

KfK 5302
April 1994

**Entwicklung und
Charakterisierung einer
faseroptischen Meßsonde
zur quantitativen
In-situ-Bestimmung wäßriger
Lösungen von
Chlorkohlenwasserstoffen**

J.-P. Conzen
Institut für Radiochemie
Projekt, Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

**Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt**

KfK 5302

*Entwicklung und Charakterisierung einer faseroptischen Meßsonde zur
quantitativen In-situ-Bestimmung wäßriger Lösungen von
Chlorkohlenwasserstoffen*

Jörg-Peter Conzen

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

von der Fakultät für Chemie der TH Karlsruhe genehmigte Dissertation

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein faseroptischer Sensor entwickelt, der als Tauchsonde zur Direktmessung chlorierter Kohlenwasserstoffe (CKW) in wäßrigen Systemen geeignet ist. Zur Herstellung dieses Sensors wurden polymerummantelte Quarzglaslichtleiter auf einem Teflonträger spiralförmig aufgewickelt und die Enden der Sensorfaser mit einer Lichtquelle, bzw. mit einem NIR-Spektrometer verbunden. Das Meßprinzip beruht auf der reversiblen Anreicherung unpolarer Analytmoleküle im hydrophoben Polymermantel der Glasfaser und der direkten spektroskopischen Detektion der Analytmoleküle nach dem Prinzip des quergedämpften Feldes. Auf diese Weise konnten wäßrige Lösungen von umweltrelevanten Chlorkohlenwasserstoffen mit Nachweisgrenzen im unteren $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ -Bereich erfaßt werden. Somit ist die Sonde prinzipiell geeignet, CKW-belastete Industrieabwässer oder Sickerwässer aus kontaminierten Arealen zu überwachen. Die Meßempfindlichkeit einer Sonde ist dabei hauptsächlich durch das Verteilungsverhalten des Analyten zwischen wäßriger und Polymerphase bestimmt.

Die relevanten Sondenparameter wurden im Hinblick auf eine Optimierung des spektroskopischen und kinetischen Ansprechverhaltens untersucht und anhand möglichst einfacher physikalischer Gesetze charakterisiert. Es zeigt sich, daß durch eine Erhöhung der Länge oder durch eine Verringerung des Biegeradius der Fasern eine Steigerung der Sensorempfindlichkeit zu erhalten ist. Demgegenüber ist deren Abhängigkeit vom Faserdurchmesser jedoch nur gering. Bei kinetischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Analytextraktion im wesentlichen durch die Teilchenwanderung durch den an der Membranoberfläche anhaftenden Laminarfilm bestimmt ist. So lassen sich die Ansprechzeiten der jeweiligen Sonden allein durch eine Veränderung der hydrodynamischen Bedingungen in der Probe deutlich verbessern, die je nach Art und Menge des Analyten im Bereich von Sekunden bis Minuten liegen.

Durch die Verwendung multivariater Kalibrationsmethoden lassen sich störende Temperatureinflüsse, die eine exakte Auswertung des Sensorsignals erschweren, weitgehend eliminieren. Darüber hinaus zeigten sich diese neuen statistischen Auswerteverfahren geeignet, Sensorspektren von Mehrkomponentensystemen, selbst bei einer starken Überlagerung der Substanzpeaks, zu analysieren. Außerdem lassen sich im Falle stark verrauschter Spektren die Konzentrationsdaten mit einer erhöhten Genauigkeit bestimmen. Die hier erzielte Standardabweichung des Vorhersagefehlers ist dabei in einem Bereich von $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ zu finden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die in dieser Arbeit vorgestellte Tauchsonde gut geeignet sein sollte, CKW-belastete Wässer in-situ zu messen. Dies konnte anhand erster Meßreihen in realen Bohrlöchern bestätigt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit konstruierte Feldversion des Sensors wurde erfolgreich eingesetzt, um Messungen in trichlorethenkontaminierten Standorten durchzuführen. Dabei zeigte sich, daß die Sonde den stärkeren mechanischen Belastungen während ihres Einsatzes unter realen Arbeitsbedingungen gewachsen ist und daß selbst stark schlammhaltige Wässer zu keinen Einbußen in der Meßgenauigkeit führen.

Summary

Development and characterization of a fiber optic sensor for a quantitative in-situ determination of aqueous solutions of chlorinated hydrocarbons

A fiber optic chemical sensor for determination of chlorinated hydrocarbons in aqueous solutions has been developed. Based on the evanescent wave principle, a quartz glass fiber with a polydimethylsiloxane cladding is used as an in-situ measuring probe. This cladding fulfills various functions. It protects the brittle fiber core against fracture induced by mechanical stress. Moreover, as a lower refractive index medium, it causes total reflection in the fiber and acts as a hydrophobic membrane that enriches non-polar organic compounds, whereas polar species like water cannot penetrate. The measuring principle is based on a reversible enrichment of the analyte molecules, which leads to an interaction with the evanescent field at the core/cladding interface. Coupled to an NIR spectrometer, the sensor has a potential for remote in-situ measurements of organic pollutants in drainage waters originating from contaminated areas. The limits of detection reached with this device are found in the low $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ -range.

In this study aqueous solutions of chlorinated hydrocarbons found as typical drainage water contaminants were measured in the 1000-2200 nm spectral range. The influence of distribution coefficient, refractive index, fiber length and diameter, bend radius, polysiloxane swelling and ambient temperature on the sensor signal are described and qualitatively compared with theoretical predictions. It could be shown that the sensor sensitivity can be effectively enlarged if the fiber length is increased or the bend radius is decreased. In contrast to this, the sensor signal is only slightly improved by smaller fiber diameters. Kinetic measurements are presented, which allow to explain the diffusion mechanism of the analyte enrichment in the polysiloxane cladding. The data show that the rate-determining step for penetration of the substances into the sensor polymer layer can be described mainly by film diffusion through the aqueous boundary layer. In most cases no remarkable influence of gel diffusion in the polysiloxane membrane was observed. Therefore, the response times can be diminished only by a variation of the hydrodynamic conditions in the sample. For unstirred solution the t_{90} -values are in the range of seconds to a few minutes, depending on the analyte and its concentration.

Moreover, an application of the multivariate calibration technique of partial least-squares regression to sensor spectra of this work is demonstrated. The special features of these spectra are strong overlapping of the absorption bands of different components, peak distortions due to temperature variations between reference and sample measurement and noisy data at analyte concentrations near to the limit of detection, respectively. In all cases the accuracy of the prediction results can be improved by using multivariate calibration techniques compared to the results of a classical univariate calibration. For aqueous solution of only one component a relative small root-mean-square error of prediction in the $0.1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ -range was found.

From the results of this work it can be deduced, that the presented fiber optic chemical sensor should be suitable for an in-situ determination of aqueous solutions contaminated with hydrophobic pollutants. This could be verified by first measurements in trichloroethene contaminated ground waters.

Inhaltsverzeichnis

1.	<i>Einleitung</i>	1
2.	<i>Theoretischer Teil</i>	5
	2.1. Licht in dispergierenden Medien	5
	2.2. Lichtbrechung und Reflexion in einem Lichtleiter	7
	2.3. Energiefluß und Energiedichte in einem Lichtleiter	13
	2.4. Spektroskopie im evaneszenten Feld	17
	2.5. Verteilungsphänomene	20
	2.6. Grundlagen der Schwingungsspektroskopie	22
	2.7. Univariate und multivariate Kalibrationsmethoden zur Auswertung von spektroskopischen Daten	24
	2.8. Nachweisgrenzen und Vorhersagegenauigkeiten	28
	2.9. Hydrodynamische Bedingungen an der Sensoroberfläche	30
	2.10. Kinetik des Sorptionsprozesses	32
3.	<i>Experimenteller Teil</i>	37
	3.1. NIR-Spektrometer	37
	3.2. Bau der Sensoren	38
	3.3. Probenpräparation und Durchführung der Messungen	42
	3.3.1. Probenpräparation	42
	3.3.2. Messung der Proben	43
	3.3.3. Chemometrie	46
	3.4. Referenzanalytik	48
4.	<i>Auswertung und Diskussion der Ergebnisse</i>	51
	4.1. NIR-Spektren	51
	4.1.1. Problematik der Analyse wäßriger Systeme mit NIR- Spektroskopie	51
	4.1.2. Lichttransmission der unbeladenen Sensorfaser	52
	4.1.3. Substanzspektren wäßriger CKW-Lösungen	54
	4.1.4. Bindungseffekte	57

4.2. Einfluß des Verteilungsverhaltens des Analyten zwischen Polymer und wäßriger Phase auf die Sensorempfindlichkeit	58
4.2.1. Experimentell bestimmte Sensitivität der Sonden für verschiedene CKW	58
4.2.2. Einfluß des Verteilungskoeffizienten auf das Sensorsignal	60
4.3. Brechungsindexeinflüsse	63
4.3.1. Vorhersage des Brechungsindexeinflusses auf den Signalverlauf	63
4.3.2. Vergleich des tatsächlichen mit dem vorhergesagten Signalverlauf	67
4.3.3. Physikalische Interpretation des Brechungsindexeinflusses	69
4.3.4. Messung NIR-inaktiver Substanzen	70
4.3.5. Anomale Dispersion	71
4.4. Einfluß des Biegeradius der Sensorfaser	73
4.4.1. Sensorsignale bei verschiedenen Faserkrümmungen	73
4.4.2. Qualitatives Modell der Lichtführung in einer gebogenen Faser	76
4.5. Einfluß des Faserdurchmessers auf das Sensorsignal	78
4.6. Einfluß der Faserlänge	81
4.6.1. Gemessene Signale von Sonden verschiedener Faserlänge	81
4.6.2. Anteil der Lichtintensität der Moden eines Lichtleiters im Mantelmaterial nichtabsorbierender Fasern	83
4.6.3. Anteil der Lichtintensität der Moden eines Lichtleiters im Mantelmaterial für die Anreicherung absorbierender Stoffe	85
4.6.4. Bestimmung des Signalverlaufs der Sensoren aus den berechneten normierten Lichtintensitäten im Mantelmaterial	89
4.7. Temperatureinflüsse	92
4.7.1. Temperatureinfluß auf die optischen Eigenschaften der Faser	92
4.7.2. Temperatureinfluß auf das Signal eines unbeladenen Sensors	93
4.7.3. Temperatureinfluß auf das Signal eines CKW-beladenen Sensors	95
4.7.4. Möglichkeiten der Kompensation von Temperatureinflüssen auf das Sensorsignal	96
4.8. Konzentrationsvorhersage für wäßrige Mehrkomponentenlösungen von CH_2Cl_2 , CHCl_3 und C_2HCl_3	99
4.8.1. Problematik stark überlappender Banden bei der Auswertung von Sensorspektren	99
4.8.2. Konzentrationsvorhersage	100

4.9. Konzentrationsvorhersage für wäßrige Mehrkomponentenlösungen	102
von $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	
4.9.1. Kalibration	102
4.9.2. Konzentrationsvorhersage	103
4.10. Nachweisgrenzen	105
4.11. Fehlerbetrachtung	106
4.12. Referenzanalytik	108
4.12.1. UV-Spektralphotometrie	108
4.12.2. Flüssigkeitschromatographie	109
4.13. Kinetische Eigenschaften der Sensoren	112
4.13.1. Zeitliches Ansprechverhalten bei Analytanreicherung	112
4.13.2. Untersuchungen zur Film- und Gelkinetik	117
4.13.3. Diskussion der Diffusionsdaten	120
4.13.4. Induktionszeiten bis zum Erreichen eines quasi-stationären Fließgleichgewichtes	122
4.13.5. Reversibles Ansprechverhalten eines bereits im Gleichgewicht befindlichen Sensors bei sprunghafter Veränderung der Analytkonzentration in der wäßrigen Phase	122
4.13.6. Diskussion der t_{90} -Werte	125
5. Zusammenfassung	127
6. Anhang	129
6.1. Tabellen	129
6.2. Messung der Differenzextinktionen und der t_{90} -Werte für ein direktes Eintauchen des Sensors in die Lösung	142
6.3. Kinetische Messungen mit einem equilibrierten Sensor	146
6.4. Anhang zu Kapitel 4.4.	147
7. Literatur	148

Verwendete Formelzeichen und Symbole

lateinische Formelzeichen:

A	-	Anzahl der Faktoren eines Chemometriemodelles
b	m^{-1}	Anharmonizitätsparameter
B	$dB \cdot km^{-1}$	Dämpfung
$C(t)$	$mol \cdot l^{-1}$	Analytkonzentration zum Zeitpunkt t
$c(\lambda)$	$m \cdot s^{-1}$	Lichtgeschwindigkeit in einem dispergierenden Medium
c_0	$m \cdot s^{-1}$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
C_0	$mol \cdot l^{-1}$	Analytkonzentration an der Außenseite der Sensormembran
C_e	$mol \cdot l^{-1}$	Endkonzentration des Analyten nach der Gleichgewichtseinstellung der Sensormembran mit der CKW-haltigen Lösung
C_i	$mol \cdot l^{-1}$	Konzentration der Teilchensorte i im betrachteten Medium
C_{Min}	$mol \cdot l^{-1}$	Nachweisgrenze
$C_{Polymer}$	$mol \cdot l^{-1}$	Analytkonzentration in der extrahierenden Polymermembran
C_{real}	$mol \cdot l^{-1}$	über die Referenzanalytik bestimmte Analytkonzentration in der wäßrigen Phase
C_{vorh}	$mol \cdot l^{-1}$	über ein chemometrisches Eichmodell bestimmte Analytkonzentration in der wäßrigen Phase
C_{Wasser}	$mol \cdot l^{-1}$	Analytkonzentration in der wäßrigen Phase
d	m	Abstandsparameter
d_E	m	Eindringtiefe einer elektromagnetischen Welle in das Mantelmaterial eines Lichtwellenleiters
D	$cm^2 \cdot s^{-1}$	Diffusionskoeffizient
$D_{Polymer}$	$cm^2 \cdot s^{-1}$	Diffusionskoeffizient des Analyten im Mantelpolymer der Faser
D_{Wasser}	$cm^2 \cdot s^{-1}$	Diffusionskoeffizient des Analyten im Wasser
D_e	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$	Dissoziationsenergie
E	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$	Energie
E_0	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$	in dem Lichtleiter geführte Gesamtenergie
E_M	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$	im Mantelmaterial des Lichtleiters geführte Gesamtenergie
$E(k)$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$	Energie der k ten Mode im Lichtleiter
$E_0(k)$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$	in den Lichtleiter eingekoppelte Gesamtenergie der k ten Mode
$E_K(k)$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$	Lichtenergie der k ten Mode im Faserkern eines Lichtleiters
$E_M(k)$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$	Lichtenergie der k ten Mode im Fasermantel eines Lichtleiters
$E(x)$	$kg \cdot m \cdot C \cdot s^{-2}$	Amplitude des elektrischen Feldvektors einer Lichtwelle
$E(\nu)$	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-2}$	Energieeigenwerte einer Oszillation
F	-	Residualmatrix nach einer Zerlegung der Konzentrationsdatenmatrix X in A Faktoren
G	-	Residualmatrix nach einer Zerlegung der Spektraldatenmatrix Y in A Faktoren
h	$kg \cdot m^2 \cdot s^{-1}$	Plancksches Wirkungsquantum: $6,626 \cdot 10^{-34}$ Js

I	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-3}$	Lichtintensität nach der Messung
$I(k,L)$	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-3}$	Intensität der k ten Mode nach der Länge L im Lichtleiter
I_0	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-3}$	Lichtintensität vor der Messung
$I_0(k)$	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-3}$	Intensität der k ten Mode an der Einkoppelstelle in den Lichtleiter
$I_K(k,L)$	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-3}$	Intensität der k ten Mode im Faserkern eines Lichtleiters nach der Länge L
$I_M(k,L)$	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-3}$	Intensität der k ten Mode im Mantelmaterial eines Lichtleiters nach der Länge L
J_i	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$	Fluß des Teilchens der Sorte i
k	-	Modenindex
k_1	$\text{kg}\cdot\text{s}^{-2}$	Kraftkonstante
k_2	-	Konstante
k_3	s^{-1}	Konstante
k_4	$\text{s}^{-0,5}$	Konstante
$k(\alpha)$	-	Absorptionsindex
$k(\eta_m)$	-	Modenindex für den gilt: $\eta(k) = \eta_m$
$korr$	-	Korrelationskoeffizient
$K_{P/W}$	-	Verteilungskoeffizient
L	m	Länge eines Lichtleiters
L_{opt}	m	optische Schichtdicke eines absorbierenden Mediums
L_{H-G}	m	Hänchen-Goos-Verschiebung
m	-	Anzahl von Meßwerten
n	-	Mischbrechungsindex aus dem Mantelmaterial eines Lichtleiters und dem darin angereicherten Analyten
n_1	-	Brechungsindex des optisch dichteren Mediums, bzw. Faserkerns
n_2	-	Brechungsindex des optisch dünneren Mediums, bzw. Fasermantels
$n(\lambda)$	-	Brechungsindex eines beliebigen Mediums
$n^*(\lambda)$	-	Brechungsindex eines beliebigen absorbierenden Mediums
N	-	Anzahl der Moden eines Lichtleiters
NA	-	numerische Apertur einer mit Analytmolekülen beladenen Faser
NA_0	-	numerische Apertur einer mit Analytmolekülen unbeladenen Faser
$NA_0(R)$	-	numerische Apertur als Funktion des Biegeradius R der Faser
p	-	Loadingsvektor der Spektraldatenmatrix
q	-	Loadingsvektor der Konzentrationsdatenmatrix
r	m	Radius des Faserkerns eines Lichtleiters
r_0	m	Dicke des Mantelmaterials der verwendeten Lichtleiter
R	m	Biegeradius einer Faser
s	$\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$	Wasserlöslichkeit eines Analyten
$S(CKW)$	$\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}$	Empfindlichkeit, Sensitivität

t	s	Zeit
t_i	-	Scoresvektor
t_{Ind}	s	Induktionsperiode
T	°C	Temperatur
T^{Probe}	°C	Temperatur während der Probenmessung
T^{Ref}	°C	Temperatur während der Referenzintensitätsmessung
T_S	°C	Siedetemperatur eines Analyten
U	m·s ⁻¹	mittlere radiale Strömungsgeschwindigkeit der Lösung im Gefäß
ν	-	Schwingungsquantenzahl
V	-	normierte Frequenz
$V(x_a)$	kg·m ² ·s ⁻²	Potential eines Oszillators der Auslenkung x_a
x	m	Wegstrecke
x_0	m	Ruhelage eines Oszillators
x_a	m	Auslenkung eines Oszillators
x_e	-	Anharmonizitätskonstante
X	-	Spektraldatenmatrix
$\overline{X_B}$	-	Mittelwert einer Extinktionsblindwertmessung
X_j	-	Meßwert der Extinktion
X_{Min}	-	minimal zu detektierender Meßwert
Y	-	Konzentrationsdatenmatrix
y_e	-	Anharmonizitätskonstante

griechische Formelzeichen:

α	m^{-1}	Absorptionskoeffizient
$\alpha(EFA)$	m^{-1}	Absorptionskoeffizient für eine Lichtschwächung im evaneszenten Feld
$\alpha(Transmission)$	m^{-1}	Absorptionskoeffizient für eine Lichtschwächung in Transmission
β	-	halber Akzeptanzwinkel für die Einkopplung eines Lichtstrahls in einen Lichtleiter
γ	-	Reflexionswinkel, $\gamma = 90^\circ - \theta$
γ_c	-	kritischer Reflexionswinkel
δ_N	m	Dicke der Nernstschen Diffusionsgrenzschicht
δ_{Pr}	m	Dicke der Prandtlschen Strömungsgrenzschicht
ϵ_e	$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	effektiver Extinktionskoeffizient
ϵ_m	$l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$	molarer Extinktionskoeffizient
$\eta(k)$	-	Anteil der Lichtintensität der k ten Mode im Mantelmaterial
η_m	-	der über alle Moden gemittelte Anteil der Lichtintensität im Mantelmaterial
$\eta_m(2r)$	-	der über alle Moden gemittelte Anteil der Lichtintensität im Mantelmaterial als Funktion des Faserdurchmessers
$\eta_m(L)$	-	der über alle Moden gemittelte Anteil der Lichtintensität im Mantelmaterial als Funktion der Faserlänge
θ	-	Winkel eines reflektierten Strahls zur Normalen der Phasengrenzfläche Faserkern/Fasermantel eines Lichtleiters
θ_c	-	kritischer Winkel der Totalreflexion
$\theta_c(R)$	-	kritischer Winkel der Totalreflexion als Funktion der Faserkrümmung
θ_K	-	Winkel eines reflektierten Strahls zur Normalen der Phasengrenzfläche Faserkern/Fasermantel im gekrümmten Teil eines Lichtleiters
λ	m	Wellenlänge einer elektromagnetischen Welle
ν	$cm^2 \cdot s^{-1}$	kinematische Viskosität
ν_{vib}	s^{-1}	Schwingfrequenz eines Oszillators
σ_B	-	Standardabweichung der Werte einer Extinktionsblindwertmessung
σ_c	-	Standardabweichung der Konzentrationsdaten
φ	-	Winkel eines gebrochenen Strahls zur Normalen der Phasengrenzfläche Faserkern/Fasermantel eines Lichtleiters
ω	-	Öffnungswinkel des Konus, den eine Mode in einem Lichtleiter in Anspruch nimmt

1. Einleitung

Synthetische organische Kohlenwasserstoffe finden in der modernen Verfahrenstechnik eine weite Verwendung. Eine besondere Rolle spielen dabei die chlorierten Kohlenwasserstoffe (CKW), die in großen Mengen in der Oberflächen- und Kältetechnik, in der Elektronik sowie in der Textilindustrie, z.B. als Lösungs- oder Entfettungsmittel eingesetzt werden [1]. Im Jahre 1978 erstellte die Environmental Protection Agency der Vereinigten Staaten eine Liste der 110 bedeutendsten, umweltschädlichen Agentien. Allein 80 dieser Substanzen waren Chlororganika [1]. Dennoch wurde über viele Jahre mit diesen Substanzen sorglos umgegangen, da sie als relativ harmlos galten. In Deutschland beispielsweise gelangten sie bis Mitte der achtziger Jahre nach ihrer Anwendung fast vollständig in die Umwelt [2]. Heute hingegen ist die kanzerogene Wirkung der mit am häufigsten verwendeten Substanzen wie etwa Dichlormethan, Trichlormethan sowie Di- und Trichlorethen im Tierversuch belegt [1]. So rückt das Gefährdungspotential dieser Substanzen zunehmend in das Bewußtsein der Verantwortlichen. Seit dem Inkrafttreten der zweiten Emissionsschutzverordnung im Jahre 1986 konnte die Emission dieser Substanzen, zumindest aus technischen Anlagen, deutlich verringert werden. Mit der novellierten Fassung dieser Verordnung aus dem Jahre 1991 wurde die Verwendung einer Vielzahl von Chlorkohlenwasserstoffen verboten, die nun durch ungefährlichere Ersatzstoffe ersetzt werden müssen.

Das relativ hohe spezifische Gewicht der CKW, verbunden mit einer geringen kinematischen Viskosität, verleiht ihnen die Möglichkeit, auch durch Materialien geringer Permeabilität (wie etwa Betonfußböden in Fabrikhallen), in kürzester Zeit bis in tiefe Bodenzonen vorzudringen. Genauere Untersuchungen zeigen, daß, je nach geologischer Beschaffenheit des Standortes, das Grundwasser meist nach wenigen Stunden bis Tagen nach einer Kontamination erreicht wird [3]. Treffen die Verunreinigungen hier auf eine Zone geringerer Permeabilität, können sie sich in der Grundwassersohle als freie Phase absetzen und werden allmählich in Fließrichtung des Wassers über ein weites Gebiet verteilt. Dabei gasen die Lösungen teilweise wieder aus, kontaminieren die darüberliegende Bodenregion und führen in manchen Fällen zu gesundheitsgefährdenden Konzentrationen im bodennahen Luftbereich. Darüberhinaus werden die Chlorkohlenwasserstoffe in der Natur nur schlecht abgebaut, und die resultierenden Produkte erweisen sich in vielen Fällen als ähnlich schädlich wie die Ausgangsverbindungen. Aufgrund ihrer lipophilen Eigenschaften reichern sie sich vor allem in den Fettgeweben lebender Organismen an und können daher nicht nur direkt mit dem Trinkwasser, sondern auch über die Nahrungskette aufgenommen werden [1]. Somit stellen sie heute eines der am weitesten verbreiteten Gefährdungspotentiale des Menschen dar.

Große Areale vor allem alter Sondermülldeponien sind heute mit Chlorkohlenwasserstoffen belastet. Zur analytischen Überwachung der notwendigen Sanierungsmaßnahmen solcher Gebiete werden zur Zeit aufwendige Laborverfahren, wie etwa die Gaschromatographie,

verwendet. Diese Verfahren liefern im allgemeinen eine verlässliche quantitative Analyse der Schadstoffe, jedoch erfordern Probenahme, Aufbereitung und die eigentliche Detektion der Spezies einen erheblichen Aufwand an Material und Zeit [4]. Eine schnelle und kostengünstige Vor-Ort-Analytik ist daher notwendig, um größere Gebiete effektiv überwachen zu können.

Eine erfolgversprechende Antwort auf diese Anforderungen stellen in der Zukunft faseroptische chemische Sensoren dar, die eine Kontamination spektroskopisch nachweisen können. Die Übertragung des Meßlichtes von einer Lichtquelle über die Sonde und zurück zu einem Spektrometer erfolgt hier über Lichtleiter von bis zu mehreren hundert Metern Länge. Bei der Verwendung von optischen Faserschaltern erlaubt diese Systemkonfiguration die Verteilung von Meßsonden über ein größeres Gebiet bei gleichzeitiger Meßwerterfassung und -verarbeitung durch ein zentrales Gerät. Verschiedene Konfigurationen solcher faseroptischer Sensoren für Meßaufgaben in der Industrie und Umwelt wurden bisher vorgeschlagen [5, 6, 7]. Für die Zukunft erhofft man sich die Entwicklung von Meßsonden, die bei Ansprechzeiten von wenigen Minuten, eine Bestimmung der relevanten Schadstoffe im Sickerwasser oder in der Bodenluft liefern.

Eine der ersten Anwendungen faseroptischer Sensoren, welche den Analyten mittels Absorptions- oder Fluoreszenzmessungen nachweisen, sind die klassischen Opt(r)oden. Hier ist ein Komplexbildner oder ein Fluoreszenzindikator auf der Spitze einer Glasfaser immobilisiert, der mit dem Analyten zu einem detektierbaren Farbstoff reagiert [8]. Diese Art des Nachweises von Schadstoffen ist jedoch mit einer Vielzahl von Nachteilen verbunden. Die Sensoren weisen meist eine schlechte chemische und mechanische Stabilität auf oder neigen zu einem Ausbluten der Farbstoffe aus der sensitiven Schicht. Oft zeigen sie auch lange Ansprechzeiten sowie eine Irreversibilität der Nachweisreaktion, da die Analytmoleküle in vielen Fällen chemisch an den Indikator gebunden werden. Darüberhinaus weisen sie starke Querempfindlichkeiten auf, so daß die Messung von Mehrkomponentensystemen oft unmöglich ist.

Einige neue Verfahren zur Detektion von Wasserverunreinigungen beruhen auf dem Prinzip des quergedämpften Feldes. Nach der Einkopplung von Licht in einen Lichtleiter wird ein Teil der Strahlen an der Grenzfläche vom Faserkern zum Fasermantel totalreflektiert und so über die gesamte Länge durch den optischen Leiter transmittiert. Dabei dringen die Lichtwellen über eine kurze Distanz in das Mantelmaterial ein, wo sie mit den dort vorhandenen Teilchen wechselwirken können. Bei jeder Reflexion wird so ein geringer Bruchteil der Lichtenergie zur Anregung der Moleküle im Fasermantel verwandt. Man spricht bei diesem im Fasermantel vorhandenen Lichtanteil vom sogenannten quergedämpften oder evaneszenten Feld. Hier wird das Licht im Gegensatz zu den herkömmlichen Spektroskopiearten in Transmissions nicht längs, sondern quer zu dessen Ausbreitungsrichtung geschwächt.

Bei Verwendung von optischen Leitern, deren Länge mehrere Meter beträgt, wird das Licht an der Phasengrenzfläche zum Fasermantel einige tausendmal reflektiert, und man erhält so durch das evaneszente Feld Informationen über das Absorptionsverhalten der Analytmoleküle. Zur Detektion unpolarer, organischer Schadstoffe bietet sich dabei der Spektralbereich des nahen

Infrarot (NIR) an, der sich in einem Wellenlängenbereich von etwa 800-2500 nm erstreckt [9]. Einerseits zeigen diese Substanzen im sichtbaren und längerwelligen UV-Spektralbereich keine merkliche Absorption, so daß hier die Detektion von CKW nicht möglich ist. Andererseits ist im mittleren und fernen Infrarotgebiet die Transmission der hier eingesetzten Chalkogenid- oder Silberhalogenidfasern für das Meßlicht so gering, daß nur Entfernungen von wenigen Metern überbrückt werden können [10].

Die einfachste Anwendung des Prinzips des quergedämpften Feldes zum Bau eines faseroptischen Sensors ist die Verwendung unbeschichteter Lichtleiter als Reflexionsmedium, die direkt von den Analytmolekülen umgeben sind [11]. Die Detektion geringer Mengen organischer Substanzen in wäßrigen Lösungen ist mit diesem Verfahren jedoch nicht möglich, da deren CH-Absorptionsbanden von den OH-Absorptionsbanden des Wassers im relevanten Spektralbereich zu stark überlagert werden. Ein Ansatz zur Lösung dieses Problems sind polymerummantelte Quarzglasfasern [12]. Der hydrophobe Fasermantel dient hier nicht nur als optisch dünneres Medium, sondern wirkt gleichzeitig als extrahierende Membran, die unpolare Substanzen anreichert, während polare Stoffe wie etwa Wasser nicht eindringen können. Diese Aufkonzentrierung der organischen Spezies im Fasermantel führt zu einer erheblichen Steigerung der Empfindlichkeit, bei gleichzeitiger Vermeidung von Störeinflüssen durch die Überlagerung der OH-Absorptionsbanden des Wassers. Verglichen mit der herkömmlichen NIR-Spektroskopie in Quarzglasröhrchen können so die Nachweisgrenzen um einen Faktor von 100 bis 1000 verbessert werden, und die meisten CKW können bis in den unteren $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ Bereich detektiert werden [13].

Mantelmaterialien mit geeigneten Anreicherungseigenschaften für chlorierte Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Polysiloxan-Elastomere $(\text{RR}'\text{-Si-O})_n$, deren Extraktionsvermögen für unpolare, organische Spezies schon mehrfach analytisch genutzt wurde. So wurden Siliconmembranen zum Nachweis von Lösungsmitteldämpfen in der Luft [14] oder zur Messung von CKW in wäßrigen Lösungen mittels ATR- (abgeschwächte Totalreflexion) Technik verwendet [15]. Diese Polymere sind aufgrund ihres niedrigen Brechungsindex, ihrer guten spektralen Transmission im nahen Infrarot, ihrer hohen chemischen und mechanischen Stabilität sowie ihres reversiblen Anreicherungsverhaltens für die meisten unpolaren Lösungsmittel hervorragend geeignet, um Glasfasern für Messungen nach der Methode des quergedämpften Feldes zu ummanteln.

Ziel dieser Arbeit war es, erstmalig eine Konzentrationsbestimmung unpolarer, organischer Schadstoffe in wäßriger Lösung mit einer Sonde, basierend auf dem Prinzip des evaneszenten Feldes (evaneszente Feldabsorption, EFA), durchzuführen. Es sollte weiterhin eine Charakterisierung und theoretische Deutung der wichtigsten signalbeeinflussenden Parameter vorgenommen werden, um eine Grundlage für die Entwicklung eines optimalen Sensoraufbaus zu erhalten.

Im Hinblick auf eine Minimierung der Ansprechzeiten sollte anhand kinetischer Messungen des CKW-Sorptionsvorganges der Mechanismus der Analytanreicherung zumindest qualitativ

geklärt werden. Zwar haben bereits einige Autoren über das zeitliche Ansprechverhalten von mit dünnen Siliconelastomeren beschichteten Sensoren berichtet, doch steht eine Deutung des Sorptionsmechanismus noch aus [16, 17]. Drei Schritte spielen bei der Anreicherung eine Rolle: der Molekültransfer aus dem Inneren der Lösung in die Umgebung der Sonde, die Moleküldiffusion durch den an der Membranoberfläche anhaftenden, laminaren Grenzfilm und die Anreicherung im Polymer selbst. Durch diese Arbeit sollte geklärt werden, welcher Schritt des Sorptionsvorganges geschwindigkeitsbestimmend ist.

Die relativ unselektive Anreicherung hydrophober Moleküle im Fasermaterial erlaubt zwar einerseits die Bestimmung verschiedener Substanzklassen, doch ist hier andererseits bei der quantitativen Bestimmung von Mehrkomponentensystemen mit Schwierigkeiten zu rechnen. Im nahen Infrarot werden im wesentlichen Oberton- und Kombinationsschwingungen von CH-, NH- und OH-Schwingungen angeregt [18]. Die resultierenden Spektren zeigen relativ wenig Absorptionsbanden, die im Falle von Mehrkomponentensystemen teilweise stark überlappen. Deren quantitative Auswertung ist mittels herkömmlicher univariater Kalibration in vielen Fällen nicht mehr möglich. Seit einigen Jahren werden solche Probleme jedoch unter Verwendung multivariater Kalibrationsverfahren mit Erfolg gelöst. Diese Verfahren ermöglichen die resultierenden Summenspektren eines Mehrkomponentensystems mit den Spektren eines Eichdatensatzes zu korrelieren, und so verlässliche Konzentrationsvorhersagen für das System zu treffen. Inwieweit diese neuen, statistischen Verfahren für die Auswertung von NIR-Spektren, welche mit einer EFA-Sonde erhalten wurden, geeignet sind, sollte ebenfalls in dieser Arbeit untersucht werden.

2. Theoretischer Teil

2.1. Licht in dispergierenden Medien

Nach der Maxwellschen Theorie besteht Licht aus transversalen elektromagnetischen Wellen. Die elektrischen und magnetischen Felder liegen daher rechtwinklig zueinander und zur Ausbreitungsrichtung der jeweiligen Welle. Im Vakuum zeigen Lichtwellen keine Dispersion, und ihre Phasengeschwindigkeit ist für alle Wellenlängen λ konstant (etwa $3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). In dispergierenden Medien ist deren Phasengeschwindigkeit hingegen von der betrachteten Wellenlänge und den Eigenschaften des Mediums abhängig. Dies beschreibt der Brechungsindex

$$n(\lambda) = \frac{c_0}{c(\lambda)}, \quad (1)$$

welcher aus dem Verhältnis der Phasengeschwindigkeit der Lichtwelle im Vakuum c_0 und deren Phasengeschwindigkeit im dispergierenden Medium $c(\lambda)$ gegeben ist [19a].

Zur Berechnung des für einen bestimmten Stoff resultierenden Brechungsindex $n(\lambda)$ ist dabei von Bedeutung, ob das Medium das eingestrahlte Licht bei der betrachteten Wellenlänge absorbiert oder nicht. Dies soll für die Annäherung der Wellenlänge eines Lichtstrahls an die Wellenlänge einer Absorptionsbande erläutert werden. Fällt der Strahl auf einen dispergierenden Stoff, so übt sein elektromagnetisches Feld auf jede Ladung in diesem Stoff eine Kraft aus, die diese verschiebt. Aus den Teilchen werden Dipole, die durch das elektromagnetische Wechselfeld zur Schwingung angeregt werden. Neben einer Absorptionsbande wird die für die Anregung der Schwingung anfänglich aus dem Feld entnommene Energie nach kurzer Zeit von den schwingenden Oszillatoren wieder an dieses abgegeben. Es bildet sich ein stationärer Zustand zwischen Energieaufnahme und -abgabe aus, und der Lichtstrahl passiert das Medium ohne Intensitätsverluste. Dies kennzeichnet das Gebiet der normalen Dispersion. Nähert sich hingegen die Frequenz des elektromagnetischen Wechselfeldes einer Resonanzfrequenz der atomaren Oszillatoren, wird ein Teil der aus dem Feld entnommenen Leistung strahlungslos als Joulesche Wärme an die Umgebung abgegeben. Dieser Betrag geht dem transmittierten Lichtstrahl verloren, und seine Intensität verringert sich zunehmend mit zurückgelegter Wegstrecke. Dieses Gebiet der anomalen Dispersion ist jedoch sehr schmal und nur direkt unter einer Absorptionsbande zu beobachten [20], so daß sich Gebieten anomaler Dispersion meist sehr schnell Gebiete normaler Dispersion anschließen.

Die in beiden Fällen resultierende, durch den Stoff transportierte elektromagnetische Welle besitzt zwar dieselbe Phase wie die ursprünglich eingestrahlte, doch zeigt diese eine andere Ausbreitungsgeschwindigkeit als im Vakuum. Eine über den gesamten Wellenlängenbereich

gültige Dispersionsformel führt bei nicht allzu starker Lichtabsorption im dispergierenden Medium zu einem komplexen Brechungsindex $n^*(\lambda)$, der sich vereinfacht in der Form

$$n^*(\lambda) = n(\lambda) \cdot [1 - ik(\alpha)] \quad (2)$$

darstellen läßt [21]. Der reale Brechungsindex $n(\lambda)$ beschreibt die Dispersion neben einer Absorptionsbande und der imaginäre Term $ik(\alpha)$ den Beitrag der Absorption. Der sogenannte Absorptionsindex $k(\alpha)$ läßt sich allgemein mit dem Absorptionskoeffizienten α einer beliebigen Probe korrelieren [21]:

$$k(\alpha) = \frac{\lambda}{4\pi \cdot n(\lambda)} \cdot \alpha. \quad (3)$$

Dabei ist der Wert für α aus dem Verhältnis der Extinktion $-\log(I/I_0)$ zur optischen Weglänge L_{opt} des Lichtes im absorbierenden Medium gegeben [22]:

$$\alpha = -\frac{1}{L_{opt}} \cdot \log\left(\frac{I}{I_0}\right). \quad (4)$$

I_0 ist die Intensität des betrachteten Lichtstrahls vor und I seine Intensität nach dem Durchgang durch das absorbierende Medium.

Nach Gleichung 2 ändert sich der Brechungsindex bei gegebener Wellenlänge λ zunehmend mit steigendem Absorptionsvermögen des Mediums. So ist im Falle geringer Eigenabsorption (d.h. für vernachlässigbar kleine Werte von $k(\alpha)$) der Brechungsindex des dispergierenden Mediums hinreichend genau durch den realen Brechungsindex $n(\lambda)$ beschrieben. Diese Regionen normaler Dispersion unterscheiden sich von solchen, in denen der Absorptionskoeffizient nicht mehr vernachlässigbar ist. Hier wird der Brechungsindex durch die komplexe Zahl $n^*(\lambda)$ beschrieben. In vielen Fällen ist es jedoch ausreichend, den hier resultierenden Brechungsindex durch eine geringe Veränderung des realen Brechungsindex $n(\lambda)$ zu beschreiben. Eine solche Veränderung des Wertes von $n(\lambda)$ ist näherungsweise gegeben durch [23, 24]:

$$\Delta n^2(\lambda) \approx n^2(\lambda) \cdot k(\alpha). \quad (5)$$

Diese Beziehung ist nur für kleine Werte des Absorptionsindex erfüllt. Da man jedoch bei Absorptionsmessungen im nahen Infrarot meist nur eine geringe Lichtschwächung durch den Analyten erhält, sind die Werte von $k(\alpha)$ im allgemeinen relativ klein, so daß Gleichung 5 für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme relativ gut erfüllt ist.

2.2. Lichtbrechung und Reflexion in einem Lichtleiter

Zur physikalischen Beschreibung der relevanten Parameter der in dieser Arbeit konstruierten faseroptischen Tauchsonden ist es zunächst notwendig, wichtige optische Eigenschaften von Lichtleitern zu diskutieren. In diesem Kapitel wird die Lichtführung in einem solchen optischen Leiter anhand der Gesetze der geometrischen Optik beschrieben.

Ein Lichtstrahl, der die Phasengrenzfläche zweier transparenter Medien verschiedener Brechungsindizes passiert, wird teilweise reflektiert und teilweise gebrochen (Abbildung 1, Seite 8). Der Winkel des reflektierten Teilstrahls zur Phasengrenzfläche ist mit dem Winkel des einfallenden Strahls identisch. Der Winkel des gebrochenen Strahls läßt sich nach dem Gesetz von Snellius berechnen [19a]:

$$n_1 \cdot \sin \theta = n_2 \cdot \sin \varphi ; \quad (6)$$

n_1 und n_2 sind die Werte des Brechungsindex des optisch dichteren bzw. optisch dünneren Mediums, θ ist der Winkel des einfallenden und φ der Winkel des gebrochenen Lichtstrahls zur Normalen der Phasengrenzfläche beider Medien (Abbildung 1a). Nach dem Brechungssatz von Snellius ist demnach das Verhältnis zwischen dem Sinus des Einfallswinkels θ und dem Sinus des Brechungswinkels φ eines Lichtstrahls eine Materialkonstante, da sie nur von den jeweiligen Brechungsindizes der transparenten Medien abhängen.

Eine praktische Anwendung des Gesetzes von Snellius sind Lichtleitfasern, in denen das Licht mittels Totalreflexion transportiert wird. Der Faserkern eines solchen optischen Leiters besteht meist aus Quarzglas, das von einem Material geringerer optischer Dichte (wie etwa Silicon) ummantelt ist. Zur Diskussion des Lichttransports in einem solchen Lichtleiter wird in der Folge zunächst ein Strahl betrachtet, der in den Faserkern eines geraden Lichtleiters eingekoppelt wurde. Wenn dessen Ausbreitungsrichtung nicht parallel zur Faserachse verläuft, trifft der Strahl nach einer kurzen Wegstrecke die Phasengrenzfläche zum Fasermantel. Dabei wird ein Teil der Energie ins Faserinnere zurückreflektiert und ein Teil über das optisch dünnere Medium ausgekoppelt. Bei einem Anwachsen des Einfallswinkels θ bezüglich der Flächennormalen Faserkern/Fasermantel nimmt der Teil des reflektierten Lichtes immer mehr zu, und wenn der sogenannte kritische Winkel θ_c erreicht wird, tritt Totalreflexion auf. Das ist gerade dann der Fall, wenn der Winkel des gebrochenen Teilstrahls zur Achsennormalen $\varphi = 90^\circ$ beträgt. Hier folgt aus Gleichung 6:

$$\sin \theta_c = \frac{n_2}{n_1}. \quad (7)$$

Für den Fall, daß φ größer als 90° ist, verliert das Gesetz von Snellius seine Gültigkeit. Es tritt keine Brechung mehr auf und alles Licht wird totalreflektiert. Die totalreflektierten Lichtstrahlen werden also beim Kontakt an der Grenzfläche zwischen Faserkern und Fasermantel wieder ins

Innere des Lichtleiters zurückgeworfen und gehen nicht durch Auskopplung verloren. Durch Verringerung des Quotienten der Brechungsindizes n_2/n_1 lässt sich der kritische Winkel verkleinern und damit die Gesamtzahl der in das Faserinnere zurückreflektierten Lichtstrahlen vergrößern. Bei jedem weiteren Kontakt der Strahlen mit dem Fasermantel wiederholt sich dieser Vorgang, und das Licht wird so durch den optischen Leiter transportiert. Während die nur teilweise reflektierten Strahlen bei jedem Reflexionspunkt einen Teil ihrer Energie durch Auskopplung verlieren, erfolgt für die totalreflektierten Strahlen der Transport der gesamten Energie im Faserkern verlustfrei [21], wenn man von den Dämpfungseigenschaften der Fasermaterialien absieht. Die am Faserende resultierende Lichtintensität ist daher fast ausschließlich über innere Totalreflexion transmittiertes Licht.

