzentration ermittelt. Die Konzentrationsabhängig-

keit wurde mit wäßrigen Tetrachlorethen-Lösungen überprüft. Dabei wurde mit ansteigender Konzentration eine Signalzunahme erhalten.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde der Einfluß von Substanzen, welche sich im Fasermantel anreichern und dort die eingestrahelte Lichtwellenlänge absorbieren, auf das OTDR-Signal untersucht. Für diese Experimente wurde Methylenblau als Modellsubstanz eingesetzt. Es verursacht ebenfalls ein stufenartiges Signal in der OTDR-Aufnahme, das im Lichtverlust durch Absorption begründet ist. Auch die Stufenhöhe beim Absorptionseffekt nimmt mit der Analytkonzentration in der Lösung zu, wie eine entsprechende Versuchsreihe mit ethanolischen Methylenblaulösungen zeigte. Dabei wurden Methylenblaukonzentrationen $< 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gemessen.

Reichert man eine Substanz im Fasermantel an, die bei der eingestrahelten Lichtwellenlänge zur Emission von Fluoreszenzlicht angeregt wird, zeigt sich in der OTDR-Aufnahme an der Anreicherungsstelle ein asymmetrisches Signal, dessen Flanke exponentiell abfällt. Der Fluoreszenzeffekt wurde am Beispiel von Rhodamin800 untersucht. Es konnte ebenfalls eine Zunahme der OTDR-Signalintensität mit der Analytkonzentration ermittelt werden, wobei Rhodaminkonzentrationen von bis zu $4 \cdot 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ gemessen wurden.

In einer Versuchsreihe, bei der verschieden lange Faserabschnitte mit den Analytlösungen kontaktiert wurden, konnte für alle beschriebenen Effekte ein Zusammenhang zwischen der Breite der OTDR-Signale und der Länge der Wechselwirkungsstrecke ermittelt werden. Je länger das Faserstück ist, das mit der Analytlösung in Kontakt steht, umso breiter ist das OTDR-Signal. Die minimale Signalbreite ist dabei durch die Halbwertsbreite der Anregungspulse gegeben. Aus diesem Ergebnis läßt sich die Aussage ableiten, daß aus der Breite eines Signals in der OTDR-Aufnahme auf die Ausdehnung der Anreicherungsstelle geschlossen werden kann. Beim Brechungsindex- und Absorptionseffekt wurde darüber hinaus festgestellt, daß auch die Signalintensität mit der Länge der Wechselwirkungsstrecke zunimmt. Das ist beim Fluoreszenzeffekt nicht der Fall. Hier nimmt die Signalintensität mit der Wechselwirkungslänge zu, solange das örtliche Auflösungsvermögen des Systems noch nicht erreicht ist. Nach Überschreiten des Auflösungsvermögens stellt sich eine maximale Signalintensität ein, die durch das Fluoreszenzvermögen und die Konzentration des Analyten gegeben ist.

Neben der Länge der Wechselwirkungsstrecke wurde auch der Einfluß von Faserkrümmung, Temperatur und Faserdurchmesser auf das OTDR-Signal untersucht. Dabei wurde festgestellt, daß die Signalintensität durch den Biegeradius der Faser verändert wird. Liegt der Biegeradius

unterhalb von 6 cm, steigt die Signalintensität mit stärker werdender Faserkrümmung an. Bei Biegeradien über 6 cm zeigen sich keine Auswirkungen auf die OTDR-Signale. Das trifft sowohl für Brechungsindex-, Absorptions- als auch für den Fluoreszenzeffekt zu. Auch durch Temperaturänderungen werden die verschiedenen Signale etwa gleichermaßen beeinflusst. Brechungsindex-, Absorptions- und Fluoreszenzsignal nehmen bei steigender Temperatur ab, wobei die Abnahme etwa 1% pro °C beträgt. Außerdem erwies sich unter den gewählten Bedingungen ein Faserkern-Durchmesser von ca. 210 µm für die OTDR-Messungen chemischer Substanzen als optimal.

Aus den Versuchsergebnissen und theoretischen Überlegungen ergab sich, daß der Dämpfungskoeffizient der Faser bei der Messung chemischer Substanzen von folgenden Parametern abhängt: vom Lichtanteil im evaneszenten Feld, von der Analytkonzentration und -brechzahl und vom molaren Extinktionskoeffizienten der betreffenden Substanz. Hierbei bewirkt ein Anstieg der einzelnen Einflußgrößen jeweils eine Zunahme des Dämpfungskoeffizienten.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß das in dieser Arbeit vorgestellte Meßsystem gut geeignet ist, um unpolare Analyte entlang einer Sensorfaser zu lokalisieren. Das konnte beispielsweise durch ortsaufgelöste Messungen von Rohölproben bewiesen werden. Bei der Verwendung einer über die gesamte Länge chemisch sensitiven Faser ist die lückenlose Erkennung und Ortung von Chemikalien möglich. Die Optimierung von OTDR-Systemen hinsichtlich der Anregungswellenlänge, Pulsleistung und der Detektorempfindlichkeit sollte eine Anwendung in der Praxis erlauben, z. B. zur Leckageüberwachung in Industrieanlagen oder Deponien. Demnach stellt die Kombination der OTDR-Technik mit Messungen im evaneszenten Feld eines Lichtleiters eine aussichtsreiche Möglichkeit zur ortsaufgelösten Messung von chemischen Substanzen dar.