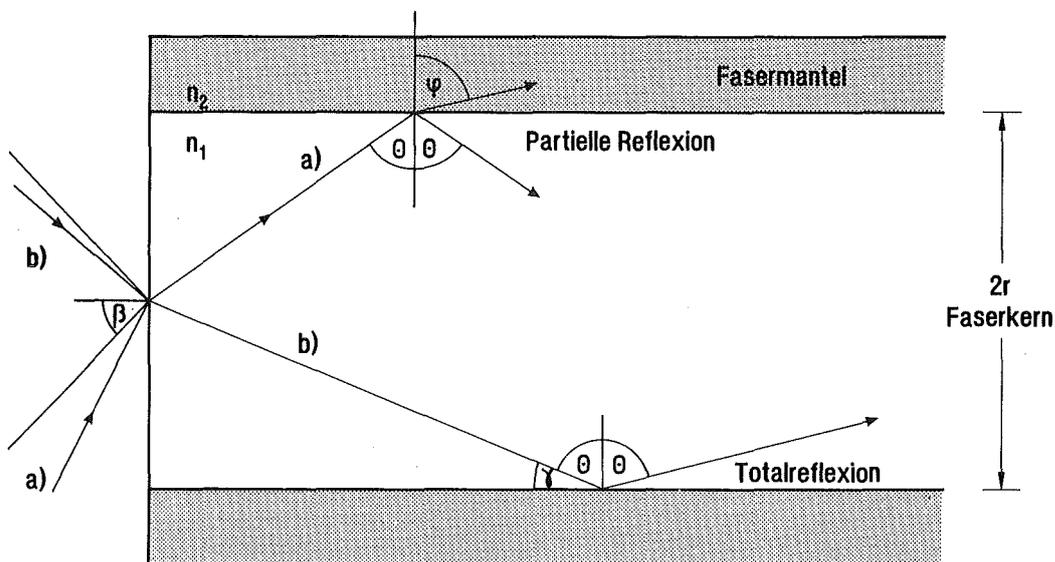


Abb.1: a) partielle Reflexion und b) Totalreflexion in einem ungekrümmten Lichtleiter.

Auf diese Weise kann Licht über viele Kilometer durch einen Lichtwellenleiter transportiert werden [25a]. Ein geringer Teil der Energie geht jedoch durch Absorptions- und Streuprozesse verloren. Die Gesamtheit dieser Verluste wird üblicherweise durch die Dämpfung B angegeben, die für eine Faser der Länge L dem zehnfachen Wert des Absorptionskoeffizienten α (Gleichung 4) entspricht [26]:

$$B = -\frac{10}{L} \cdot \log \frac{I}{I_0} \quad (8)$$

B besitzt die Einheit $\text{dB} \cdot \text{km}^{-1}$ (Dezibel pro Kilometer). Geht beispielsweise in einer Faser von 1 km Länge die Hälfte der eingekoppelten Lichtintensität I_0 verloren, so beträgt die Dämpfung B etwa $3 \text{ dB} \cdot \text{km}^{-1}$.

Man unterscheidet dabei intrinsische und extrinsische Verluste [10]. Intrinsische Absorption entsteht durch Anregung von Molekülschwingungen der Fasermaterialien im infraroten und durch deren elektronische Anregung im ultravioletten Spektralbereich. Quarzglaslichtleiter zeigen daher die besten Transmissionseigenschaften im Sichtbaren und im nahen Infrarot. Die in diesem Wellenlängenbereich auftretenden Lichtverluste werden im wesentlichen durch Rayleigh-Streuung hervorgerufen, die mit abnehmender Wellenlänge des Lichtes stark anwächst. Als Streuzentren wirken dabei lokale Schwankungen des Brechungsindex, welche durch Fluktuationen der Temperatur, des Dipolmomentes und der Dichte verursacht werden. Diese sind selbst in reinen, fehlerfreien Fasermaterialien unvermeidbar und definieren daher die theoretische untere Grenze der Dämpfung. Der theoretisch ermittelte Wert dieser minimalen (d.h. intrinsischen) Signaldämpfung in Quarzglas für eine Wellenlänge von 1550 nm beträgt $0,14 \text{ dB}\cdot\text{km}^{-1}$ [10]. Typische Lichtverluste von käuflichen Fasern betragen heute, je nach Wellenlänge des transmittierten Strahls, etwa $0,8$ bis $4 \text{ dB}\cdot\text{km}^{-1}$ im NIR [25b, 27]. Diese Abweichungen vom idealen Wert werden durch Mikroverunreinigungen im Quarzglas hervorgerufen und kennzeichnen die extrinsische Dämpfung. Hydroxidgruppen, Oxide sowie Seltene Erden und Übergangsmetalle absorbieren einen Teil des Lichtes; kleine Luftblasen, Mikrokristalle und Fehler an der Grenzfläche zwischen Fasermantel und -kern wirken als Streuzentren. Den gleichen störenden Einfluß verursachen Inhomogenitäten und Verunreinigungen im Mantelmaterial.

Zur Einkopplung von Licht in einen optischen Leiter wird die von einem Laser oder einer Weißlichtquelle emittierte elektromagnetische Strahlung auf dessen Stirnfläche fokussiert. Dabei werden nur Strahlen, die innerhalb eines bestimmten Konus mit dem Öffnungswinkel 2β auf die Stirnfläche des Kerns treffen, totalreflektiert (Abbildung 1b). Strahlen, die außerhalb dieses als Akzeptanzwinkel bezeichneten Konus [25c] auf das Faserende treffen, werden nur partiell reflektiert und gehen nach den ersten Reflexionen durch Auskopplung verloren. Den Sinus des halben Akzeptanzwinkels 2β bezeichnet man als numerische Apertur NA_0 , für die gilt [25d]:

$$NA_0 \equiv \sin \beta = \sqrt{n_1^2 - n_2^2} . \quad (9)$$

Man erkennt, daß die numerische Apertur lediglich von den Brechungsindizes des Faserkerns n_1 und des Fasermantels n_2 abhängt und von den Abmessungen des Lichtleiters unabhängig ist. Daher läßt sich aus Gleichung 9 generell folgern, daß mit steigendem Wert von NA_0 , auch die in die Faser einkoppelbare Lichtleistung zunimmt.

Nach der Einkopplung des Lichtes in die Faser, kommt es hier zu einer Interferenz der Amplituden der Lichtwellen vor und nach einem Reflexionspunkt [21]. Diese Interferenz führt teilweise zu einer Verstärkung und teilweise zu einer Schwächung oder Auslöschung der elektromagnetischen Wellen. Daher ist nur eine diskrete Anzahl von Winkeln möglich, unter denen ein Lichtstrahl gegebener Wellenlänge in einem optischen Leiter transportiert wird. Den Weg eines Strahls durch einen Lichtleiter, bei dem die Superposition der Lichtwellen zu keiner Schwächung führt, bezeichnet man als Mode. Deren Zustandekommen läßt sich demnach nur anhand der

Welleneigenschaften des Lichtes erklären. Dennoch benutzt man den Begriff "Mode" auch in der Strahlenoptik und verbindet damit in diesem Fall das Bild eines geradlinigen Strahls, der sich zick-zack-förmig durch einen Lichtleiter bewegt.

Für diese Arbeit ist von besonderer Bedeutung, daß sich aus der Zahl N von Moden, die in einem Lichtleiter Platz finden, der Energiefluß der elektromagnetischen Wellen in das Mantelmaterial (Kapitel 2.3.) berechnen läßt. Aus diesem Wert ist dann eine theoretische Bestimmung des Sensorsignals möglich (Kapitel 2.4.). Zur Bestimmung der Modenzahl eines optischen Leiters werden in der Folge jene Strahlen betrachtet, die innerhalb des Akzeptanzwinkels 2β die Stirnfläche πr^2 des Faserkerns mit dem Radius r treffen. Die sich nach der Einkopplung des Lichtes in der Faser formierenden Moden bilden dabei Paare von zueinander senkrecht polarisierten elektrischen und magnetischen Feldvektoren. Jede dieser Moden besitzt einen Konus mit dem festen Öffnungswinkel ω , wobei man in Anlehnung an Gloge [28] für diesen schreiben kann:

$$\omega = \frac{\lambda^2}{\pi \cdot r^2}. \quad (10)$$

Die daraus resultierende Zahl N an Moden, welche in einem Lichtleiter mit gegebenem Radius sowie gegebenen Werten des Brechungsindex n_1 und n_2 Platz findet, ist dann [28]:

$$N = \frac{2\pi \cdot \beta^2}{\omega}. \quad (11)$$

Für die in dieser Arbeit verwendeten Fasern ist die numerische Apertur gering ($NA_0 = 0,24$), so daß man β näherungsweise durch $\sin\beta$ ersetzen kann. Führt man weiterhin die sogenannte normierte Frequenz [28]

$$V = \frac{2\pi \cdot r}{\lambda} \cdot \sqrt{n_1^2 - n_2^2} = \frac{2\pi \cdot r}{\lambda} \cdot NA_0 \quad (12)$$

ein, eine Größe, in welche die für die Lichtführung in der Faser wichtigsten Parameter eingehen, so läßt sich Gleichung 11 unter Berücksichtigung der Gleichungen 9 und 12 in der Form

$$N = \frac{V^2}{2} = 2 \cdot \left(\frac{\pi r \cdot NA_0}{\lambda} \right)^2 \quad (13)$$

schreiben [28]. Die Zahl N an optischen Moden, die sich nach der Einkopplung eines Lichtstrahls der Wellenlänge λ in einer Faser des Radius r ausbilden, ist nach Gleichung 13 lediglich eine Funktion der numerischen Apertur NA_0 . Im Falle eines geraden Lichtleiters ist N

gleichbedeutend mit der Anzahl von Moden, die über die gesamte Lichtleiterlänge transmittiert werden. Einige Werte von N und V für Fasern verschiedenen Durchmessers zeigt Tabelle 1 (alle Tabellen befinden sich im Anhang, Kapitel 6.1.). So transportiert beispielsweise eine Faser mit einem Kerndurchmesser von $210 \mu\text{m}$ etwa 4604 Moden, während dies bei einer $400 \mu\text{m}$ Faser schon 16705 Moden sind.

In einem gebogenen Lichtleiter sind die Gleichungen 9 bis 13 allerdings nicht mehr gültig. Eine genauere Betrachtung des Modenverlaufs in einer gekrümmten Faser zeigt, daß eine Biegung generell zu Lichtverlusten durch Auskopplung führt [29]. Eine quantitative Beschreibung des Lichttransports aller Moden in einem gekrümmten Lichtleiter gibt es bis heute jedoch nicht. Um dennoch zu einer zumindest qualitativen Vorstellung über den Lichttransport auch in einer gebogenen Faser zu gelangen, wird ein anfänglich gerader Lichtleiter betrachtet, der ab einem bestimmten Punkt A mit einem konstanten Biegeradius R gekrümmt sein soll (Abbildung 2). Der Einfluß einer Biegung der Faser auf den Lichttransport ist für jene Strahlen am deutlichsten, die im unteren Teil der Faser ihren letzten Reflexionspunkt haben, bevor sie in den gekrümmten Teil des Lichtleiters gelangen [30]. In der Folge sollen daher vereinfachend ausschließlich diese Strahlen betrachtet werden, während alle übrigen Strahlen, für die der Einfluß einer Faserkrümmung weniger ausgeprägt ist, keine weitere Beachtung finden.

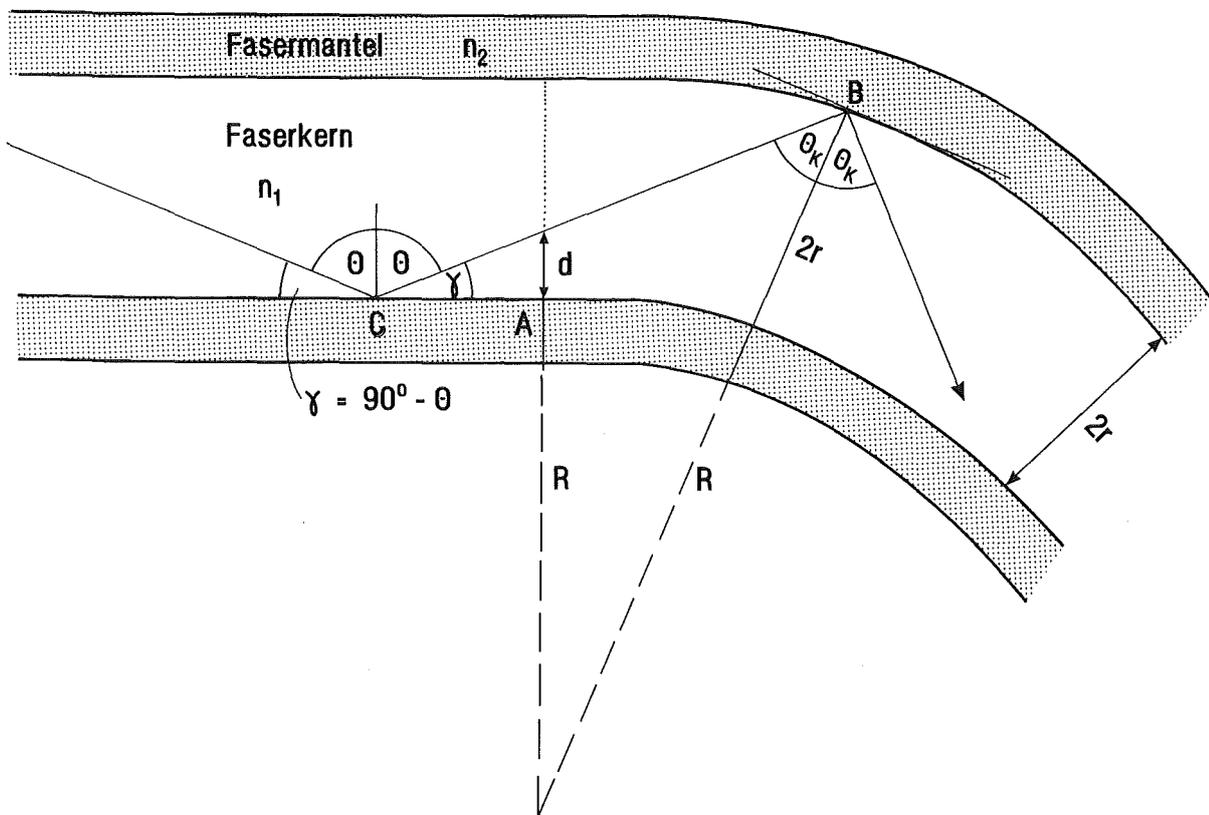


Abb.2: Totalreflexion in einem gebogenen Lichtleiter. Die Abbildung ist nicht maßstabsgetreu, d.h. in einem realen Lichtleiter ist $R \gg 2r$.

In Abbildung 2 wird ein Lichtstrahl im Punkt C (der noch ungekrümmten Faser) unter einem Winkel θ totalreflektiert und trifft am Punkt B (im gekrümmten Teil der Faser) unter einem Winkel θ_K auf das Mantelmaterial. Dabei hängt θ_K vom Reflexionswinkel des Lichtstrahls θ im ungekrümmten Faserteil sowie dessen Abstand d vom Fasermantel beim Eintritt des Strahls in den gekrümmten Teil der Faser ab. Je kleiner θ und d sind, um so steiler trifft dieser das Mantelmaterial. Führt man den Winkel $\gamma = 90^\circ - \theta$ ein, so folgt unmittelbar aus dem Sinussatz:

$$\frac{R+2r}{\sin(90^\circ + \gamma)} = \frac{R+d}{\sin \theta_K} \quad (14)$$

Setzt man $\sin(90^\circ + \gamma) = \cos \gamma$ ist:

$$d = \frac{\sin \theta_K \cdot (R+2r)}{\cos \gamma} - R \quad (15)$$

Nun kann d nicht alle Werte zwischen null und $2r$ annehmen. Mit der Totalreflexionsbedingung für Strahlen in einem Lichtleiter (Gleichung 7) muß

$$d \geq \frac{n_2 \cdot (R+2r)}{n_1 \cdot \cos \gamma} - R \quad (16)$$

sein [31]. Darüberhinaus ist

$$\gamma \leq 90^\circ - \theta_c, \quad (17)$$

so daß unter Umständen erhebliche Einschränkungen für den Lichttransport in gekrümmten Lichtleitern bestehen.

Allgemein läßt sich sagen, daß die Lichtstrahlen den Fasermantel unter einem steileren Winkel treffen als noch im geraden Teil der Faser. Bei einem gegebenen kritischen Winkel der Totalreflexion (Gleichung 7) führt dies zur Auskopplung einer Vielzahl von Strahlen am ersten Reflexionspunkt im gekrümmten Faserteil. Demgegenüber werden die totalreflektierten Strahlen bei gleichbleibendem Krümmradius R bei den folgenden Reflexionen weitergeführt. Die Zahl an ausgekoppelten Moden ist dabei für Lichtleiter mit einem engen Biegeradius höher als für Lichtleiter mit einem weitem Biegeradius. Aus diesem Grund sinken die Werte an durch die Faser transmittierter Lichtintensität, je stärker diese gebogen wird.

2.3. Energiefluß und Energiedichte in einem Lichtleiter

Bei der bisherigen Beschreibung des Lichttransports durch einen Lichtleiter war es zumeist ausreichend, sich der Vorstellungen der geometrischen Strahlenoptik zu bedienen. Zur Beschreibung der für die Aufnahme von Absorptionsspektren wichtigen Energieverteilung einzelner Moden in einem optischen Leiter ist es nun jedoch notwendig, die Welleneigenschaften des Lichtes zu berücksichtigen.

Die Interferenz der Amplituden der Lichtwellen vor und nach einem Reflexionspunkt führt zur Ausbildung einer stehenden Welle im Kern eines Lichtleiters, die senkrecht zur Faserachse verläuft (Abbildung 3, Seite 14). Je nach Einfallswinkel können dabei beliebige, von null verschiedene Intensitäten der Amplitude des elektrischen Feldes an der Phasengrenzfläche zwischen Kern und Mantel beobachtet werden [21]. Eine quantenmechanische Behandlung dieses Vorganges fordert für die resultierenden Wellenfunktionen, daß sie mögliche Lösungen der Schrödinger-Gleichung darstellen. Dies kann nur dann der Fall sein, wenn sie stetig und differenzierbar sind [32a]. Daher kann die Amplitude des elektrischen Feldes beim Kontakt zum Fasermantel nicht abrupt auf den Wert null abfallen, sondern muß über eine endliche Wegstrecke in diesen eindringen. Die im optischen Leiter geführte Lichtintensität tastet bei der Reflexion sozusagen in das Mantelmaterial hinein, wird aber dennoch reflektiert. Dieses Hineintasten hat zur Folge, daß die elektromagnetischen Felder im Fasermantel spürbar werden. Das hier resultierende Feld wird als quergedämpftes [33] oder evaneszentes [34] Feld bezeichnet. Die Abnahme der Lichtintensität erfolgt dabei senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der elektromagnetischen Welle [33] und ist umso stärker, je weiter man sich von der Grenzfläche Faserkern/Fasermantel entfernt. Dies gilt für absorbierende, aber auch für völlig transparente Medien. Eine solche Abnahme der Lichtintensität im evaneszenten Feld unterscheidet sich somit generell von Intensitätsverlusten, die man bei einer Lichtführung in Transmission erhält. Hier erfolgt die Lichtschwächung in Ausbreitungsrichtung des Strahls und wird durch Absorptions- und Streuprozesse im Material verursacht [32b]. Das quergedämpfte Feld ist örtlich konstant, d.h. es bewegt sich nicht mit der Phase der transmittierten Lichtstrahlen durch die Faser [21]. Daher bestehen nach der Maxwell-Theorie keine Einschränkungen für die Ausbreitung des elektrischen Feldes [21], wie das für eine sich bewegende Lichtwelle der Fall ist, bei der das elektrische Feld nur senkrecht zur Ausbreitungsrichtung der Welle existieren kann (Kapitel 2.1.). Die Gestalt der stehenden Welle nahe der totalreflektierenden Grenzfläche sowie die daraus resultierende quergedämpfte Welle im Fasermantel zeigt Abbildung 3. Den exponentiellen Abfall des elektrischen Feldvektors $E(x)$ mit zunehmender Wegstrecke x im (nichtabsorbierenden) optisch dünneren Medium beschreibt Gleichung 18 [21]:

$$E(x) = E(x=0) \cdot \exp\left(\frac{-x}{d_E}\right); \quad (18)$$

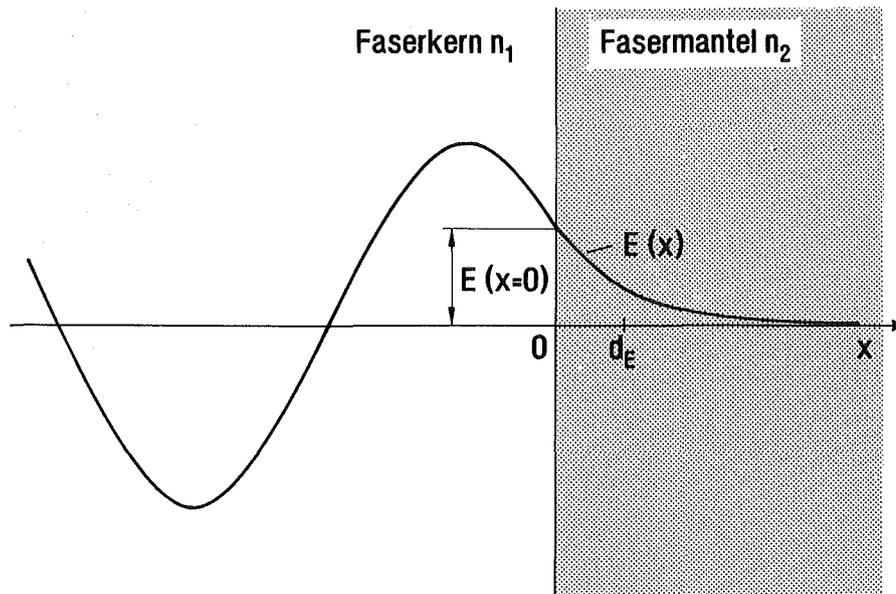


Abb.3: Amplitude des elektrischen Feldvektors einer stehenden Welle in einem Lichtleiter an der Phasengrenzfläche Faserkern/Fasermantel [21].

$E(x=0)$ ist die Amplitude des elektrischen Feldvektors an der Phasengrenzfläche und d_E ist die sogenannte Eindringtiefe. Sie ist definiert als jene Wegstrecke, nach der die anfängliche Amplitude $E(x=0)$ des elektrischen Feldes auf den e -ten Teil ihres ursprünglichen Wertes abgesunken ist. Die Eindringtiefe einer Mode in den Fasermantel eines optischen Leiters hängt von der Wellenlänge des Lichtes λ , den Brechungsindizes des optisch dichteren bzw. dünneren Mediums n_1 und n_2 sowie dem Reflexionswinkel θ bezüglich der Flächennormalen ab. Physikalisch stellt d_E ein Maß für die Ausdehnung des quergedämpften Feldes im optisch dünneren Medium dar [21]:

$$d_E = \frac{\lambda}{2\pi \cdot n_1 \cdot \sqrt{\sin^2 \theta - \frac{n_2^2}{n_1^2}}} \quad (19)$$

Typische Eindringtiefen liegen in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichtes. Mit abnehmendem Winkel θ wächst d_E für die totalreflektierten Strahlen immer stärker an und wird für $\theta = \theta_c$ unendlich, d.h. alles Licht wird ausgekoppelt.

Gleichung 19 beschreibt das Verhalten der quergedämpften Welle einer Mode bestimmter Wellenlänge. Zur Bestimmung der Energiedichten und Energieverteilungen für einen realen Lichtleiter muß man die Beiträge des gesamten Modenfeldes für alle Wellenlängen berücksichtigen. In diesem Zusammenhang sollen sogenannte Multimoden-Lichtleiter betrachtet werden, die eine Vielzahl von Moden transportieren. Die Anregung der einzelnen Mode erfolgt dabei durch die in die Faser eingekoppelten Strahlen einer inkohärenten Lichtquelle (wie etwa einer gewöhn-

lichen Quarz-Wolframlampe). Jener Energiebetrag, der nicht durch Totalreflexion transmittiert wird, findet in der folgenden Betrachtung keine Berücksichtigung. (Dieser Beitrag ist nach Kapitel 2.2. für den Lichttransport in einem optischen Leiter von mehreren Metern Länge ohne Bedeutung). Unter Vernachlässigung jener Moden nahe am kritischen Winkel, findet man für die Energiedichte der jeweiligen Mode k an der Phasengrenzfläche Faserkern/Fasermantel [28]:

$$\frac{E(k)}{E_0(k)} = \frac{k}{N \cdot \pi r^2}, \quad (20)$$

mit dem Modenindex

$$k = 1, 2, \dots, N, \quad (21)$$

der die erste bis N te Mode eines Lichtleiters bezeichnet. $E_0(k)$ ist die auf die betrachtete Mode entfallende Gesamtenergie der elektromagnetischen Welle und $E(k)$ ist jener Energiebetrag, der sich an der Phasengrenzfläche Faserkern/Fasermantel befindet. Moden mit einem niedrigen Index k bezeichnet man als Moden niedriger Ordnung. Diese besitzen nur eine geringe Energiedichte an der Phasengrenzfläche zum optisch dünneren Medium. Es ist daher zu erwarten, daß ihr Beitrag zum evaneszenten Feld gering ist und sie nur eine geringe Eindringtiefe in das Mantelmaterial besitzen. Demgegenüber findet man für Moden hoher Ordnung (große Werte von k) einen größeren Anteil ihrer Energie im Mantelmaterial. Der Teil der Energie $E_M(k)$, der als querge-dämpftes Feld im Mantelmaterial vorhanden ist, berechnet sich zu [28]:

$$\frac{E_M(k)}{E_0(k)} = \frac{k}{N \cdot \sqrt{2N - 2k}}. \quad (22)$$

Diese Größe ist ein wichtiger Parameter für die spätere Interpretation der Signale der einzelnen Meßsonden (Kapitel 2.4.). Sie soll daher als eigenständige Variable definiert werden [35]:

$$\eta(k) \equiv \frac{E_M(k)}{E_0(k)} = \frac{E_M(k)}{E_M(k) + E_K(K)}, \quad (23)$$

$\eta(k)$ gibt jenen Bruchteil $E_M(k)$ der Gesamtenergie $E_0(k)$ einer Mode an, der als evaneszentes Feld im Fasermantel vorhanden ist. $E_K(k)$ ist dabei die im Kernmaterial verbleibende Restenergie der Lichtwelle.

Zur Beschreibung der Verhältnisse in einem Lichtleiter sind die Beiträge aller N Moden zum quergedämpften Feld zu beachten. Üblicherweise regt eine inkohärente Lichtquelle alle Fasermoden in etwa mit demselben Energiebetrag an [28]. Unter diesen Bedingungen erhält man die

mittlere Energiedichte und die mittlere Energieverteilung in einer Faser durch Mittelung der Gleichungen 20 und 22 über alle N Moden. Ein realer Lichtleiter transmittiert im allgemeinen eine große Anzahl von Moden, so daß man die jeweiligen Summen durch Integrale ersetzen kann. Behandelt man bei der Integration k darüberhinaus als reelle Zahl, so folgt [28]:

$$\frac{E}{E_0} = \frac{1}{N \cdot \pi r^2} \cdot \int_0^N \frac{k}{N} dk = \frac{1}{2\pi r^2} \quad (24)$$

und

$$\eta_m \equiv \frac{E_M}{E_0} = \frac{1}{N} \cdot \int_0^N \frac{k}{N \cdot \sqrt{2N - 2k}} dk = \frac{4}{3\sqrt{N}}, \quad (25)$$

mit η_m , dem über alle Moden gemittelten Anteil der Lichtenergie in einem optischen Leiter, der als quergedämpftes Feld im Fasermantel vorhanden ist. Er berechnet sich aus dem Verhältnis der im Mantelmaterial geführten Energie E_M zu der durch den Lichtleiter transportierten Gesamtenergie E_0 . Dabei sind die Parameter E , E_M und E_0 die über alle N Moden eines Lichtleiters gemittelten Größen $E(k)$, $E_M(k)$ und $E_0(k)$.

Die mittlere Energiedichte E/E_0 an der Grenzfläche Kern/Mantel ist von der Anzahl der Moden unabhängig und lediglich eine Funktion des Faserradius (Gleichung 24). Koppelt man gleiche Energiebeträge in zwei Fasern identischer numerischer Apertur ein, so ist die Amplitude des elektrischen Feldvektors der Lichtwelle an der Grenzfläche zum Mantelmaterial bei einer Faser geringeren Kerndurchmessers höher als bei einer Faser größeren Kerndurchmessers. Der mittlere Anteil der Lichtenergie η_m im Fasermantel ist hingegen nicht unabhängig von der Modenzahl des Lichtleiters. Dieser ist nach Gleichung 25 proportional zu $1/\sqrt{N}$, bzw. mit Gleichung 13 proportional zu $1/V$. Mit zunehmender Modenzahl sinkt demnach der Energiefluß in den Fasermantel. Nun wächst die Modenzahl allgemein mit zunehmendem Faserradius, zunehmender numerischer Apertur und abnehmender Wellenlänge des eingekoppelten Lichtstrahls. Es sind daher vor allem dünne Lichtleiter, die eine hohe Feldintensität im Mantelmaterial besitzen.

Eine Zusammenstellung wichtiger charakteristischer Größen der benutzten Lichtleiter zeigt Tabelle 1. Betrachtet werden die Größen V , N und η_m für gerade, nichtabsorbierende Lichtleiter von verschiedenen Durchmessern ($NA_0 = 0,24$) bei einer Wellenlänge von 1650 nm. Danach ist für die in dieser Arbeit verwendeten Fasern mit einem Kerndurchmesser von 210 μm und 400 μm im ungekrümmten Zustand etwa 1,96 bzw. 1,03 % der eingekoppelten Lichtenergie im quergedämpften Feld zu finden. Mit abnehmendem Faserradius sinkt dabei die Anzahl an transmittierten Moden. Ab einem Durchmesser von 4,3 μm findet nur noch eine Mode Platz im Lichtwellenleiter (Gleichung 13). In diesem Fall spricht man von Monomode-Fasern, für welche die hier gezeigten Gleichungen nicht gültig sind.

2.4. Spektroskopie im evaneszenten Feld

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, daß ein Teil des durch einen optischen Leiter transportierten Lichtes in dessen Mantel eindringt. Dieses "Hineintasten" eines Teils des elektromagnetischen Feldes in das optisch dünnere Medium eines Lichtleiters kann zur Konstruktion eines faseroptischen Sensors genutzt werden. Dazu muß die zu untersuchende Substanz in das Mantelmaterial eindringen und zu einer Veränderung dessen optischer Eigenschaften führen. Zur Untersuchung von mit Chlorkohlenwasserstoffen belasteter Wässer bietet sich dabei die Wahl eines hydrophoben, quellfähigen Polymers (wie etwa Silicon) an. Dieses vermag die unpolaren, organischen Wasserinhaltsstoffe anzureichern, während das stark polare Wasser selbst nicht eindringen kann. Taucht man nun einen solchen Lichtleiter in eine wäßrige Lösung unpolarer, organischer Spezies ein, so werden die in den Fasermantel eindringenden, hydrophoben Substanzen dessen optische Eigenschaften verändern. Diese Veränderung kann durch Messungen im evaneszenten Feld detektiert werden. Abbildung 4 zeigt schematisch die Anreicherung einer in Wasser gelösten, unpolaren Substanz im Mantelmaterial einer Quarzglasfaser.

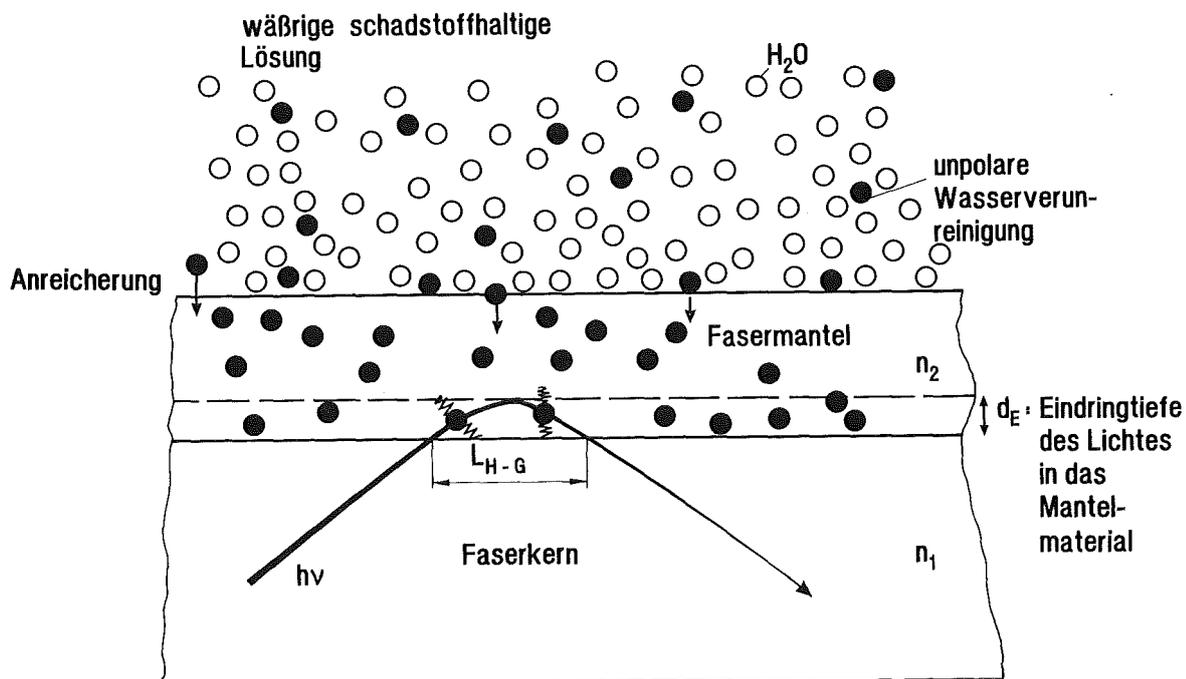


Abb. 4: Der halbe Querschnitt eines Lichtleiters. Die Graphik zeigt schematisch die Anreicherung einer hydrophoben Substanz aus wäßriger Lösung im Mantelmaterial, das strahlenoptische Bild der Händchen-Goos-Verschiebung L_{H-G} und die Wechselwirkung der angereicherten Substanz mit einem durch Totalreflexion transportierten Lichtstrahl.

Der Einfluß der in den Fasermantel extrahierten Teilchen auf den Lichttransport in einem Lichtleiter soll anhand des durch die Strahlenoptik vermittelten Bildes der Totalreflexion in Abbildung 4 beschrieben werden. Im Faserinnern breitet sich ein Lichtstrahl geradlinig aus. Trifft dieser auf das Mantelmaterial, so erfolgt die Totalreflexion nicht unmittelbar an der Phasengrenzfläche, sondern das Licht dringt über eine endliche Distanz in das optisch dünnere Medium ein. Dabei beschreibt der Strahl eine Kurve, die ihn nach einer kurzen Wegstrecke im Fasermantel wieder zum Faserkern zurückführt. Hier verläuft dessen weitere Ausbreitung erneut geradlinig, bis er wiederum an die Grenzfläche zum Mantelmaterial trifft. Die Stelle, an der das Licht in den Fasermantel eintritt, ist von der Austrittsstelle verschieden. Dieser Versatz eines Lichtstrahls bei seiner Totalreflexion wurde erstmals von Hänchen und Goos beobachtet [33]. Man spricht daher von der sogenannten Hänchen-Goos-Verschiebung [21]. Der Teil des Lichtes, der im Polymermantel einer Glasfaser geführt wird, ist zur Wechselwirkung mit den hier angereicherten Analytmolekülen fähig. Auf diese Weise können die durch das Mantelmaterial eines gewöhnlichen optischen Leiters extrahierten Stoffe zu einer meßbaren Veränderung der transmittierten Lichtwelle führen. Diese Veränderung kann detektiert und zur Analyse der angereicherten Teilchen genutzt werden.

Zum Bau einer Sonde, basierend auf dem Prinzip des evaneszenten Feldes (evaneszente Feldabsorption, EFA) wird eine zur Anreicherung hydrophober Substanzen geeignete Faser auf einen Träger gewickelt. Dabei wird an einem Ende des Lichtleiters eine Weißlichtquelle oder ein Laser adaptiert und Licht in die Faser eingekoppelt. Das andere Ende des Lichtleiters ist zur Detektion des Meßsignals mit einem Spektrometer verbunden (Kapitel 3.1.).

EFA-Experimente werden durchgeführt, indem man die Lichtintensität I eines mit Analytmolekülen angereicherten Sensors, mit der Lichtintensität I_0 des reinen, unbeladenen Sensors vergleicht und aus diesen Werten die Extinktion $-\log(I/I_0)$ berechnet. (Dabei besteht bei den hier durchgeführten Meßreihen eine direkte Proportionalität zwischen den Energiebeträgen am Ende eines Lichtleiters und den am Detektor gemessenen Lichtintensitäten bzw. -leistungen, so daß die in Kapitel 2.3. diskutierten Gleichungen direkt auf die EFA-Messungen anwendbar sind.) Im Falle einer nichtabsorbierenden Wellenlänge sind dabei lediglich rein refraktive Einflüsse des Analyten auf das Sensorsignal $-\log(I/I_0)$ zu beachten [36]:

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \log\frac{(n_1^2 - n_2^2)}{(n_1^2 - n^2)} = \log\frac{NA_0^2}{NA^2}. \quad (26)$$

Während die numerische Apertur der unbeladenen Faser NA_0 nur von den Brechungsindizes des Faserkerns n_1 und des Fasermantels n_2 abhängt, ist die numerische Apertur der beladenen Faser NA darüberhinaus eine Funktion der Analytkonzentration. Dies zeigt folgende Überlegung: Bei der Anreicherung einer organischen Komponente im Fasermantel ändert sich dessen Brechungsindex. Das optisch dünnere Medium bildet dabei einen von n_2 verschiedenen Mischbrechungs-

index n aus Analyt und Mantelpolymer aus, der zu einer Veränderung der Einkoppelbedingung für totalreflektierte Lichtstrahlen führt (Gleichung 9). Zunehmend höhere Anteile des Schadstoffes im Polymer führen zu immer größeren Veränderungen des resultierenden Mischbrechungsindex n des optisch dünneren Mediums. Dieser Einfluß ist um so stärker, je größer der Unterschied der Brechungsindizes von Analyt und Mantelmaterial ist. Das in diesem Falle resultierende Sensorsignal repräsentiert also rein refraktive Einflüsse des Analyten auf die Lichtführung in der Faser.

Dies ändert sich bei einer absorbierenden Wellenlänge. Hier enthält das Spektrum neben dem rein refraktiven Einfluß der Analyten auf das Sensorsignal darüberhinaus Informationen über die absorptiven Eigenschaften des optisch dünneren Mediums. Dabei sind beide Größen voneinander abhängig. Einerseits ist der Brechungsindex eines Stoffes eine Funktion seines Absorptionskoeffizienten α (Gleichung 2 und 3), und andererseits beeinflusst der Brechungsindex die Eindringtiefe d_E des evaneszenten Feldes in das absorbierende Medium (Gleichung 19), wodurch sich die Wechselwirkungsstrecke des Lichtes mit den absorbierenden Teilchen verändert. Die für den Fall einer absorbierenden Wellenlänge erwartete Extinktion $-\log(I/I_0)$ einer EFA-Sonde ist dann [37]:

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_e \cdot C_{Polymer} \cdot L + \log\frac{NA_0^2}{NA^2}, \quad (27)$$

mit dem effektiven Extinktionskoeffizienten

$$\varepsilon_e = \eta_m \cdot \varepsilon_m, \quad (28)$$

dem mittleren Anteil der Lichtintensität im Fasermantel η_m (vergleiche Gleichung 25), dem molaren Extinktionskoeffizienten des Analyten im Mantelmaterial ε_m , der Länge des Lichtleiters L und der Konzentration des Analyten in der Siliconmatrix $C_{Polymer}$.

Zur Diskussion von Gleichung 27 wird zunächst der erste Term dieser Gleichung betrachtet. Dieser beschreibt die Abnahme der Intensität des transmittierten Lichtstrahls, welche durch Absorptionsprozesse im Mantelmaterial hervorgerufen wird. Er zeigt aufgrund der linearen Abhängigkeit des Signals von der Faserlänge und der Analytkonzentration eine formale Ähnlichkeit zum Lambert-Beerschen Gesetz. Dieses beschreibt die in Transmission gemessene Absorption einer Probe [32b]:

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon_m \cdot C_{Wasser} \cdot L_{opt}. \quad (29)$$

C_{Wasser} ist hier die Konzentration des Analyten in der wäßrigen Probe, und L_{opt} die optische Weglänge des im absorbierenden Medium zurückgelegten Lichtstrahls.

Bei Messungen in Transmission wird der Lichtstrahl über die gesamte Weglänge L_{opt} durch die Probe geschwächt. Im Gegensatz dazu steht bei Absorptionsmessungen im quergedämpften Feld nur jener Bruchteil η_m der gesamten Lichtenergie zur Anregung der Analytmoleküle zur Verfügung, der im Mantelmaterial der Faser vorhanden ist. Daher ist der effektive Extinktionskoeffizient ε_e einer EFA-Messung der um diesen Faktor korrigierte molare Extinktionskoeffizient ε_m der in Transmission ermittelten Lichtschwächung (siehe Gleichung 28).

Während der erste Term von Gleichung 27 den Einfluß absorptiver Prozesse auf das Sensorsignal beschreibt, charakterisiert der zweite Term dieser Gleichung jenen Anteil des Meßsignals, der ausschließlich durch Brechungsindexänderungen im Fasermantel hervorgerufen wird. Sein Einfluß auf die Extinktion entspricht dem bei einer nichtabsorbierenden Wellenlänge diskutierten Verlauf (Gleichung 26), wenn man den Einfluß des Absorptionsindex $k(\alpha)$ auf den Brechungsindex n (Gleichung 5), bzw. auf die numerische Apertur (Gleichung 9) berücksichtigt.

2.5. Verteilungsphänomene

Nach dem Eintauchen des polymerummantelten Lichtleiters in eine schadstoffhaltige Lösung reichern sich die hydrophoben Wasserbestandteile im Fasermantel an. Es stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht der organischen Komponente zwischen dem Polymer und der wäßrigen Phase ein. Dies wird durch den Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ für das System Polymer/Wasser beschrieben [38]:

$$K_{P/W} = \frac{C_{Polymer}}{C_{Wasser}} \quad (30)$$

Für geringe Substanzmengen des Analyten in beiden Medien ist $K_{P/W}$ nach dem Nernstschen Verteilungssatz konstant [32c]. Die Konzentration der Chlorkohlenwasserstoffe in der wäßrigen Phase ist in allen Fällen relativ gering, da auch ihre Wasserlöslichkeit relativ niedrig ist (Tabelle 2). Demgegenüber können jedoch die korrespondierenden Analytmengen in der extrahierenden Membran um bis zu vier Größenordnungen höher sein als die entsprechenden Konzentrationen in der wäßrigen Phase (Tabelle 4). Für hohe Analytkonzentrationen in der Polymerphase kann daher der Verteilungskoeffizient eine Abhängigkeit von der Schadstoffkonzentration zeigen.

Das Verteilungsverhalten einer organischen Substanz zwischen Polymer und wäßriger Phase läßt sich mit deren Wasserlöslichkeit korrelieren [39]. Beim Lösen der Substanz in Wasser bildet sich eine Hydratsphäre, welche die organischen Moleküle käfigartig umschließt. Die Dipole der H_2O -Moleküle in der zweiten Atomlage orientieren sich dabei an jenen der ersten Sphäre. Dieser Effekt ist im Innern der Lösung, weit entfernt von der Oberfläche der Teilchen, nicht existent. Hier "sehen" die Wasserdipole ein symmetrisches Feld, und ihre Orientierung ist zufällig. Das Lösen einer organischen Substanz führt daher zu einer Abnahme der Entropie in der Lösung.

Aus diesem Grund ist die Zahl der Wassermoleküle, die ein organisches Molekül in der ersten Sphäre umgibt, von entscheidender Bedeutung für die hydrophoben Eigenschaften des Teilchens. Je größer der Radius des Hydratkäfigs ist, um so mehr verringert sich die Entropie des Systems beim Lösungsvorgang [40]. Aus diesem Grund ist die Wasserlöslichkeit großer hydrophober Teilchen im allgemeinen schlechter als die kleiner Teilchen. Dem wirken die Solvent-Solvens-Wechselwirkungen entgegen. Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken sowie Dipol-Dipol-Wechselwirkungen führen zu einem Enthalpiebeitrag, der dem Einfluß der Entropie entgegenwirkt und so die Wasserlöslichkeit erhöht. Hermann [39] schätzte die Größe der Oberfläche des Hydratkäfigs für eine Vielzahl unpolarer Kohlenwasserstoffe ab und verglich diese mit deren Wasserlöslichkeit s . Er fand einen linearen Zusammenhang zwischen $-\log s$ und der Größe der Oberfläche des Lösungsmittelkäfigs.

Die Aufnahme eines organischen Moleküls in der extrahierenden Membran führt zu einer Zerstörung dieses Lösungsmittelkäfigs und der vorher aufgebrauchte Entropiebeitrag wird wieder frei. Darüberhinaus bewirkt die niedrige Dielektrizitätskonstante der Polysiloxanelastomere eine günstige Wechselwirkung mit den hydrophoben Schadstoffteilchen (die Dielektrizitätskonstante variiert bei den Polydimethylsiloxanen als Funktion der Kettenlänge zwischen 2,63 und 2,77 [41] und befindet sich in der Größenordnung der untersuchten Substanzen (Tabelle 7)). Daher liegt in den meisten Fällen das Verteilungsgleichgewicht weit auf der Seite des Polymers. Da die resultierenden Verteilungskoeffizienten von den hydrophoben Eigenschaften der Analytmoleküle abhängen, ist zu erwarten, daß gerade deren Wasserlöslichkeit den Wert von $K_{P/W}$ beeinflusst. Zimmermann untersuchte das Anreicherungsverhalten der meisten in dieser Arbeit gemessenen Chlorkohlenwasserstoffe in Polydimethylsiloxan aus Wasser bei 22°C. Er fand durch multiple lineare Regression folgende Anpassungsfunktion für den Verteilungskoeffizienten [38]:

$$\log K_{P/W} = -1,23 \cdot \log s - 0,011 \cdot T_S + 0,85. \quad (31)$$

Wyzgol [15] untersuchte dasselbe System für eine Vielzahl von meist aromatischen, organischen Komponenten ATR-spektroskopisch und fand für $K_{P/W}$:

$$\ln K_{P/W} = -\ln s - 0,015 \cdot T_S + 1,96. \quad (32)$$

Die Gleichungen 31 und 32 erlauben eine halbquantitative Berechnung der Verteilungskoeffizienten für nicht allzu hohe Analytkonzentrationen in der wäßrigen Phase. Diese erhält man, indem die molaren Wasserlöslichkeiten s und die Siedetemperaturen T_S einer organischen Substanz dimensionslos in diese Gleichungen eingesetzt werden. Tabelle 3 faßt die bisher bekannten und die aus obigen Anpassungsfunktionen berechneten Verteilungskoeffizienten zusammen. Man erkennt, daß die Anpassungsfunktionen beider Autoren das experimentell bestimmte Verteilungsverhalten relativ gut wiedergeben.

2.6. Grundlagen der Schwingungsspektroskopie

Die bisher beschriebenen Absorptionsprozesse werden durch die Wechselwirkung von Licht mit Molekülen verursacht. Besitzen Teilchen beispielsweise ein permanentes Dipolmoment, so können diese als atomare Antenne für den Empfang einer elektromagnetischen Welle zur Anregung einer Infrarotschwingung dienen. Eine quantenmechanische Behandlung dieser atomaren Oszillation verbietet die Aufnahme beliebiger Energiebeträge, wie es für makroskopische Oszillatoren erlaubt ist. Daher können dem Feld nur bestimmte Frequenzen zur Anregung einer Schwingung entnommen werden. Für kleine Auslenkungen x_a erhält man ein symmetrisches Potential $V(x_a)$

$$V(x_a) = \frac{1}{2}k_1 \cdot x_a^2, \quad (33)$$

mit den quantentheoretisch erlaubten Energie-Eigenwerten $E(v)$ der harmonischen Oszillation [9]:

$$E(v) = h \cdot \nu_{vib} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (34)$$

und der Schwingungsquantenzahl

$$v = 1, 2, 3, \dots \quad (35)$$

Dabei ist k_1 ein Proportionalitätsfaktor, der ein Maß für die Bindungsstärke darstellt, x_a die Auslenkung aus der Gleichgewichtslage, h das Plancksche Wirkungsquantum, ν_{vib} die Frequenz der ausgeführten Schwingung und v die Schwingungsquantenzahl. Der Grundzustand ist für $v = 0$ charakterisiert, die korrespondierende Nullpunktsenergie ergibt sich zu $E(v = 0) = 0,5 \cdot h \nu_{vib}$. Für den ersten angeregten Zustand findet man $E(v = 1) = 1,5 \cdot h \nu_{vib}$ usw. Der energetische Abstand von zwei benachbarten Schwingungsniveaus ist stets gleich $h \nu_{vib}$. Die quantenmechanischen Auswahlregeln für diesen Fall des harmonischen Oszillators erlauben nur Übergänge, in denen sich die Quantenzahl v um eins ändert, d.h. $\Delta v = \pm 1$. Diesen Übergang bezeichnet man als Grundschiwingung. Oberschwingungen mit $\Delta v = \pm 2, \pm 3$ sind für den betrachteten Fall verboten. Im Gegensatz zum bisherigen Fall des harmonischen Oszillators wird ein realer Oszillator für immer größere Auslenkungen nicht mehr hinreichend genau durch einen harmonischen Ansatz beschrieben. Für den Fall, daß sich die Atome während der Schwingung aufeinander zubewegen, wird vor allem die Abstoßung der voll besetzten, inneren Elektronenhüllen eine weitere Annäherung der Atome verhindern. Das resultierende reale Potential ist demnach steiler als für den harmonischen Fall angenommen. Bewegen sich hingegen die Kerne voneinander weg, so verringert sich die Elektronendichte in der Bindung immer weiter, so daß die Kraftkonstante k_1 immer kleiner wird. Das Potential ist hier flacher. Eine exakte Ableitung der Potentialkurve dieses

realen anharmonischen Oszillators gibt es nicht. Eine gute Näherung stellt das empirisch gefundene Morse-Potential dar [32d]:

$$V(x_a) = D_e \cdot (1 - \exp(-b(x_a - x_0)))^2. \quad (36)$$

Gleichung 36 beschreibt die reale, asymmetrische Potentialkurve des anharmonischen Oszillators, mit der Dissoziationsenergie D_e , einem Maß für die Tiefe des Potentials, der Konstanten b , die dessen Krümmung charakterisiert und der Ruhelage x_0 . Entwickelt man die Morse-Funktion (Gleichung 36) in eine McLaurinsche Reihe und löst für diese die Schrödinger-Gleichung, so erhält man für die Energie-Eigenwerte der Oszillation folgende Reihe [32d]:

$$E(v) = hv_{vib} \left(v + \frac{1}{2}\right) - x_e \cdot hv_{vib} \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + y_e \cdot hv_{vib} \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 - \dots, \quad (37)$$

mit den Anharmonizitätskonstanten x_e und y_e . Typische Werte von x_e liegen für eine CH-Schwingung zwischen 0,01 und 0,05; y_e und die höheren Terme sind meist erheblich kleiner, so daß sie vernachlässigt werden können [42].

Die Anharmonizität hat verschiedene Konsequenzen. Zum einen führen die veränderten Wellenfunktionen zu anderen Auswahlregeln. Es sind auch Übergänge mit $\Delta v = \pm 2, \pm 3, \dots$ erlaubt. Es können die für den harmonischen Oszillator verbotenen Obertöne angeregt werden, deren Intensität allerdings mit steigendem Δv immer geringer wird. Im allgemeinen nimmt die Intensität einer Absorptionsbande beim Übergang von der Grund- zur ersten Oberschwingung um einen Faktor von 10 bis 1000 ab [43].

Eine andere Konsequenz der Anharmonizität ist, daß man einem Molekül nicht beliebig hohe Energien zuführen kann. Für immer größere Auslenkungen der Atome voneinander wird die chemische Bindung immer stärker geschwächt. Überschreitet die zugeführte Energie die Dissoziationsenergie D_e , kommt es zum Bindungsbruch. Auch ist der energetische Abstand der Schwingungsniveaus nicht mehr äquidistant wie beim harmonischen Ansatz. Deren Abstand verringert sich mit zunehmender Quantenzahl v und geht schließlich in ein Kontinuum über. So führen die Atome nach dem Bindungsbruch eine ungequantelte Translationsbewegung aus.

Geeignete Frequenzen zur Anregung der Grundschwingungen der meisten organischen Moleküle liegen im mittleren bis fernen Infrarot [44a]. Das nahe Infrarot wird hingegen durch die ersten Oberschwingungen und die Kombinationsbanden dieser Spezies dominiert [42]. Dieser Wellenlängenbereich ist für die Messungen dieser Arbeit von besonderer Bedeutung, da das Anregungslicht sowie das Absorptionssignal des Analyten durch eine Quarzglasfaser transportiert werden. Die dabei verwendeten optischen Leiter weisen gerade für NIR-Licht hervorragende Transmissionseigenschaften auf, während IR-Strahlung schon nach kurzen Wegstrecken fast vollständig absorbiert wird (Kapitel 2.2.). Somit findet man im quergedämpften Feld eines mehrere Meter langen Lichtleiters fast keine längerwelligen Anteile mehr, so daß fast ausschließlich

Oberton- und Kombinationsschwingungen der Analytmoleküle detektiert werden. Deren geringes Absorptionsvermögen erlaubt im Falle organischer Komponenten meist nur die Messung von CH-, OH- und NH-Schwingungen mit ausreichender Intensität [42]. Die resultierenden Spektren sind daher weniger bandenreich und die Signale weisen geringere Extinktionskoeffizienten auf als in der mittleren Infrarotspektroskopie.

2.7. Univariate und multivariate Kalibrationsmethoden zur Auswertung von spektroskopischen Daten

Zur quantitativen Auswertung von Sensorspektren werden im Rahmen dieser Arbeit zwei verschiedene Kalibrationsmethoden diskutiert: zum einen die klassische univariate Kalibration und zum anderen die erst in jüngster Zeit zunehmend eingesetzte multivariate Kalibration.

Im Falle einer univariaten Kalibration des Systems werden die Extinktionswerte bei einem geeigneten Peakmaximum über der Konzentration des Analyten aufgetragen. Die aus den Extinktions-/Konzentrationsdaten berechneten Anpassungsfunktionen erlauben dann eine quantitative Bestimmung neuer, unbekannter Proben, indem man deren Extinktionswerte bestimmt. Im Falle eines Einkomponentensystems genügt dabei die Auswertung der Spektren bei nur einer Wellenlänge. Zur Bestimmung eines Zweikomponentengemisches erfolgt die Messung entsprechend bei zwei unterschiedlichen Wellenlängen [44b]. Man erhält dadurch ein lineares Gleichungssystem, welches sich mit den bekannten Konzentrationen eindeutig lösen läßt. Auf diese Weise gelingt die quantitative Analyse von Mehrkomponentensystemen, indem für jede weitere Komponente die Extinktionswerte einer weiteren Wellenlänge in den Kalibrationsdatensatz aufgenommen werden. Eine solche univariate Kalibration führt in vielen Fällen zu einer ungenügenden Vorhersagegenauigkeit, denn dieses Verfahren beinhaltet eine Vielzahl von Unzulänglichkeiten:

- Da die Konzentration des Analyten nur mit dem Sensorsignal bei einer Wellenlänge korreliert wird, können bei der Untersuchung neuer, nicht kalibrierter Proben Ausreißer oder die Anwesenheit unbekannter Störkomponenten nicht erkannt werden.
- Statistische Schwankungen des Signals, wie beispielsweise der Einfluß des Detektorrauschens, gehen bei univariater Auswertung direkt in die Konzentrationsdaten ein. Die resultierende Unsicherheit des Ergebnisses muß durch Mehrfachmessung der Probe und anschließende Mittelwertbildung der Resultate minimiert werden.
- Bei der Analyse von Mehrkomponentensystemen wird eine lineare Additivität der Extinktionswerte aller Analyten bei den betrachteten Wellenlängen unterstellt. Dies ist im Falle einer EFA-Messung nicht unbedingt gegeben.

- Eine befriedigende Kalibration von Mehrkomponentensystemen erfordert eine hinreichende Trennung der Peakmaxima. Die meisten der in dieser Arbeit untersuchten Substanzen unterscheiden sich jedoch nur geringfügig in der Gestalt ihrer NIR-Spektren. Deren Analyse durch klassische univariate Kalibrationsverfahren kann daher für Vielkomponentenmischungen zu keinen brauchbaren Ergebnissen führen.

Ein Weg, solche Probleme zu lösen, ist die Verwendung multivariater Kalibrationsmethoden, wie die Multiple Linear Regression, Principal Component Regression oder die Partial Least Squares (PLS)-Regression. Eine vergleichende Übersicht dieser in der Analytischen Chemie als chemometrische Methoden bezeichneten Verfahren findet sich in [45, 46]. Da sich der PLS-Algorithmus in der Praxis als die am meisten bewährte Methode etabliert hat, soll nur dieser in der Folge prinzipiell erläutert werden. Auf eine ausführliche Darstellung wird dabei aufgrund seines Umfangs und seiner mathematischen Komplexität an dieser Stelle verzichtet. Hier sei auf die weiterführende Literatur verwiesen [47].

Um die aus einer Vielzahl von Eichproben resultierenden Meßwerte verarbeiten zu können, werden die Konzentrationsdaten und die korrespondierenden Extinktionsdaten eines aus N Proben bestehenden Kalibrationsatzes in Matrixform kodiert. Dazu werden die Extinktionen bei M Wellenlängen W zeilenweise in eine spektrale (N,M)-Datenmatrix eingelesen. Diese Matrix wird in der Folge der Einfachheit halber als X-Matrix bezeichnet. In gleicher Weise wird mit den bekannten Konzentrationen aller L im Datensatz vorhandenen Komponenten verfahren. Auf diese Weise entsteht eine (N,L)-Konzentrationsdatenmatrix, die in der Folge die Bezeichnung Y-Matrix erhält. Abbildung 5 verdeutlicht das Vorgehen.

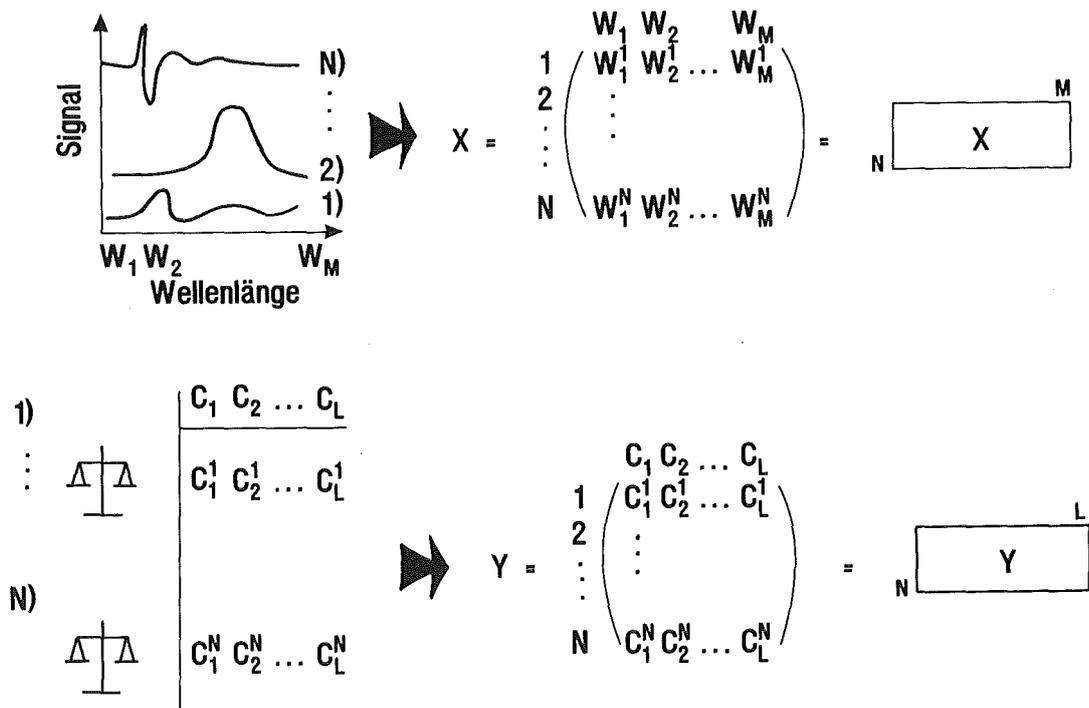


Abb.5: Kodierung von Spektral- und Konzentrationsdaten in Matrixschreibweise.

Zur Kalibration werden die Informationen der spektralen Datenmatrix mit denen der Konzentrationsdatenmatrix korreliert. Dabei ist vor allem die Korrelation von *Veränderungen* in den Datenstrukturen beider Matrizen von Bedeutung. Eine *Veränderung* der Konzentration führt in einem Absorptionsspektrum zu einer *Veränderung* der Absorptionsbande. Die Basislinie bleibt meist nahezu unbeeinflusst. Sie spielt daher eine untergeordnete Rolle bei der späteren Vorhersage unbekannter Konzentrationen. Bei der PLS-Kalibration wird der gesamte Datensatz vieler gemessener, realer Proben auf wenige Hauptkomponenten oder Faktoren reduziert, die aber alle relevanten Informationen über die *Veränderungen* in der ursprünglichen Matrix enthalten. Diese Faktoren stellen mathematisch die Eigenvektoren der jeweiligen Matrix dar und können bei der Konzentrationsvorhersage anstelle der ursprünglichen Matrizen verwendet werden. Man bezeichnet sie als latente Variablen, da sie versteckte Eigenschaften des Systems zusammenfassend wiedergeben, obwohl sie durch die Messung selbst nicht unmittelbar zugänglich sind [48]. H. Wold entwickelte den sogenannten NIPALS (non-linear iterative partial least squares)-Algorithmus, der die Eigenvektoren nach sinkendem Eigenwert sortiert. Der erste Faktor charakterisiert die Hauptveränderung (mathematisch: die größte Varianz) der betrachteten Matrix. Er hat die größte Bedeutung für das Kalibrationsmodell. Mit höherer Faktorenzahl werden immer geringere Veränderungen in der Datenstruktur erklärt. Das hat zur Folge, daß niedrige Faktoren zumeist die für die spätere Auswertung wichtigen Veränderungen der spektralen Strukturen kodieren, während höhere Faktoren den störenden Rauschanteil des Spektrums repräsentieren.

Bei der PLS-Regression werden die X - und Y -Matrizen auf nur wenige Faktoren reduziert. Die ursprünglichen Matrizen werden dabei als Summe von A Produkten eines Scoresvektors t_i und eines Loadingsvektors p_i , beziehungsweise q_i dargestellt [49]:

$$X = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + \dots + F. \quad (38)$$

$$Y = t_1 q_1^T + t_2 q_2^T + \dots + G. \quad (39)$$

In allen Fällen werden die Scores- und Loadingswerte als Vektoren dargestellt. Dies wird deutlich, wenn man beispielsweise das Blockschema von Gleichung 38 betrachtet [49]:

$$\begin{array}{c}
 \begin{array}{c} \boxed{X} \\ N \times M \end{array} = \begin{array}{c} \boxed{t_1} \\ N \times 1 \end{array} \cdot \begin{array}{c} \boxed{p_1^T} \\ 1 \times M \end{array} + \begin{array}{c} \boxed{t_2} \\ N \times 1 \end{array} \cdot \begin{array}{c} \boxed{p_2^T} \\ 1 \times M \end{array} + \dots + \begin{array}{c} \boxed{t_A} \\ N \times 1 \end{array} \cdot \begin{array}{c} \boxed{p_A^T} \\ 1 \times M \end{array} + \begin{array}{c} \boxed{F} \\ N \times M \end{array} \\
 \\
 = \begin{array}{c} \boxed{T} \\ N \times A \end{array} \cdot \begin{array}{c} \boxed{P^T} \\ A \times M \end{array} + \begin{array}{c} \boxed{F} \\ N \times M \end{array}
 \end{array}$$

Dabei ist A die Anzahl der Faktoren, und T kennzeichnet die Transponierte der jeweiligen Loadingsvektoren. F und G sind die sogenannten Residualmatrizen der Spektral- und Konzentrationsdaten. Diese repräsentieren Veränderungen in den Datenstrukturen, die nicht durch die vorherige Faktorisierung erklärt werden.

Die Anzahl an eingelesenen Extinktionswerten übertrifft im allgemeinen die Anzahl an vorhandenen Komponenten um ein Vielfaches. Das System ist dadurch überbestimmt und die Konzentrationsdaten können daher nicht nur mit einem spektralen Datenpunkt (wie etwa dem Peakmaximum), sondern mit einer gesamten spektralen Datenstruktur korreliert werden. Der Informationsgehalt eines auf diese Weise kalibrierten Datensatzes ist höher als bei einer univariaten Kalibration. Überdies können im Vorhersageschritt Ausreißer detektiert werden, und man kann entscheiden, ob unbekannte Störkomponenten, die mit dem Kalibrationsdatensatz nicht korrelieren, zu spektralen Veränderungen oder einer Verzerrung der Peaksymmetrie geführt haben. Da hier im Vergleich zur univariaten Kalibration auch die spektroskopischen Informationen an den Peakflanken zur Auswertung herangezogen werden, ist es möglich, die Spektren auch anhand ihrer Struktur auszuwerten. Aus diesem Grund können auch stark überlappende Banden in den Substanzspektren unterschieden werden, solange sich diese in ihrer Gestalt ein wenig unterscheiden. In ähnlicher Weise können spektrale Strukturen in stark verrauschten Regionen des Spektrums erkannt werden. Dies führt zu einer Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses, was eine Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit der Konzentrationsdaten erwarten läßt.

Ihre besondere Bedeutung in der Analytischen Chemie erlangte die PLS-Regression durch die gleichzeitige und voneinander abhängige Faktorisierung des X - und Y -Datensatzes. Im Falle der Auswertung von EFA-Sensorspektren kann zunächst angenommen werden, daß Veränderungen der spektralen Daten ihre Ursache in Variationen der jeweiligen Analytkonzentrationen haben. Dem trägt eine rein mathematische Zerlegung der Matrizen in Eigenvektoren mit sinkenden Eigenwerten nicht Rechnung. Fehler bei der Probenpräparation und spektrales Rauschen führen bei realen Proben zu unterschiedlichen Scoresvektoren für die X - und Y -Daten. Bei einer PLS-Kalibration werden hingegen identische Scoresvektoren bei den jeweiligen Faktorenzahlen in beiden Datensätzen angenommen. Diese werden so gewählt, daß sie eine möglichst geringe Abweichung von den ursprünglichen Werten besitzen. Sie stellen eine Art Kompromiß dar, zwischen der Fähigkeit der Faktoren, die Proben zu beschreiben und der Erhöhung der Korrelation der Datensätze [45]. Beim sogenannten PLS1-Algorithmus werden nur die Konzentrationsdaten eines Analyten betrachtet. Alle übrigen werden als Störkomponenten interpretiert, d.h. die Y -Matrix der Konzentrationsdaten ist ein Vektor. Bei Verwendung des PLS2-Algorithmus werden die Konzentrationen aller im System enthaltenen Komponenten zur Kalibration herangezogen. In der späteren Vorhersage neuer Proben liefert hier das Modell eine gleichzeitige Analyse der Spektren für alle kalibrierten Substanzen.

2.8. Nachweisgrenzen und Vorhersagegenauigkeiten

Die Nachweisgrenze eines analytischen Verfahrens berechnet sich aus dem kleinsten Meßwert X_{Min} der sich mit definierter Sicherheit detektieren läßt [50]:

$$X_{Min} = \overline{X}_B + k_3 \cdot \sigma_B, \quad (40)$$

mit

$$\sigma_B = \sqrt{\frac{1}{m-1} \cdot \sum_{i=1}^m (X_i - \overline{X}_B)^2}. \quad (41)$$

Dabei ist \overline{X}_B der Mittelwert der Extinktionsblindwertmessung, σ_B die Standardabweichung der Blindwertmessung, m die Anzahl an Meßpunkten und X_i der jeweilige Meßwert; k_3 ist ein numerischer Faktor, der ein Maß für die gewünschte Meßwertsicherheit darstellt. In den meisten Fällen wird für k_3 der von Kaiser vorgeschlagene Wert von drei gewählt, der im Falle einer Gaußverteilung der Meßwerte zu einem Vertrauenswert von 99,6% führt [51]. Die im gewählten Vertrauensbereich minimal zu detektierende Substanzmenge C_{Min} definiert dann die Nachweisgrenze des analytischen Verfahrens, deren Wert sich nach Gleichung 42 berechnen läßt [50]:

$$C_{Min} = \frac{X_{Min}}{S(CKW)}. \quad (42)$$

$S(CKW)$ ist die Sensitivität oder Empfindlichkeit der Messung. Diese resultiert nach der IUPAC-Definition aus der Steigung jener Kurve, die man erhält, wenn die Extinktionswerte über den korrespondierenden Werten der Analytkonzentration in der Probe aufgetragen werden [50]:

$$S(CKW) = -\frac{\partial \log\left(\frac{I}{I_0}\right)}{\partial C_{Wasser}}. \quad (43)$$

Besteht für alle Meßwerte ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktion $-\log(I/I_0)$ und Konzentration C_{Wasser} , so ist die Empfindlichkeit des Sensors über den gesamten Konzentrationsbereich konstant. In diesem Fall muß Gleichung 43 nicht in differentieller Form geschrieben werden, und die Sensitivität $S(CKW)$ ist aus dem Verhältnis der Extinktionswerte zu den Konzentrationswerten gegeben. Besteht hingegen kein linearer Zusammenhang zwischen dem Sensorsignal und der Analytmenge, so ändert sich die Empfindlichkeit der Sonde mit wachsenden C_{Wasser} -Werten. Zur Bestimmung der Nachweisgrenze nach Gleichung 42 muß in

diesem Fall die Sensorsensitivität aus dem linearen Teil der Kalibrationsfunktion auf eine Analytkonzentration von null mol·l⁻¹ extrapoliert werden.

Während bei der univariaten Kalibration die Bestimmung der Nachweisgrenze nach Kaiser heute gängige Praxis ist, steht in der Literatur zur Zeit noch eine allgemein gültige Definition der Nachweisgrenze bei multivariater Kalibration aus. Die Probleme sind dabei in den unterschiedlich großen Modellfehlern der chemometrischen Verfahren zu sehen. Bei univariater Kalibration läßt sich die Nachweisgrenze aus den von der Auswertung relativ unabhängigen Systemeigenschaften X_{Min} und $S(CKW)$ berechnen. Werden hingegen die Meßdaten multivariat kalibriert, so treten neben den Fehlern im Kalibrationsdatensatz auch Fehler durch das gewählte Modell auf. Dabei ist die Qualität eines Eichmodells neben der Meßgenauigkeit des analytischen Verfahrens auch von der Probenanzahl und den gewählten Modellparametern (Faktorenzahl, kalibrierter Wellenlängenbereich etc.) abhängig. Trotz identischer Eichdatensätze können daher verschiedene PLS-Regressionsmodelle zu verschiedenen Vorhersagegenauigkeiten führen. Die Angabe einer Nachweisgrenze wäre somit nicht für das beschriebene Verfahren allgemein gültig, sondern würde nur die Qualität des speziellen, vom Experimentator gewählten Kalibrationsmodells wiedergeben. Zwar existieren Ansätze, die eine generelle Vereinheitlichung in der Beurteilung der Vorhersagegenauigkeiten solcher multivariater Kalibrationsmodelle anstreben [52], doch besteht noch keine allgemein gültige Definition einer Nachweisgrenze.

Daher geben viele Autoren bis heute in der Regel fast ausschließlich die Genauigkeit der Konzentrationsvorhersage an, die mit dem von ihnen gewählten Modell erzielt wurde. Aus diesem Grund soll auch in dieser Arbeit so verfahren werden. Die Vorhersagegenauigkeit einer solchen Konzentrationsvorhersage berechnet sich aus der Standardabweichung der Konzentration σ_c , wenn man die Ergebnisse der Referenzanalytik mit den Ergebnissen des Modells vergleicht:

$$\sigma_c = \sqrt{\frac{1}{m-1} \cdot \sum_{i=1}^m (C_i^{real} - C_i^{vorh})^2}. \quad (44)$$

C^{real} ist die durch die Referenzanalytik bestimmte Konzentration des Analyten, und C^{vorh} ist dessen Konzentration, die durch das chemometrische Modell vorhergesagt wurde.

2.9. Hydrodynamische Bedingungen an der Sensoroberfläche

Neben den spektroskopischen Messungen wurde in dieser Arbeit auch das zeitliche Ansprechverhalten der Sonden untersucht. Anhand der hier gewonnenen Resultate sollte dann eine allgemeine Beschreibung der Kinetik des Sorptionsprozesses erfolgen. Dabei kann die Wanderung eines Analytmoleküls aus dem Inneren der Lösung in den Meßbereich des quergedämpften Feldes in drei Teilschritte gegliedert werden: den Stofftransport im Innern der Lösung durch Konvektion, die Diffusion durch den an der Sondenoberfläche anhaftenden Laminarfilm und den Stofftransport durch Diffusionsprozesse im Polymer selbst.

In diesem Kapitel wird das Zustandekommen des Laminarfilms und dessen Bedeutung für die Kinetik des Sorptionsprozesses erklärt. Dazu wird als Modell eine gut durchmischte Lösung geringer Viskosität betrachtet [53]: in ihrem Inneren verhält sich diese Lösung als ideal reibungslose Flüssigkeit, und die Geschwindigkeit aller Teilchen ist gleich. Die Reibung der Wassermoleküle an der festen Sensoroberfläche ist hingegen nicht mehr zu vernachlässigen. Hier bildet sich eine dünne Grenzschicht aus, in der die Geschwindigkeit der Flüssigkeit bei einer Annäherung an die Sensoroberfläche bis auf den Wert null absinken kann. Dies verdeutlicht Abbildung 6, die das Geschwindigkeitsprofil der Flüssigkeit in der Nähe einer festen Wand für den Fall einer laminaren Strömung zeigt. Das Geschwindigkeitsgefälle verläuft von der Sondenoberfläche aus betrachtet relativ lange linear, und die Geschwindigkeitsvektoren erreichen erst kurz vor ihrem Endwert einen relativ konstanten Wert. Bei turbulenter Strömung fällt die Geschwindigkeit erst bei bedeutend geringerem Wandabstand auf den durch die Haftbedingungen vorgeschriebenen Wert ab. Das Profil ist hier anfänglich steiler und weniger linear als bei laminaren Bedingungen.

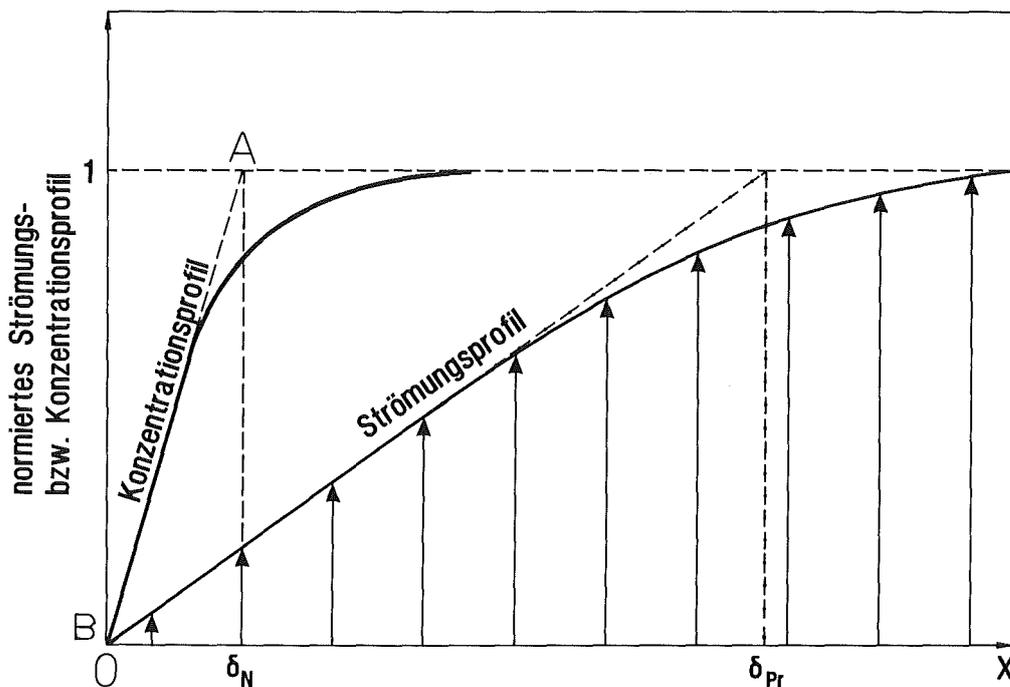


Abb.6: Strömungs- und Konzentrationsprofil an der Sondenoberfläche für eine schnelle Anreicherung der Analytmoleküle in der extrahierenden Membran.

Unabhängig von den hydrodynamischen Bedingungen in der Lösung, ist für alle Fälle die Strömungsgrenzschicht in unmittelbarer Nähe der Wand als laminar anzusehen [53]. Alle Geschwindigkeitsvektoren verlaufen parallel zur Oberfläche. Eine Teilchenwanderung ist hier ausschließlich durch Diffusionsprozesse möglich, da ein konvektiver Stofftransport nur außerhalb des anhaftenden Laminarfilms stattfindet. Es ist daher zu erwarten, daß Austauschprozesse in der Strömungsgrenzschicht erheblich langsamer verlaufen als im Inneren der durchmischten Lösung. Diese Schicht wirkt daher als Barriere für einen Konzentrationsausgleich zwischen beiden Medien.

Ebenso wie für das Geschwindigkeitsprofil, ergibt sich für das Konzentrationsprofil der Analytmoleküle in der Nähe der Sondenoberfläche eine ähnliche Gestalt. Mit zunehmendem Abstand von der Wandoberfläche wächst auch hier die Konzentration asymptotisch gegen ihren Endwert im Inneren der Lösung (Abbildung 6). Zur Beschreibung dieses Konzentrationsprofils bedient man sich im allgemeinen des Konzeptes der Nernstschen Diffusionsschicht. Hier wird die Region variabler Konzentration durch einen Film ersetzt. Dieser stellt eine Zone definierter Breite dar, in dem die Konzentration völlig linear bis zum Erreichen des Endwertes anwächst (gestrichelte Linie in Abbildung 6). Die Filmdicke δ_N hängt von der Geometrie der Sensoroberfläche [54], dem Diffusionskoeffizienten der Analytmoleküle [55, 56] und den hydrodynamischen Bedingungen des Systems ab (eine Zusammenstellung wichtiger Übersichtsartikel, in denen der Zusammenhang zwischen den hydrodynamischen Bedingungen und dem Wert von δ_N untersucht wurde, ist in [53] zu finden). Dabei stellt δ_N eine fiktive Größe dar und wird im allgemeinen über empirisch gefundene Kenngrößengleichungen abgeschätzt [54a]. Üblicherweise findet man Werte, die in der Größenordnung zwischen 0,01 und 1 mm liegen [57].

In völliger Analogie zum Postulat der Nernstschen Diffusionsschicht kann nach Prandtl auch die Strömungsgrenzschicht durch ein lineares Profil approximiert werden (strichpunktierte Linie in Abbildung 6). Dieses Profil beschreibt eine Region definierter Ausdehnung δ_{Pr} , in der keinerlei Konvektion stattfindet und die gegen die vollständig durchmischte Lösung scharf abgegrenzt ist. Trotz der erwähnten Vereinfachungen der realen Profile durch die Annahme von Filmen beschreiben die Modelle von Nernst und Prandtl die tatsächlichen Bedingungen meist recht gut [54a].

Anhand dieser Modelle lassen sich die Prozesse beim Eintauchen einer Meßsonde in eine gut durchmischte Lösung diskutieren. Nach kurzer Zeit wird sich in Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit eine stabile Strömungsgrenzschicht an der Sensoroberfläche ausbilden. Auch die Diffusionsgrenzschicht bildet sich erst allmählich aus. Anfänglich ist die Analytkonzentration direkt an der Sondenoberfläche gleich der Konzentration im Inneren der Lösung. Erst im Zuge der Anreicherung des Schadstoffes in der extrahierenden Membran verarmt die sensornahe Region zunehmend. Für den Fall, daß sich nach diesen instationären Anlaufvorgängen stationäre Bedingungen bei der Analytdiffusion durch die Nernst-Schicht einstellen (Kapitel 2.10.), besteht ein einfacher Zusammenhang zwischen der Dicke der Diffusionsgrenzschicht und der Dicke der Strömungsgrenzschicht. Wie bereits erläutert, stellt die Ausbildung der Strömungsgrenzschicht

eine Diffusionsbarriere dar. Es ist daher zu erwarten, daß bei wachsender Prandtl-Schicht auch die Nernst-Schicht in Richtung Lösung anwächst. Unter Annahme laminarer Strömungsbedingungen findet Vielstich [53] für praktisch alle vorkommenden Geometrien:

$$\delta_N = \delta_{Pr} \cdot \sqrt[3]{\frac{D_{Wasser}}{\nu}} \quad (45)$$

Die kinematische Viskosität ν von Wasser beträgt etwa $10^{-2} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ und der Diffusionskoeffizient D_{Wasser} von hydrophoben Kohlenwasserstoffen geringer Molekülgröße beträgt in Wasser etwa $10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [58]. Eingesetzt in Gleichung 45 folgt:

$$\delta_N \approx 0,1 \cdot \delta_{Pr} \quad (46)$$

Das Konzentrationsgefälle der Nernstschen Diffusionsgrenzschicht erstreckt sich demnach für die in dieser Arbeit untersuchten wäßrigen CKW-Lösungen im Fall laminarer Strömung nur über 10% der Prandtlischen Strömungsgrenzschicht.

Durch Erhöhung der Rührgeschwindigkeit läßt sich die Ausdehnung der Prandtl-Schicht verringern. Nach Gleichung 46 geht das mit einer Dickenabnahme der Diffusionsgrenzschicht einher. Einige Autoren untersuchten die Abhängigkeit der Filmdicke von δ_N als Funktion der mittleren Strömungsgeschwindigkeit U und fanden experimentell [53]:

$$\delta_N \sim U^{(-k_2)} \quad \text{mit} \quad 0,5 \geq k_2 \geq 1. \quad (47)$$

2.10. Kinetik des Sorptionsprozesses

Nachdem im vorangegangenen Kapitel der Einfluß hydrodynamischer Bedingungen in der Lösung auf den Herantransport von Analytteilchen an die Sondenoberfläche erläutert wurde, können nun die für den Sorptionsprozeß relevanten Zeitgesetze diskutiert werden. Dabei finden einige vereinfachende Annahmen Verwendung, die zwar einerseits das betrachtete System ausreichend genau beschreiben, aber andererseits eine möglichst unkomplizierte Lösung der Zeitgesetze erlauben sollen:

- Der konvektive Stofftransport ist erheblich schneller als ein Stofftransport durch Diffusion. Prozesse im Inneren der Lösung sind nicht geschwindigkeitsbestimmend für den Sorptionsprozeß und können bei der Beschreibung kinetischer Eigenschaften des Systems vernachlässigt werden.

- Lediglich eine Teilchenwanderung senkrecht zur Sondenoberfläche ist für die Anreicherung von Bedeutung, und eine eindimensionale Darstellung der Zeitgesetze ist für die Beschreibung der Sorptionsvorgänge ausreichend.
- Die Diffusionskoeffizienten der Analytmoleküle sind konstant. Dies ist auf Seiten der wäßrigen Lösung gut erfüllt, da die untersuchten Substanzen nur eine geringe Wasserlöslichkeit im $\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Bereich haben (Tabelle 2). Die gegenseitige Wechselwirkung der Analytmoleküle ist hier minimal und spielt daher für Diffusionsprozesse keine Rolle. Im Polymer hingegen kann die starke Anreicherung zu einer merklichen Änderungen des Diffusionskoeffizienten führen [59].
- Es dürfen während des Sorptionsprozesses keine Temperatur- oder Druckgradienten auftreten. Elektrostatische Wechselwirkungen sind zu vernachlässigen, so daß eine Teilchenwanderung ausschließlich unter dem Einfluß des Konzentrationsgradienten stattfindet.
- Die im Polymer angereicherte Substanzmenge ist vernachlässigbar klein im Vergleich zu deren Gesamtmenge in der Lösung, d.h. die Konzentration am äußeren Rand der Diffusionsgrenzschicht ist zu jedem Zeitpunkt konstant C_{Wasser} .
- Das Modell der Nernstschen Diffusionsgrenzschicht beschreibt den Einfluß der hydrodynamischen Bedingungen für das Konzentrationsprofil an der Sensoroberfläche hinreichend genau.
- Die Geschwindigkeit des Austausches wird vom jeweils langsamsten Vorgang bestimmt. Die Kinetik ist lediglich eine Funktion der Transportvorgänge im und am Sensor, und es findet keine chemische Reaktion statt.

Unter Berücksichtigung dieser Randbedingungen ist bei einem Diffusionsprozeß die zeitliche Änderung der Konzentration C_i einer Teilchensorte i durch das zweite Ficksche Gesetz gegeben [54b]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div } J_i = D \cdot \frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2}, \quad (48)$$

mit J_i dem Diffusionsstrom der Teilchensorte i unter dem Einfluß des Gradienten $\partial C_i / \partial x$, dem Diffusionskoeffizienten D und der Zeit t .