6 Anhang

6.1 Herleitung einer Beziehung für den Rayleigh-Streukoeffizienten α_R

Im folgenden soll genauer auf die Rayleigh-Streuung in einem amorphen Material eingegangen werden. Dabei wird nur die Lichtstreuung betrachtet, bei der die Streuzentren klein gegenüber der eingestrahlten Wellenlänge λ sind. Die Stärke der Rayleigh-Streuung wird durch den Koeffizienten α_R ausgedrückt.

Bei der Herleitung eines Ausdrucks für den Rayleigh-Streukoeffizienten α_R geht man von der zweiten Maxwell'schen Gleichung für nichtmetallische Materialien $\text{rot}\vec{H} = \partial \vec{D} / \partial t$ aus. \vec{H} ist die magnetische Feldstärke und t die Zeit. Mit der elektrischen Verschiebungsdichte $\vec{D} = \epsilon \cdot \vec{E} = n^2 \cdot \epsilon_0 \cdot \vec{E}$ [28] und der elektrischen Feldstärke $\vec{E} = \vec{E}_0 \cdot e^{j\omega t}$ lautet die zweite Maxwell-Gleichung

$$\text{rot}\vec{H} = j\omega\epsilon_0 n^2 \vec{E} . \quad (45)$$

Dabei bezeichnet ϵ die Dielektrizitätskonstante, ϵ_0 die elektrische Feldkonstante, n den Brechungsindex des betreffenden Mediums, $\omega = 2\pi\nu$ die Kreisfrequenz und ν die Frequenz einer optischen Welle.

Eine Lichtwelle, die ein amorphes Medium durchläuft, wird durch darin enthaltene Brechzahlschwankungen gestört. In einem Würfel der Seitenlänge $d_s \ll \lambda$ innerhalb des Mediums wird die Brechzahl als konstant angesehen. Die Abweichung der Brechzahl im Würfel von der mittleren Brechzahl des Mediums n beträgt Δn . Der Würfel mit der Seitenlänge d_s und dem Volumen $d_s^3 = V_S$ ist ein vereinfachtes Streuzentrum. Der Strahlungsanteil, der im Würfel durch seine Brechzahlabweichung von der durchgehenden Welle gestreut wird, muß in der zweiten Maxwell'schen Gleichung berücksichtigt werden [92]. Dazu wird die elektrische Stromdichte $\vec{J} = j\omega\epsilon_0 \cdot \Delta n^2 \cdot \vec{E}$ eingeführt, welche die Brechzahlabweichung Δn im Würfel des Volumens V_S erfaßt.

$$\text{rot}\vec{H} = j\omega\epsilon_0 n^2 \vec{E} + \vec{J} \quad (46)$$

Der Würfel, der als effektive Quelle elektrischer Stromdichte angesehen wird, strahlt wie ein Hertz'scher Dipol mit dem Dipolmoment $\vec{\mu} = p \cdot \vec{E} = \epsilon_0 \cdot \Delta n^2 \cdot V_S \cdot \vec{E}$. Dabei ist $p = \epsilon_0 \cdot \Delta n^2 \cdot V_S$ die Polarisierbarkeit des Würfels. Die Lichtstreuung erfolgt zwar in alle Richtungen, jedoch

ist die Intensität des Streulichts nicht in jeder Richtung gleich. Die winkelabhängige Leistung des Streulichts P_φ ist bei unpolarisiert einfallenden Lichtwellen nach [93] gegeben durch:

$$P_\varphi = \frac{\pi^2 \cdot p^2}{2a^2 \cdot \epsilon_0^2 \cdot \lambda^4} \cdot P \cdot (1 + \cos^2 \varphi) . \quad (47)$$

P_φ ist die Intensität des im Volumen V_S gestreuten Lichts, wie es unter dem Winkel φ bezogen auf die Ausbreitungsrichtung des Primärstrahls beobachtet wird. Die angegebene Funktion für P_φ besitzt die Form einer Doppelkeule [36, 93]. a ist der Abstand des Beobachtungspunktes vom streuenden Volumen, und P ist die eingestrahlte Lichtleistung. Durch Bildung des Volumenintegrals von P_φ [32] erhält man die gesamte Leistung an Streulicht P_S , die vom Streuzentrum ausgeht.

$$P_S = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4 \cdot d_s^2} \Delta n^4 \cdot V_S^2 \cdot P \quad (48)$$

Eine Lichtwelle mit der Leistung P verliert also auf ihrem Weg durch den Würfel die Leistung P_S an Streulicht. Der Lichtverlust ΔP , den eine Lichtwelle mit der Leistung P auf einer Wegstrecke Δl erleidet, ist gegeben durch die Streulichtleistung P_S . Wenn man die durchlaufene Wegstrecke $\Delta l = d_s$ setzt, dann gilt

$$\frac{\Delta P}{\Delta l} = -\frac{P_S}{d_s} = -\frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \Delta n^4 \cdot V_S \cdot P . \quad (49)$$

Da $d_s \ll \lambda$, kann man zur Differentialgleichung übergehen und erhält als Lösung

$$P = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \Delta n^4 \cdot V_S \cdot l\right) . \quad (50)$$

Daraus ergibt sich durch Vergleich mit Gleichung 10 der Dämpfungskoeffizient der Rayleigh-Streuung α_R [92], da bei dieser Betrachtung nur die Rayleigh-Streuung als Ursache für Lichtverluste berücksichtigt wird ($\alpha = \alpha_R$).

$$\alpha_R = \frac{8\pi^3}{3\lambda^4} \Delta n^4 \cdot V_S \quad (51)$$

α_R macht eine Aussage über die Stärke der Rayleigh-Streuung in amorphen Materialien. Da die Größen Δn und V_S nicht zugänglich sind, kann α_R nur experimentell ermittelt werden. Das Produkt $\Delta n^4 \cdot V_S$ wird als Streuvolumen bezeichnet. Bei starken Brechzahlchwankungen nimmt nach Gleichung 51 die Rayleigh-Streuung zu.