Diese Gleichung muß für die speziellen Randbedingungen des Systems gelöst werden. Für den Fall, daß sowohl Diffusionsprozesse in der Nernst-Schicht als auch im Polymer selbst die Geschwindigkeit der Sorption beeinflussen, ist keine exakte Lösung möglich, da an der Phasengrenze Polymer/Film nichtlineare Randbedingungen auftreten können [54b]. Beim Übergang von

einer Phase in eine andere ändert sich die Konzentration meist sprunghaft. Dieser Sprung kann in Richtung des Diffusionsstroms nach höheren oder niedrigeren Konzentrationen erfolgen [60a]. Die Konzentration ist daher nicht zu jedem Zeitpunkt an der Phasengrenzfläche bekannt, und Gleichung 48 ist nicht mehr analytisch lösbar.

Aus diesem Grund kann das zweite Ficksche Gesetz nur für Spezialfälle exakt gelöst werden. Einer dieser Spezialfälle liegt vor, wenn das System durch eine reine Filmkinetik beschrieben werden kann. Hier wird angenommen, daß der Konzentrationsausgleich in der Membran unendlich schnell gegenüber der Diffusion im angrenzenden Film verläuft. Kurz nach dem Eintauchen des Sensors in die schadstoffhaltige Lösung bauen sich die Nernst- und Prandtl-Schicht auf. Während dieser, in der Folge als Induktionsperiode bezeichneten Phase, ist die Kinetik des Austausches durch die in Kapitel 2.9. beschriebenen instationären Einstellvorgänge charakterisiert. Nach kurzer Zeit sinkt infolge der schnellen Anreicherung die Konzentration an der Außenseite des Polymers auf einen konstanten Wert C_0 ab. Bei gegebener stabiler Strömungsgrenzschicht führt dies zu einer quasi-stationären Konzentrationsänderung in der Diffusionsgrenzschicht, d.h. $\partial C_i / \partial t = 0$. Mit dem zweiten Fickschen Gesetz folgt, daß für diesen Fall $\partial C_i / \partial x = \text{konstant}$ ist. Das entspricht der Idealisierung von Nernst, der ein lineares Konzentrationsprofil in der Diffusionsgrenzschicht annahm. Der Fluß J_i des Analyten i durch die Nernstsche Grenzschicht läßt sich für diesen quasi-stationären Fall mit dem ersten Fickschen Gesetz leicht angeben [53]:

$$J_i = -D_{Wasser} \cdot \left(\frac{\partial C_i}{\partial x} \right)_{stationär} = -D_{Wasser} \cdot \frac{\Delta C_i}{\delta_N} = D_{Wasser} \cdot \frac{C_{Wasser} - C_0}{\delta_N}. \quad (49)$$

Bei gegebenem Diffusionskoeffizienten D_{Wasser} und unter Annahme reiner Filmkinetik ist der Fluß der Teilchen lediglich eine Funktion des Konzentrationsunterschiedes δ_N zwischen Phasengrenze und Lösungsinerem sowie der Dicke der Nernst-Schicht δ_N . Das zeitliche Ansprechverhalten der Meßsonde kann auf Basis dieser Parameter verstanden werden. Je größer der Fluß bei gegebener Konzentration ist, um so geringer ist der sogenannte t_{90} -Wert. Dieser Wert entspricht jener Zeit, die benötigt wird, um nach dem Eintauchen der Sonde 90% des Endsignals zu erreichen. Rechnet man die gemessenen Extinktionswerte auf die korrespondierenden Analytkonzentrationen in der wäßrigen Phase um, stellt er ein semiquantitatives Maß für die Anreicherungsgeschwindigkeit des Analyten im Sensor dar.

Für eine analytische Lösung von Gleichung 48, oder um in Gleichung 49 den Differentialquotienten $\partial C_i / \partial x$ durch den Differenzenquotienten $\Delta C_i / \delta_N$ ersetzen zu können, war die Annahme eines quasi-stationären Fließgleichgewichtes in der Diffusionsgrenzschicht notwendig. Dies ist während der Induktionsperiode jedoch nicht der Fall. Die Zeit, die notwendig ist, um einen stabilen Konzentrationsgradienten im Film zu bilden, muß daher kurz im Vergleich zur Ansprechzeit des Sensors sein. Die Anlaufzeit t_{Ind} kann für eine sprunghafte Beaufschlagung der Sonde mit dem Analyten über folgende Beziehung abgeschätzt werden [54c]:

$$t_{Ind} \approx 0,42 \cdot \frac{\delta_N^2}{D_{Wasser}}. \quad (50)$$

Für Filmdicken von 10^{-3} bis 10^{-1} cm (Kapitel 2.9.) und Diffusionskoeffizienten von 10^{-5} cm^2s^{-1} [58] ergeben sich Anlaufzeiten von 0,05 bis 500 s. Bei einer Ansprechzeit der Meßsonden im Minutenbereich kann sich das System demnach durch eine Änderung der hydrodynamischen Bedingungen stationär oder instationär verhalten. Allein die Annahme reiner Filmkinetik führt also zu keiner exakten Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes.

Eine zweite Möglichkeit, Gleichung 48 exakt zu lösen, besteht in der Annahme reiner Gelkinetik. Hier verläuft der Konzentrationsausgleich in der Nernst-Schicht unmeßbar schnell gegenüber der Anreicherung im Polymer. Konzentrationsgradienten treten nur in der extrahierenden Membran auf, und sie sind unabhängig von den Diffusionskoeffizienten der Analyten in der wäßrigen Lösung oder der Dicke der Diffusionsgrenzschicht. Das die Größe des Diffusionsstromes bestimmende Konzentrationsgefälle im Polymer wird während der Anreicherung immer flacher (Gleichung 48), und das System ist zu jedem Zeitpunkt instationär. Generell unterscheiden sich Film- und Gelkinetik in dem schnelleren Teilchenstrom zu Beginn des Sorptionsprozesses für die Gelkinetik, während ein durch Filmdiffusion kontrolliertes System (wegen eines Konzentrationsgradienten, der relativ lange stabil bleibt) schneller dem Gleichgewicht entgegenstrebt.

Will man die Anreicherung eines Chlorkohlenwasserstoffes in einer Polydimethylsiloxanmembran durch eine solche Gelkinetik beschreiben, müssen die strukturellen Veränderungen in der Matrix während des Sorptionsprozesses berücksichtigt werden. Absorption und Desorption führen zu einem Quellen bzw. Entquellen des Polymers, was mit einer grundlegenden Änderung seiner Struktur einhergeht [54d]. Die Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten ist hier im allgemeinen nicht mehr gegeben [59], und die Ableitung eines exakten Zeitgesetzes ist für das in dieser Arbeit betrachtete System sehr schwierig.

Generell gibt es mehrere Möglichkeiten, um zu entscheiden, ob das betrachtete System durch eine Gel- oder eine Filmkinetik beschreibbar ist. So lassen sich beispielsweise beim Vorliegen einer Filmkinetik die Ansprechzeiten der Sonden verringern, wenn man die Analytlösungen schneller rührt (vergleiche Gleichung 47). Darüberhinaus gibt Helfferich eine Kriteriengleichung an, die (allerdings für die Analytanreicherung in kugelförmigen Teilchen) eine Abschätzung des Diffusionsmechanismus erlaubt [54d]:

- Gelkinetik:
$$\frac{C_{Polymer} \cdot D_{Polymer} \cdot \delta_N}{C_{Wasser} \cdot D_{Wasser} \cdot r_0} \ll 0,13. \quad (51a)$$

- Filmkinetik:
$$\frac{C_{Polymer} \cdot D_{Polymer} \cdot \delta_N}{C_{Wasser} \cdot D_{Wasser} \cdot r_0} \gg 0,13. \quad (51b)$$

Dabei ist $C_{Polymer}$ die Konzentration des Analyten in der Polymerphase und $D_{Polymer}$ dessen Diffusionskoeffizient. C_{Wasser} und D_{Wasser} sind die entsprechenden Größen im Wasser und r_0 ist die Dicke des Mantelmaterials. Nimmt man nun an, daß diese Kriteriengleichung zumindest qualitativ auch für die in dieser Arbeit verwendeten Sensorgeometrien gültig ist, so sind es demnach vor allem große Werte des Verteilungskoeffizienten $C_{Polymer}/C_{Wasser}$ (vergleiche Gleichung 30), hohe Diffusionskoeffizienten im Mantelmaterial, dicke Laminarfilme und dünne Polymermembranen, die zu einer Filmkinetik führen.

3. Experimenteller Teil

3.1. NIR-Spektrometer

Alle Nahinfrarotspektren dieser Arbeit wurden mit einem Spektralphotometer der Firma Guidedwave (Modell 260) aufgenommen. Dieses Einstrahlgerät ist speziell für eine Adaption von Lichtleitern konzipiert, so daß optische Sensoren in einfacher Weise mit diesem verbunden werden können. Den schematischen Aufbau des Gerätes, an welches eine EFA-Meßsonde angeschlossen ist, zeigt Abbildung 7.

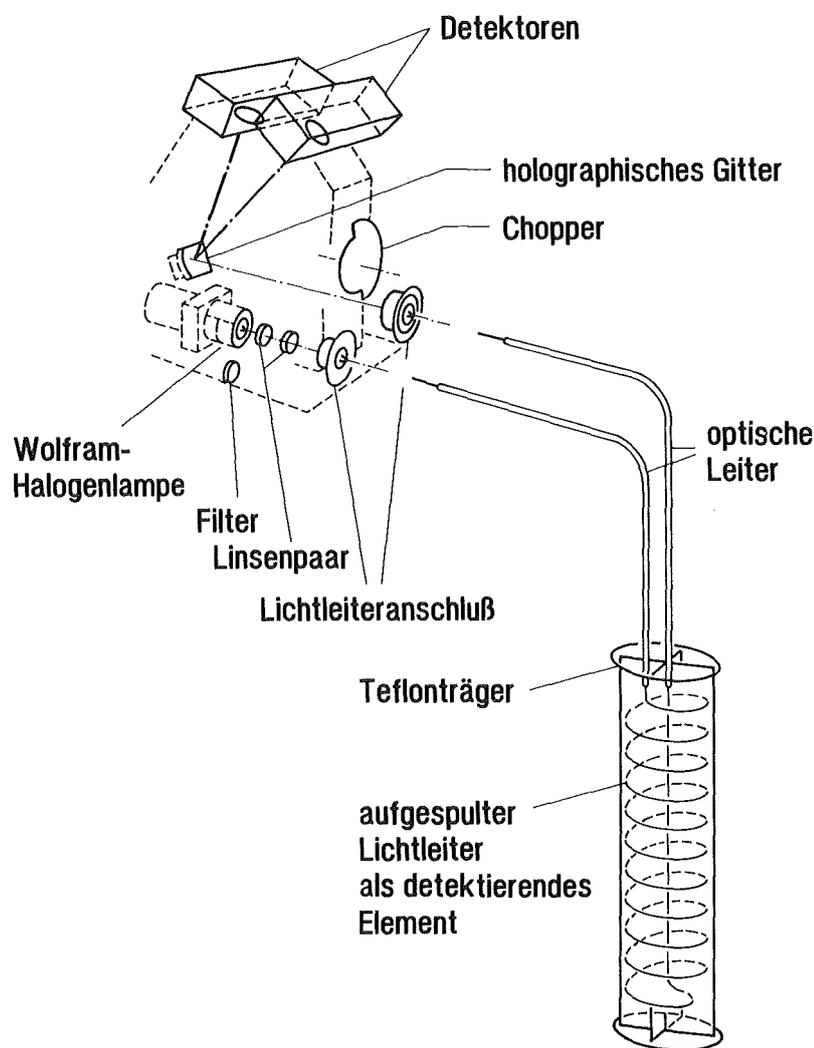


Abb.7: Spektralphotometer mit einer EFA-Sonde.

Als Lichtquelle dient eine 20 Watt Wolfram-Halogenlampe, welche bei 5,9 V Gleichspannung betrieben wird. Die Lampe ist von einem Aluminiumgehäuse umschlossen, das als Wärmesenke dient und nach etwa 20-minütigem Betrieb eine konstante Arbeitstemperatur des Glühfadens

von 3000°C erlaubt. Nach dieser Zeit liefert die Lampe ein weitgehend stabiles Weißlichtspektrum über den gesamten sichtbaren und NIR Wellenlängenbereich, dessen Strahlungsmaximum bei etwa 965 nm liegt. Die emittierten Strahlen werden über zwei Linsen auf das Ende eines Lichtleiters fokussiert. Ein Großteil des in den zuführenden Lichtleiter eingekoppelten Meßlichtes gelangt durch Totalreflexion zum EFA-Sensor und kann dort mit Analytmolekülen im Fasermantel wechselwirken. Über einen zweiten Lichtleiteranschluß gelangt das durch die Sonde modifizierte Licht dann wieder in das Spektrometer und wird auf einen Chopper gelenkt. Dieser wird mit einer Frequenz von 20 Hz betrieben, was dem Detektormodul erlaubt, Drifterscheinungen zu kompensieren sowie einen Nullabgleich vorzunehmen.

Als Dispersionselement dient ein selbstfokussierendes, holographisch erzeugtes Gitter mit einer konkaven Oberfläche. Diese Geometrie erlaubt eine genaue Fokussierung divergenter Lichtstrahlen auf die Detektormodule. Zur Aufnahme von Spektren erfolgt eine Positionierung des Dispersionselementes über einen computergesteuerten Schrittmotor. Der Meßbereich des Spektrometers erstreckt sich von ca. 250 bis 3000 nm. Dieser kann allerdings nicht mit einem Gitter abgescannt werden. Für den hier relevanten Bereich des nahen Infrarot fand ein Gitter mit 300 Linien/mm Verwendung, das eine lineare Dispersion von 16 nm/mm besaß. Mit einer Spaltbreite von 1,0 mm am Monochromatorausgang ergab sich somit eine spektrale Bandbreite von 16 nm.

Die Meßlichterfassung kann wahlweise durch drei verschiedene Halbleiterdetektoren erfolgen: einer Silizium- oder Germaniumphotodiode sowie einem photokonduktiv arbeitenden Bleisulfid-detektor. Die modulare Bauweise des Gerätes erlaubt den gleichzeitigen Einbau von zwei Detektionselementen, um die Erfassung eines möglichst breiten Spektralbereiches zu gewährleisten. Allerdings wurden alle in dieser Arbeit aufgenommenen Spektren ausschließlich mit dem Bleisulfiddetektor gemessen, da dieser in dem erforderlichen Spektralbereich das beste Signal/Rauschverhältnis aufwies. Um Streulichteinflüsse von Wellenlängenbereichen zu eliminieren, die zur Aufnahme der Spektren nicht verwandt wurden, war ein 830-nm-Langpass-Filter zwischen dem Gitter und dem Detektor positioniert. Dieser absorbiert die störenden, kürzerwelligen Anteile des Lichtes.

Die Systemsteuerung, Gitterpositionierung, Spektrenerfassung sowie Datenspeicherung und Auswertung erfolgte mit einem Compaq Deskpro 286 Personal Computer.

3.2. Bau der Sensoren

Materialien: Zur Untersuchung der relevanten Systemparameter wurde eine Anzahl von Meßsonden ähnlicher Geometrie als Prototypen gebaut. Dabei war in allen Fällen ein Plastic-clad-silica-(PCS) Lichtleiter spiralförmig auf einen Träger gewickelt. Diese Fasern bestehen aus einem hydroxidarmen Quarzglaskern, der mit einer dünnen Schicht aus Polydimethylsiloxan

ummantelt ist. Eine weitere Schicht aus Nylon dient als mechanischer Schutz für die Faser und erhöht darüberhinaus deren Biegevermögen. Zwei optische Leiter (von Fiberguide Industries, Stirling, New Jersey) verschiedener Größe wurden getestet: eine Faser mit 210 μm Kern- und 230 μm Manteldurchmesser. Die Nylonschutzschicht hatte hier einen Durchmesser von 270 μm . Die Durchmesser der zweiten Faser betragen 400 μm für den Kern, 500 μm für den Mantel und 600 μm für die Schutzumhüllung. Die Brechungsindizes für Faserkern und Fasermantel betragen in beiden Fällen bei einer Wellenlänge von 633 nm 1,456 für das Quarzglas und 1,436 für das Polydimethylsiloxan [61].

Bau der Sensoren: Zum Bau eines Trägers für die Lichtleiter wurden zwei Teflonplatten von 17 cm Länge, 5,5 cm Breite und 2,5 mm Stärke mit einem Schlitz versehen, rechtwinklig ineinandergesteckt, mit Cyanacrylatkleber fixiert und mit zwei weiteren, kreisrunden Teflonscheiben am Kopf- und Fußende verklebt. Die äußeren Ränder der Platten wurden mit 70 Bohrungen versehen, die es erlaubten, die Fasern spannungs- und torsionsarm aufzuwickeln. Die auf diese Weise erhaltene, zylinderförmige Sensorgeometrie hat eine Höhe von 19 cm und einen Durchmesser von 5,5 cm. Der Biegeradius R der Glasfaser beträgt 2,73 cm. Zur Konstruktion von Meßsonden verschiedener Länge wurde die entsprechende Anzahl an Bohrungen beim Aufwickeln der Lichtleiter ausgelassen und so Längen von 3,09 m, 6,43 m und 11,49 m realisiert. Durch zwei Bohrungen an der Kopfseite der Teflonhalterung wurden die zu- und ableitenden Faserteile geführt, welche durch eine zusätzlich angebrachte Ummantelung gegen mechanischen und chemischen Angriff geschützt waren. Die Enden der Fasern wurden mit sogenannten Crimp-and-cleave-Steckern (Ensign Bickford Optics Company, Avon, Connecticut) versehen, die zu den SMA-905-Anschlüssen des Spektrometers kompatibel sind. Die Stirnflächen der Sensorfasern wurden zuerst mit Schmirgelpapieren einer Körnung von 30 μm und 9 μm und dann mit Diamantschleifpaste plan geschliffen. Abbildung 7 (Seite 37) zeigt den schematischen Aufbau der faseroptischen Meßsonde.

Neben den Trägern identischer Geometrie wurden zwei weitere Sondentypen hergestellt. Bei der ersten handelt es sich um einen 6,43 m langen Sensor, der einen Biegeradius von 1,25 cm besitzt. Hier wurde der Polyethylenkolben einer 30-ml-Injektionsspritze mit der entsprechenden Anzahl von Bohrungen versehen und eine Faser mit 210 μm Kerndurchmesser aufgespult. Zu- und ableitende Kabel sowie die Spektrometeranschlüsse sind identisch zu den Sonden, die einen Teflonträger besitzen. Ein weiterer Sensor wurde speziell für einen Einsatz bei Feldmessungen konstruiert. Der Träger besteht hier aus Edelstahlblechen, an deren äußeren Kanten eine Teflonschiene befestigt ist. Diese dient zur Halterung der Lichtleiter, um so einen Kontakt der empfindlichen Glasfaser mit dem scharfkantigen Metall zu verhindern. Sie enthält 100 Bohrungen, durch die eine Glasfaser mit 400 μm Kerndurchmesser spannungsarm geführt werden kann. Mit 88 Windungen und einem Biegeradius von 2,0 cm wurde so eine Faserlänge von 11,10 m realisiert. Abbildung 8a zeigt ein Foto der Sonde. Eine zylinderförmige Ummantelung aus Edelstahlblechen kann am Deckel mit vier Schrauben befestigt werden, die

Abbildung 8a:

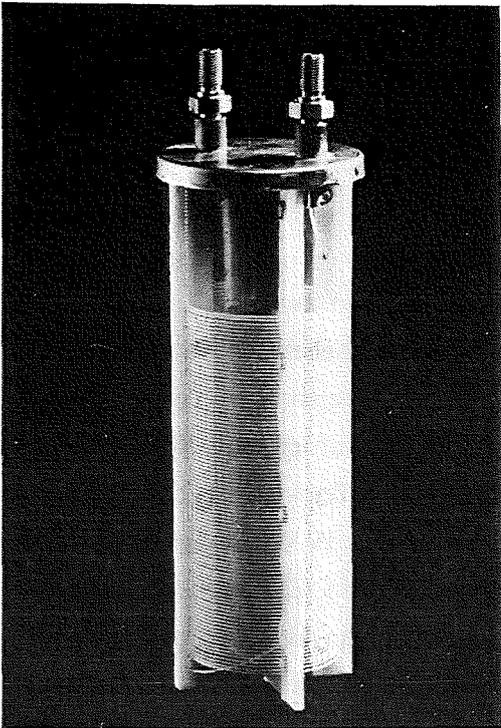


Abbildung 8b:

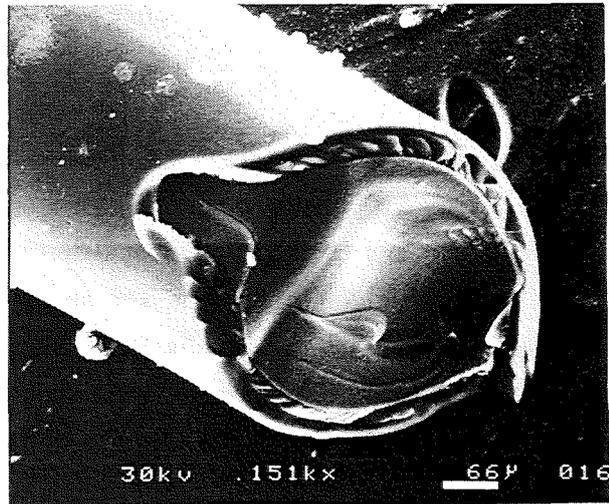


Abbildung 8c:

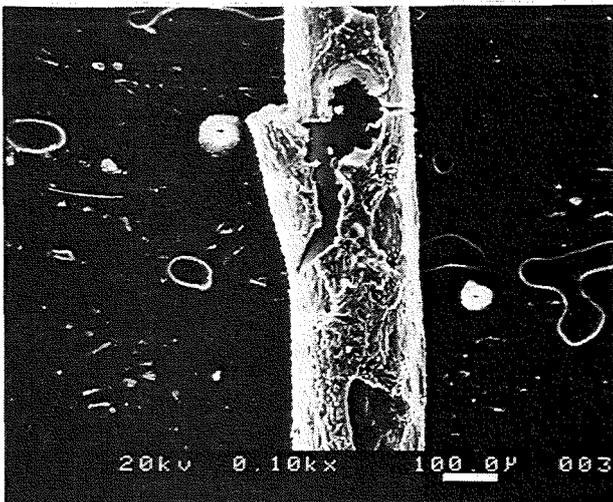
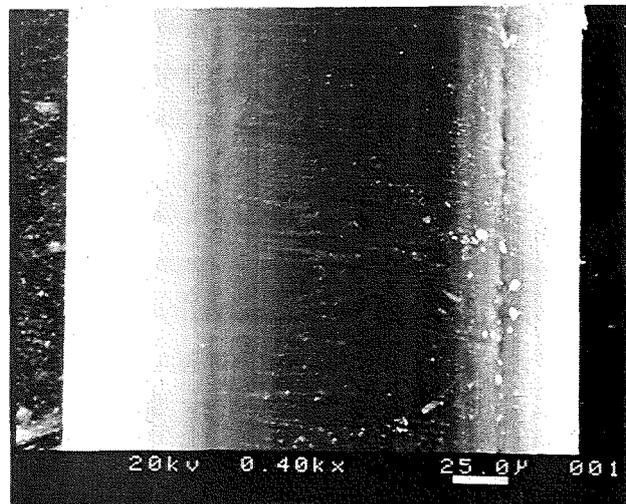


Abbildung 8d:



- Abb.8:** a) Foto einer für den Feldeinsatz konstruierten EFA-Sonde (Faserlänge: 11,10 m, Faserkern-durchmesser: 400 µm, Biegeradius: 2,0 cm, Sensorhöhe: 14 cm).
b) Rasterelektronenmikroskopisches Bild eines unbehandelten Lichtleiters (151-fache Vergrößerung).
c) Rasterelektronenmikroskopisches Bild eines Lichtleiters, der 30 s in 165°C heißes Propylen-glykol getaucht wurde (100-fache Vergrößerung).
d) Rasterelektronenmikroskopisches Bild eines Lichtleiters, der 2 min in 165°C heißes Propy-lenglykol getaucht wurde (400-fache Vergrößerung).

den Sensor vor mechanischen Belastungen schützt und dessen Einsatz im Feld erlaubt. Zu- und ableitende Lichtleiter können hier direkt mit den am Gehäusedeckel angebrachten SMA-905-Anschlüssen verbunden werden, so daß, je nach Erfordernis, Strecken von mehreren hundert Metern zwischen Meßsonde und Spektrometer überbrückt werden können. Ein mit Schutzummantelung versehener Sensor hat eine kompakte Zylindergeometrie mit einem Durchmesser von 4,8 cm und einer Höhe von 14 cm.

Ablösen der Nylonschutzschicht: Für einen Einsatz der beschriebenen Anordnung als EFA-Sensor mußte die Nylonschutzschicht auf den Lichtleitern entfernt werden, um die eigentliche sensitive Schicht aus Silicon freizulegen. Dabei zeigte sich, daß nur durch ein möglichst schonendes Ablösen dieser Ummantelung eine ausreichende mechanische Stabilität der Sonden gewährleistet wird. Zu diesem Zweck wurden die bereits auf den Träger aufgewickelten Fasern in ein schlankes, zylindrisches Gefäß gestellt, das mit etwa einem Liter Propylenglycol gefüllt war. Dieses Gefäß wurde dann über 2 bis 3 Stunden auf der Heizplatte eines Magnetrührers unter vorsichtigem Rühren auf 165°C erwärmt, etwa 10 Minuten bei dieser Temperatur gehalten und anschließend allmählich abgekühlt. Das Nylon hatte sich währenddessen im Alkohol vollständig gelöst, fiel aber bei 90°C wieder aus. Um ein Verkleben der Glasfasern mit dem ausfallenden Nylon zu verhindern, wurden die Sonden bei etwa 110°C in ein zweites Bad mit frischem Propylenglycol getaucht, das zu diesem Zeitpunkt exakt die gleiche Temperatur des ersten Bades besaß. In diesem Bad wurden die Sensoren dann weiter bis auf Raumtemperatur abgekühlt. Da in dieser Phase die Glasfasern sehr empfindlich sind, konnte schon bei geringer mechanischer Belastung ein Bruch der Lichtleiter erfolgen. Sonden, die nicht in ein bereits vorgewärmtes Bad getaucht wurden oder mechanischem Streß während des Ablösevorgangs ausgesetzt waren, zeigten nur eine kurze Lebensdauer. In manchen Fällen erfolgte ein Bruch der Glasfasern schon nach wenigen Stunden ohne Fremdeinwirken. Jene Sensoren, die hingegen dem schonenden Ablösen der Nylonschicht unterzogen wurden, zeigten über zwei Jahre ein stabiles Verhalten bezüglich ihrer spektroskopischen und kinetischen Eigenschaften. Sie reicherten alle die in Tabelle 2 aufgeführten, hydrophoben Substanzen aus wäßriger Lösung an. Demgegenüber führten selbst konzentrierte, wäßrige Lösungen von polaren organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Aceton oder Methanol, zu keinen detektierbaren SONDENSIGNALEN.

Abbildung 8b zeigt den Schnitt durch eine noch unbehandelte Glasfaser mit 210 µm Kerndurchmesser bei 151-facher Vergrößerung. Hier ist deutlich die Phasengrenze zwischen Faserkern, Fasermantel und der Nylonschutzschicht zu sehen. Das darauffolgende Bild 8c zeigt eine Seitenansicht der Faser nach einer Exposition von 30 Sekunden in 165°C heißen Propylenglycol bei 100-facher Vergrößerung. Man erkennt eine stark gewellte Oberfläche der Nylonschutzschicht, die durch das heiße Lösungsmittel stark angegriffen wurde und sich schon teilweise abgelöst hat. Die nächste Abbildung 8d zeigt den Lichtleiter 90 Sekunden später in einer 400-fachen Vergrößerung. Das Nylon hat sich vollständig aufgelöst und man erkennt die glatte, unverletzte

Oberfläche des Fasermantels aus Polydimethylsiloxan, die auch nach mehrstündigem Kontakt mit 165°C heißem Propylenglycol keine sichtbaren Veränderungen in ihrer Beschaffenheit zeigte.

3.3. Probenpräparation und Durchführung der Messungen

3.3.1. Probenpräparation

Zur Untersuchung der spektroskopischen und eines Teils der kinetischen Eigenschaften der Sonden wurden zwei identische, doppelwandige Glasgefäße von 2,37 l Volumen über eine Y-Verzweigung mit Siliconschläuchen an einen Thermostaten angeschlossen (Abbildung 9). Dieser war mit einer 1:1-Mischung aus Ethylenglycol/Wasser gefüllt und erlaubte eine Thermostatisierung der Gefäße mit einer Genauigkeit von weniger als $\pm 0,1^\circ\text{C}$. Eines der Gefäße diente als Probengefäß, das zweite wurde zur Referenzmessung verwendet. Die Flüssigkeit in den Behältern wurde jeweils mit einem Magnetfisch über einem elektrischen Rührmotor durchmischt, der einen raschen thermischen Ausgleich zwischen dem Fluid und der Glaswand gewährleistete. Ein Plexiglasdeckel, verschlossen mit einem O-Ring, verhinderte ein Ausgasen der CKW-Lösungen aus dem Probengefäß. Der Dichtungsring aus Silicon war in der Glasummantelung eingelassen, um eine möglichst geringe Kontaktfläche zwischen dem Analyten und dem Abdichtmaterial zu erreichen, und um so eine Anreicherung der hydrophoben Spezies im O-Ring zu minimieren.

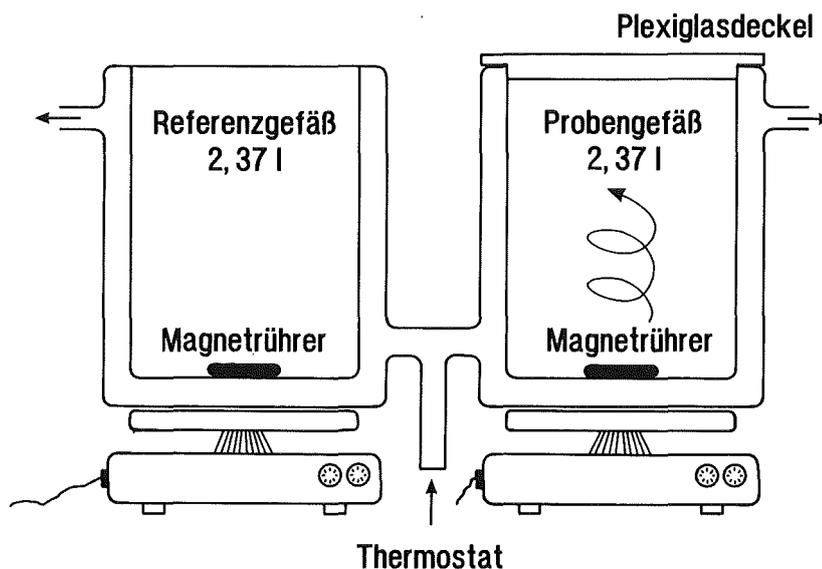


Abb. 9: Apparatur zur Messung der Analytlösungen mit einem separatem Referenzgefäß

Vor Durchführung der Experimente wurde die Apparatur auf ihre Dichtigkeit geprüft. Zu diesem Zweck wurde eine konzentrierte Trichlormethanolösung mehrere Tage mit verschlossenem Deckel in dem Probengefäß gerührt. Dieses enthielt darüberhinaus alle für den Bau der Meßsonden verwendeten Materialien, ausgenommen die Glasfasern selbst. Eine vor und nach dem Experiment entnommene Probe zeigte bei einer UV-spektroskopischen Untersuchung identische CKW-Konzentrationen. Auch bei späteren Untersuchungen zeigte der Sensor nach der Gleichgewichtseinstellung stabile Signale. Demnach war die Apparatur hinreichend dicht und das Trägermaterial der Meßsonden reicherte die untersuchten Substanzen nur im untergeordneten Maße an.

Fast alle verwendeten Chemikalien wurden von Merck (Darmstadt) bezogen. Die cis- und trans-Isomere des 1,2-Dichlorethens waren von Aldrich (Steinheim). Mit Ausnahme vom Trichlormethan konnten alle Substanzen direkt zum Ansetzen von Meßlösungen verwendet werden. Da CHCl_3 auch bei dunkler Lagerung zur Zersetzung neigt, wurden die Zersetzungsprodukte mittels einer Aluminiumoxidsäule abgetrennt. Das auf diese Weise erhaltene Solvens zeigte die gewünschte Reinheit.

Die Einwaage der chlorierten Kohlenwasserstoffe erfolgte mit einer gasdichten HPLC-Spritze (High Performance Liquid Chromatographie, HPLC). Diese wurde mit dem gewünschten Volumen des zu untersuchenden Analyten aufgezogen und auf einer Präzisionswaage (Mettler, AE 200) gewogen. Durch die Wahl von Injektionsnadeln mit geringem Innendurchmesser konnte ein Ausgasen der leicht flüchtigen Substanzen während der Probenpräparation vermieden werden. Unmittelbar nach der Wägung wurde deren Inhalt unter die Oberfläche des mit entionisiertem Wasser gefüllten Probenbehälters eingespritzt. Aufgrund seiner hohen Dichte (Tabelle 2) sank der Analyt schnell zum Gefäßboden, so daß das Aliquot ohne Substanzverlust in das Probenvolumen eingebracht werden konnte. Danach wurde die Spritze erneut gewogen und aus der resultierenden Massendifferenz die Konzentration der zu homogenisierenden Mischung errechnet. Der Deckel, mit dem das Gefäß verschlossen wurde, berührte nach dem Verschließen der Apparatur die Wasseroberfläche, damit nicht ein Teil der Substanz verdampfte und sich so in den Gasraum über dem Fluid verflüchtigen konnte. Nachdem der Behälter fest verschlossen war, wurde die Mischung mit dem Magnetrührer homogenisiert. Der hierfür benötigte Zeitraum betrug je nach Art und Menge des Analyten mehrere Stunden. Aus diesem Grund wurden die meisten Proben über Nacht gerührt.

3.3.2. Messung der Proben

Messung der Extinktion: Zur Messung der NIR-Spektren der CKW-haltigen Lösungen wurde der Sensor zuerst im mit entionisiertem Wasser gefüllten Referenzgefäß auf 22°C thermostatisiert (Abbildung 9). Die Sonde war dazu an einem Plexiglasdeckel befestigt, wobei sich zur Führung der zu- und ableitenden Lichtleitfasern zwei Öffnungen mit Quickfitverschluß im

Deckel befanden. Nach etwa 20-minütiger Equilibrierzeit konnte die Referenzlichtintensität des unbeladenen Sensors im gewünschten Spektralbereich gemessen werden. Danach wurde die Sonde mitsamt Deckel möglichst schnell in das Probengefäß überführt und gleichzeitig die spektroskopische Messung gestartet. Die Öffnungszeit des Probengefäßes betrug in allen Fällen weniger als 2 Sekunden, so daß in dieser Zeit nur geringe Substanzmengen entweichen konnten. Zur Bestimmung der Extinktionswerte einer Probe wurden jeweils zwei Spektren mit einer Schrittweite von 0,5 nm in einem Bereich zwischen 1000 und 2200 nm aufgenommen und gemittelt.

Beendigung der Messung: Nach Beendigung der Messung wurde der Rührmotor abgestellt. Die Lösung benötigte etwa 20 bis 30 Minuten, um sich vollständig zu beruhigen. Während dieser Zeit bewegte sich das Fluid relativ lange mit einer radialen Geschwindigkeit von etwa $5 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, die erst allmählich auf den Wert null absank. Nach etwa einer halben Stunde wurde der Deckel einige mm geöffnet, um Proben für die Referenzanalytik mit einer 10-ml-Pipette entnehmen zu können. Im Falle der Einkomponentensysteme wurden 3 Glasküvetten (Hellma) von 1 oder 10 mm Schichtdicke mit dem Aliquot gefüllt und durch UV-Spektralphotometrie analysiert (Kapitel 3.4.). Für die Mehrkomponentensysteme wurde eine gasdichte Spritze mit der Lösung aufgezogen und die CKW-Gehalte von fünf bis acht Proben mittels HPLC bestimmt. In den meisten Fällen konnte eine gute Übereinstimmung zwischen den eingewogenen Substanzmengen und den Ergebnissen der Referenzmessungen erzielt werden.

Die Sonde wurde nach Beendigung der Messung aus der Lösung entnommen und zum Trocknen in einer Halterung neben dem Probengefäß befestigt. Eine weitere Reinigung des Sensors war dabei nicht nötig, da alle untersuchten Substanzen sich aufgrund ihres hohen Dampfdruckes innerhalb weniger Sekunden vollständig verflüchtigten. Um anhaftenden Staub zu entfernen, wurde die Sonde von Zeit zu Zeit mit Aceton und entionisiertem Wasser abgespült, obwohl auch eine geringe Belegung der Faseroberfläche mit Schmutzpartikeln zu keiner Beeinträchtigung der Ergebnisse der spektroskopischen oder kinetischen Messungen führte. Die bereits untersuchten Lösungen wurden für spätere Messungen bei geringerer Konzentration verdünnt oder entsprechend entsorgt.

Kinetische Messungen: Eine Messung von Sorptionskinetiken war für kleine Moleküle wie Dichlormethan oder Trichlormethan auf die beschriebene Weise nicht möglich. Die Gleichgewichtseinstellung der Meßsonde war für diese Substanzen zu schnell, so daß hier lediglich ein Substanzpeak in einem engen Spektralbereich von 30 bis 70 nm mit einer Schrittweite von 2 nm abgescannt wurde. So konnten je nach Erfordernis 10 bis 20 Spektren pro Minute aufgenommen werden. Durch eine fest markierte Position am Rührmotor konnte zur Aufnahme der Sorptionskinetiken bei gut durchmischter Lösung eine konstante, mittlere radiale Strömungsgeschwindigkeit von etwa $50 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$ realisiert werden. Dieser Wert wurde durch die Wanderungsge-

schwindigkeit kleiner Latexpartikel und unter Annahme eines mittleren Radius für deren zurückgelegte Wegstrecke abgeschätzt.

Die auf diese Weise bestimmte Strömungsgeschwindigkeit beschreibt die Strömungsverhältnisse lediglich in radialer Richtung des Behälters. Dies ist sicherlich nur eine grobe Annäherung an die wahren Verhältnisse im Probengefäß, aber eine exakte Beschreibung des dreidimensionalen Strömungsfeldes wäre ohne größeren Aufwand nicht möglich gewesen. Eine Wirbelsenke direkt über dem sich rasch drehenden Rührfisch, die Zylindergeometrie des Behälters sowie die Wandreibung des Fluids führten zu stark abweichenden, hydrodynamischen Verhältnissen in den verschiedenen Raumrichtungen des Gefäßes. Darüberhinaus verursachte das Eintauchen des Sensors, selbst wenn dies direkt über der Wirbelsenke gelang, variable Strömungsbedingungen an der Faseroberfläche. Für die hier geforderte Genauigkeit der kinetischen Messungen war es jedoch ausreichend, nur die mittleren hydrodynamischen Eigenschaften des Fluids an der Faseroberfläche abzuschätzen. Die ausschließliche Beschreibung der realen Strömungsverhältnisse anhand einer mittleren Strömungsgeschwindigkeit in radialer Richtung stellt eine hinreichend genaue Näherung der realen Verhältnisse dar, um die Sorptionskinetiken qualitativ beschreiben zu können (vergleiche Kapitel 4.13., Seite 112 ff).

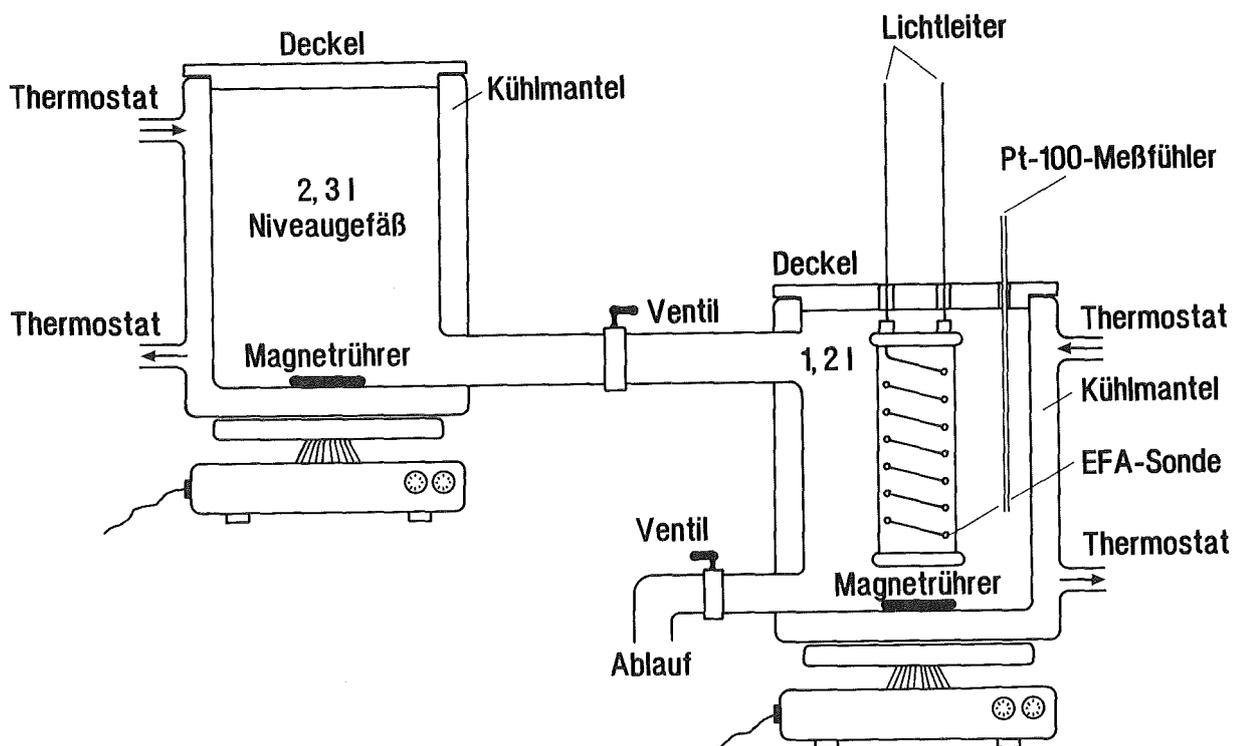


Abb.10: Apparatur zur Untersuchung des zeitlichen Ansprechverhaltens der Sonden gegenüber verschieden konzentrierten CKW-Lösungen.

Die meisten Sorptionskinetiken dieser Arbeit beschreiben das zeitliche Ansprechverhalten der Sonden, wenn diese in eine wäßrige Analytlösung eingetaucht werden (vergleiche die Tabellen 26 bis 30). Die Durchführung von Sorptionsmessungen einer bereits mit der Probelösung im Gleichgewicht befindlichen Sonde war mit der beschriebenen Anordnung jedoch nicht möglich. Diese wurden in einer zweiten Apparatur durchgeführt, die in Abbildung 10 dargestellt ist. Zur Aufnahme der Substanzspektren wurde die Sonde in einem doppelwandigen, thermostatisierten Stahlgefäß von 1,2 l Volumen, das mit entionisiertem Wasser gefüllt war, equilibriert und deren Referenzintensität gemessen. Der Deckel mit den zu- und abführenden Lichtleitern bestand ebenfalls aus Edelstahl, in den zusätzlich ein Pt-100-Thermoelement eingelassen war. Die schadstoffhaltige Lösung befand sich in einem auf die gleiche Temperatur thermostatisierten, doppelwandigen Niveaugefäß aus Glas, das über ein Ventil an das darunterliegende Stahlgefäß geflanscht war. Ein zweites Ventil befand sich am Boden dieses Gefäßes. Durch Öffnen beider Ventile konnte die Lösung im unteren Behälter in weniger als einer Sekunde durch jene im oberen Behälter fast vollständig ersetzt werden. Kurz vor dem Leerlaufen des Glasgefäßes wurden zuerst das untere und dann das obere Ventil wieder geschlossen und gleichzeitig die Messung gestartet. Auf diese Weise konnte der Sensor mit einer Anzahl verschieden konzentrierter Lösungen beaufschlagt werden, ohne das unerwünschte Ausgasen des Analyten an Luft in Kauf nehmen zu müssen. Darüberhinaus konnten durch den bereits an der Sondenoberfläche anhaftenden Laminarfilm Sorptionsmessungen mit extrem kurzer Induktionsphase durchgeführt werden. So war ein Vergleich mit den Kinetiken möglich, bei denen die Sonde erst nach der Referenzmessung in die Lösung eingetaucht wurde. In diesen Fällen führte der sich erst allmählich ausbildende Laminarfilm zu längeren, instationären Anlaufvorgängen. Ein elektrischer Rührmotor unter jedem Gefäß erlaubte die Einstellung verschiedener Rührgeschwindigkeiten. Die Probenahme für die Referenzanalytik erfolgte durch ein leichtes Öffnen des Deckels nach der Gleichgewichtseinstellung der Sonde und das Eintauchen einer 10-ml-Pipette, mit deren Inhalt jeweils drei Glasküvetten gefüllt wurden.

3.3.3. Chemometrie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden drei chemometrische Modelle entwickelt, um eine quantitative Bestimmung der Analytkonzentration in den untersuchten Proben anhand der gemessenen Substanzspektren vorzunehmen. Das erste dieser Systeme enthielt wäßrige Lösungen der Komponenten CH_2Cl_2 , CHCl_3 und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$. Die Absorptionsbanden dieser Substanzen zeigen starke Überlappungen und es wurde getestet, inwieweit eine chemometrische Auswertung der erhaltenen Summenspektren eine Interpretation der Konzentrationsdaten erlaubt (Kapitel 4.8.). Zur Kalibration dieses Systems wurden 28 Proben wäßriger CKW-Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung hergestellt. Dabei enthielten die Proben Lösungen der reinen Komponenten, sowie Lösungen mit jeweils zwei oder drei Komponenten (Tabelle 19). Die Aufnahme der

Spektren erfolgte mit einer 6,43 m langen Faser (Kerndurchmesser: 400 μm) in einem Spektralbereich von 1600 bis 1710 nm. Die Schrittweite betrug 0,5 nm. Die auf diese Weise erhaltenen Meßdaten wurden in eine (28, 220)-Spektral- und eine (28, 3)-Konzentrationsdatenmatrix eingelesen. Die höchsten Analytkonzentrationen der einzelnen Komponenten waren 4940 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ für CH_2Cl_2 , 980 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ für CHCl_3 und 92 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ für $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$. So wurde ein möglichst großer Konzentrationsbereich erfaßt, wobei die Gehaltsbestimmung der Proben anhand der entwickelten Referenzanalytik durchgeführt wurde (vergleiche Kapitel 4.12.).

In einem zweiten System wurden wäßrige Lösungen von $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ mit Konzentrationen dicht an der Nachweisgrenze der verwendeten Sonde (Faserlänge: 11,10 m, Kerndurchmesser: 400 μm) untersucht. Die Spektren des Kalibrationsdatensatzes waren stark verrauscht, und es wurde die Vorhersagegenauigkeit des chemometrischen Modells für niedrige Analytmengen untersucht (Kapitel 4.9.). Zur Kalibration dieses Systems wurden 22 Proben von wäßrigen $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ - und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Lösungen in einem Konzentrationsbereich von 0 bis 8,7 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ hergestellt (Tabelle 22). Der dabei verwendete Wellenlängenbereich erstreckte sich von 1570 nm bis 1670 nm; die Schrittweite betrug 0,5 nm. So wurden in diesem Fall eine (22, 200)-Spektral- und eine (22, 2)-Konzentrationsdatenmatrix erzeugt.

Das dritte System enthielt lediglich Proben wäßriger Trichlorethenlösungen, von denen ein Teil den Einfluß von Temperaturschwankungen nach der Referenzintensitätsmessung zeigten. In diesem Fall wurde untersucht, ob sich die störenden Temperatureinflüsse bei einer quantitativen Auswertung der Spektren chemometrisch kompensieren lassen (Kapitel 4.7.). Dabei wurden die Vorhersagen von zwei Modellen miteinander verglichen. Zur Kalibration des ersten Modells wurden die Spektren von neun wäßrigen $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Lösungen in einem Konzentrationsbereich von 0,94 bis 7,81 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Faserlänge des verwendeten Sensors: 11,10 m, Kerndurchmesser: 400 μm) gemessen. Die Spektren dieser Proben zeigten noch keine Veränderungen durch Temperatureinflüsse. Der Spektralbereich erstreckte sich von 1600 bis 1670 nm; die Schrittweite betrug 0,5 nm. Auf diese Weise wurden eine (9, 140)-Spektraldatenmatrix und ein neunzeiliger Konzentrationsdatenvektor erzeugt. Zur Kalibration des zweiten Modells wurden dem beschriebenen Datensatz lediglich vier weitere Proben hinzugefügt, deren Spektren einen Temperatureinfluß zeigten. In diesem Fall resultierte eine (13, 140)-Spektraldatenmatrix und ein neunzeiliger Konzentrationsdatenvektor.

Eine chemometrische Auswertung der beschriebenen Systeme erfordert zum Erstellen des jeweiligen Kalibrationsmodells unter Umständen eine Vielzahl von Proben. Deren Konzentrationen wurden anfänglich so gewählt, daß diese den zu untersuchenden Konzentrationsbereich möglichst gut abdeckten. Anhand dieser Proben wurde ein chemometrisches Modell erstellt. Dieses Modell erlaubte dann eine gezielte Wahl neuer Proben, die zu einem neuen, verbesserten Modell führten und eine Detektion von Ausreißern ermöglichte. Durch Herausnahme der Ausreißer aus dem Kalibrationsdatensatz konnte auf diese Weise sukzessive ein für das System repräsentativer Eichdatensatz erstellt werden. Aus diesem wurde dann letztendlich das Modell erstellt, welches die Vorhersage unbekannter Proben mit einem möglichst geringen Vorhersagefehler erlaubte.

3.4. Referenzanalytik

Alle wäßrigen Lösungen der untersuchten Chlorkohlenwasserstoffe neigen zum Ausgasen, und eine zuverlässige Konzentrationsbestimmung der Proben war allein aus den Einwaagedaten nicht möglich. Aus diesem Grund waren zu deren quantitativen Analyse weitere, von den EFA-Messungen unabhängige Methoden nötig. Dies war im Falle der Einkomponentenlösungen die UV-Spektralphotometrie. Zur Analyse der Mehrkomponentenlösungen wurde eine HPLC-Anlage aufgebaut und optimiert.

UV-Spektralphotometrie: Zur quantitativen Auswertung der UV-Spektren mußte ein Satz von Kalibrationsproben erstellt werden. Dazu wurde ein 2-l-Meßkolben vollständig mit entionisiertem Wasser gefüllt, eine durch Wägung ermittelte Menge an organischer Substanz mit einer gasdichten HPLC-Spritze zugegeben und der Kolben mit einem Polyethylenstopfen luftdicht verschlossen. Die Homogenisation der Mischung erfolgte über Nacht mit einem Magnetrührer. Zur spektralphotometrischen Untersuchung der Probe wurden drei Quarzglasküvetten mittels einer 10-ml-Pipette gefüllt und die Extinktion der Lösungen mit einem Zweistrahlphotometer Cary 2400 (Varian, Darmstadt) gemessen. Je nach untersuchtem Konzentrationsbereich wurde aus 6 bis 14 Messungen der Extinktionskoeffizient durch eine lineare Regression der Extinktions-/Konzentrationsdaten nach Gleichung 29 ermittelt. Dieser erlaubte mit den nach den EFA-Messungen entnommenen Lösungen eine exakte Bestimmung der Analytkonzentration im Probengefaß. Die so erhaltenen Konzentrationsdaten korrelierten meist mit den Einwaagedaten, und die Fehler innerhalb einer UV-Meßreihe betragen in allen Fällen unter 1%.

Flüssigkeitschromatographie: Die zur Analyse der Mehrkomponentensysteme aufgebaute HPLC-Einheit erlaubte eine Trennung der einzelnen Komponenten und deren UV-spektroskopische Detektion. In der Flüssigkeitschromatographie gelingt die Auftrennung eines Substanzgemisches durch die unterschiedliche Verteilung der einzelnen Komponenten auf eine flüssige mobile Phase und eine feste stationäre Phase. Diese befindet sich im allgemeinen als dichte, poröse Packung in einer Trennsäule [44c]. Das zu trennende Substanzgemisch wird der mobilen Phase zugegeben und umspült mit dieser die poröse Körnung der stationären Phase. Dabei werden die Analytmoleküle, je nach der Stärke ihrer Wechselwirkung mit der stationären Phase, unterschiedlich stark zurückgehalten. Durch die Wahl geeigneter Fließmittel kann die Verzögerung der Teilchen in der Säule so kontrolliert werden, daß am Säulenende jede Teilchensorte vollständig von der anderen getrennt ausgetragen wird.

Den schematischen Aufbau der Anlage zeigt Abbildung 11. Über eine Fritte wird der Eluent aus dem Lösungsmittelreservoir angesaugt. Der Lösungsmitteltransport erfolgt durch eine Doppelkolbenpumpe (Gynkotek, München) mit Pulsationsdämpfer, die den Eluenten während der gesamten Messung mit einem nahezu konstanten Druck fördert. Über einen Bypass kann das

zu trennende Substanzgemisch in den Lösungsmittelstrom injiziert werden. Eine Vorsäule (LiChrosorb RP-8, Höhe: 25 mm, Durchmesser: 4 mm, 10 μm Körnung, Bischoff, Böblingen) dient dazu, Verunreinigungen zurückzuhalten, und eine Vortrennung des Substanzgemisches zu erlauben. Die eigentliche Trennung erfolgt in einer Trennsäule (LiChrospher 100 RP-8, Höhe: 250 mm, Durchmesser: 4 mm, 5 μm Körnung, Merck, Darmstadt), deren Packungsmaterial silanisierte Kieselgele enthält, die mit n-Octangruppen an den Enden substituiert sind. Bei der Verwendung eines polaren Eluenten ist eine auf diese Weise modifizierte Oberfläche der stationären Phase zum Zurückhalten hydrophober Spezies wie den chlorierten Kohlenwasserstoffen besonders gut geeignet. Die Detektion des aufgetrennten Substanzgemisches erfolgt UV-spektralphotometrisch (Gynkotec Spektralphotometer, Modell SP-4). Als Registriereinheit dient ein Schreiber mit Integrator (Shimadzu C-R3A, Kyoto, Japan), der von den erhaltenen Peaks automatisch die Höhe bestimmt und durch Integration deren Fläche ermittelt. Das aufgetrennte Substanzgemisch wird nach der Detektion in einem zweiten Gefäß gesammelt und danach verworfen.

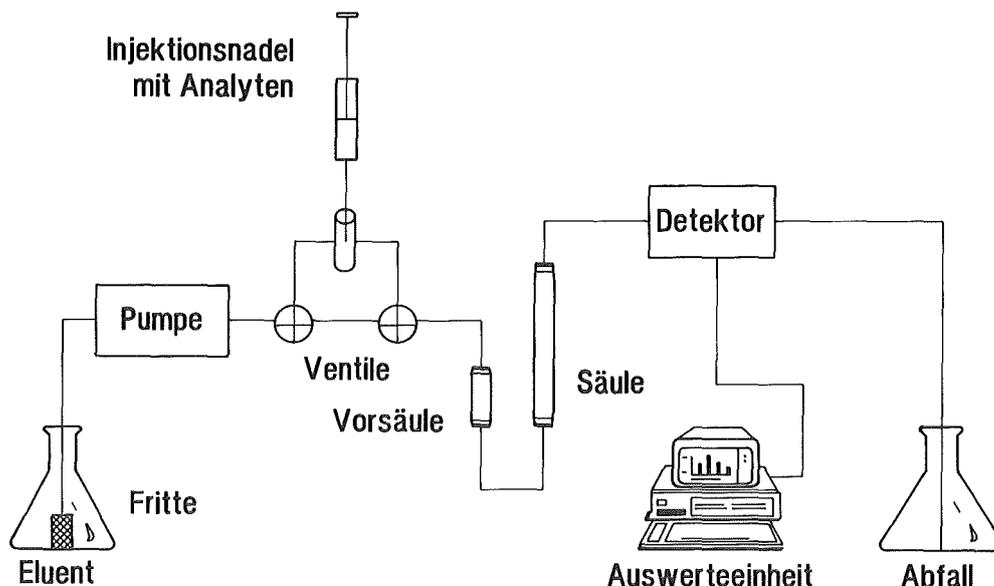


Abb.11: Schematischer Aufbau der HPLC-Anlage.

Die Anlage wurde anhand der in der Literatur beschriebenen empirischen Testverfahren optimiert [62]. Durch Variation des Eluentengemisches, der Flußrate, der Auswerte-Wellenlänge am Spektralphotometer sowie durch die Wahl verschiedener Säulengeometrien und -materialien konnte eine Methode entwickelt werden, die eine ausreichende Trennung aller CKW-Mischungen bei nicht allzu langen Retentionszeiten erlaubte. In allen Fällen wurde mit einem isokratischen Eluenten aus einer 60:40 Vol% Methanol/Wasser-Mischung gearbeitet. (Isokratisch bedeutet, daß die Zusammensetzung des Eluenten während der gesamten Messung konstant ist.) Das CH_3OH war von der für HPLC-Messungen geforderten Reinheit (Merck, Darmstadt) und das bereits entionisierte Wasser wurde zweifach destilliert. Eine Flußrate von $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ führte

zu einem Druck von etwa 180 bar in der Säule. Alle Substanzen wurden bei einer Wellenlänge von 205 nm detektiert. Mit dieser Parameterwahl ließen sich alle untersuchten Substanzgemische reproduzierbar auftrennen und detektieren. Die Retentionszeiten lagen zwischen 5,38 und 20,82 Minuten und schwankten für eine bestimmte Substanz nur um wenige Sekunden (Tabelle 7). Zur routinemäßigen Messung der Mehrkomponentensysteme wurde die Vorsäule jede Woche durch eine neue ersetzt und die Trennsäule gereinigt, denn das System reagierte empfindlich auf Verunreinigungen. Diese äußerten sich in einem Anwachsen des Binnendrucks während weniger Messungen auf bis zu 230 bar. Die Standardabweichungen der HPLC-Meßsignale einer Versuchsreihe konnten dann statt 2-3 % (Tabelle 10) bis zu 15% betragen, so daß eine Detektion der CKW-haltigen Lösungen mit gewünschter Genauigkeit nicht mehr möglich war. Dabei zeigten die Substanzpeaks oft ein ausgeprägtes "Tailing". Hier ist das sonst gaußförmige Elutionsprofil der Substanzen durch ein Abflachen der Peaks nach höheren Retentionszeiten verzerrt. Zur Reinigung der Säule wurden die Anschlüsse an deren Enden vertauscht, wodurch sich die Fließrichtung der Lösungsmittel durch die Säule umkehrte. Durch einstündiges Spülen mit reinem Methanol konnten die Verunreinigungen aufgelöst oder weggespült werden. Die danach erhaltenen Werte für Retentionszeit und Empfindlichkeit des Detektorsignals waren mit denen früherer Messungen identisch.

4. Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

4.1. NIR-Spektren

4.1.1. Problematik der Analyse wäßriger Systeme mit NIR-Spektroskopie

Derzeitige praktische Anwendungen der Nahinfrarot-Spektroskopie konzentrieren sich im wesentlichen auf die Untersuchung organischer Substanzen bei Konzentrationen $> 0,1\text{Vol}\%$ in wasserfreien oder wasserarmen Systemen [43]. Ein Grund dafür liegt in der relativ geringen Empfindlichkeit der NIR-Technik. Da in diesem Spektralbereich die intensitätsschwachen Oberton- und Kombinationsbanden von CH-, NH- und OH-Schwingungen detektiert werden, weisen diese in der Regel molare Extinktionskoeffizienten auf, die um eine bis drei Größenordnungen geringer sind als in der längerwelligen Infrarotspektroskopie (Kapitel 2.6.). Die hieraus resultierenden Nachweisgrenzen der NIR-Spektroskopie sind daher um einem Faktor 10 bis 1000 schlechter. Das Hauptproblem bezüglich einer Anwendung auf umweltrelevante Proben, in denen meist nur eine geringe Menge der organischen Komponente in einer großen Menge Wasser gelöst ist, stellen jedoch die starken und breiten OH-Absorptionsbanden des Wassers dar. So nutzt man heute häufig die starke Lichtabsorption des Wassers im nahen Infrarot, um Spuren von H_2O in organischen Solventien oder Lebensmitteln nachzuweisen [63]. Aus diesem Grund findet diese Technik gerade im Bereich der Lebensmittelchemie oder der Landwirtschaft zur empfindlichen Feuchtedetektion Verwendung (eine Zusammenstellung verschiedener Übersichtsartikel zu diesen Anwendungen ist in [18] zu finden).

Die Problematik der Überlagerung von störenden Wasserabsorptionsbanden mit den CH-Absorptionen relevanter organischer Moleküle zeigt Abbildung 12. Es sind die in Quarzglasküvetten gemessenen Spektren der reinen Komponenten 1,1-Dichlorethen, Trichlormethan, Trichlorethen und von Wasser im Wellenlängenbereich von 1100-2100 nm dargestellt. Die Maxima der OH-Banden des Wassers liegen bei Wellenlängen um 1440 (erster Oberton der OH-Schwingung) und 1940 nm (Kombinationsbande) [42] und überlagern den Wellenlängenbereich der 1. Oberton CH-Streckschwingung der organischen Verbindungen bei ca. 1600-1800 nm nur mit den Absorptionsflanken. Dennoch ist klar zu erkennen, daß aufgrund dieser äußerst breiten und intensitätsstarken Banden die Absorptionsbanden der organischen Komponenten deutlich überlagert werden. Beachtet man nun, daß die Analytkonzentration im Falle umweltrelevanter, CKW-kontaminierter Proben in einem Konzentrationsbereich von weniger als $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ zu finden ist, und daß demgegenüber die Wasserkonzentration in etwa $55 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ beträgt, so wird deutlich, daß eine Direktmessung organischer Spezies in wäßrigen Systemen mittels NIR-Spektroskopie in Transmission nicht möglich ist.

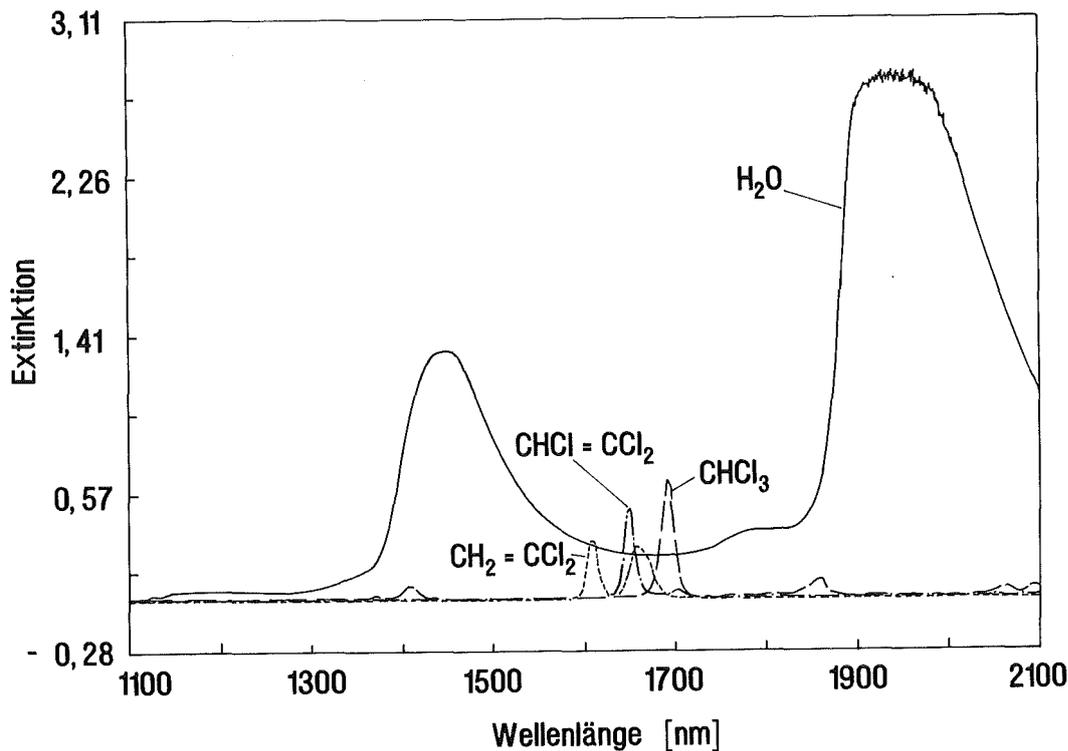


Abb.12: Überlagerung der Peakflanken des 1. Obertons der OH-Streckschwingung (1440 nm) und der Kombinationsbande (1940 nm) des Wassers mit den 1. Oberton CH-Absorptionen von Trichlormethan, 1,1-Dichlorethen und Trichlorethen. Die Spektren wurden in Transmission aufgenommen. Die optische Weglänge L_{opt} betrug 1 mm.

Im Gegensatz zu den in Transmission erhaltenen Spektren der Chlorkohlenwasserstoffe treten bei den mit einem EFA-Sensor gemessenen Spektren keine Störungen durch Wasserbanden auf. Durch die Verwendung von PCS-Lichtleitern werden ausschließlich die hydrophoben Chlororganika im Mantelmaterial angereichert, so daß sich im Bereich des Meßlichtes keine detektierbaren Mengen von H₂O-Molekülen befinden.

4.1.2. Lichttransmission der unbeladenen Sensorfaser

Vor einer Besprechung der eigentlichen Substanzspektren sollen zunächst die durch den verwendeten PCS-Lichtleiter transmittierten Lichtintensitäten diskutiert werden. Anhand der erhaltenen Intensitätsspektren läßt sich der zur Detektion von CKW verwendbare Spektralbereich finden.

Abbildung 13 zeigt die durch einen EFA-Sensor transmittierte Lichtleistung in Abhängigkeit von der Wellenlänge für eine 6,43 m lange PCS-Faser (Kerndurchmesser: 400 µm). Im Spektralbereich von 1000 bis 2200 nm ist die Lichtdämpfung durch den optischen Leiter am geringsten.

Daher kann dieser Bereich als Fenster zur Aufnahme von Spektren genutzt werden. Jedoch ist dabei zu beachten, daß das als Mantelmaterial verwendete Polydimethylsiloxan Wechselwirkungen mit dem evaneszenten Feld zeigt. Dies spiegelt sich in einer Lichtabsorption im Bereich der CH-Banden wider. So treten bei 1186 nm der zweite Oberton der CH-Streckschwingung der CH_3 -Gruppe und bei 1374 und 1400 nm zwei Kombinationsbanden auf. Bei 1700 und 1742 nm findet man die intensiven ersten Obertöne der CH-Streckschwingungen der CH_2 bzw. CH_3 -Gruppen [38]. Bei diesen Wellenlängen werden daher entsprechende Lichtverluste im Intensitätsspektrum des faseroptischen Sensors beobachtet, die vor allem bei den beiden zuletzt genannten Wellenlängen sehr deutlich sind. Substanzen, deren Peakmaxima in diesem Bereich zu finden sind, können daher nur unter Verwendung kurzer Lichtleitfasern detektiert werden. (Ein Absorptionsspektrum von reinem Polydimethylsiloxan, gemessen in Transmission, ist in Abbildung 22 auf Seite 70 zu sehen.)

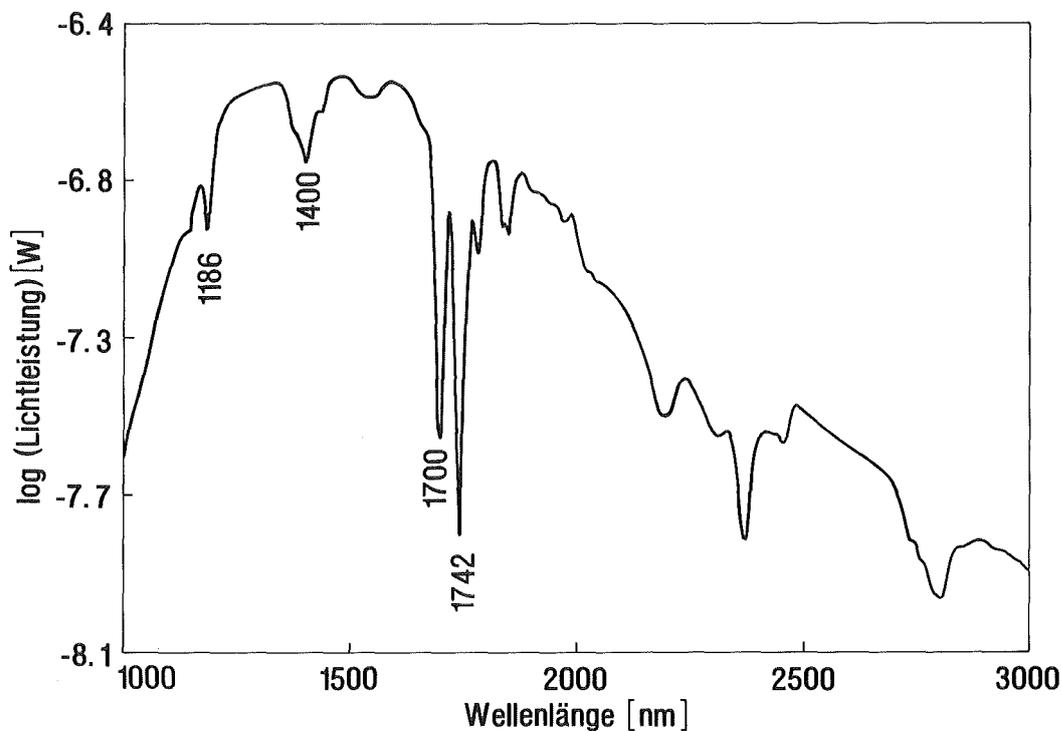


Abb.13: Lichttransmission durch einen EFA-Sensor (Faserlänge: 6,43 m, Kerndurchmesser: 400 μm).

Die transmittierten Lichtleistungen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Sensoren sind für zwei ausgesuchte Wellenlängen in Tabelle 11 zusammengestellt (Leistung \propto Intensität). Als Weißlichtquelle diente eine 20 W Wolfram-Halogenlampe und die Spaltbreite am Ausgang des Monochromators betrug 1 mm. Man erkennt, daß die transmittierten Lichtintensitäten bei 1650 nm generell höher sind als bei 1692 nm, wo das Mantelmaterial eine Absorptionsbande besitzt. Die bei 1692 nm auftretenden Lichtverluste werden für zunehmend längere Fasern immer deutlicher. Vergleicht man beispielsweise die transmittierten Lichtleistungen der Sensoren mit

einer 400 μm Faser bei 1650 und 1692 nm miteinander, so ist diese für einen 3,09 m langen Lichtleiter bei 1692 nm um den Faktor 2,5 geringer als bei 1650 nm. Für eine 6,43 m lange Faser vergrößert sich das Verhältnis auf 4,8 und bei einer 11,49 m langen Faser ist es bereits der Faktor 115. Dieser Effekt wird um so deutlicher, je geringer der Durchmesser des betrachteten optischen Leiters ist. Nach Kapitel 2.3. besitzen dünne Fasern generell einen höheren Anteil an Lichtintensität, der als evaneszentes Feld im Mantelmaterial vorhanden ist, als dicke Fasern. Aus diesem Grund sind Dämpfungsverluste durch das Silicon bei einer 210 μm Faser stets deutlicher als bei einer 400 μm Faser. Hier sinkt die transmittierte Lichtleistung eines 3,09 m langen optischen Leiters um das 3,7-fache, wenn man die Werte bei 1650 und 1692 nm vergleicht.

4.1.3. Substanzspektren wäßriger CKW-Lösungen

Von allen in dieser Arbeit untersuchten Chlororganika wurden zunächst konzentrierte wäßrige Lösungen mit einer EFA-Sonde gemessen. Zwei der erhaltenen Spektren zeigen die Abbildungen 14 und 15 im Spektralbereich von 1200 bis 2200 nm (Faserlänge der verwendeten Sonde: 6,43 m, Kerndurchmesser: 400 μm). Extinktionswerte, die im länger- oder kürzerwelligen Teil des Spektrums auftraten, wurden aufgrund zu geringer transmittierter Lichtintensitäten nicht zur Auswertung herangezogen. Den Sensorspektren der wäßrigen Lösungen wurden die Küvettenpektren der reinen organischen Komponenten gegenübergestellt. Auf diese Weise ist ein direkter Vergleich der in herkömmlicher Transmission erhaltenen Daten mit denen durch Messung im quergedämpften Feld erhaltenen Werte möglich.

Man erkennt eine starke Ähnlichkeit zwischen den Sensorspektren der wäßrigen CKW-Lösungen und den Küvettenpektren der reinen Chlorkohlenwasserstoffe. Dabei zeigt das Sensorspektrum keinen Beitrag der starken OH-Absorptionsbanden. Da der hydrophobe Mantel der Glasfaser das Eindringen von Wassermolekülen verhindert, wird eine Direktmessung chlorierter Kohlenwasserstoffe in wäßrigen Systemen mit einer EFA-Sonde möglich. Obwohl das Wasser in der Regel mengenmäßig die Konzentrationen der Analyten um mehr als vier Größenordnungen übertrifft (Kapitel 4.1.1.), kann es durch die Extraktion des CKW in das Mantelmaterial des Lichtleiters die Signale der Analyten nicht überlagern.

Das Resultat der CH_2Cl_2 -Messung ist in Abbildung 14 dargestellt. Die Sensor- und Küvettenpektren zeigen eine starke Ähnlichkeit bezüglich der Lage ihrer Absorptionsbanden bei 1650 und 1692 nm. Ein merklicher Unterschied ist lediglich bei 1742 nm zu beobachten. Das Sensorsignal zeigt bei dieser Wellenlänge eine negative Absorptionsbande, die im Küvettenpektrum nicht zu beobachten ist. Dieser Effekt läßt sich durch eine Überlagerung der Siliconbande mit dem eigentlichen Substanzspektrum des im Fasermantel angereicherten Analyten erklären.

Dabei spielen zwei Effekte eine Rolle. Zum einen ist dies der sich während des Extraktionsprozesses ausbildende Mischbrechungsindex n im Mantelmaterial, der sich aus den Brechungsindizes des Polymers und des Analyten ergibt (Kapitel 2.4.). Im Falle einer Aufnahme von CH_2Cl_2

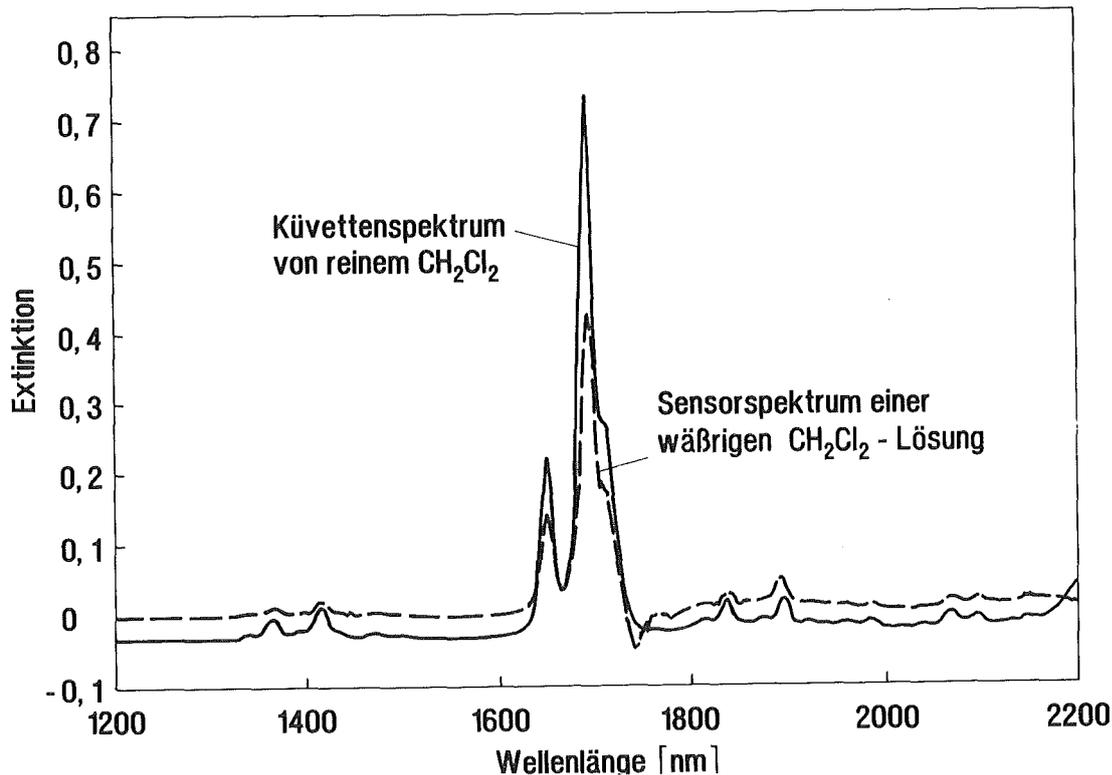


Abb.14: Vergleich des Sensorspektrums einer wäßrigen CH_2Cl_2 -Lösung der Konzentration $16,5 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ mit dem Küvettspektrum der reinen Komponente (optische Schichtdicke L_{opt} : 1 mm).

($n(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1,424$) führt dies zu einer Abnahme des resultierenden Brechungsindex n im Fasermantel ($n(\text{Silicon}) = 1,436$) und gemäß Gleichung 19 zu einer Abnahme der Eindringtiefe d_E . Diese Abnahme der Eindringtiefe des evaneszenten Feldes in das Mantelmaterial hat zur Folge, daß sich auch die Wegstrecke für eine Wechselwirkung zwischen Lichtwelle und umgebendem Medium gegenüber der Referenzmessung verringert. Sieht man von Absorptionsprozessen durch die Analytmoleküle ab, wird daher mehr Licht durch die Faser transportiert als vor der Anreicherung des Dichlormethans. Die Ausbildung des Mischbrechungsindex n führt also in diesem Falle zu einer Zunahme an transportierter Lichtintensität, was allgemein eine Abnahme der Extinktionswerte $-\log(I/I_0)$ über den gesamten Spektralbereich erwarten läßt. Allerdings wird sich in Kapitel 4.3. zeigen, daß solche Brechungsindexänderungen im Mantelmaterial nur bei absorbierenden Wellenlängen zu merklichen Veränderungen im Sensorspektrum führen, während bei einer nichtabsorbierenden Wellenlänge nur marginale Effekte auftreten. Aus diesem Grund zeigen Sensorspektren gerade in Regionen starker Eigenabsorption des Mantelpolymers bei etwa 1700 und 1742 nm (vergleiche Abbildung 13) meßbare Beiträge von Siliconbanden zu den eigentlichen Substanzspektren. Darüberhinaus führt die Aufnahme von Analytmolekülen zu einem Quellen des Mantelmaterials. Die durch diesen Quelleffekt bewirkte Verringerung der Dichte des Silicons führt ebenfalls zu einer Abnahme des Brechungsindex n im Mantelmaterial. Auch in diesem Fall werden negative Absorptionsbanden erwartet. Außerdem vermindert das Quellen des Silicons die pro

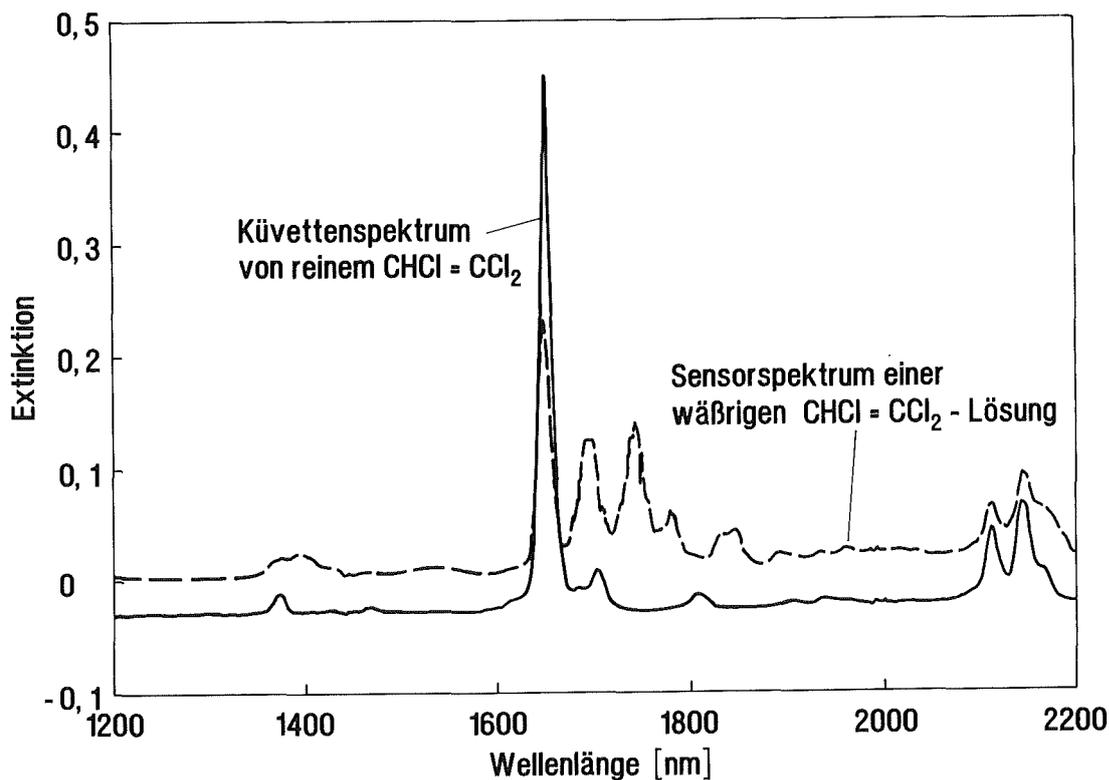


Abb.15: Vergleich des Sensorspektrums einer wäßrigen $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Lösung der Konzentration $0,533 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ mit dem Küvettenpektrum der reinen Komponente (optische Schichtdicke: 1 mm).

Volumenelement vorhandene Anzahl an CH-Gruppen, die mit dem Meßlicht wechselwirken können.

In ähnlicher Weise läßt sich das Spektrum der wäßrigen $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Lösung in Abbildung 15 verstehen. Das Bandenmaximum für die CH-Streckschwingung des Trichlorethens liegt bei 1650 nm, die Bandenmaxima von Polydimethylsiloxan sind zwischen 1700 und 1850 nm zu finden. Während die kürzerwellige Siliconbande beim CH_2Cl_2 -Spektrum in Abbildung 14 noch von dem Substanzpeak überlagert wird, ist sie im Falle der $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Messung ohne Überlappungen zu beobachten.

Zwar führt auch hier die Analytanreicherung zu einem Quellen des Mantelmaterials und es wird daher zunächst eine Abnahme der Bandenintensität erwartet. Demgegenüber steht aber der hohe Brechungsindex des Trichlorethens ($n(\text{CHCl}=\text{CCl}_2) = 1,4774$). Dieser führt bei der Ausbildung des Mischbrechungsindex n zu einer starken Erhöhung der Eindringtiefe d_E des evaneszenten Feldes. In diesem Fall werden positive Absorptionsbanden erhalten. Die durch die Brechungsindexänderung hervorgerufene Zunahme der Extinktionswerte ist dabei größer als deren erwartete Abnahme durch das Quellen des Polymers. Das $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Spektrum zeigt daher ausschließlich positive Banden in Regionen hoher Eigenabsorption des Mantelmaterials.

Zusammenfassend läßt sich feststellen: Generell finden sich alle CKW-Banden, die in Küvetten-Experimenten gefunden werden, auch in den Sensorspektren der entsprechenden wäßrigen Analytlösungen mit guter Übereinstimmung wieder. Allerdings treten Abweichungen im Spektralbereich stärkerer Dämpfungsverluste der PCS-Faser auf, die sich auf Basis der durch die

CKW-Aufnahme hervorgerufene Brechungsindexänderung im Fasermantel verstehen lassen. Dabei war der Einfluß der Polymerquellung auf das Signal stets gering. Darüberhinaus wurde bei der Detektion wäßriger CKW-Lösungen bei keinem der erhaltenen Sensorspektren eine Überlagerung durch Wasserbanden beobachtet.

4.1.4. Bindungseffekte

Neben ihrem Einsatz in der Analytik ist die Infrarotspektroskopie heute eine der am weitesten verbreiteten Methoden zur Untersuchung von Bindungseffekten [64]. Dies ist darin begründet, daß die Schwingfrequenz einer atomaren Oszillation von der Kraftkonstanten k_f der Bindung zwischen den einzelnen Atomen abhängt (Kapitel 2.5.). Führt beispielsweise die Anreicherung eines Analyten zu einer Wechselwirkung mit der Siliconmatrix, so können sich die Resonanzfrequenzen für die Anregung der CH-Infrarotschwingungen im Mantelpolymer ändern. Es ist daher zu erwarten, daß die Aufnahme eines Analyten im Mantelmaterial eines Lichtleiters zu einer kleinen, aber meßbaren Veränderung in der Lage der Absorptionsbanden führen kann. Dies ist bei den erhaltenen Spektren speziell im Bereich der Siliconbanden offensichtlich, da aufgrund der starken Wellenlängenabhängigkeit der transmittierten Lichtintensität schon kleine Verschiebungen zu deutlichen Effekten führen.