6.2 Herleitung einer Beziehung für den Fluoreszenzeffekt

Für den Fall fluoreszierender Moleküle im Fasermantel ist die meßbare Rückstreuleistung in der Literatur noch nicht theoretisch beschrieben. Gleichung 29 trifft hierbei nicht mehr zu und muß umformuliert werden. Deshalb soll hier eine entsprechende Beziehung eingeführt werden, welche die bei Rückstreumessungen erhaltene Leistung beschreibt, wenn sich fluoreszierende Moleküle im Fasermantel befinden.

Die Fluoreszenzlichtleistung P_F einer Substanz ist nach [94] gegeben durch die Gleichung

$$P_F = K \cdot Q \cdot \epsilon_m \cdot C \cdot d \cdot P . \quad (52)$$

P ist die Leistung des eingestrahlt Lichts, C ist die Konzentration der fluoreszierenden Substanz in einer Küvette mit der Schichtdicke d , und ϵ_m ist der molare Extinktionskoeffizient der betreffenden Substanz. Die Fluoreszenzquantenausbeute Q ist das Verhältnis der Zahl der Moleküle, welche durch die Lichtemission desaktiviert wird, zur Zahl der durch Lichtabsorption angeregten Moleküle [95]. Q ermöglicht also eine Aussage über das Fluoreszenzvermögen einer Substanz. Bei K handelt es sich um eine Gerätekonstante, die unter anderem den Abstand zwischen Probe und Detektor, die Größe der aktiven Detektoroberfläche und Blenden vor dem Detektor berücksichtigt. In K ist enthalten, daß nur ein bestimmter Teil des insgesamt emittierten Fluoreszenzlichts auf den Detektor gelangt. Betrachtet man jedoch nicht die Fluoreszenz einer Probe in einer Küvette sondern im Mantel einer Glasfaser, dann geht Gleichung 52 in den folgenden Ausdruck über.

$$\Delta P_F = E \cdot Q \cdot \epsilon_m \cdot C_M \cdot \Delta l \cdot \eta \cdot P = E \cdot Q \cdot \epsilon_m \cdot C_M \cdot \Delta l \cdot \eta \cdot P_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l} \quad (53)$$

ΔP_F ist der Anteil der eingestrahlt Lichtleistung P , der in einem beliebigen Faserabschnitt Δl im Abstand l vom Faseranfang zu Fluoreszenzlicht umgesetzt und von der Faser wieder aufgenommen wird (analog ΔP , vgl. Gleichung 18). Dabei ist die Lichtleistung P an der Faserposition l durch Gleichung 10 gegeben. Da nur der Anteil der Leistung P , der im Fasermantel vorhanden ist, die Aussendung von Fluoreszenzlicht bewirken kann, muß der im evaneszenten Feld geführte Lichtanteil η mit berücksichtigt werden. Die Küvetten-schichtdicke d wird beim Übergang von der Küvette zur Faser durch den Faserabschnitt Δl ersetzt. Die Analytkonzentration in der Lösung C geht in die Analytkonzentration im Fasermantel C_M über, wobei C_M in Gleichung 27 definiert ist. Die Gerätekonstante K wird durch die Einkoppeleffizienz E ausgetauscht [74]. Analog zu K und zum Proportionalitätsfaktor S berücksichtigt E , daß nur ein Teil des insgesamt im Fasermantel emittierten

Fluoreszenzlichts über das evaneszente Feld in den Faserkern gelangen und weitertransportiert werden kann. Nun wird das von der Faser aufgenommene Fluoreszenzlicht aus dem Fasermantel mit der Leistung ΔP_F zum Faseranfang zurückgeführt. Dabei wird das Licht gedämpft, so daß sich die am Faseranfang ankommende Lichtintensität $P_{R,F}$ aus Gleichung 54 ergibt.

$$P_{R,F} = E \cdot Q \cdot \varepsilon_m \cdot C_M \cdot \Delta l \cdot \eta \cdot P_0 \cdot e^{-2\alpha \cdot l} \quad (54)$$

Zusätzlich zur Leistung an Fluoreszenzlicht kommt auch die gestreute Lichtleistung P_R zum Faseranfang zurück. Fluoreszenzlicht und Streulicht werden dort gemeinsam detektiert. Deshalb besteht die am Faseranfang insgesamt meßbare Lichtintensität aus der Summe von zurücktransportiertem Fluoreszenzlicht $P_{R,F}$ und Streulicht P_R . Da es sich bei der Anreicherungsstelle um eine Störung in der Faserstruktur handelt, werden analog zu Gleichung 29 für $P_{R,F}$, P_R , η , S , α_S und α die eine Störung kennzeichnenden Ausdrücke $P_{R,F}'$, P_R' , η' , S' , α_S' und α' eingesetzt.