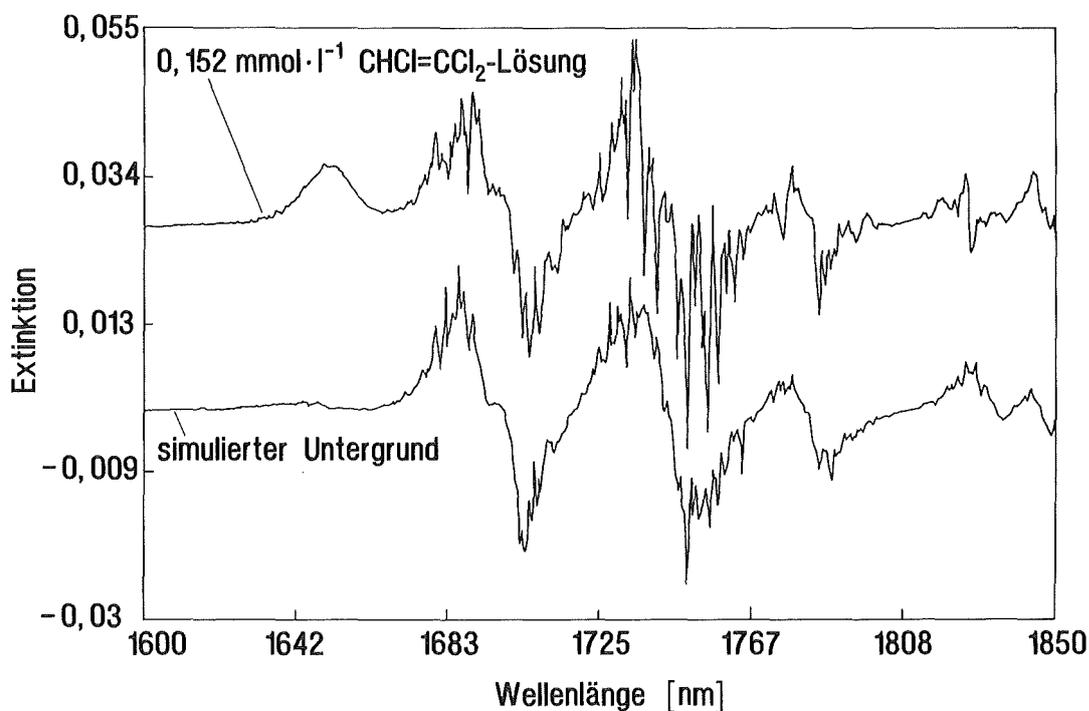


Abb.16: Sensorspektrum einer wäßrigen CHCl=CCl₂-Lösung der Konzentration 20 mg·l⁻¹ (Faserlänge des Sensors: 11,10 m, Faserdurchmesser: 400 µm) und ein rechnerisch erzeugter Untergrund für eine Verschiebung der Siliconabsorptionsbanden um -0,15 nm gegenüber der Referenzintensitätsmessung. Das Substanzspektrum wurde für eine übersichtlichere Darstellung um 0,25 Absorptionseinheiten nach oben verschoben.

Das tatsächliche Auftreten solcher Verschiebungen illustriert Abbildung 16. Hier ist das Sensorspektrum einer wäßrigen $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Lösung mit einer Konzentration von $20 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ gezeigt. Neben dem Substanzpeak bei 1650 nm zeigt das Spektrum deutliche Strukturen im Bereich der Siliconbanden. Diese werden dadurch verursacht, daß sich die CH-Resonanzfrequenzen des Silicons infolge der Analytanreicherung gegenüber der Referenzmessung zu geringeren Wellenlängen verschieben. Um dies zu demonstrieren, wurden in einer rechnerischen Simulation die Absorptionsbanden des Intensitätsspektrums der Faser (Abbildung 13) um diskrete Wellenlängenschritte verschoben. Aus dem so erhaltenen wellenlängenverschobenen Intensitätsspektrum (I) und dem Intensitätsspektrum der unveränderten Faser (I_0) wurde ein Absorptionsspektrum gemäß $-\log(I/I_0)$ berechnet. Die hieraus resultierenden Extinktionswerte wurden daraufhin mit der Gestalt der tatsächlich gemessenen Basislinie verglichen. Dabei findet man bei einer angenommenen Wellenlängenverschiebung von $0,15 \text{ nm}$ zu geringeren Werten eine gute Übereinstimmung dieses rechnerisch erzeugten Untergrundes mit dem, welcher bei einer realen Messung der $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Lösung erhalten wurde.

Dieses Ergebnis deutet auf eine leichte Schwächung der CH-Bindung des Silicons infolge der Wechselwirkung mit dem Analyten hin. Diese Annahme wird durch die Tatsache unterstrichen, daß die beschriebenen Strukturen ausschließlich bei der Aufnahme von Substanzspektren beobachtet wurden. Sensorspektren, die durch das Temperieren einer unbeladenen Sonde erzeugt wurden, zeigen diese Strukturen nicht. Der Einfluß eines im Silicon angereicherten Analyten auf die Lage der Absorptionsbanden ist jedoch nur sehr gering, da in allen Fällen die Verschiebung der Wellenlängen für die Anregung einer Resonanzschwingung deutlich unter 1 nm lag.

4.2. Einfluß des Verteilungsverhaltens des Analyten zwischen Polymer und wäßriger Phase auf die Sensorempfindlichkeit

4.2.1. Experimentell bestimmte Sensitivität der Sonden für verschiedene CKW

Das Meßprinzip der EFA-Sonde beruht im wesentlichen auf einer Extraktion des Analyten in das Mantelmaterial eines Lichtleiters. Aus diesem Grund detektiert der Sensor nicht unmittelbar die Konzentration der CKW in der wäßrigen Phase, sondern vielmehr deren Konzentration in der Polymerphase. Das Verteilungsverhalten des Analyten zwischen beiden Phasen ist somit von entscheidender Bedeutung für die Empfindlichkeit der Sonde.

Zur quantitativen Bestimmung der Abhängigkeit des Sensorsignals von der Analytkonzentration einer wäßrigen CKW-Lösung wurden die jeweiligen Sensorspektren in ihren Bandenmaxima ausgewertet. Um gerätebedingte Basislinienverschiebungen zu eliminieren, wurden die Differenzextinktionen am Peakmaximum und bei der Basislinie in unmittelbarer Nähe des Peaks

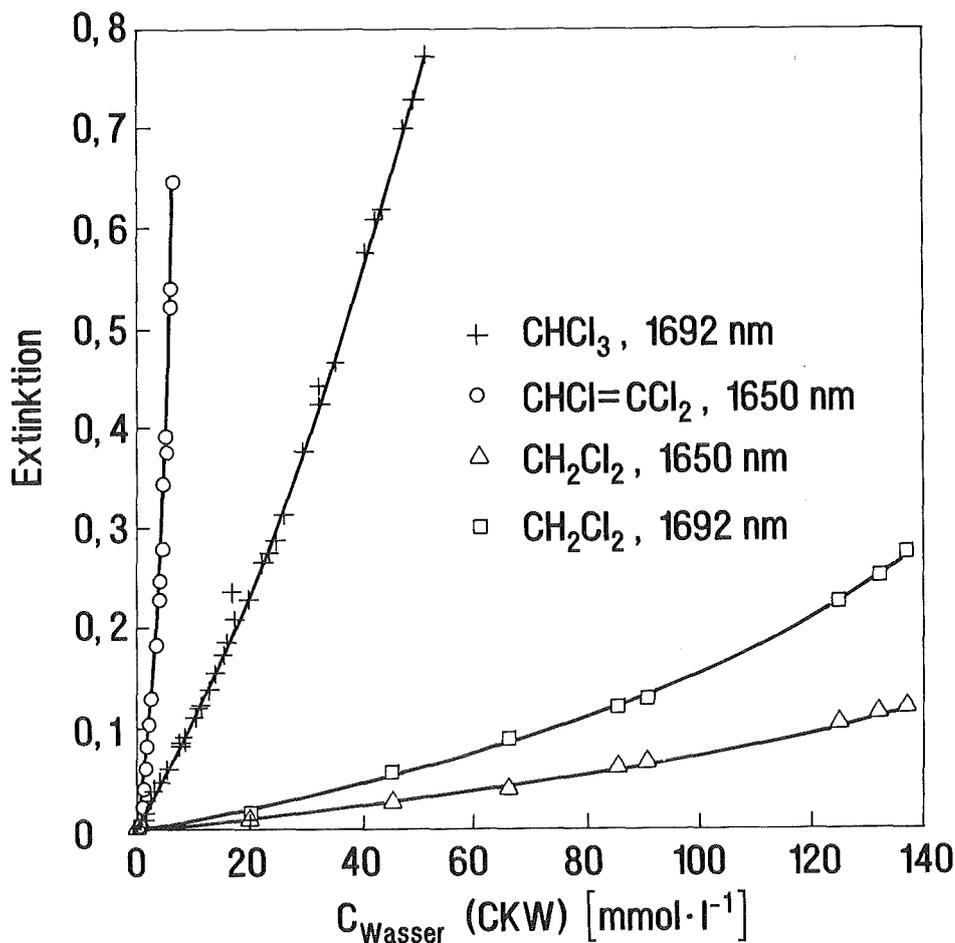


Abb.17: Differenzextinktionen von Dichlormethan, Trichlormethan und Trichlorethen als Funktion der molaren Analytkonzentration in der wäßrigen Phase (Faserlänge der verwendeten Sonde: 6,43 m, Kerndurchmesser der Faser: 210 μm). Die einzelnen Substanzspektren wurden bei den jeweiligen Peakmaxima ausgewertet. Die Abbildung zeigt nicht alle Meßpunkte der Dichlormethanmessung (vergleiche Tabelle 26).

gebildet (die Wellenlängen der zur Auswertung herangezogenen Peaks sowie der Basislinien sind in Tabelle 6 zusammengestellt). Abbildung 17 zeigt die resultierenden Differenzextinktionswerte für drei verschiedene Chlorkohlenwasserstoffe als Funktion ihrer molaren Gleichgewichtskonzentration in der wäßrigen Phase. Die entsprechenden Werte sind im Anhang in den Tabellen 26, 27 und 30 gezeigt.

Das auffallendste Merkmal der Kurven in Abbildung 17 sind die stark unterschiedlichen Sensorempfindlichkeiten $S(\text{CKW})$ für die einzelnen Substanzen. Zur Deutung dieses Sachverhaltes ist das unterschiedlich starke Extraktionsvermögen des Mantelpolymers für die Analyten zu beachten. So wird CHCl=CCl_2 aufgrund seines relativ hohen Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ von 245 sehr viel stärker im Fasermantel des Lichtleiters angereichert als beispielsweise CHCl_3 ($K_{P/W}(\text{CHCl}_3) = 41$) oder CH_2Cl_2 ($K_{P/W}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 11$). Daher können trotz niedriger Trichlorethenkonzentrationen in der wäßrigen Phase hohe Konzentrationen von Trichlorethen in der Polymerphase auftreten, und der Sensor reagiert relativ empfindlich auf die Anwesenheit von CHCl=CCl_2 .

Zur Berechnung der daraus resultierenden Sensorsignale wird Gleichung 27 herangezogen. Dabei werden durch die Bildung der Differenzextinktionen Drifterscheinungen der Basislinie kompensiert, so daß der zweite rein refraktive Term dieser Gleichung vernachlässigbar klein ist. Demnach hängt das Signal eines Sensors gegebener Länge L von zwei Größen ab: dem effektiven Extinktionskoeffizienten ϵ_e und der Analytkonzentration $C_{Polymer}$ im Mantelmaterial. In diesem Kapitel wird der Einfluß der Konzentration $C_{Polymer}$ auf die Sensorempfindlichkeit $S(CKW)$ diskutiert.

4.2.2. Einfluß des Verteilungskoeffizienten auf das Sensorsignal

Bei Kenntnis des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ ist die Analytkonzentration im Mantelmaterial $C_{Polymer}$ leicht aus der Analytkonzentration im Wasser C_{Wasser} zu berechnen. Dadurch ist es prinzipiell möglich, die gemessenen Sensorsignale zu interpretieren, und darüberhinaus das Ansprechverhalten der Sonden für nicht untersuchte Substanzen abzuschätzen, wenn die entsprechenden Werte von $K_{P/W}$ bekannt sind. Dabei führen generell eine geringe Wasserlöslichkeit und ein niedriger Siedepunkt der Substanz zu einer hohen Analytkonzentration im Mantelmaterial (d.h. zu einem hohen $K_{P/W}$ -Wert, Kapitel 2.5.) und so zu einem empfindlichen Ansprechverhalten der Sonden.

Zur Deutung der gemessenen Sensorsignale werden die Gleichungen 27 und 30 zusammengefaßt. Unter Vernachlässigung des zweiten Terms von Gleichung 27 folgt für den Extinktionswert einer EFA-Messung:

$$-\log\left(\frac{I}{I_0}\right) = \eta_m \cdot \epsilon_m \cdot L \cdot K_{P/W} \cdot C_{Wasser} \quad (52)$$

Die hieraus resultierenden Sensorempfindlichkeiten $S(CKW)$ lassen sich für die verschiedenen Chlorkohlenwasserstoffe anhand Gleichung 43 theoretisch berechnen:

$$S(CKW) = \eta_m \cdot \epsilon_m \cdot L \cdot K_{P/W} \quad (53)$$

Um die stark unterschiedlichen Sensitivitäten für verschiedene Analyten deuten zu können, werden in der Folge jene Werte von $S(CKW)$ miteinander ins Verhältnis gesetzt, die mit identischen Sonden gemessen wurden. Auf diese Weise können die Größen η_m und L in erster Näherung als konstant angesehen werden, und die resultierenden Sensitivitäten sind proportional zum Produkt aus dem Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ und dem molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_m des Analyten im Silicon. Dabei wurde Dichlormethan als Bezugssubstanz gewählt, da es sowohl bei 1650 nm als auch bei 1692 nm eine Absorptionsbande besitzt. Die jeweiligen Absorptionsbanden von Trichlormethan und Trichlorethen sind ebenfalls bei diesen Wellenlängen zu finden,

so daß die Sensitivitäten der Analyten bei jeweils identischen Wellenlängen miteinander verglichen werden können:

$$\frac{S(CKW)}{S(CH_2Cl_2)} \approx \frac{K_{P/W}(CKW) \cdot \varepsilon_m(CKW)}{K_{P/W}(CH_2Cl_2) \cdot \varepsilon_m(CH_2Cl_2)} \quad (54)$$

Bei Kenntnis des Verteilungskoeffizienten und des molaren Extinktionskoeffizienten des Analyten im Silicon können die jeweils theoretisch zu erwartenden Verhältnisse der Sensorempfindlichkeiten ermittelt werden. Dabei ist der Wert von $K_{P/W}$ unmittelbar zugänglich (Kapitel 2.5.), so daß nur noch der Wert von ε_m bestimmt werden muß. Dieser wurde anhand einer Reihe von Küvettenpektren der jeweiligen Chlorkohlenwasserstoffe ermittelt. Als Lösungsmittel wurde dabei nicht Silicon sondern Tetrachlorethen gewählt. Die Herstellung einer definierten CKW-Lösung in Tetrachlorethen ist wesentlich einfacher durchzuführen als eine entsprechende "Lösung" im festen Silicon. Darüberhinaus besitzt C_2Cl_4 im NIR keine Absorptionsbanden, welche die auszuwertenden Banden der CKW überlagern. Dennoch sind die Werte des molaren Extinktionskoeffizienten der CKW im Tetrachlorethen mit den entsprechenden Werten im Silicon vergleichbar [15]. Die mittels linearer Regression der Extinktions-/Konzentrationsdaten erhaltenen molaren Extinktionskoeffizienten ε_m faßt Tabelle 6 zusammen.

Anhand der bisher gewonnenen Resultate ist eine qualitative Interpretation der gemessenen Sensorempfindlichkeiten möglich. In den Gleichungen 55 und 56 sind die Produkte aus $K_{P/W}$ und $\varepsilon_m(CKW)$ exemplarisch für $CHCl_3$ und $CHCl=CCl_2$ gebildet und mit dem Wert von CH_2Cl_2 bei der jeweiligen Wellenlänge des Peakmaximums ins Verhältnis gesetzt:

- $CHCl_3$ (bei 1692 nm):

$$\frac{K_{P/W}(CHCl_3) \cdot \varepsilon_m(CHCl_3)}{K_{P/W}(CH_2Cl_2) \cdot \varepsilon_m(CH_2Cl_2)} = \frac{41}{11} \cdot \frac{0,862 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{0,502 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \approx 6,4:1. \quad (55)$$

- $CHCl=CCl_2$ (bei 1650 nm):

$$\frac{K_{P/W}(CHCl=CCl_2) \cdot \varepsilon_m(CHCl=CCl_2)}{K_{P/W}(CH_2Cl_2) \cdot \varepsilon_m(CH_2Cl_2)} = \frac{245}{11} \cdot \frac{0,529 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}}{0,170 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}} \approx 70:1. \quad (56)$$

Um diese Werte nun qualitativ diskutieren zu können, werden in der Folge die gemessenen Sensorsensitivitäten $S(CKW)$ bestimmt. Dabei ist zu beachten, daß die Extinktionswerte generell für höhere Analytmengen deutliche Abweichungen von der Linearität zeigen (Abbildung 17). Dieser Effekt läßt sich durch Brechungsindexänderungen im Mantelmaterial während der Analytanreicherung verstehen und wird im folgenden Kapitel erklärt. Zur Berechnung der Sensor-

empfindlichkeiten aus den Extinktions-/Konzentrationsdaten wurden daher nur die Meßpunkte aus dem linearen Bereich der jeweiligen Kurven verwandt. Ein solcher linearer Bereich wird bei geringen Analytmengen für alle CKW gefunden, da hier Brechungsindexeinflüsse noch keine Rolle für das Sensorsignal spielen (Kapitel 4.3.2., Seite 67ff). Die auf diese Weise erhaltenen Sensitivitäten $S(CKW)$ sind in Tabelle 12 für verschiedene Sensoren und Analyten zusammengestellt. Damit die in den Gleichungen 55 und 56 erhaltenen Quotienten von $K_{P/W} \cdot \epsilon_m(CKW)$ mit den Quotienten der Sensitivitäten verglichen werden können, werden die entsprechenden Verhältnisse von $S(CKW):S(CH_2Cl_2)$ gebildet. Für eine 6,43 m lange Faser (Kerndurchmesser: 210 μm) ergibt sich:

- CHCl_3 (bei 1692 nm):
$$\frac{S(\text{CHCl}_3)}{S(\text{CH}_2\text{Cl}_2)} = \frac{11,64 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,8 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 6,5:1. \quad (57)$$

- $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ (bei 1650 nm):
$$\frac{S(\text{CHCl}=\text{CCl}_2)}{S(\text{CH}_2\text{Cl}_2)} = \frac{50,9 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,0 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 51:1. \quad (58)$$

Vergleicht man die Werte der 400 μm Faser miteinander, so folgt:

- CHCl_3 (bei 1692 nm):
$$\frac{S(\text{CHCl}_3)}{S(\text{CH}_2\text{Cl}_2)} = \frac{9,99 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}}{1,6 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 6,2:1. \quad (59)$$

- $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ (bei 1650 nm):
$$\frac{S(\text{CHCl}=\text{CCl}_2)}{S(\text{CH}_2\text{Cl}_2)} = \frac{40,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}}{0,7 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 58:1. \quad (60)$$

Ein Vergleich mit den Quotienten aus den Gleichungen 55 und 56 zeigt, daß die Werte zumindest qualitativ zu den aus den Verteilungskoeffizienten und den abgeschätzten molaren Extinktionskoeffizienten vorhergesagten Ergebnissen passen. So läßt sich schlußfolgern, daß die Signalempfindlichkeit vor allem durch das Verteilungsverhalten der CKW zwischen dem Polymer und der wäßrigen Phase bestimmt ist. Da die Sonde nicht direkt die Konzentration des Analyten im Wasser, sondern dessen Konzentration im Mantelpolymer des Lichtleiters detektiert, führen vor allem Substanzen mit hohen $K_{P/W}$ -Werten zu einer hohen Sensorempfindlichkeit. Auch dies verdeutlicht die gute Verwendbarkeit der EFA-Sonde in der Umweltanalytik. Nach Gleichung 31 werden vor allem Substanzen mit einer geringen Wasserlöslichkeit besonders gut im Fasermantel angereichert. Daher reagieren die Sonden gerade auf jene CKW empfindlich, deren Sättigungskonzentration im Wasser relativ gering ist.

4.3. Brechungsindexeinflüsse

Die experimentell bestimmten Sensorempfindlichkeiten lassen sich bei Kenntnis des Verteilungsverhaltens der Chlorkohlenwasserstoffe zwischen Polymer und wäßriger Phase zumindest qualitativ verstehen (Kapitel 4.2.). Eine exakte Beschreibung der in Abbildung 17 dargestellten Abhängigkeit der Extinktionen von der Analytkonzentration erfordert jedoch eine genauere Betrachtung der übrigen signalbeeinflussenden Parameter. In diesem Zusammenhang sind vor allem die bei höheren CKW-Konzentrationen im Polymer beobachteten positiven Abweichungen der Extinktionswerte von der Linearität zu deuten. Diese Abweichungen erscheinen auf den ersten Blick etwas ungewöhnlich, da bei Messungen in Transmission zumeist für zunehmend höhere Substanzmengen in der Lösung negative Abweichungen von der Linearität beobachtet werden, wenn man die Extinktionswerte über der Konzentration aufträgt. Bei Messungen mit einer EFA-Sonde ist jedoch zu beachten, daß nicht direkt die Analytkonzentration in der wäßrigen Phase, sondern die korrespondierende Konzentration im Mantelpolymer durch das Meßlicht erfaßt wird. So dürften die beschriebenen Abweichungen teilweise auf eine Veränderung des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ mit zunehmender Anreicherung des Analyten im Polymer zurückzuführen sein. Darüberhinaus müssen die sich ändernden optischen Eigenschaften der verwendeten Fasern während der Analytanreicherung im Mantelmaterial berücksichtigt werden.

4.3.1. Vorhersage des Brechungsindexeinflusses auf den Signalverlauf

Zur Diskussion des Einflusses der Analytanreicherung auf das Sensorsignal wird Gleichung 27 herangezogen. Die beiden Terme dieser Gleichung beschreiben den Beitrag absorptiver und refraktiver Prozesse im Fasermantel auf das Sensorsignal (Kapitel 2.4.). Um deren Abhängigkeit von der Analytkonzentration zu diskutieren wird in der Folge angenommen, daß in allen Fällen der sich durch die Aufnahme des CKW im Silicon ausbildende Mischbrechungsindex aus Analyt und Mantelmaterial durch den reellen Wert n beschrieben werden kann. Darüberhinaus werden die Brechungsindizes der Fasermaterialien für alle Wellenlängen als konstant angesehen ($n_1 = 1,456$, $n_2 = 1,436$). Diese Annahme ist nicht streng erfüllt, da aufgrund der Dispersion des Lichtes die Werte von n_1 und n_2 mit wachsender Wellenlänge leicht abfallen [65]. Dieser Effekt ist bei den hier betrachteten Wellenlängen jedoch relativ gering [66, 67].

Absorptive Prozesse: Die durch die aufgenommenen CKW-Moleküle hervorgerufene Lichtabsorption wird durch den ersten, absorptiven Term dieser Gleichung beschrieben. Dabei hängt das resultierende Signal linear von der Faserlänge L , der Analytkonzentration im Polymer $C_{Polymer}$ und dem effektiven Extinktionskoeffizienten ϵ_e ab. Von besonderer Bedeutung zur Erklärung der beschriebenen Nichtlinearitäten der Sensorsignale ist die Tatsache, daß ϵ_e stark vom sich

ändernden Brechungsindex während der Anreicherung einer hydrophoben Substanz im Silicon abhängt. Faßt man die Gleichungen 12, 13, 25 und 28 zusammen, so folgt:

$$\epsilon_e = \frac{2\sqrt{2} \cdot \lambda \cdot \epsilon_m}{3 \cdot \pi r} \cdot \frac{1}{NA} \quad (61)$$

In einer Faser ist somit bei identischer Wellenlänge λ , konstantem molaren Extinktionskoeffizienten der angereicherten Substanz ϵ_m und konstantem Radius r der effektive Extinktionskoeffizient ϵ_e eine Funktion der numerischen Apertur NA . Die mit der Anreicherung des Analyten verbundene Brechungsindexänderung im Mantelmaterial führt zu einer Änderung der numerischen Apertur (Gleichung 9) und demnach auch zu einer Änderung des effektiven Extinktionskoeffizienten ϵ_e . Für die in dieser Arbeit verwendeten Lichtleiter wurden die resultierenden, effektiven Extinktionskoeffizienten berechnet und auf den Wert der unbeladenen Faser normiert ($n_2 = 1,436$, $NA_0 = 0,24$). Abbildung 18 zeigt den Verlauf von ϵ_e für verschiedene Werte des Mischbrechungsindex n im Silicon.

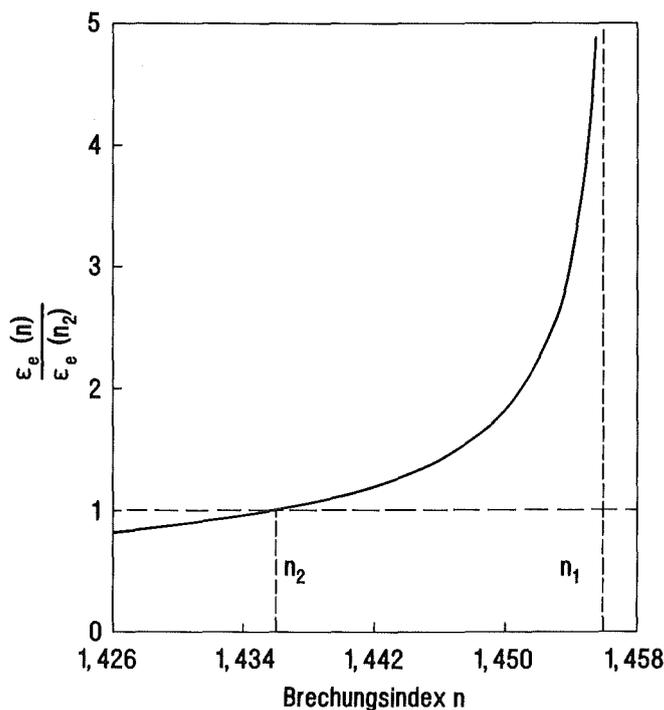


Abb.18: Normierter effektiver Extinktionskoeffizient ϵ_e gegen den Mischbrechungsindex n des den Faserkern umgebenden Mediums (Analyt und Polymer).

Man erkennt, daß die Ausbildung des Mischbrechungsindex n aus Mantelmaterial und Analyt zu einer nichtlinearen Veränderung des effektiven Extinktionskoeffizienten führt. Nach Gleichung 27 ist dies mit einem nichtlinearen Verlauf des Absorptionssignals verbunden, wenn sich mit zunehmender Analytkonzentration in der Polymerphase der Brechungsindex im Fasermantel ändert. Dabei müssen generell zwei Fälle unterschieden werden: Das Eindringen der hydrophoben Teilchen in die extrahierende Membran führt entweder zu einem Anwachsen oder zu einer Abnahme des Wertes von n .

Zuerst wird der Fall betrachtet, in dem die Aufnahme des Analyten im Fasermantel zu einem Anwachsen von n führt ($n > n_2$). Hier wird gemäß Abbildung 18 ein Anwachsen des Wertes von ϵ_e erwartet. Bei einer kleinen Brechungsindexänderung verläuft der Anstieg von ϵ_e anfänglich praktisch linear, doch für eine weitere Annäherung von n an den Brechungsindex des Quarzglas-kerns n_1 steigt der effektive Extinktionskoeffizient immer deutlicher an. Trägt man die resultierende Extinktion über die Konzentration auf, so folgt aus Gleichung 27, daß das Sensorsignal anfänglich einen linearen Anstieg zeigen sollte. Jedoch mit zunehmend höheren Analytkonzentrationen wächst das Signal aufgrund der sich weiter erhöhenden Werte von ϵ_e immer stärker an. Überschreitet der Brechungsindex des CKW-beladenen Polymers schließlich den des Faserkerns ($n > n_1$), so geht der Wert für ϵ_e (bzw. das Sensorsignal) gegen unendlich. In diesem Fall ist der Fasermantel nicht mehr optisch dünner als der Kern, und es findet keine Totalreflexion mehr statt. Das gesamte Licht wird bereits bei den ersten Reflexionen im Lichtleiter ausgekoppelt.

Im zweiten zu diskutierenden Fall wird die Abnahme des Mischbrechungsindex n während der Substanzextraktion in den Fasermantel betrachtet ($n < n_2$). Nach Abbildung 18 ist hier eine Verminderung von ϵ_e mit zunehmender Analytanreicherung zu erwarten. Dabei zeigt die Kurve einen wesentlichen Unterschied zum vorher beschriebenen Fall als n mit weiterer CKW-Aufnahme wuchs. Während dort der Wert für ϵ_e bei weiterer Substanzaufnahme im Mantelmaterial immer deutlicher ansteigt, verläuft hier die Kurve des effektiven Extinktionskoeffizienten zunehmend flacher, je kleiner der Mischbrechungsindex n wird. Setzt man die verschiedenen Werte für ϵ_e in Gleichung 27 ein, so läßt sich auch hier der Verlauf des Sensorsignals qualitativ vorhersagen. Die Aufnahme geringer Substanzmengen führt lediglich zu einer geringen Abnahme des Brechungsindex im Mantelpolymer. Nach Abbildung 18 wird hier anfänglich eine lineare Abnahme des effektiven Extinktionskoeffizienten erwartet, und die resultierende Sensorempfindlichkeit sinkt zunächst linear mit steigender Analytkonzentration im Mantelpolymer. Bei größeren Substanzmengen sinkt zwar der Mischbrechungsindex n immer weiter, doch der Wert des effektiven Extinktionskoeffizienten bleibt relativ stabil. Demnach sinkt die Sensitivität einer Sonde nicht weiter mit zunehmender Analytkonzentration, sondern erreicht für höhere Analytmengen in der extrahierenden Membran einen relativ konstanten Wert. Trägt man die resultierenden Extinktionen gegen die jeweiligen CKW-Konzentrationen auf, wird für höhere Substanzmengen im Mantelmaterial eine leicht nach unten gekrümmte Kurve beobachtet.

So kann in beiden Fällen (d.h. bei einem Anwachsen und bei einer Abnahme von n) für höhere Analytkonzentrationen eine Abweichung der Signale von der Linearität vorhergesagt werden. Diese Abweichung ist für Teilchen mit einem hohen Brechungsindex ($n(CKW) > n_2$) jedoch viel deutlicher als bei Teilchen mit einem niedrigeren Brechungsindex ($n(CKW) < n_2$).

Refraktive Prozesse: Das EFA-Signal wird nicht nur durch Lichtabsorption im Mantelmaterial hervorgerufen. Die durch die Analytanreicherung hervorgerufene Brechungsindexänderung im Silicon führt darüberhinaus zu einer generellen Änderung der optischen Eigenschaften des

Lichtleiters, die auch neben einer Absorptionsbande beobachtet werden können ($\epsilon_e \cong 0$). Hier ist der erste Term von Gleichung 27 ungefähr null. Diesen Einfluß der von der Absorption unabhängigen, rein refraktiven Prozesse im Fasermantel auf das Sensorsignal beschreibt der zweite Term von Gleichung 27. Abbildung 19 zeigt das erwartete Sensorsignal für die in dieser Arbeit verwendeten Fasern als Funktion des Mischbrechungsindex n .

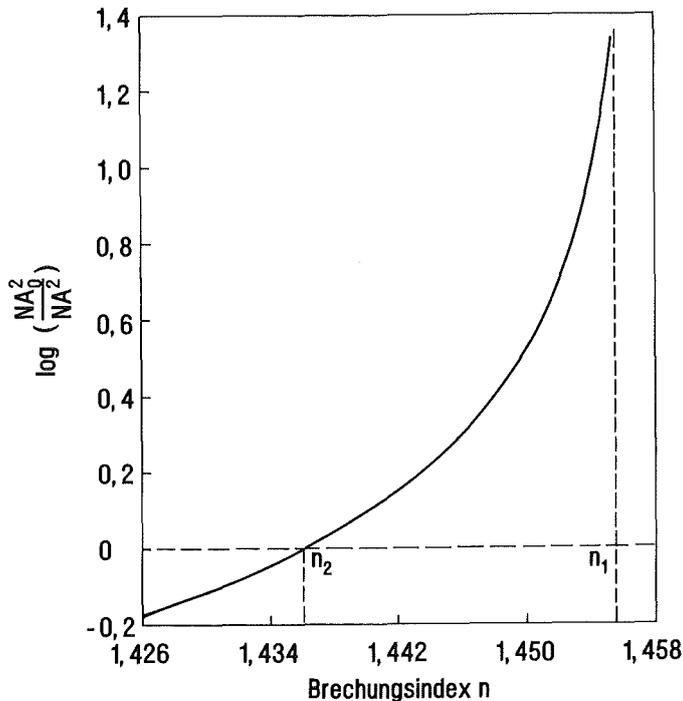


Abb.19: Beitrag des rein refraktiven Einflusses von n auf das Sensorsignal (vergleiche 2. Term von Gleichung 27).

Erneut soll zuerst der Fall betrachtet werden, bei dem die Aufnahme einer Substanz in der extrahierenden Membran zu einer Zunahme von n im Mantelmaterial führt. Hier ist die Anreicherung eines Stoffes mit einer Abnahme der numerischen Apertur NA verbunden (Kapitel 2.2.). Weniger Licht wird in der Faser durch Totalreflexion transportiert, und die resultierenden Extinktionswerte steigen mit wachsendem n immer deutlicher. Auch hier wird alles Licht ausgekoppelt, wenn der Brechungsindex des Fasermantels den des Faserkerns erreicht. Führt hingegen die Anreicherung des Analyten zu einer Abnahme des Brechungsindex im Mantelpolymer, steigt die numerische Apertur und die resultierenden Extinktionswerte sind negativ.

Im Gegensatz zu absorptiven Prozessen, bei denen Brechungsindexänderungen multiplikativ (über den effektiven Extinktionskoeffizienten ϵ_e) in die Extinktionswerte einer EFA-Messung eingehen, tragen refraktive Prozesse als additiver Term zu den Spektren bei. Dieser Beitrag ist weder von der Länge L , noch vom Kerndurchmesser $2r$ der Faser abhängig (Gleichung 26 oder zweiter Term von Gleichung 27). Er kann daher leicht von dem durch Absorptionsprozesse im Mantelmaterial hervorgerufenen Beitrag unterschieden werden, wenn man den Einfluß der Parameter L und $2r$ auf das Sensorsignal untersucht.

4.3.2. Vergleich des tatsächlichen mit dem vorhergesagten Signalverlauf

Wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde, wird für die Sensorsignale aller untersuchten Substanzen zunächst ein linearer Verlauf der Extinktions-/Konzentrationsdaten erwartet, der für zunehmend höhere Analytkonzentrationen jedoch Abweichungen von der Linearität zeigen sollte.

Tatsächlich zeigen alle Sensorsignale bei der Detektion geringer Substanzmengen anfänglich einen linearen Anstieg der Extinktionswerte mit der Konzentration. Dies dokumentiert Abbildung 20, in der die Signale einer Anzahl stark verdünnter, wässriger Trichlorethenlösungen gezeigt sind. Trotz eines starken Einflusses des hohen Brechungsindex von $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ auf den effektiven Extinktionskoeffizienten sind keine Abweichungen der Sensorsignale von der Linearität zu beobachten.

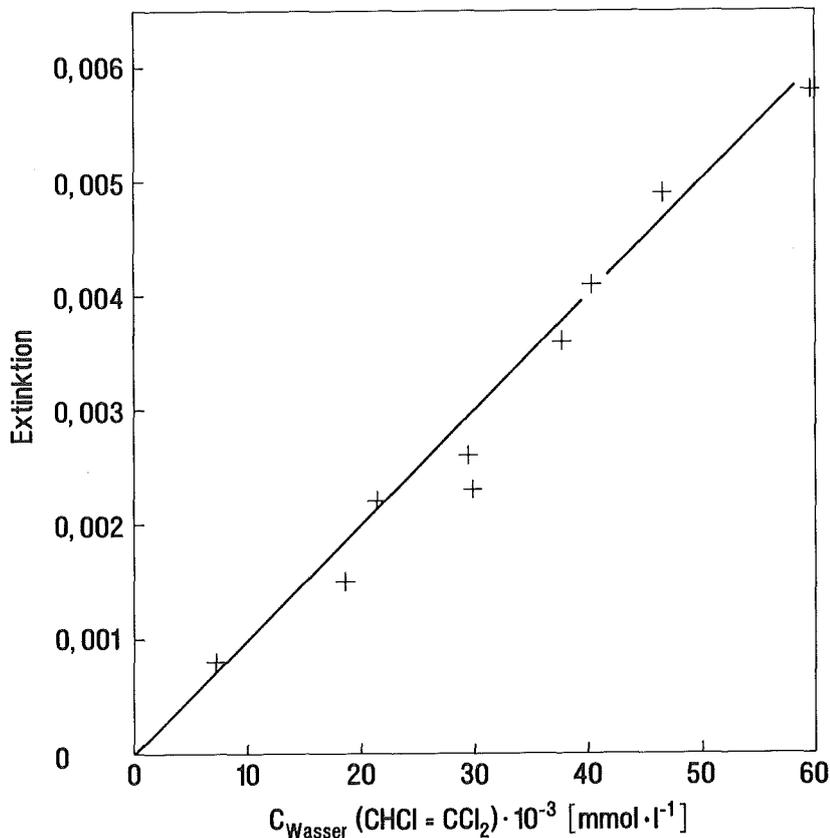


Abb.20: Differenzextinktionen von $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ als Funktion der molaren Konzentration im Wasser (Faserlänge der verwendeten Sonde: 11,10 m, Kerndurchmesser der Faser: 400 μm).

Dies ändert sich jedoch bei der Detektion von höher konzentrierten Lösungen. Werden beispielsweise Stoffe wie CHCl_3 oder $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ im Mantelmaterial eines EFA-Sensors angereichert, vergrößert sich der Mischbrechungsindex n mit wachsender Analytkonzentration deutlich. So zeigen die Extinktions-/Konzentrationsdaten dieser Substanzen zunehmend größere positive Abweichungen von der Linearität, je höher die Konzentration der untersuchten Lösung ist. Auf

eine ausführliche Darstellung der gemessenen Extinktions-/Konzentrationsdaten wird an dieser Stelle verzichtet. Die entsprechenden Grafiken sind in den Kapiteln 4.4. bis 4.6. gezeigt. Dabei wächst der Wert von n im Falle einer CHCl_3 -Aufnahme ($n(\text{CHCl}_3) = 1,4459$) weniger deutlich als bei einer Aufnahme von $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ ($n(\text{CHCl}=\text{CCl}_2) = 1,4774$). Aus diesem Grund zeigen die Sensorsignale von Trichlorethen schon bei geringeren Analytkonzentrationen Abweichungen von der Linearität (vergleiche Abbildung 29, Seite 83), während die Trichlormethansignale über einen weiten Bereich proportional mit der Konzentration ansteigen (Abbildung 28, Seite 82). Darüberhinaus sind die Sensorsignale der $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Messung aufgrund erhöhter Werte für ϵ_e und $\log(\text{NA}_0^2 / \text{NA}^2)$ generell stärker gekrümmt als die der CHCl_3 -Messung. Im Falle extrem hoher Brechungsindizes der Analyten können dabei die Werte für ϵ_e und $\log(\text{NA}_0^2 / \text{NA}^2)$ gegen unendlich gehen (Abbildungen 18 und 19) und alles Licht wird aus der Faser ausgekoppelt. Eine solche totale Lichtauskopplung wurde beobachtet, wenn man den Sensor in Substanzen mit hohen Werten von $n(\text{CKW})$ wie beispielsweise reines Tri- oder Perchlorethen eintaucht.

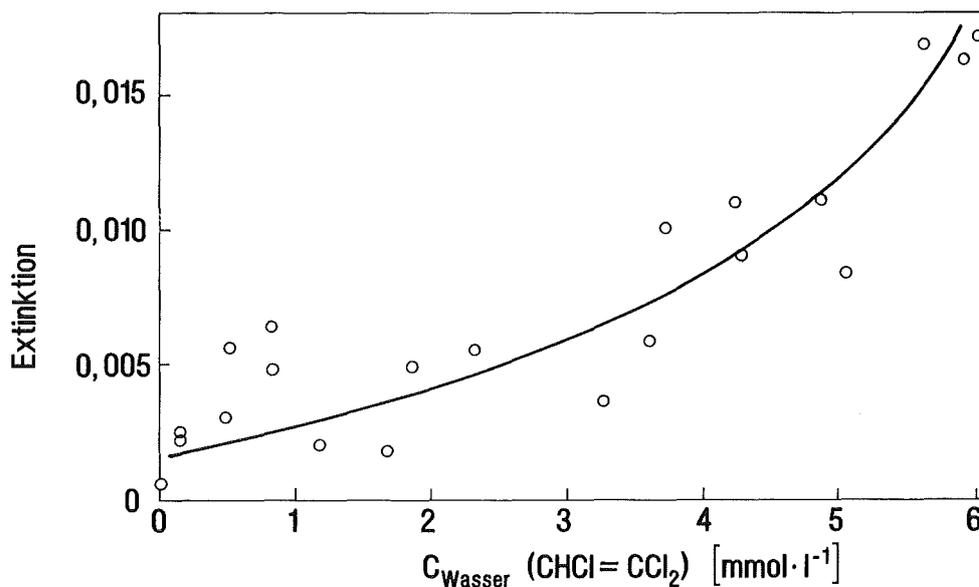


Abb.21: Extinktionswerte der Basislinie bei 1580 nm für $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Lösungen verschiedener Konzentration (Faserlänge des Sensors: 6,43 m, Faserdurchmesser: 210 μm).

Dabei ist der rein refraktive Beitrag des Analyten, der additiv zum Sensorsignal beiträgt, stets gering. Dieser Absorptionsoffset läßt sich experimentell leicht erkennen, wenn man die Spektren neben einer Absorptionsbande betrachtet. Abbildung 21 zeigt die mit einer EFA-Sonde gemessenen Extinktionen wäßriger Trichlorethenlösungen bei der nichtabsorbierenden Wellenlänge von 1580 nm. Zwar zeigen die Werte den Einfluß gerätebedingter Basisliniendrifts, die bisher durch die Bildung der Differenzextinktionen eliminiert werden konnten, doch läßt sich trotz der starken Streuung der einzelnen Meßpunkte eine leichte Zunahme der Extinktionswerte

für zunehmend höhere Analytkonzentrationen erkennen. Die hieraus resultierenden additiven Zuwächse zum Sensorsignal betragen im Mittel jedoch nur 2 bis 3% der entsprechenden Extinktionswerte im jeweiligen Peakmaximum bei 1650 nm. Eine ähnliche Beobachtung wurde bei den übrigen Messungen dieser Arbeit gemacht. Daher scheint es gerechtfertigt, in der Folge bei der Diskussion wichtiger Einflußgrößen auf das Sensorsignal refraktive Einflüsse zu vernachlässigen.

So lassen sich die Abweichungen der Extinktions-/Konzentrationsdaten von der Linearität im wesentlichen durch die beschriebenen Einflüsse des Mischbrechungsindex n auf den absorptiven Beitrag des Analyten zum Sensorsignal erklären. Darüberhinaus müssen jedoch Veränderungen im Verteilungsgleichgewicht zwischen Polymer und wäßriger Phase mit zunehmend höheren Konzentrationen in Betracht gezogen werden. Dies verdeutlicht der Signalverlauf der Dichlormethanmessung (vergleiche Abbildung 17). CH_2Cl_2 besitzt einen geringeren Brechungsindex als das Mantelpolymer ($n(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 1,4246$). Schätzt man den Beitrag des durch die CH_2Cl_2 -Aufnahme resultierenden Mischbrechungsindex n auf das Sensorsignal ab, so wird ein relativ linearer Verlauf der Extinktions-/Konzentrationsdaten über den gesamten Konzentrationsbereich erwartet. Erst bei Analytmengen nahe der Sättigungskonzentration in der wäßrigen Phase werden leicht negative Abweichungen der Sensorsignale vorhergesagt. Demgegenüber zeigen die tatsächlich gemessenen Werte besonders bei höheren Konzentrationen positive Abweichungen von der Linearität (Abbildung 17). Dies kann momentan nur anhand einer deutlichen Zunahme des Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ erklärt werden. Zimmermann untersuchte das Anreicherungsverhalten wäßriger CKW-Lösungen in Polydimethylsiloxan und fand generell ein Anwachsen der $K_{P/W}$ -Werte für wachsende Analytkonzentrationen [68]. Zwar konnte dieses Verhalten für die hier relevanten Chlororganika CH_2Cl_2 , CHCl_3 und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ gezeigt werden, doch liegt zur Zeit nicht genügend Datenmaterial vor, um den Einfluß zu quantifizieren.

4.3.3. *Physikalische Interpretation des Brechungsindexeinflusses*

Es konnte bisher gezeigt werden, daß refraktive Einflüsse fast ausschließlich über eine Veränderung der absorptiven Eigenschaften des optisch dünneren Mediums das Sensorsignal beeinflussen. So zeigen die Sensorspektren vor allem in Regionen starker Eigenabsorption des Analyten (Kapitel 4.3.2.) oder des Mantelpolymers (Kapitel 4.1.3.) deutliche Signale, während diese in Regionen schwacher Absorption nicht zu beobachten sind.

Für eine qualitative Interpretation dieser Ergebnisse wird Gleichung 19 herangezogen. Durch die Anreicherung des Analyten im Mantelmaterial ändert sich dessen Brechungsindex. Dies ist mit einer generellen Änderung der Eindringtiefe d_E des Meßlichtes in die extrahierende Membran verbunden. Führt die Extraktion einer Substanz beispielsweise zu einem Anwachsen des Mischbrechungsindex n , so steigen die Werte von d_E über den gesamten Wellenlängenbereich. In Regionen schwacher Lichtabsorption führt eine solche Zunahme von d_E jedoch nur zu geringen

Änderungen an transmittierter Lichtintensität, da die Lichtwellen kaum geschwächt werden. Die Spektren zeigen hier keine merklichen Einflüsse des Mischbrechungsindex n . Anders stellen sich die Verhältnisse in Regionen starker Eigenabsorption des Mantelmaterials dar. Ist die Aufnahme des Analyten mit einem Anwachsen von d_E verbunden, so erhöht sich die Zahl absorbierender Teilchen, welche sich im Bereich des quergedämpften Feldes befinden. Aus diesem Grund treten hier starke Intensitätsverluste der transmittierten Lichtstrahlen auf. In Analogie hierzu erhöht sich die durch die Faser transportierte Lichtintensität, wenn die Analytanreicherung zu einer Verringerung der Eindringtiefe führt. So ist eine Veränderung der optischen Eigenschaften der Glasfaser gerade in Regionen hoher Extinktionskoeffizienten des Analyten einerseits oder des Mantelpolymers andererseits mit merklichen Signalveränderungen der EFA-Sonde verbunden.

4.3.4. Messung NIR-inaktiver Substanzen

Der starke Einfluß des Mischbrechungsindex n auch auf den Absorptionsterm des Sondensignals kann zur indirekten Detektion NIR-inaktiver Substanzen genutzt werden. Wie bereits diskutiert, zeigen die Spektren in Regionen starker Eigenabsorption des Siliconpolymers meßbare Brechungsindexeinflüsse (Kapitel 4.1.3.). Bei der Aufnahme einer hydrophoben Substanz im

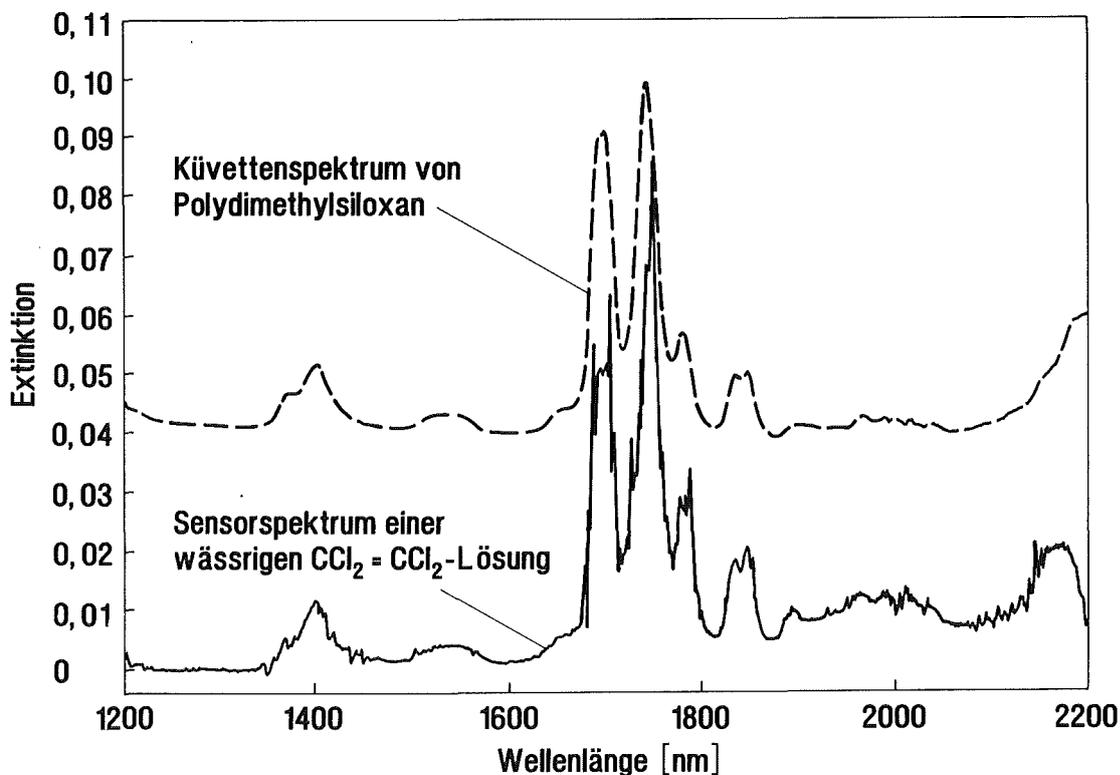


Abb. 22: Sensorspektrum einer mit einer EFA-Sonde (Faserlänge: 6,43 m, Kerndurchmesser: 400 μm) gemessenen gesättigten wässrigen $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ -Lösung und das Küvettenpektrum von reinem Polydimethylsiloxan (optische Weglänge L_{opt} : 1 mm). Das Küvettenpektrum des Polydimethylsiloxans wurde zur übersichtlicheren Darstellung der Signale um 0,04 Absorptionseinheiten nach oben verschoben.

Fasermantel verändert die Ausbildung des Mischbrechungsindex n die Eindringtiefe d_E des evaneszenten Feldes. Zwar führt die Anreicherung einer NIR-inaktiven Substanz zu keiner detektierbaren Wechselwirkung des Lichtes mit dem Analyten selbst, doch kann das Licht aufgrund seiner veränderten Eindringtiefe mit einer unterschiedlichen Anzahl von absorbierenden Molekülen des Mantelmaterials wechselwirken.

Die daraus resultierende Möglichkeit der Analyse NIR-inaktiver Substanzen illustriert Abbildung 22, welche das Spektrum einer gesättigten Lösung von Perchlorethen in Wasser zeigt. Die geringe Wasserlöslichkeit und der hohe Siedepunkt dieser Substanz lassen den hohen Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ von etwa 3000 erwarten (Tabelle 3). Verbunden mit einem relativ hohen Brechungsindex von 1,5053 (Tabelle 2) zeigt die Meßsonde deutliche Signale bei einer $\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$ -Aufnahme. Dabei handelt es sich ausschließlich um Banden, die durch eine CH-Absorption des als Mantelmaterial verwendeten Polydimethylsiloxan hervorgerufen werden. Dies belegt das ebenfalls gezeigte Küvettenspektrum von reinem Polydimethylsiloxan. Es zeigt exakt die gleichen Absorptionsbanden, wie das durch die Perchlorethenaufnahme verursachte Siliconspektrum der Sonde.

4.3.5. Anomale Dispersion

In der Literatur wurde bereits von merklichen Beiträgen anomaler Dispersion auf die Signale von mit dünnen Polymermembranen beschichteter Sensoren berichtet [69]. Diese traten sowohl im längerwelligen Spektralbereich des IR als auch im kürzerwelligen UV/Vis auf. Daher ist es von generellem Interesse, inwieweit der Effekt der anomalen Dispersion bei den Messungen dieser Arbeit zu einer Veränderung des Brechungsindex im Mantelpolymer und somit zu einer Störung bei der Auswertung der Absorptionsbanden führen kann. Um diesen Einfluß quantifizieren zu können, muß der Absorptionskoeffizient α des absorbierenden Materials bekannt sein.

Allgemein ist der Absorptionskoeffizient α eines absorbierenden Mediums aus dem Verhältnis der Extinktion $-\log(I/I_0)$ und der optischen Weglänge L_{opt} gegeben (Gleichung 4). Während bei Messungen in Transmission der Wert von L_{opt} durch die Dicke der Küvette definiert ist, existiert bis heute keine allgemein gültige Definition der optischen Weglänge des Lichtes im querge-dämpften Feld eines Lichtleiters. Um den Absorptionskoeffizienten einer EFA-Messung $\alpha(EFA)$ dennoch berechnen zu können, wird angenommen, daß die optische Weglänge L_{opt} des Lichtes im absorbierenden Medium durch das Produkt aus dem Bruchteil der Lichtintensität im evaneszenten Feld und der Faserlänge gegeben ist:

$$L_{opt} = \eta_m \cdot L. \quad (62)$$

(Für die in dieser Arbeit verwendeten Fasern können allgemein η_m -Werte von größenordnungsmäßig 0,001 abgeschätzt werden (Kapitel 4.6.). Vernachlässigt man den Einfluß der Faserkrüm-

mung auf die Eindringtiefe des Meßlichtes in das Mantelmaterial (Kapitel 4.4.), so besitzt nach Gleichung 62 beispielsweise ein 6 Meter langer Sensor eine "optische Weglänge" im Silicon von nur etwa 6 mm.)

Nimmt man weiterhin an, daß die Lichtabsorption ausschließlich durch den im Fasermantel angereicherten Analyten hervorgerufen wird, so läßt sich mit Gleichung 4 der Wert für $\alpha(EFA)$ aus dem Sensorsignal $-\log(I/I_0)$ berechnen:

$$\alpha(EFA) = \frac{-1}{\eta_m \cdot L} \cdot \log\left(\frac{I}{I_0}\right). \quad (63)$$

Mit den Gleichungen 27, 28 und 30 folgt dann unter Vernachlässigung refraktiver Einflüsse auf das Sensorsignal:

$$\alpha(EFA) = \varepsilon_m \cdot K_{P/W} \cdot C_{Wasser} = \varepsilon_m \cdot C_{Polymer}. \quad (64)$$

Demnach ist der Absorptionskoeffizient einer EFA-Messung von der Faserlänge des Sensors und dem Wert von η_m unabhängig. Ein vergleichbares Resultat erhält man für die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten in Transmission. Werden die Gleichungen 4 und 29 zusammengefaßt, so folgt für den Absorptionskoeffizienten $\alpha(Transmission)$ bei Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes:

$$\alpha(Transmission) = \varepsilon_m \cdot C_{Wasser}. \quad (65)$$

Ein Vergleich der Gleichungen 64 und 65 zeigt, daß der Absorptionskoeffizient generell aus dem Produkt des molaren Extinktionskoeffizienten ε_m und der Konzentration des absorbierenden Stoffes gegeben ist. Dabei ist es ohne Bedeutung, ob die Lichtdämpfung durch eine Absorption im evaneszenten Feld oder in Transmission verursacht wurde.

Der Anteil der anomalen Dispersion durch Lichtabsorption des Analyten auf das Sensorsignal wird in der Folge am Beispiel der Messung einer gesättigten Trichlorethenlösung berechnet. Mit einem Wert des molaren Extinktionskoeffizienten ε_m von $0,529 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ für $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ in Polydimethylsiloxan (Tabelle 6), einem Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ von 245 (Tabelle 3) und einer maximalen Analytkonzentration C_{Wasser} von $8,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (Tabelle 4) folgt aus Gleichung 64 ein Wert für $\alpha(EFA)$ von $108,5 \text{ m}^{-1}$. Der resultierende Absorptionsindex $k(\alpha)$ ergibt sich nach Gleichung 3 für eine 1650 nm Welle in einem Medium mit dem abgeschätzten Mischbrechungsindex n aus Analyt und Mantelpolymer von 1,446 etwa zu $9,85 \cdot 10^{-6}$. Nach Gleichung 5 läßt sich dann ein Wert von $\Delta n^2 = 2,05 \cdot 10^{-5}$ berechnen. Die aus diesem Wert resultierende Änderung des Brechungsindex n beträgt lediglich $4,9 \cdot 10^{-4} \%$ des ursprünglichen Wertes. Eine solche Änderung des Brechungsindex, hervorgerufen durch den Effekt der anomalen Dispersion, ist mit einer EFA-Sonde nicht mehr detektierbar.

Alle in dieser Arbeit untersuchten Chlorkohlenwasserstoffe besitzen vergleichbare molare Extinktionskoeffizienten (Tabelle 6) und relativ ähnliche Sättigungskonzentrationen im Mantelpolymer (Tabelle 4). Aus diesem Grund sind die resultierenden $\alpha(EFA)$ -Werte alle relativ ähnlich, und es kann davon ausgegangen werden, daß der Einfluß der anomalen Dispersion auf das Sensorsignal im allgemeinen vernachlässigt werden kann. Zu demgleichen Ergebnis gelangt man, wenn man den Einfluß der Lichtabsorption im Mantelpolymer selbst berechnet. Für die Auswertung der Hauptabsorptionsbande des Polydimethylsiloxans bei 1742 nm folgt aus Abbildung 22: $L_{opt} = 1$ mm, $-\log(I/I_0) = 0,06$, $\alpha(Transmission) = 60 \text{ m}^{-1}$ (Gleichung 65). Für eine Wellenlänge von 1742 nm und einen Brechungsindex von 1,436 folgt dann: $k(\alpha) = 5,7 \cdot 10^{-6}$ (Gleichung 3) und $\Delta n^2 = 1,19 \cdot 10^{-5}$ (Gleichung 5). Diese aus der Messung in Transmission erhaltene Brechungsindexänderung beträgt lediglich $2,8 \cdot 10^{-4} \%$ des ursprünglichen Wertes. Aus diesem Grund sind in allen Fällen die Einflüsse der anomalen Dispersion des Analyten einerseits und des Mantelmaterials andererseits auf das Sensorsignal vernachlässigbar klein.

4.4. Einfluß des Biegeradius der Sensorfaser

Bei der bisherigen Diskussion wurde der Einfluß einer Analytextraktion in den Fasermantel eines Lichtleiters auf die resultierenden Signale eines EFA-Sensors betrachtet. Die geometrischen Parameter der Sonde fanden dabei noch keine Beachtung. Deren Einfluß auf das Sensorsignal ist jedoch von generellem Interesse, um Sonden konstruieren zu können, die für eine bestimmte Aufgabenstellung am besten geeignet sind. Daher werden in der Folge die Einflüsse der geometrischen Faserparameter Biegeradius R , Durchmesser $2r$ und Länge L auf das Sensorsignal untersucht.

4.4.1. Sensorsignale bei verschiedenen Faserkrümmungen

Eine quantitative Vorhersage des Effektes der Faserkrümmung auf das Signal eines Sensors bei gegebener Geometrie ist schwierig, da es bis heute keine exakte Ableitung des Lichttransports aller Moden eines gekrümmten Lichtleiters gibt (Kapitel 2.2.). Am deutlichsten reagieren dabei jene Strahlen auf eine Biegung der Faser, die im Punkt A in Abbildung 2 reflektiert werden. Eine Ableitung der Totalreflexionsbedingung ist für diese Strahlen im Anhang (Kapitel 6.4.) zu finden. Aus den dort gewonnenen Resultaten für $\theta_c(R)$ und $NA_0(R)$ läßt sich allgemein schlußfolgern, daß ein leichtes Biegen von optischen Leitern ($R \gg 2r$) anfänglich nur zu geringen Veränderungen des Lichttransports in der Faser führt. Dies ändert sich jedoch für zunehmend engere Biegeradien. Hier werden deutliche Zunahmen des kritischen Winkels, bzw. Abnahmen der numerischen Apertur erwartet [30].

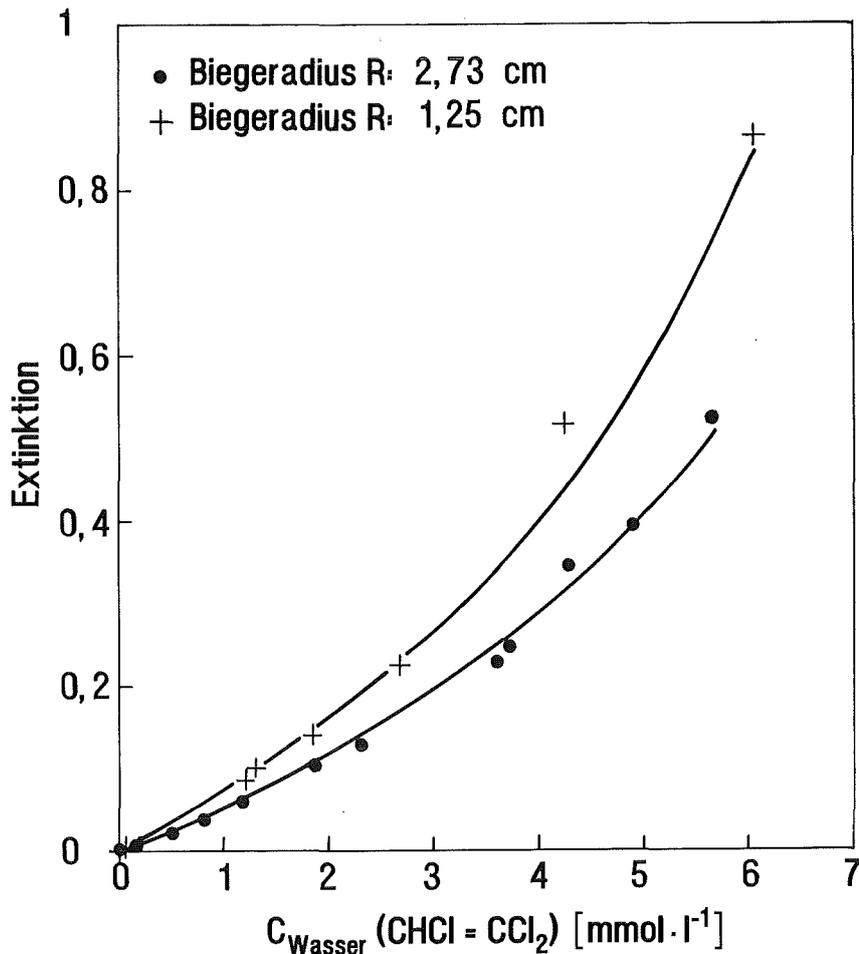


Abb. 23: Absorptionssignal einer EFA-Sonde (Faserlänge: 6,43 m, Kerndurchmesser: 400 μm) für Trichlorethen bei verschiedenen Biegeradien.

Zur Diskussion des Einflusses der Faserkrümmung auf das Signal eines Sensors wird zunächst dessen Einfluß auf die Eindringtiefe des quergedämpften Feldes in das Mantelpolymer des Lichtleiters diskutiert. Anhand der hier gewonnenen Resultate läßt sich dann das Signal qualitativ vorhersagen. Es ist bekannt, daß in einem gebogenen Lichtleiter die jeweiligen Moden eine höhere Eindringtiefe in das Mantelmaterial besitzen als in einem geraden Lichtleiter [70, 71]. So wird allgemein eine Zunahme der Sensorsensitivität mit abnehmendem Biegeradius erwartet, da sich mit zunehmender Eindringtiefe der einzelnen Moden die Wechselwirkungsstrecke des quergedämpften Feldes mit den Analytmolekülen erhöht (vergleiche Kapitel 4.3.3.). Demnach werden mehr Teilchen pro Fasersegment von dem Meßlicht erfaßt, und das Sensorsignal wächst an [72].

Abbildung 23 zeigt die Absorptionssignale einer 6,43 m langen Sensorfaser (Kerndurchmesser: 210 μm) mit verschiedenen Krümmerradien für eine CHCl=CCl_2 -Messung. Zur Auswertung der Bande wurde die Extinktion in ihrem Maximum bei 1650 nm aufgenommen und der Extinktionswert der Basislinie bei 1580 nm abgezogen (Tabelle 30). Ungeachtet des nichtlinearen Verlaufs der Extinktions-/Konzentrationsdaten ist die Empfindlichkeit $S(\text{CHCl=CCl}_2)$ der stärker gebogenen Faser um etwa das 1,3-fache höher als die der geringer gebogenen Faser. Die

bei einer engeren Biegung der Glasfasern hervorgerufene Zunahme der Eindringtiefe des evaneszenten Feldes in das Mantelmaterial läßt sich also experimentell durch das Anwachsen der Sensorempfindlichkeit bestätigen.

Dieses Anwachsen der Sensitivität $S(CKW)$ mit immer geringeren Biegeradien der Glasfasern kann jedoch nicht unbedingt zu einer Verbesserung der Nachweisgrenze der verwendeten Sonden genutzt werden. Generell geschieht eine solche Sensitivitätssteigerung auf Kosten der durch die Fasern transmittierten Lichtintensität, da ein erheblicher Teil des Lichtes an den ersten Reflexionspunkten ausgekoppelt wird. Die daraus resultierenden Substanzspektren sind stärker verrauscht. Dies dokumentiert Tabelle 11, in der die durch den Lichtleiter transmittierten Lichtleistungen für die verwendeten Sensortypen gezeigt sind. Diese sind für eine Sonde, deren Lichtleiter mit $R = 2,73$ cm gebogen ist, generell höher als für die entsprechende Sonde mit $R = 1,25$ cm.

Dabei ergeben sich starke Verluste an transmittierter Lichtintensität gerade bei jenen Wellenlängen, bei denen hohe Dämpfungsverluste durch Eigenabsorption des Mantelmaterials auftreten. So transmittiert beispielsweise ein Sensor mit einer 6,43 m langen Faser (Kerndurchmesser: 210 μm), deren Biegeradius $R = 2,73$ cm beträgt, bei 1692 nm eine etwa 5,2-fach höhere Lichtleistung als die entsprechende Sonde, deren Faser einen Biegeradius von $R = 1,25$ cm besitzt (Tabelle 11). Bei dieser Wellenlänge weist das Silicon die Flanke der CH-Streckschwingung der Methylgruppe bei 1700 nm auf (Kapitel 4.1.), und das Biegen der Lichtleiter führt zu deutlichen Verlusten an transmittierter Lichtleistung. Demgegenüber sind die Verluste neben dieser Absorptionsbande bei 1650 nm weniger ausgeprägt. In diesem Fall transmittiert die mit $R = 2,73$ cm gekrümmte Faser nur etwa eine 1,5-fache höhere Lichtleistung als die mit $R = 1,25$ cm gekrümmte Faser.

Die daraus resultierenden Probleme bei der Aufnahme von Sensorspektren zeigt die Auswertung der Absorptionsbande des Trichlormethans bei 1692 nm mit einer 6,43 m langen Faser (Biegeradius: 1,25 cm, Kerndurchmesser: 210 μm). Vergleicht man hier die für eine Messung zur Verfügung stehende Lichtleistung, so beträgt sie nur noch etwa den 27'ten Teil jener Leistung, welche für die in Abbildung 23 gezeigten Trichlorethenmessung bei 1650 nm zur Verfügung stand. Die resultierenden Sensorspektren des CHCl_3 sind daher stark verrauscht, und die Extinktions-/Konzentrationskurve zeigt selbst bei einer 10-fachen Mittelung der spektralen Daten einen deutlichen Abfall für zunehmend höhere Analytkonzentrationen (Tabelle 29). Demnach ist eine Messung wäßriger CHCl_3 -Lösungen mit diesem Sensor nicht möglich.

So ist der optimale Biegeradius der Lichtleitfaser einer EFA-Sonde letztendlich eine empirisch zu optimierende Systemgröße. Je nach auszuwertender Wellenlänge, Analytart und -menge können sich unterschiedliche Biegeradien für eine bestimmte Aufgabenstellung als am besten geeignet erweisen.

4.4.2. Qualitatives Modell der Lichtführung in einer gebogenen Faser

Das Biegen eines Lichtleiters führt zur Auskopplung eines Teils der optischen Moden. Dabei ist von genereller Bedeutung, welche Zonen stärker und welche schwächer von dieser Auskopplung betroffen sind. Aus diesem Grund soll ein Modell diskutiert werden, das es erlaubt, eine bildhafte Vorstellung von den lichtführenden Zonen eines gebogenen Lichtleiters zu entwickeln. Dieses Modell wird dann in Kapitel 4.5. verwendet, um den Einfluß der Sensorempfindlichkeit vom Faserradius r zu verstehen.

Zur semiquantitativen Bestimmung des Anteil der Moden, der durch ein Biegen des Lichtleiters verloren geht, wird an dieser Stelle der Argumentation von Takeo und Hattori gefolgt [73]. Dabei werden lediglich solche Strahlen betrachtet, die im unteren Teil der geraden Faser reflektiert werden, bevor sie in den gekrümmten Teil gelangen (Abbildung 2). Die Bedingungen für eine Totalreflexion in einem optischen Leiter sind durch die Gleichungen 7, 16 und 17 gegeben. Ein gerader Lichtleiter transportiert das Licht über seinen gesamten Querschnitt, so daß $0 \leq \gamma \leq 90^\circ - \theta_c$ und $0 \leq d \leq 2r$ ist (Abbildung 2). Trägt man alle möglichen Werte für γ und d in eine γ/d -Ebene ein, wird die Zahl der durch den gesamten Faserquerschnitt transportierten Moden durch ein Rechteck der Kantenlänge γ_c und $2r$ charakterisiert. Dies ist in Abbildung 24 gezeigt.

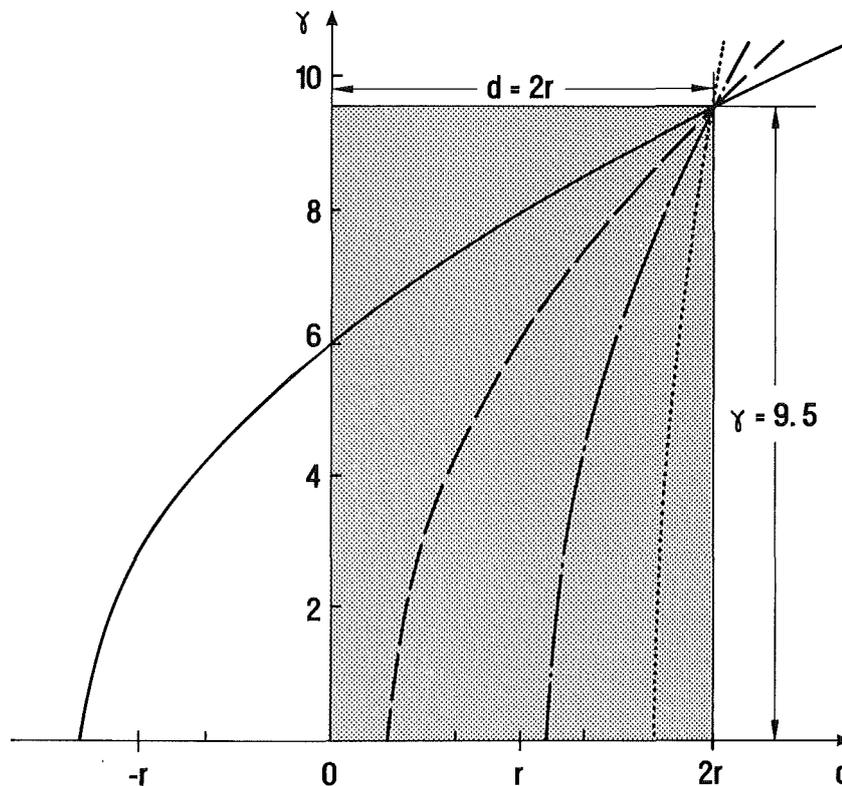


Abb. 24: Schematisches Diagramm zur Beschreibung der durch einen geraden und einen gebogenen Lichtleiter ($n_1=1,456$, $n_2=1,436$) transmittierten Modenzahl für verschiedene Verhältnisse von $R:2r$. (Durchgezogene Linie: $R:2r = 120:1$, gestrichelte Linie: $R:2r = 60:1$, strichpunktierte Linie: $R:2r = 30:1$ und punktierte Linie: $R:2r = 10:1$.)

Im gekrümmten Teil der Faser gehen einige der bis dahin transmittierten Strahlen durch Auskopplung verloren. Die für eine Totalreflexion noch erlaubten minimalen Werte von d als Funktion des Reflexionswinkels γ berechnen sich nach Gleichung 16 und sind in Tabelle 13 zusammengestellt. Trägt man bei gegebenem Reflexionswinkel γ diese minimal erlaubten Werte für d ebenfalls in der γ/d -Ebene ein, so resultiert eine Linie, welche die erlaubten geometrischen Parameter für einen Lichttransport im gekrümmten Faserteil darstellt. Diese Kurven sind für vier verschiedene Verhältnisse von $R:2r$ ebenfalls in Abbildung 24 dargestellt. Nur solche Wertepaare von d und γ , die sich unterhalb der gezeigten Kurven befinden, erfüllen die Totalreflexionsbedingung (Gleichung 16). Man erkennt, daß für eine immer stärkere Krümmung der Faser die noch erlaubten d -Werte steigen, die erlaubten γ -Werte hingegen fallen. Demnach erfahren in einem stark gekrümmten Lichtleiter nur flach einfallende Strahlen (kleine γ -Werte), die am oberen, geringer gekrümmten Teil der Faser (große d -Werte) geführt werden, eine Totalreflexion. So werden nur jene Strahlen, die dicht an der äußeren Phasengrenzfläche Faserkern/Fasermantel geführt werden und sich aufgrund ihres flachen Reflexionswinkels nicht weit in das Faserinnere bewegen können, durch den gekrümmten Lichtleiter transmittiert. Der stärker gebogene innere Teil des Lichtleiters bleibt hingegen dunkel.

Der Anteil der Lichtmoden, der durch die Krümmung der Faser verloren geht, läßt sich für verschiedene relative Krümmerradien aus Abbildung 24 abschätzen. Dabei wird angenommen, daß die Fläche unter den Kurven, die sich innerhalb des Rechtecks befindet, der Gesamtzahl an transmittierten Moden entspricht. Setzt man nun die Fläche unter den Kurven ins Verhältnis zur gesamten Rechtecksfläche, hat man den Anteil der im gebogenen Teil des Lichtleiters geführten Moden auf deren Gesamtzahl normiert. Die Ergebnisse dieser Berechnungen faßt Tabelle 14 für verschiedene Verhältnisse $R:2r$ zusammen. Für die in dieser Arbeit verwendeten Sonden mit einem Biegeradius R des Lichtleiters von 2,73 cm und mit Faserkerndurchmessern $2r$ von 210 μm und 400 μm resultieren $R:2r$ -Verhältnisse von etwa 130:1 und 68:1. Danach folgt für die 210 μm -Faser, daß durch die Faserkrümmung nur noch etwa 64% der ursprünglich eingekoppelten Moden transportiert werden. Für die 400 μm -Faser sind es noch 87%.

Das hier diskutierte physikalische Bild des Lichttransports in stark gebogenen Fasern kann für die im nächsten Kapitel folgende Interpretation der Sensorempfindlichkeiten als Funktion des Faserradius r herangezogen werden. Durch eine Totalreflexion der Lichtstrahlen lediglich in den äußeren Zonen der Faser verlieren die eigentlichen Faserdimensionen zunehmend an Bedeutung, und die lichttransmittierenden Zonen im Kern des Lichtleiters werden sich immer ähnlicher. Es ist daher zu erwarten, daß sich die Signale gebogener Lichtleiter mit verschiedenen Kerndurchmessern weniger unterscheiden als die Signale der entsprechenden ungebogenen Lichtleiter.

4.5. Einfluß des Faserdurchmessers auf das Sensorsignal

Nach Gleichung 61 (Kapitel 4.3.) ist der effektive Extinktionskoeffizient ε_e einer EFA-Messung in einem geraden Lichtleiter proportional zu r^{-1} . Unter Berücksichtigung der Gleichung 28 ist dieselbe Proportionalität auch für den Wert von η_m und somit für das Sensorsignal zu erwarten (Gleichung 52). In diesem Fall würde die Halbierung des Faserdurchmessers zu einer Verdopplung der Sondenempfindlichkeit führen. Abbildung 25 zeigt die berechneten Werte von η_m für eine Wellenlänge von 1650 nm in einer nichtabsorbierenden, ungekrümmten Faser als Funktion des Kerndurchmessers $2r$. Die numerische Apertur NA_0 beträgt 0,24.

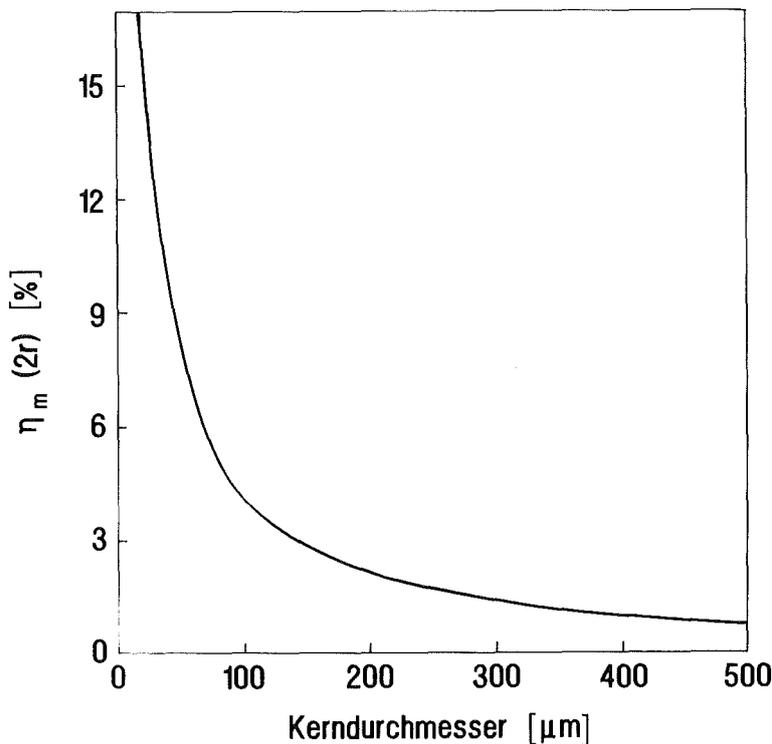


Abb.25: Der über alle Moden gemittelte Anteil der Lichtintensität η_m einer 1650 nm Welle im evaneszenten Feld für einen geraden, nichtabsorbierenden Lichtleiter als Funktion des Faserdurchmessers $2r$.

Bei den in dieser Arbeit verwendeten Sonden muß hingegen die Lichtführung im gekrümmten Teil der Glasfaser beachtet werden, wenn man die gemessenen Sensorempfindlichkeiten als Funktion des Kerndurchmessers $2r$ verstehen will. Wie in Kapitel 4.4.2. bereits diskutiert wurde, transportiert ein stark gekrümmter optischer Leiter Licht lediglich in seinen äußeren, weniger gekrümmten Zonen. Der stärker gekrümmte innere Teil der Faser bleibt hingegen dunkel. Dieser dunkle Faserteil kann jedoch keinen Einfluß auf das Sensorsignal haben, da hier kein quergedämpftes Feld im Mantelmaterial existiert, welches mit den Analytmolekülen wechselwirken kann. Im Falle genügend kleiner Biegeradien R transmittieren dicke und dünne Fasern das Licht lediglich in einem schmalen Bereich direkt an der Phasengrenzfläche Mantel/Kern [73]. Die hieraus resultierenden, lichtführenden Bereiche unterscheiden sich bei einem Vergleich von Fasern unterschiedlichen Kerndurchmessers daher nicht mehr so stark, wie es bei ungekrümmten

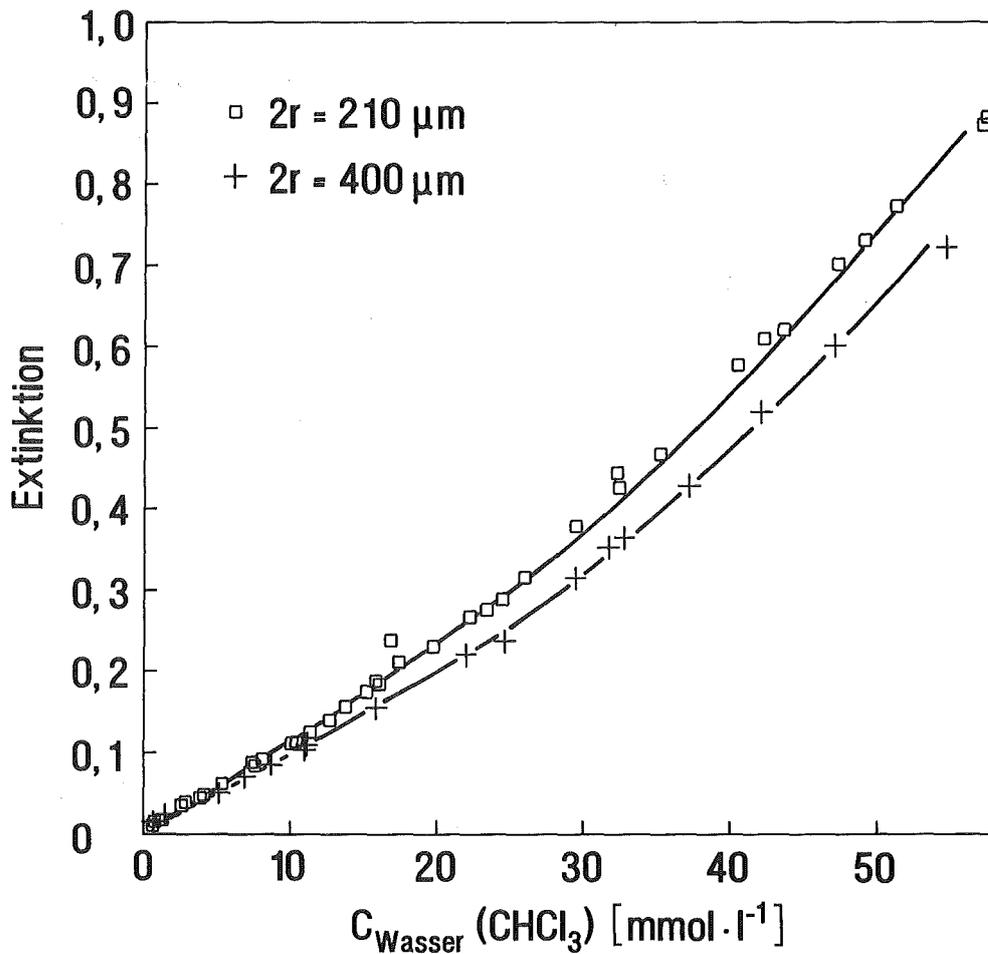


Abb.26: Absorptionssignale von CHCl₃ bei verschiedenen Analytkonzentrationen in der wäßrigen Lösung für zwei Fasern (Länge: 6,43 m) mit unterschiedlichem Kerndurchmesser $2r$.

Lichtleitern der Fall ist. Aus diesem Grund spielt bei zunehmend geringeren Biegeradien R der Wert des Faserdurchmesser $2r$ nur noch eine untergeordnete Rolle für das Sensorsignal.

Dieser Effekt ist für die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Sonden in Abbildung 26 und 27 dargestellt. Hier sind die gemessenen Differenzextinktionen von Trichlormethan und Trichlorethen gezeigt, die mit Fasern (Faserlänge: 6,43m) unterschiedlichen Durchmessers aufgenommen wurden. Die anhand der dargestellten Extinktions-/Konzentrationsdaten berechneten Sensitivitäten sind in der Tabelle 12 zusammengestellt. Dabei findet man für die 210 μm Faser eine 1,20-fach höhere Empfindlichkeit als für die 400 μm Faser. Betrachtet man die Sensitivitäten der CHCl=CCl₂-Messung (Abbildung 27), so übertrifft hier die 210 μm Faser die 400 μm Faser um das 1,26-fache. Diese Verhältnisse der Empfindlichkeiten werden für beide Substanzen in etwa über den gesamten Konzentrationsbereich beobachtet. Zwar zeigen insbesondere die Extinktions-/Konzentrationsdaten der Trichlorethenmessung starke Abweichungen von der Linearität, doch findet man dessen ungeachtet stets dieselben

Verhältnisse der Sensorempfindlichkeit, wenn man die Werte der dünnen Faser mit den Werten der dicken Faser vergleicht.

Dieses Ergebnis dokumentiert den starken Einfluß der veränderten Lichtführung in einem gekrümmten Lichtleiter. Betrachtet man eine gerade, nichtabsorbierende 210 μm Faser, so sollte diese eine etwa 1,9-fach höhere Empfindlichkeit besitzen als eine 400 μm Faser. Der hier gefundene Wert von etwa 1,2 zeigt eine deutlich geringerer Abhängigkeit des Sensorsignals vom Lichtleiterradius als es bei nicht gekrümmten Fasern zu erwarten wäre.

So läßt sich generell feststellen, daß für die in dieser Arbeit gewählten Sensorgeometrien eine weitere Verringerung des Faserradius zu keiner deutlichen Steigerung der Empfindlichkeiten führen wird. Da jedoch die mechanische Belastbarkeit der verwendeten Lichtleiter mit abnehmendem Durchmesser sinkt und sich in diese gleichzeitig nur geringere Lichtintensitäten einkoppeln lassen, ist für die meisten praktischen Anwendungen die Verwendung einer 400 μm Faser zur Konstruktion von EFA-Sonden vorzuziehen.