$$P_{ges}' = P_{R,F}' + P_R' = \frac{1}{2} (E \cdot Q \cdot \varepsilon_m \cdot C_M \cdot \eta' + S' \cdot \alpha_S') \cdot c \cdot \Delta t \cdot P_0 \cdot e^{-2\alpha' \cdot l} \quad (55)$$

P_{ges}' ist die am Faseranfang meßbare Gesamtleistung, die aus zurücktransportiertem Streu- und Fluoreszenzlicht besteht. Für Δl wurde der in Gleichung 21 angegebene Ausdruck verwendet. Die Gleichung für die am Faseranfang meßbare Gesamtleistung P_{ges}' gilt nur, wenn sich die Anreicherungsstelle über die gesamte Faserlänge erstreckt. In Kapitel 2.5.2 ist bereits das Vorgehen erläutert, wenn sich die Störstelle nur in einem Abschnitt der Faser befindet.

Beim Übergang von einem unbeladenen Faserabschnitt zu einer Anreicherungsstelle mit fluoreszierenden Molekülen geht Gleichung 22 in Gleichung 55 über. Da P_{ges}' in Gleichung 55 im Vergleich zu P_R in Gleichung 22 um einen Summanden erhöht ist, wird in der OTDR-Aufnahme ein „positives“ Signal erhalten und kein Basislinienabfall wie beim Brechungsindex- und Absorptionseffekt. Die ansteigende Signalflanke der Fluoreszenzsignale ist also durch den Wechsel von Gleichung 22 zu Gleichung 55 zu erklären. Der weitere Verlauf der Fluoreszenzsignale ist zwar durch Gleichung 55 gegeben, jedoch wird er durch die Relaxation der angeregten Farbstoffmoleküle beeinflusst, wodurch auch die exponentiell abfallende Signalflanke verursacht wird. Die Relaxation ist jedoch in Gleichung 55 nicht berücksichtigt. Aus diesem Grund ist die Bestimmung der Dämpfungskonstanten α' aus der

Steigung des Fluoreszenzsignals in der Auftragung des Leistungspegels über der Faserstrecke (Abbildung 33) ist nicht möglich.

6.3 Fehlerberechnung

Für alle im Ergebnisteil gezeigten Meßreihen wurden Fehlerberechnungen durchgeführt. Dazu wurden die folgenden Gleichungen benötigt.

Ein Maß für die Streuung der Meßwerte f_i ist die Standardabweichung σ [96]:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^M (f_i - \bar{f})^2}{M-1}} \quad (56)$$

Dabei ist M die Anzahl der Meßwerte, und \bar{f} ist der aus diesen Meßwerten gebildete Mittelwert. Die Standardabweichung σ wurde auch zur Berechnung des Systemrauschens herangezogen.

Zur Ermittlung der Meßfehler wurde der absolute Größtfehler Δf nach dem Fehlerfortpflanzungsgesetz berechnet [97].

$$\Delta f = \left| \frac{\partial f}{\partial x_1} \right| \cdot |\Delta x_1| + \left| \frac{\partial f}{\partial x_2} \right| \cdot |\Delta x_2| + \left| \frac{\partial f}{\partial x_3} \right| \cdot |\Delta x_3| + \dots \quad (57)$$

Im Falle einer Konzentrationsreihe wird der Fehler, der durch die Ungenauigkeit der Konzentration ΔC zustande kommt, ausgedrückt durch

$$\Delta f = \left| \frac{\partial f}{\partial C} \right| \cdot |\Delta C| \quad (58)$$

Dabei ergibt sich der Konzentrationsfehler ΔC ebenfalls durch Anwendung von Gleichung 57. Die Ungenauigkeit in der Konzentration ΔC wird durch die Meßunsicherheiten bei der Einwaage der Substanz Δm und beim Abmessen des Lösungsmittels ΔV herbeigeführt.

$$\Delta C = \left| \frac{\partial C}{\partial m} \right| \cdot |\Delta m| + \left| \frac{\partial C}{\partial V} \right| \cdot |\Delta V| = \left| \frac{1}{V} \right| \cdot |\Delta m| + \left| -\frac{m}{V^2} \right| \cdot |\Delta V| \quad (59)$$

V ist die absolut abgemessene Lösungsmittelmenge, und m ist die eingewogene Substanzmenge. Für die Unsicherheit des abgemessenen Lösungsmittelvolumens ΔV und der

eingewogenen Substanzmenge Δm wurden die Meßfehler der benutzten Kolben, Pipetten und der Waage eingesetzt.

Bei der Berechnung der Fehlergrenzen wurde generell das Schwanken der Meßwerte im stabilen Endzustand als Fehlerquelle berücksichtigt. Darin sind die Schwankungen der Laserdiodenleistung und das Systemrauschen enthalten. Weitere Fehlerquellen werden bei den jeweiligen Abbildungen separat diskutiert.

6.4 Tabellen

Tab. 1 Zusammenstellung der Maße und Dämpfungswerte von den verwendeten Fasern. Bei allen Fasern beträgt die Kernbrechzahl n_1 1,456, die Mantelbrechzahl n_2 1,436 und die numerische Apertur NA 0,24. Die Dämpfungswerte bei 820 nm schwanken bei verschiedenen Chargen um $\pm 0,2 \text{ dB}\cdot\text{km}^{-1}$.

Kerndurchmesser [μm]	Manteldurchmesser [μm]	Dämpfung bei 820 nm [$\text{dB}\cdot\text{km}^{-1}$]
100	200	6,0
210	230	5,6
300	400	4,1
400	500	2,6

Tab. 2 Physikalische Eigenschaften gemessener Chemikalien; die Siedetemperaturen sind Angaben der Hersteller; die Brechungsindizes sind eigene Meßwerte.

Name	Formel	Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Siedetemperatur [$^{\circ}\text{C}$]	Brechungsindex n_A bei 20°C
Aceton	CH_3COCH_3	58,08	56	1,3590
Chloroform	CHCl_3	119,38	61	1,4455
Dichlormethan	CH_2Cl_2	84,93	40	1,4245
Ethanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	46,07	78	1,3618
Methanol	CH_3OH	32,04	65	1,3290
2-Propanol	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$	60,10	82	1,3778

Tetrachlorethen	CCl ₂ CCl ₂	165,83	121	1,5062
1,1,1-Trichlorethan	CCl ₃ CH ₃	133,40	74	1,4380
Trichlorethen	CCl ₂ CHCl	131,39	87	1,4778

Tab. 3 Experimentell bestimmte Werte für den Dämpfungskoeffizienten α' an der Anreicherungsstelle verschiedener Chemikalien; gemessen bei einer Wellenlänge von 850 nm; die Ergebnisse für α' sind mit einem Fehler von $\pm 15\%$ behaftet.

Analyt	Brechungsindex n_A bei 20 °C	Dämpfungskoeffizient α' [m ⁻¹]
Tetrachlorethen	1,5062	151,77
Tetrachlorethen-Trichlorethen 1:0,75	1,4880	151,77
Tetrachlorethen-Trichlorethen 1:4	1,4835	151,77
Tetrachlorethen-Trichlorethen 1:5	1,4823	2,31
Tetrachlorethen-Trichlorethen 1:10	1,4805	2,21
Tetrachlorethen-Trichlorethen 1:40	1,4785	1,62
Trichlorethen	1,4778	1,57
Trichlorethen-Dichlormethan 5:1	1,4685	$9,34 \cdot 10^{-2}$
Trichlorethen-Dichlormethan 4:1	1,4663	$7,25 \cdot 10^{-2}$
Trichlorethen-Dichlormethan 3:1	1,4630	$3,07 \cdot 10^{-2}$
Trichlorethen-Dichlormethan 2:1	1,4595	$1,83 \cdot 10^{-2}$
Trichlorethen-Dichlormethan 3:2	1,4563	$1,10 \cdot 10^{-2}$
Trichlorethen-Dichlormethan 1:1	1,4507	$5,13 \cdot 10^{-3}$
Chloroform	1,4455	$3,43 \cdot 10^{-3}$
1,1,1-Trichlorethan	1,4380	$3,24 \cdot 10^{-3}$
Dichlormethan	1,4245	$3,06 \cdot 10^{-3}$
unbeladene Faser	1,436	$3,06 \cdot 10^{-3}$

Tab. 4 Die durch die Anreicherung von Trichlorethen verursachte Stufenhöhe in OTDR-Aufnahmen bei Fasern mit verschiedenen Kerndurchmessern. Die Lichtintensitäten nach Durchlaufen von jeweils 20 m Faser wurden vor dem Anreicherungsversuch gemessen (Photodiode DET2-Si, Thorlabs).

Kerndurchmesser [μm]	Stufenhöhe [mV]	Detektorsignal am Faserende [mV]	normiertes Signal
--------------------------------------	-----------------	-------------------------------------	-------------------

100	63,0	3,3	19,1
210	155,7	15,5	10,0
300	127,0	19,3	6,6
400	74,5	18,6	4,0

7 Literatur

- [1] K.-O. Günther; Erkennung der Umweltgefährlichkeit von Stoffen, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 6, S. 51, Verlag Chemie, Weinheim 1981.
- [2] Bundesimmissionsschutzgesetz vom 15.3.1974, Bundesgesetzblatt I, 721.
- [3] Abfallbeseitigungsgesetz vom 7.6.1972, Bundesgesetzblatt I, 873.
- [4] Gesetz zum Schutz vor gefährlichen Stoffen (Chemikaliengesetz) vom 16.9.1980, Bundesgesetzblatt I, 1718.
- [5] Verordnung des Umweltministeriums über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen und über Fachbetriebe (Anlagenverordnung) vom 29.11.95, Gesetzblatt Baden-Württemberg 33, 816.
- [6] Verordnung über Anlagen zum Umgang mit wassergefährdenden Stoffen und über Fachbetriebe (Anlagenverordnung) vom 3.8.96, Gesetzblatt Bayern 17, 348.
- [7] Russischer Fluß nach Bruch einer Ölröhrleitung verschmutzt, Frankfurter Allgemeine Zeitung, 11. April 1996.
- [8] M. Kley; Sensibles Frühwarnsystem für Leckagen, Entsorgungs-Technik **1**, (1994) 10.
- [9] C. Sandberg, J. Holmes, K. McCoy, H. Koppitsch; The application of a continuous leak detection system to pipelines and associated equipment, IEEE Transactions on Industry Applications **25** (5), (1989) 906.
- [10] M. K. Barnoski, S. M. Jensen; Fiber waveguides: a novel technique for investigating attenuation characteristics, Applied Optics **15** (9), (1976) 2112.
- [11] Measuring the pulse with an optical time domain reflectometer, Fibre Systems **1** (2), (1997) 35.
- [12] R. T. Kersten; Einführung in die optische Nachrichtentechnik, Kap. 3.2, Springer-Verlag, Heidelberg 1983.
- [13] J. P. Dakin; Temperature measurement using intrinsic optical fibre sensors, Journal of Optical Sensors **1** (2), (1986) 101.
- [14] J. S. Namkung, C. W. Aude, A. C. Lavarias, R. S. Rogowski, M. L. Hoke; Fiber optic distributed temperature sensor using Raman backscattering, SPIE **1918**, (1993) 82.
- [15] A. J. Rogers; Distributed optical-fibre sensors for the measurement of pressure, strain and temperature, Physics Reports **169** (2), (1988) 99.

- [16] W. C. Michie, B. Culshaw, M. Konstantaki, I. McKenzie, S. Kelly, N. B. Graham, C. Moran; Distributed pH and water detection using fiber-optic sensors and hydrogels, *Journal of Lightwave Technology* **13** (7), (1995) 1415.
- [17] H. Wada, E. Okuda, T. Yamasaki; Optical guided-wave oil leak sensor, Proc. 4th Int. Conf. Optical Fiber Sensors, (1986) 109.
- [18] F. Kvasnik, A. D. McGrath; Distributed chemical sensing utilising evanescent wave interactions, *SPIE* **1172**, (1989) 75.
- [19] C. A. Browne, D. H. Tarrant, M. S. Olteanu, J. W. Mullens, E. L. Chronister; Intrinsic sol-gel clad fiber-optic sensors with time-resolved detection, *Analytical Chemistry* **68** (14), (1996) 2289.
- [20] J. Bürck, J.-P. Conzen, H.-J. Ache; A fiber optic evanescent field absorption sensor for monitoring organic contaminants in water, *Fresenius J Anal Chem* **342**, (1992) 394.
- [21] J.-P. Conzen; Entwicklung und Charakterisierung einer faseroptischen Meßsonde zur quantitativen In-situ-Bestimmung wäßriger Lösungen von Chlorkohlenwasserstoffen, Dissertation, Universität Karlsruhe 1993.
- [22] B. Beckhaus; Nahinfrarotspektroskopische Bestimmung von umweltrelevanten Alkyl- und Chlorbenzolen in Wasser mittels einer faseroptischen Meßsonde basierend auf dem Prinzip des evaneszenten Feldes, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1993.
- [23] H. Stroppe; Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften, 6. Auflage, Kap. 5.5.4, Carl Hanser Verlag, München 1986.
- [24] E. Hering, R. Martin, M. Stohrer; Physik für Ingenieure, 3. Auflage, Kap. 6.2.3, VDI-Verlag, Düsseldorf 1989.
- [25] E. A. Lacy; Fiber optics, 1. Auflage, Kap. 4.3, Prentice Hall INC, New Jersey 1985.
- [26] D. Gloge; Weakly guiding fibers, *Applied Optics* **10** (10), (1971) 2252.
- [27] M. D. DeGrandpre, L. W. Burgess; A fiber-optic FT-NIR evanescent field absorbance sensor, *Applied Spectroscopy* **44** (2), (1990) 273.
- [28] D. Engelage; Lichtwellenleiter in Energie- und Automatisierungsanlagen, Kap. 2, Hüthig Verlag, Heidelberg 1986.
- [29] P. W. Atkins; Physikalische Chemie, 1. Auflage, Kap. 13.3 und 14.1, VCH-Verlag, Weinheim 1990.
- [30] N. J. Harrick; Internal reflection spectroscopy, Kap. 2, Harrick, New York 1979.

- [31] D. Nührmann; Das große Werkbuch Elektronik, Band 1, 6. Auflage, Kap. 1.4, Franzis-Verlag, Poing 1994.
- [32] R. T. Kersten; Einführung in die optische Nachrichtentechnik, Kap. 2.6, Springer-Verlag, Heidelberg 1983.
- [33] H. Stroppe; Physik für Studenten der Natur- und Technikwissenschaften, 6. Auflage, Kap. 5.5.3, Carl Hanser Verlag, München 1986.
- [34] H. Vogel; Gerthsen Physik, 18. Auflage, Kap. 10.3.5, Springer-Verlag, Heidelberg 1995.
- [35] P. W. Atkins; Physikalische Chemie, 1. Auflage, Kap. 25.1, VCH-Verlag, Weinheim 1990.
- [36] Bergmann, Schaefer; Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3 Optik, 9. Auflage, Kap. 3.13, Walter de Gruyter, Berlin 1993.
- [37] Bergmann, Schaefer; Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3 Optik, 9. Auflage, Kap. 7.7, Walter de Gruyter, Berlin 1993.
- [38] D. Lutzke; Lichtwellenleiter-Technik, Kap. 3.5, Pflaum-Verlag, München 1986.
- [39] G. Grau, W. Freude; Optische Nachrichtentechnik, Kap. 2.2.3, Springer-Verlag, Heidelberg 1991.
- [40] B. Zimmermann, J. Bürck, H.-J. Ache; Verteilungsverhalten organischer Substanzen in Wasser/Siliconpolymer-Systemen, Kap. 4.1.1, KfK 4967, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe 1991.
- [41] D. Engelage; Lichtwellenleiter in Energie- und Automatisierungsanlagen, Kap. 6, Hüthig Verlag, Heidelberg 1986.
- [42] L. Levi; Applied Optics, Band 2, 1. Auflage, Kap. 13.2.2.4, Wiley & Sons, New York 1980.
- [43] J.-P. Conzen; Entwicklung und Charakterisierung einer faseroptischen Meßsonde zur quantitativen In-situ-Bestimmung wäßriger Lösungen von Chlorkohlenwasserstoffen, Kap. 2.2 und 4.4, Dissertation, Universität Karlsruhe 1993.
- [44] T. B. Colin, K.-H. Yang, W. C. Stwalley; The effect of mode distribution on evanescent field intensity: applications in optical fiber sensors, Applied Spectroscopy **45 (8)**, (1991) 1291.
- [45] G. Grau, W. Freude; Optische Nachrichtentechnik, Kap. 2.6.7, Springer-Verlag, Heidelberg 1991.

- [46] B. Zimmermann, J. Bürck, H.-J. Ache; Verteilungsverhalten organischer Substanzen in Wasser/Siliconpolymer-Systemen, Kap. 4.2.1, KfK 4967, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe 1991.
- [47] G. Wedler; Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 2. Auflage, Kap. 2.5.8, VCH Verlag, Weinheim 1985.
- [48] J.-P. Conzen; Entwicklung und Charakterisierung einer faseroptischen Meßsonde zur quantitativen In-situ-Bestimmung wäßriger Lösungen von Chlorkohlenwasserstoffen, Kap. 2.4 und 4.1.3, Dissertation, Universität Karlsruhe 1993.
- [49] G. Wedler; Lehrbuch der Physikalischen Chemie, 2. Auflage, Kap. 3.5.2, VCH Verlag, Weinheim 1985.
- [50] A. H. Hartog; A distributed temperature sensor based on liquid-core optical fibers, *Journal of Lightwave Technology* **LT-1 (3)**, (1983) 498.
- [51] G. L. Klunder, J. Bürck, H.-J. Ache, R. J. Silva, R. E. Russo; Temperature effects on a fiber-optic evanescent wave absorption sensor, *Applied Spectroscopy* **48 (3)**, (1994) 387.
- [52] International Union for Pure and Applied Chemistry (IUPAC); *Pure and Applied Chemistry* **45**, (1976) 101.
- [53] J.-P. Conzen; Entwicklung und Charakterisierung einer faseroptischen Meßsonde zur quantitativen In-situ-Bestimmung wäßriger Lösungen von Chlorkohlenwasserstoffen, Kap. 3.2, Dissertation, Universität Karlsruhe 1993.
- [54] J.-P. Conzen, J. Bürck, H.-J. Ache; Characterization of a fiber-optic evanescent wave absorbance sensor for nonpolar organic compounds, *Applied Spectroscopy* **47 (6)**, (1993) 753.
- [55] J.-P. Conzen; Entwicklung und Charakterisierung einer faseroptischen Meßsonde zur quantitativen In-situ-Bestimmung wäßriger Lösungen von Chlorkohlenwasserstoffen, Kap. 3.4 und 6.1, Dissertation, Universität Karlsruhe 1993.
- [56] E. Sensfelder; Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung von Öl in wäßrigen Emulsionen durch Absorptionsspektroskopie im evaneszenten Feld, Kap. 3.4 und 4.5, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1994.
- [57] E. Sensfelder; Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung von Öl in wäßrigen Emulsionen durch Absorptionsspektroskopie im evaneszenten Feld, Kap. 3.5 und 4.10, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1994.

- [58] E. Sensfelder, J. Bürck, H.-J. Ache; Determination of hydrocarbons in water by evanescent wave absorption spectroscopy in the near-infrared region, *Fresenius J Anal Chem* **354**, (1996) 848.
- [59] Römpps Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Band 4, S. 2749, Thieme Verlag, Stuttgart 1991.
- [60] U. Brackmann; Lambdachrome[®] Laser Dyes, Kap. III, Lambda Physik GmbH, Göttingen 1986.
- [61] R. Raue, H. Harnisch, K. H. Drexhage; Dyestuff lasers and light collectors - two new fields of application for fluorescent heterocyclic compounds, *Heterocycles* **21** (1), (1984) 167.
- [62] H. Gold, H. Theidel; Optische Aufheller und Fluoreszenz-Farbstoffe, *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*, 4. Auflage, Band 17, S. 471, Verlag Chemie, Weinheim 1979.
- [63] Römpps Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Band 5, S. 3871, Thieme Verlag, Stuttgart 1992.
- [64] Römpps Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Band 6, S. 5076, Thieme Verlag, Stuttgart 1992.
- [65] D. Lutzke; Lichtwellenleiter-Technik, Kap. 3.2, Pflaum-Verlag, München 1986.
- [66] P. Klocek, R. Beni, J. C. O'Connell, C. P. Van Vloten; Measurement system for attenuation, numerical aperture (NA), dispersion, and optical time-domain reflectometry (OTDR) in infrared (IR) optical fibers, *SPIE* **618**, (1986) 151.
- [67] Bergmann, Schaefer; Lehrbuch der Experimentalphysik, Band 3 Optik, 9. Auflage, Kap. 4.2, Walter de Gruyter, Berlin 1993.
- [68] B. Zimmermann, J. Bürck, H.-J. Ache; Verteilungsverhalten organischer Substanzen in Wasser/Siliconpolymer-Systemen, Kap. 2.3.2, KfK 4967, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Karlsruhe 1991.
- [69] D. Lutzke; Lichtwellenleiter-Technik, Kap. 9.1, Pflaum-Verlag, München 1986.
- [70] D. Lutzke; Lichtwellenleiter-Technik, Kap. 10.1, Pflaum-Verlag, München 1986.
- [71] J.-P. Conzen; Entwicklung und Charakterisierung einer faseroptischen Meßsonde zur quantitativen In-situ-Bestimmung wäßriger Lösungen von Chlorkohlenwasserstoffen, Kap. 6.1, Dissertation, Universität Karlsruhe 1993.

- [72] D. A. Chesnut; Heterogeneity and contaminant transport modeling for the Savannah River integrated demonstration site, Contaminated Soil 93, S. 191, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1993.
- [73] C. Reichardt; Empirische Parameter der Lösungsmittelpolarität als lineare „Freie Enthalpie“-Beziehungen, Angewandte Chemie **91**, (1979) 119.
- [74] D. Marcuse; Launching light into fiber cores from sources located in the cladding, Journal of Lightwave Technology **6 (8)**, (1988) 1273.
- [75] L. L. Blyler, R. A. Lieberman, L. G. Cohen, J. A. Ferrara, J. B. MacChesney; Optical fiber chemical sensors utilizing dye-doped silicone polymer claddings, Polymer Engineering and Science **29 (17)**, (1989) 1215.
- [76] R. A. Lieberman, L. L. Blyler, L. G. Cohen; A distributed fiber optic sensor based on cladding fluorescence, Journal of Lightwave Technology **8 (2)**, (1990) 212.
- [77] G. Schwedt; Fluorimetrische Analyse, Kap. 2.2, Verlag Chemie, Weinheim 1981.
- [78] M. Otto; Analytische Chemie, Kap. 3.3.3, VCH-Verlag, Weinheim 1995.
- [79] W. Schmidt; Optische Spektroskopie, Kap. 5.2.4, VCH Verlag, Weinheim 1994.
- [80] J.-P. Conzen; Entwicklung und Charakterisierung einer faseroptischen Meßsonde zur quantitativen In-situ-Bestimmung wäßriger Lösungen von Chlorkohlenwasserstoffen, Kap. 4.13, Dissertation, Universität Karlsruhe 1993.
- [81] W. A. Gambling; Novel optical fibres for sensing applications, J Phys E Sci Instrum **20**, (1987) 1091.
- [82] M. C. Farries, M. E. Fermann, R. I. Laming, S. B. Poole, D. N. Payne; Distributed temperature sensor using Nd³⁺-doped optical fiber, Electronics Letters **22 (8)**, (1986) 418.
- [83] Y. Ozawa et al.; Temperatursensoranordnung, die über eine Faseroptik verteilt ist, Offenlegungsschrift DE 40 19 980 A1, (1990).
- [84] P. W. Atkins; Physikalische Chemie, 1. Auflage, Kap. 0.1, VCH-Verlag, Weinheim 1990.
- [85] K. Wöhlisch; Erdöl, Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 10, S. 621, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [86] Römpps Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Band 2, S. 1210, Thieme Verlag, Stuttgart 1990.

- [87] E. Sensfelder; Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung von Öl in wäßrigen Emulsionen durch Absorptionsspektroskopie im evaneszenten Feld, Kap. 4.1, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1994.
- [88] T. D. Downare, O. C. Mullins; Visible and near-infrared fluorescence of crude oils, *Applied Spectroscopy* **49** (6), (1995) 754.
- [89] Römpps Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Band 5, S. 3521, Thieme Verlag, Stuttgart 1992.
- [90] Römpps Chemie-Lexikon, 9. Auflage, Band 5, S. 3591, Thieme Verlag, Stuttgart 1992.
- [91] E. Sensfelder; Untersuchungen zur quantitativen Bestimmung von Öl in wäßrigen Emulsionen durch Absorptionsspektroskopie im evaneszenten Feld, Kap. 4.7, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe 1994.
- [92] H.-G. Unger; Optische Nachrichtentechnik, Teil I, Kap. 1.1, Hüthig Verlag, Heidelberg 1984.
- [93] W. Schmidt; Optische Spektroskopie, Kap. 7.2, VCH Verlag, Weinheim 1994.
- [94] M. Zander; Fluorimetrie, Kap. III A und III F, Springer-Verlag, Heidelberg 1981.
- [95] M. Zander; Fluorimetrie, Kap. II D, Springer-Verlag, Heidelberg 1981.
- [96] W. Walcher; Praktikum der Physik, 4. Auflage, Kap. 1.2.5, Teubner Verlag, Stuttgart 1979.
- [97] L. Papula; Mathematische Formelsammlung für Ingenieure und Naturwissenschaftler, 2. Auflage, Kap. XI 3, Verlag Vieweg, Braunschweig 1988.