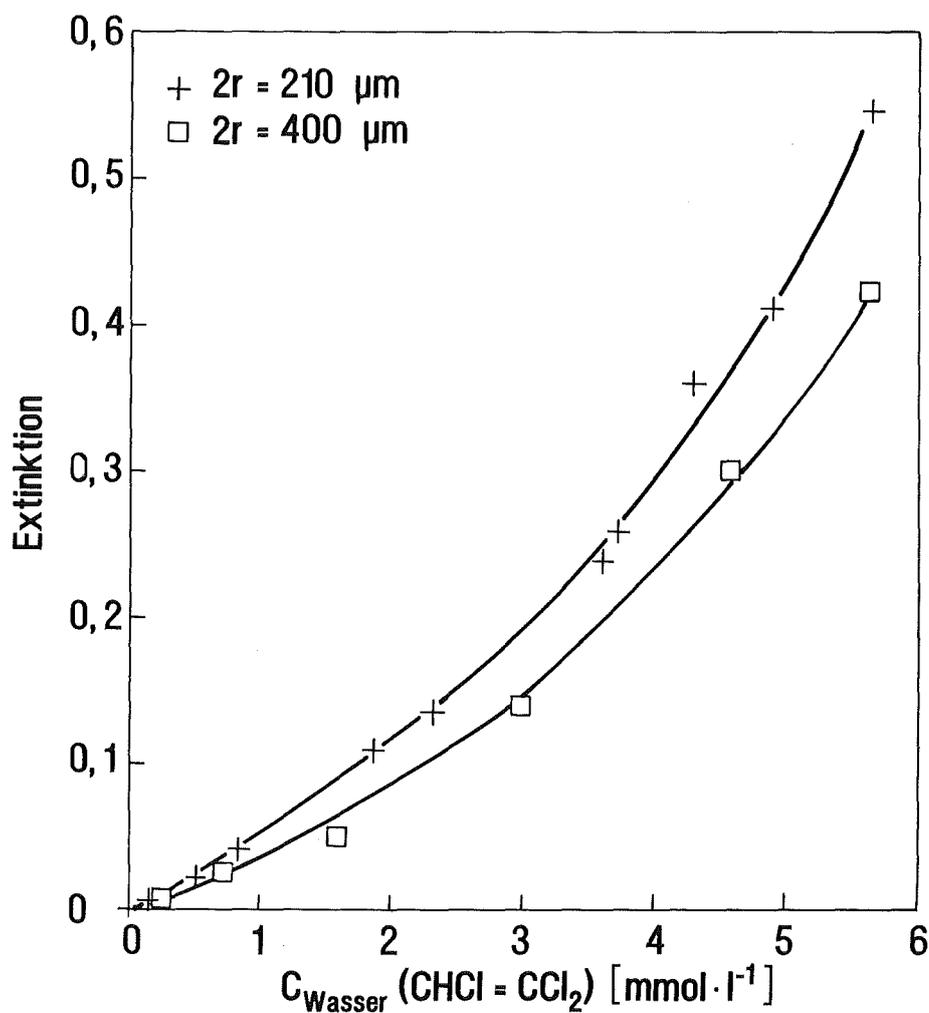


Abb.27: Absorptionssignale von $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ bei verschiedenen Analytkonzentrationen in der wäßrigen Lösung für zwei Fasern (Länge: 6,43 m) mit unterschiedlichem Kerndurchmesser $2r$.

4.6. Einfluß der Faserlänge

Ein genaues Verständnis der Sensorsignale als Funktion der Faserlänge L ist von besonderer Bedeutung für die Messungen dieser Arbeit. Die Faserlänge ist wohl der am einfachsten zu verändernde, geometrische Sondenparameter. Soll beispielsweise für ein gegebenes Meßproblem ein möglichst nachweisstarker Sensor konstruiert werden, so erscheint es zunächst einfacher, auf einen Träger gegebener Geometrie eine entsprechend lange Faser aufzuwickeln, als deren Durchmesser oder Biegeradius zu verändern. Daher soll in der Folge eine möglichst exakte Beschreibung der Veränderung des evaneszenten Feldes mit zunehmender Länge des Lichtleiters erfolgen, um so Rückschlüsse auf das resultierende Sensorsignal ziehen zu können. Dabei wird ein Modell entwickelt, das erstmalig eine semiquantitative Berechnung des Signalverlaufs von mit extrahierenden Membranen ummantelten Glasfasern als Funktion der Faserlänge erlaubt, wenn diese in eine wäßrige Analytlösung eingetaucht werden.

4.6.1. Gemessene Signale von Sonden verschiedener Faserlänge

Der Einfluß des Sensorsignals von der Faserlänge L ist in den Abbildungen 28 und 29 dargestellt. Hier sind die Differenzextinktionen von Trichlormethan und Trichlorethen als Funktion der Analytkonzentration im Wasser für Fasern verschiedener Länge gezeigt (Kerndurchmesser: 400 μm). Um nun die Resultate der Sensoren mit unterschiedlichen Lichtleiterlängen vergleichen zu können, ist zu beachten, daß mit wachsender Faserlänge Dämpfungsverluste im Bereich der Eigenabsorptionsbanden des Mantelpolymers eine immer wichtigere Rolle spielen. Während die Sonde mit einer 11,49 m langen Faser bei der Auswertungswellenlänge von $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ bei 1650 nm eine zur Detektion des Analyten ausreichende Lichtintensität transmittiert, ist dies bei der Auswertungswellenlänge des CHCl_3 bei 1692 nm nicht mehr der Fall. Die gemessenen Spektren waren stark verrauscht und die Substanzpeaks waren an der Spitze abgeschnitten. Darüberhinaus ergaben sich bei höheren Analytkonzentrationen zu geringe Extinktionswerte (Tabelle 29). Daher war eine quantitative Bestimmung von Trichlormethan bei dieser Wellenlänge mit einer 11,49 m langen Sensorfaser nicht möglich und in Abbildung 28 sind nur die Resultate der Sensoren mit kürzeren Faserlängen gezeigt.

Vergleicht man die Kurven bei identischer CKW-Konzentration miteinander, so zeigen die Extinktionen der CHCl_3 - und der $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Messung eine lineare Abhängigkeit von der Faserlänge L . Zu demselben Ergebnis gelangt man, wenn man die Signale der Sonden mit 210 μm Kerndurchmesser auswertet. Zur Diskussion dieses Resultates wird Gleichung 52 herangezogen, die das Sensorsignal bei Bildung der Differenzextinktionswerte beschreibt (siehe Kapitel 4.2.2., Seite 60). Vergleicht man die Signale von Sonden verschiedener Länge bei einer bestimmten Analytkonzentration, so sind die Größen ϵ_m , $K_{P/W}$ und C_{Wasser} konstant. Wird, wie im vorliegenden Fall, ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktion $-\log(I/I_0)$ und Faserlänge

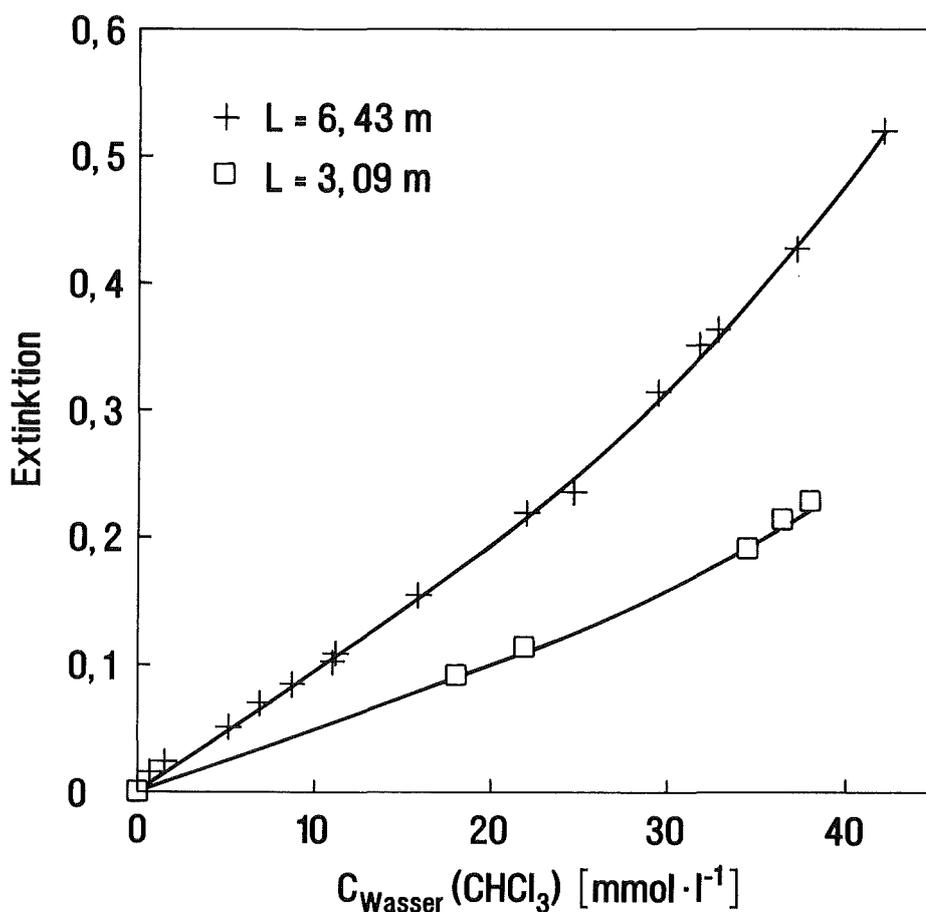


Abb. 28: Absorptionssignal von EFA-Sonden verschiedener Faserlänge (Kerndurchmesser: 400 μm) gegen die molare CHCl_3 -Konzentration in der wäßrigen Lösung (vergleiche Tabelle 28 und 29).

L gefunden, so muß (nach Gleichung 52) auch die Größe η_m eine Konstante sein. Demnach ändert sich bei den in dieser Arbeit verwendeten Sonden die Verteilung der Lichtenergie zwischen Faserkern und Fasermantel mit zunehmender Länge des Lichtleiters nicht. Dies ist ein wichtiges Ergebnis zur späteren Diskussion der Sensorsignale als Funktion der Faserlänge L (Kapitel 4.6.4.).

Der Einfluß der Faserlänge auf die Sensitivität von EFA-Experimenten wurde bereits von mehreren Autoren untersucht [12, 74, 75]. Jedoch konnte in keinem Fall ein lineares Anwachsen der Extinktion mit zunehmender Faserlänge beobachten werden. Stets zeigte sich, daß kurze Fasern eine relativ höhere Signalempfindlichkeit besaßen als lange Fasern. Das Ausmaß dieser Sensitivitätseinbußen mit zunehmender Länge des Lichtleiters war bei allen drei Autoren unterschiedlich stark. Im Hinblick auf eine Deutung der hier untersuchten Sondenempfindlichkeiten als Funktion der Faserlänge wird in der Folge ein Modell entwickelt, das neben den in dieser Arbeit gefundenen Resultaten auch diese Befunde qualitativ erklären kann.

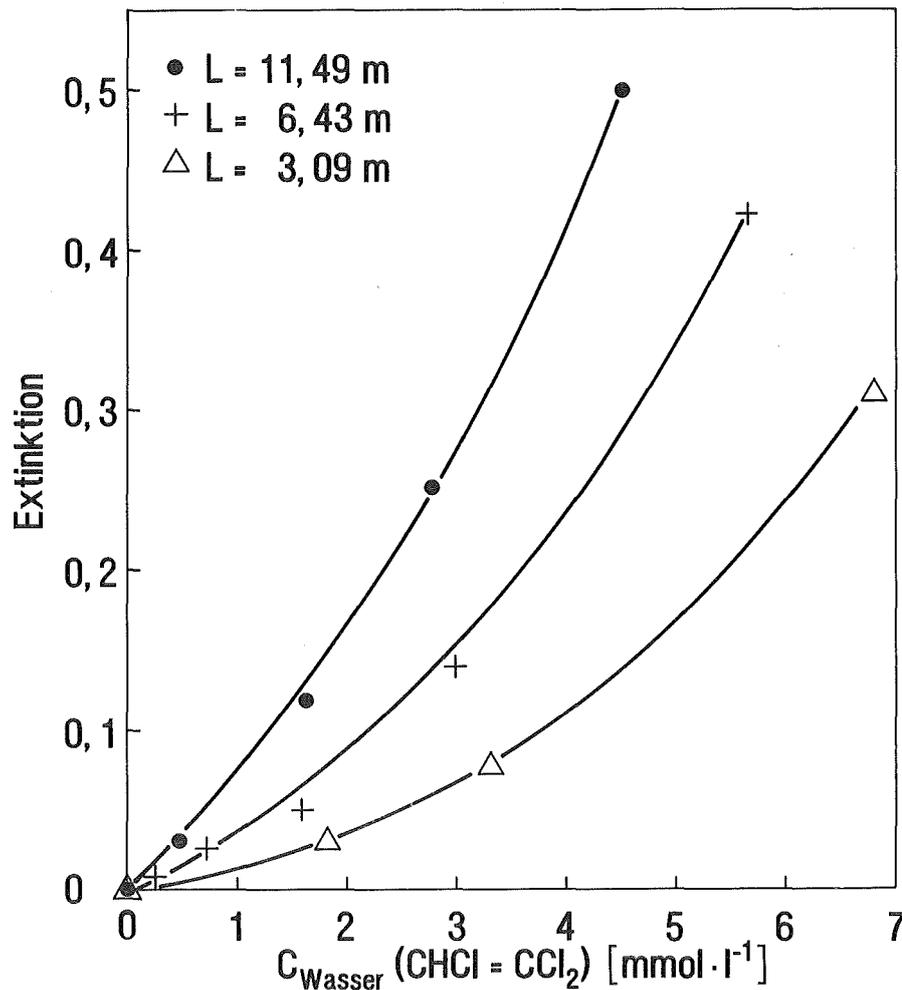


Abb. 29: Absorptionssignal von EFA-Sonden verschiedener Faserlänge (Kerndurchmesser: 400 μm) gegen die molare $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Konzentration in der wäßrigen Lösung (vergleiche Tabelle 30).

4.6.2. Anteil der Lichtintensität der Moden eines Lichtleiters im Mantelmaterial nichtabsorbierender Fasern

Zur Diskussion der beschriebenen Abhängigkeit der Sensorsignale von der Länge der verwendeten Lichtleiter müssen die sich ändernden Eigenschaften des evaneszenten Feldes entlang der Faser betrachtet werden. Colin et al. [74] und Lal et al. [75] erkannten, daß dieses Verhalten auf einer Abnahme des Anteils an Lichtintensität im quergedämpften Feld mit zunehmender Lichtleiterlänge beruht. Sie konnten das Ausmaß dieser Intensitätsabnahme jedoch nicht genau quantifizieren. Die Schwierigkeit bei einer Berechnung des Wertes von η_m ist dabei, daß die über alle N Moden gemittelten Beiträge $\eta(k)$ zum evaneszenten Feld als Funktion der Faserlänge L berücksichtigt werden müssen (Kapitel 2.3.). Um dieses Problem zu lösen, wird in diesem Kapitel zunächst der Beitrag einzelner $\eta(k)$ -Werte zum evaneszenten Feld für den Fall diskutiert, daß

deren Beiträge von der Faserlänge unabhängig sind. Solche, für alle Faserlängen konstanten Beträge von $\eta(k)$ sind jedoch nur dann gegeben, wenn die Lichtverluste im Faserkern und im Fasermantel identisch sind. Bei Messungen im evaneszenten Feld werden jedoch die Lichtstrahlen fast ausschließlich im Mantelmaterial geschwächt, während der Quarzglaskern fast völlig transparent ist. So führt die Anreicherung eines Analyten im Fasermantel eines Lichtleiters vor allem zu einer Schwächung jener Moden, die einen hohen Anteil im quergedämpften Feld besitzen. Der Einfluß solcher absorptiven Prozesse im Fasermantel auf die gesamte Lichtintensität im evaneszenten Feld als Funktion der Lichtleiterlänge wird im folgenden Kapitel 4.6.3. diskutiert. Anhand der hier gewonnenen Resultate lassen sich dann die Sensorsignale einer realen EFA-Messung semiquantitativ berechnen.

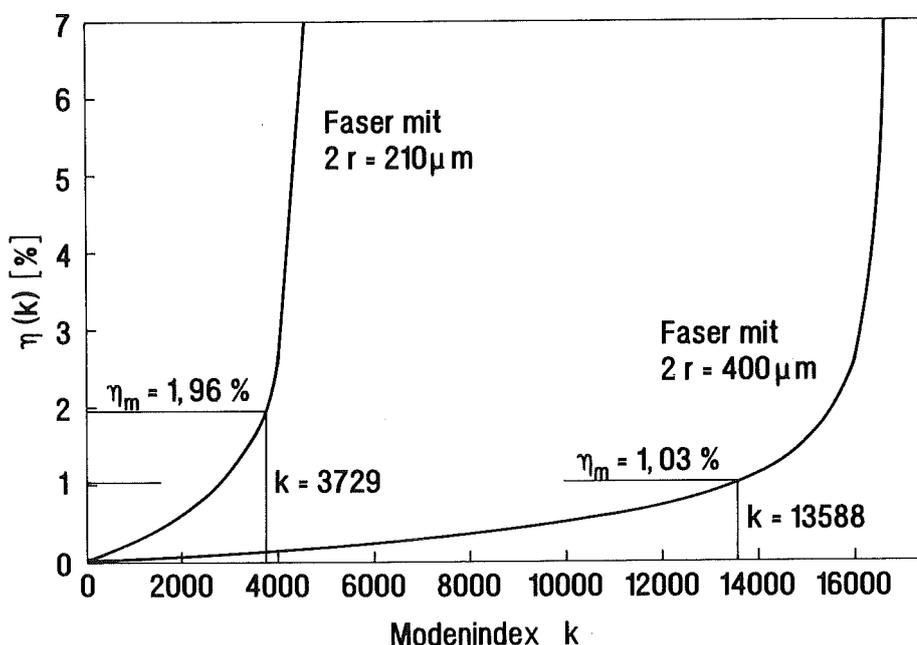


Abb.30: Berechneter Anteil der Lichtintensität im Fasermantel zweier Lichtleiter unterschiedlichen Kerndurchmessers (nichtabsorbierende Materialien, $NA_0 = 0,24$) für Moden verschiedener Ordnung (Tabelle 15).

Um jedoch zunächst den Beitrag der einzelnen Moden eines Lichtleiters zum evaneszenten Feld diskutieren zu können, wird ein ungekrümmter optischer Leiter betrachtet, der das transportierte Licht nicht schwächt. Nach der Einkopplung eines Lichtstrahls in einen solchen optischen Leiter verteilt sich die Lichtintensität gemäß Gleichung 25 auf Faserkern und Fasermantel. Dabei weisen Moden mit einem hohen Modenindex k eine höhere Energiedichte an der Phasengrenzfläche Mantel/Kern auf als jene Moden mit einem kleinen Index k (Gleichung 20). Aus diesem Grund ist der Anteil der Lichtintensität von Moden hoher Ordnung, der als evaneszentes Feld im Mantelmaterial vorhanden ist, relativ hoch (Tabelle 15). Dies dokumentiert Abbildung 30, die den Intensitätsanteil $\eta(k)$ der einzelnen Moden eines Lichtleiters im Fasermantel zeigt. Dabei werden die nach Gleichung 22 und 23 berechneten Werte von $\eta(k)$ für

zwei gerade, nichtabsorbierende Lichtleiter ($n_1 = 1,456$, $n_2 = 1,436$) mit einem Kerndurchmesser von $210 \mu\text{m}$ und $400 \mu\text{m}$ miteinander verglichen.

In beiden Fällen besitzen Moden niederer und mittlerer Ordnung relativ geringe Lichtintensitäten im quergedämpften Feld. Ihr Beitrag zu η_m ist daher relativ niedrig. Für zunehmend höhere k -Werte wächst jedoch der Anteil der Lichtintensität im Mantelmaterial deutlich an. Es sind demnach gerade jene Moden mit einem hohen Modenindex k , die im Falle nichtabsorbierender Fasermaterialien einen starken Beitrag zu η_m leisten.

Die große Bedeutung der Moden hoher Ordnung zur Lichtintensität im quergedämpften Feld läßt sich zeigen, wenn die Ordnung k jener Mode bestimmt wird, deren Wert von $\eta(k)$ gerade dem Wert von η_m entspricht. Löst man Gleichung 22 für $\eta(k) = \eta_m$, so ist:

$$k(\eta_m) = \eta_m^2 \cdot N^2 \cdot \left(\sqrt{1 + \frac{2}{\eta_m^2 \cdot N}} - 1 \right). \quad (66)$$

Für die $210 \mu\text{m}$ Faser ist $\eta_m = 0,0196$ und $N = 4604$ (Tabelle 1), d.h. es berechnet sich aus Gleichung 66 ein Wert für $k(\eta_m)$ von 3744. Für die $400 \mu\text{m}$ -Faser findet man: $\eta_m = 0,0103$ sowie $N = 16705$ (Tabelle 1) und es folgt $k(\eta_m) = 13588$. Um dieses Ergebnis bewerten zu können, werden die Werte von $k(\eta_m)$ mit der jeweiligen Gesamtzahl an transmittierten Moden N ins Verhältnis gesetzt. Dabei findet man für beide Faser: $k(\eta_m):N \approx 0,813$. Somit wird erst nach etwa 81% der gesamten Modenzahl ein Wert von $\eta(k)$ erreicht, der dem Wert von η_m entspricht. Dies bedeutet anschaulich, daß die ersten 80% der Moden eines Lichtleiters in der Summe eine geringere Lichtintensität im Fasermantel besitzen als die restlichen 20%.

4.6.3. Anteil der Lichtintensität der Moden eines Lichtleiters im Mantelmaterial für die Anreicherung absorbierender Stoffe

Im Falle nur schwach absorbierender Fasermaterialien werden die Sensorsignale anfänglich vor allem durch die Wechselwirkung der Moden hoher Ordnung mit den Analytmolekülen verursacht (Kapitel 4.6.2.). Dies gilt jedoch nur so lange, wie Absorptionsprozesse im Fasermantel noch zu keiner nennenswerten Dämpfung der transmittierten Lichtwellen führen. Bei zunehmend längeren Sensorfasern treten jedoch solche Lichtverluste immer deutlicher zutage. Dabei reagieren vor allem Moden hoher Ordnung relativ empfindlich auf absorptive Prozesse im evaneszenten Feld. Da gerade diese Moden einen hohen Anteil $\eta(k)$ im absorbierenden Teil der Faser besitzen, werden sie am stärksten geschwächt und ihr Anteil an der durch die Faser transmittierten gesamten Lichtintensität wird mit zunehmender Faserlänge immer geringer. Aus diesem Grund geht auch deren Bedeutung für das Sensorsignal mit zunehmender Lichtleiterlänge verloren.

Der daraus resultierende Einfluß auf die Extinktion einer EFA-Messung wird in der Folge an einem stark vereinfachten Modell erklärt. In diesem Modell wird erneut ein ungekrümmter Lichtleiter betrachtet, der aus nichtabsorbierenden Materialien besteht und bei dem im betrachteten Wellenlängenbereich konstante Brechungsindizes ($n_1 = 1,456$, $n_2 = 1,436$) angenommen werden. Die auftretenden Intensitätsverluste sollen ausschließlich auf die Lichtabsorption der im Mantelmaterial angereicherten Analytmoleküle zurückzuführen sein. Wird eine solche ideale Faser in eine wäßrige Lösung des Analyten getaucht, so folgt aus Gleichung 52 für die nach der Strecke L verbliebene Lichtintensität $I(k,L)$ einer Mode mit dem Index k :

$$I(k,L) = I_0(k) \cdot 10^{-\eta(k) \cdot [\epsilon_m \cdot C_{Polymer} \cdot L]}, \quad (67)$$

wobei $I_0(k)$ jener Anteil der eingekoppelten Lichtintensität ist, der auf die betrachtete Mode entfällt. Der Ausdruck in der eckigen Klammer beschreibt das Ausmaß der Lichtschwächung im Polymer und $\eta(k)$ berücksichtigt den Teil der Lichtintensität, welcher im dämpfenden Medium vorhanden ist.

Je höher die Analytkonzentration $C_{Polymer}$ im Mantelmaterial ist, desto stärker ist der Verlust an transmittierter Lichtintensität $I(k,L)$ für die k te Mode des Lichtleiters. Um diesen Einfluß zu quantifizieren wird nun angenommen, daß die Sonde in eine gesättigte, wäßrige Analytlösung getaucht wird. Dabei soll die Intensitätsabnahme des Meßlichtes mit zunehmender Länge einer CKW-beladenen Faser nur exemplarisch diskutiert werden. Aus diesem Grund können in guter Näherung die physikalischen Daten der verwendeten Analyten gemittelt werden, um die Lichtschwächung der einzelnen Moden zu berechnen. Die molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_m der untersuchten Substanzen können im Mittel etwa zu $0,4 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ abgeschätzt werden (Tabelle 6). Ihre Konzentration $C_{Polymer}$ im Polymer beträgt nach der Gleichgewichtseinstellung mit einer gesättigten, wäßrigen Lösung etwa $2,5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (Tabelle 4), so daß man für das Produkt $\epsilon_m \cdot C_{Polymer}$ etwa 1 cm^{-1} setzen kann. Setzt man diesen Wert in Gleichung 67 ein, so folgt, daß die Lichtintensität der k ten Mode pro Zentimeter Faserlänge exponentiell mit $10^{-[\eta(k)L]}$ absinkt.

Die nach Gleichung 67 resultierenden Werte von $I(k,L)$ wurden für 17 ausgewählte Moden der 210 μm Faser und der 400 μm Faser berechnet und auf den Wert der eingekoppelten Intensität $I_0(k)$ normiert. Tabelle 16 zeigt die Ergebnisse exemplarisch für die 210 μm -Faser nach Faserlängen von 0, 1, 2, 3, 6 und 12 Metern. Vergleicht man die Werte von $I(k,L)/I_0(k)$ für zunehmend längere Faserstücke, so erkennt man, daß die Moden niedriger Ordnung (d.h. solche mit einem niedrigen Modenindex k) weniger stark geschwächt werden als Moden hoher Ordnung. Beachtet man nun, daß eine inkohärente Lichtquelle im allgemeinen alle Moden mit demselben Betrag $I_0(k)$ anregt [28], so sind die nach einer Länge L im Lichtleiter verbliebenen Restintensitäten der Moden mit kleinem k -Wert stets höher als für Moden mit einem hohen k -Wert. Dieser Effekt zeigt sich für zunehmend größere Werte von L immer deutlicher, so daß in

langen Fasern Moden höherer Ordnung fast keinen Beitrag mehr zur transmittierten Gesamtintensität leisten.

Die für das Sensorsignal relevanten Lichtintensitäten der einzelnen Moden im Fasermantel $I_M(k,L)/I_0(k)$ als Funktion des Modenindex k und der Lichtleiterlänge L lassen sich bei Kenntnis der nach Gleichung 67 berechneten Werte von $I(k,L)/I_0(k)$ leicht aus Gleichung 23 ableiten:

$$\frac{I_M(k,L)}{I_0(k)} = \eta(k) \cdot \frac{I(k,L)}{I_0(k)}. \quad (68)$$

Die im Faserkern verbleibenden, normierten Lichtintensitäten $I_K(k,L)/I_0(k)$ sind dann:

$$\frac{I_K(k,L)}{I_0(k)} = [1 - \eta(k)] \cdot \frac{I(k,L)}{I_0(k)}. \quad (69)$$

Die nach Gleichung 68 berechneten normierten Lichtintensitäten des quergedämpften Feldes im absorbierenden Medium $I_M(k,L)/I_0(k)$ sind für die betrachteten Moden ebenfalls in Tabelle 16 zusammengestellt. Trägt man diese Werte von $I_M(k,L)/I_0(k)$ über dem entsprechenden Modenindex k auf, läßt sich der Anteil der Lichtintensität der jeweiligen Mode im Mantelmaterial angeben. Dies zeigt die Abbildung 31 für die 210 μm Faser und die Abbildung 32 für die 400 μm Faser für verschiedene Lichtleiterlängen.

An der Stirnfläche der Glasfaser, direkt an der Einkoppelstelle des Lichtstrahls ($L = 0$ m), spielen Dämpfungsverluste der Moden noch keine Rolle auf die gesamte Lichtintensität. Hier ist der Wert von $I(k,0\text{m}) = I_0(k)$ und der Verlauf von $I_M(k,L)/I_0(k)$ entspricht dem in Abbildung 30 diskutierten Verlauf von $\eta(k)$ für nichtabsorbierende Materialien (vergleiche Gleichung 68: für $I(k,L) = I_0(k)$ ist $I_M(k,L)/I_0(k) = \eta(k)$). In diesem Fall steigt also die Lichtintensität im evaneszenten Feld mit wachsendem Modenindex k . Das ändert sich jedoch, wenn man die Verhältnisse nach diskreten, von null verschiedenen Faserlängen betrachtet ($L > 0$ m). Dabei sind zwei Effekte zu beachten: Zum einen führen hier Dämpfungsverluste zu einer immer stärkeren Schwächung der Moden höherer Ordnung (große k -Werte). Zum anderen besitzen Moden niederer Ordnung nur einen so geringen Beitrag zum quergedämpften Feld (Abbildung 30), daß auch sie anfänglich keine Rolle für die gesamte Lichtintensität im evaneszenten Feld spielen. Daher besitzen Moden mit einem mittleren Modenindex k den größten Beitrag $I_M(k,L)/I_0(k)$ zur Lichtintensität im evaneszenten Feld und die Kurven in Abbildung 31 und 32 durchlaufen für diese k -Werte ein Maximum.

Mit zunehmender Faserlänge wachsen dabei die Dämpfungsverluste für Moden höherer Ordnung immer stärker an, und das Maximum der $I_M(k,L)/I_0(k)$ -Kurven wandert in Richtung Moden niederer Ordnung (kleine k -Werte). Dabei werden die Kurven selbst immer flacher, da der Betrag an der durch den Lichtleiter transportierten, gesamten Lichtintensität $I(k,L)$ mit

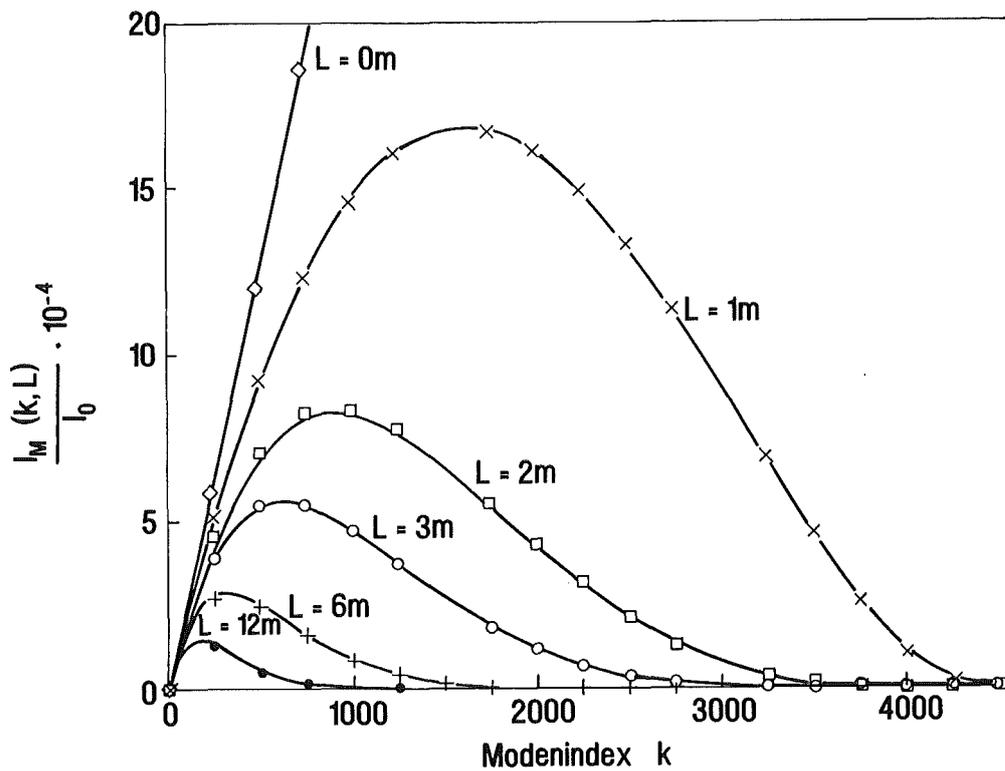


Abb.31: Berechnete normierte Lichtintensität des evaneszenten Feldes im Mantelmaterial eines geraden, nichtabsorbierenden Lichtleiters (Faserdurchmesser: 210 μm , normierte Frequenz: 96) als Funktion des Modenindex k . Dabei wurde angenommen, daß eine Lichtschwächung nur durch die im Mantelmaterial angereicherten Analytmoleküle stattfindet. Die Konzentration des Analyten im Mantelpolymer beträgt dabei 2,5 $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, sein molarer Extinktionskoeffizient im Silicon 0,4 $\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$.

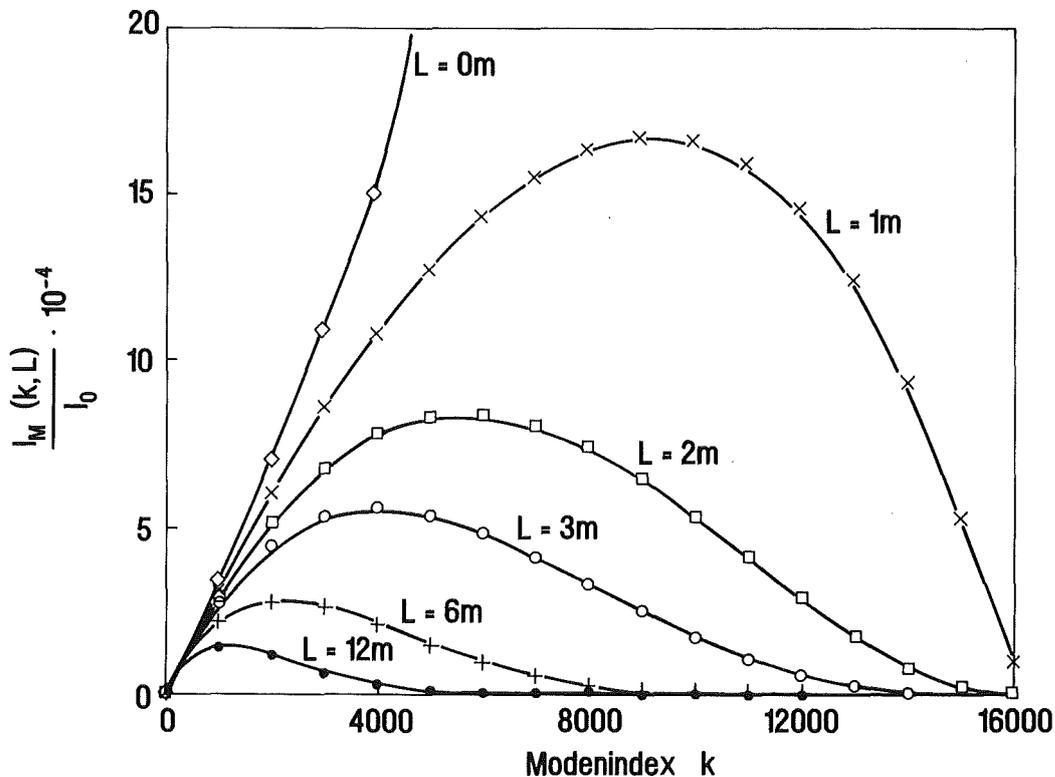


Abb.32: Die gleiche Simulation wie in Abbildung 31 für einen Lichtleiter mit 400 μm Kerndurchmesser (normierte Frequenz: 182,8).

zunehmender Faserlänge immer weiter abnimmt (Gleichung 67). Vergleicht man den Verlauf der Lichtintensität im evaneszenten Feld der 210 µm Faser mit dem der 400 µm Faser, so erkennt man, daß mit immer größeren Faserlängen die Verschiebung zu Moden niedrigerer Ordnung bei der dicken Faser langsamer verläuft als bei der dünnen. Dies läßt sich anhand der Ausführungen in Kapitel 2.3. leicht verstehen: Generell ist in einer dicken Faser ein geringerer Anteil der gesamten Lichtenergie im Mantelmaterial vorhanden als in einer dünnen Faser. Da in dem hier betrachteten Modell lediglich die Lichtabsorption des im Mantelmaterial angereicherten Analyten von Bedeutung ist, sind Dämpfungsverluste in einer 400 µm-Faser weniger stark. Der daraus resultierende Intensitätsverlust von Moden höherer Ordnung im evaneszenten Feld ist demnach geringer.

4.6.4. Bestimmung des Signalverlaufs der Sensoren aus den berechneten normierten Lichtintensitäten im Mantelmaterial

Bei Kenntnis der normierten Lichtintensitäten der einzelnen Moden im evaneszenten Feld lassen sich anhand Gleichung 52 die zu erwartenden Extinktionen einer EFA-Messung abschätzen. Zu diesem Zweck muß der über alle Moden gemittelte Anteil η_m der Lichtintensität im evaneszenten Feld als Funktion der Faserlänge L berechnet werden. Dieser ist definitionsgemäß aus dem Verhältnis der im Mantelmaterial vorhandenen Lichtenergie zur transportierten Gesamtenergie gegeben (Kapitel 2.3.). Nach Kapitel 2.4. besteht eine direkte Proportionalität zwischen der Energie und der Intensität, so daß man für einen N -modigen Lichtleiter schreiben kann:

$$\eta_m(L) = \frac{\sum_{i=1}^{i=N} \eta_i(k) \cdot \frac{I_i(k,L)}{I_0(k)}}{\sum_{i=1}^{i=N} \frac{I_i(k,L)}{I_0(k)}} \quad (70)$$

Für eine exakte Berechnung von $\eta_m(L)$ müßten strenggenommen die Beiträge aller 4604 Moden der 210 µm Faser und die Beiträge aller 16705 Moden der 400 µm Faser zur Lichtintensität im evaneszenten Feld berücksichtigt werden. Da das entwickelte Modell ohnedies nur eine Näherung der tatsächlichen Verhältnisse in den hier verwendeten Lichtleitern darstellt, werden statt dessen die bereits diskutierten 17 Moden der 210 µm Faser und der 400 µm Faser zur Berechnung von η_m herangezogen (Tabelle 16). Die entsprechenden k -Werte wurden dabei so gewählt, daß der aus diesen 17 Moden resultierende mittlere Anteil der Lichtintensität im Fasermantel $\eta_m(L = 0 \text{ m})$ in etwa dem Anfangswert des realen, ungekrümmten Lichtleiters entspricht (also 1,96% für die 210 µm Faser und 1,03% für die 400 µm Faser, Tabelle 1).

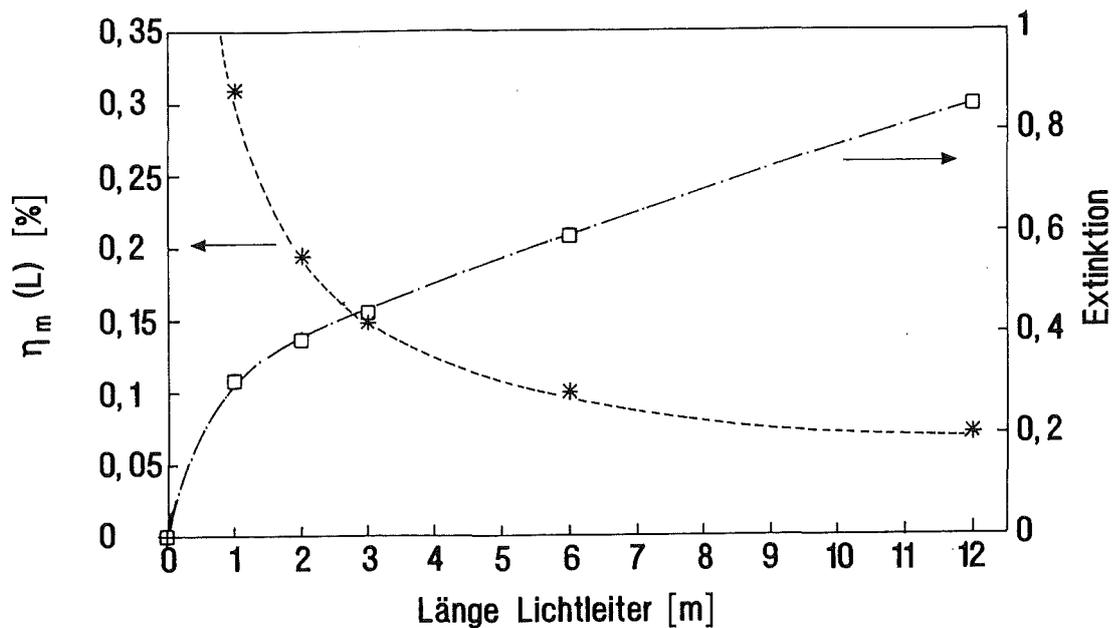


Abb.33: Anhand eines 17-Modenmodells berechneter, mittlerer Anteil der Lichtintensität im Mantelmaterial $\eta_m(L)$ einer geraden, nichtabsorbierenden 210 μm -Faser als Funktion der Lichtleiterlänge L . Die Faser befindet sich im Gleichgewicht mit einer gesättigten wäßrigen CKW-Lösung ($\epsilon_m = 0,4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $C_{\text{Polymer}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Darüberhinaus ist das nach Gleichung 52 abgeschätzte Absorptionssignal für die gezeigten η_m -Werte dargestellt.

Die so berechneten, mittleren Anteile der Lichtintensität im Mantelmaterial η_m als Funktion der Faserlänge L sind in Tabelle 17 für die 210 μm Faser und die 400 μm Faser zusammengestellt. Darüberhinaus wurden die Werte von $\eta_m(L)$ für die Gleichgewichtseinstellung von "idealen" Sonden (d.h. gerade Fasern aus nichtabsorbierenden Materialien) mit einer gesättigten Trichloräthylenlösung für verschiedene Faserlängen berechnet. Der Verlauf von $\eta_m(L)$ ist exemplarisch für das bisher diskutierte Modell der Gleichgewichtseinstellung einer gesättigten Analytlösung mit einer 210 μm Faser in Abbildung 33 dargestellt ($\epsilon_m = 0,4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $C_{\text{Polymer}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$). Man erkennt ein starkes Absinken des mittleren Anteils der im Mantelmaterial vorhandenen Lichtintensität in den ersten zwei Metern des Lichtleiters. Mit zunehmender Faserlänge konvergiert diese gegen null, so daß für längere Fasern nur geringe Änderungen des Wertes von $\eta_m(L)$ zu beobachten sind. Nimmt man nun an, daß diese durch das Modell berechneten Werte die tatsächliche Energieverteilung im realen Lichtleiter hinreichend genau beschreiben, lassen sich die entsprechenden Sensorsignale einer EFA-Messung nach Gleichung 52 berechnen. Die so bestimmten, theoretischen Extinktionswerte sind als Funktion der Faserlänge ebenfalls in Abbildung 33 dargestellt. Man erkennt, daß im Falle kurzer Lichtleiter anfänglich die bereits von anderen Autoren beobachtete starke Abhängigkeit der Extinktion von der Faserlänge erwartet wird (Kapitel 4.6.1.). Dies ändert sich jedoch für zunehmend längere Lichtleiter. Hier erreicht der Wert von $\eta_m(L)$ relativ stabile Werte und das Sensorsignal wächst nach etwa 6 Metern praktisch linear an. Ein Vergleich mit den in den Abbildungen 28 und 29 dargestellten Meßdaten

zeigt, daß die experimentell bestimmten Sensorsignale für die hier untersuchten Analyten CHCl_3 und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ im Rahmen der Meßgenauigkeit tatsächlich linear mit zunehmender Faserlänge anwachsen. Allerdings werden die durch das Modell vorhergesagten Zunahmen der Extinktion nicht exakt durch die Messung bestätigt: Vergleicht man die gemessenen Signale von Fasern unterschiedlicher Länge, so findet man in allen Fällen eine direkte Proportionalität zwischen Extinktion und Faserlänge. Eine solche Proportionalität wird durch das Modell jedoch nicht vorausgesagt, wie Abbildung 33 belegt. Diese Abweichungen erklären sich aus den vereinfachten Randbedingungen während der Modellbildung. So sind die Dämpfungsverluste bei einer realen Messung stets höher als in dem Modell angenommen wurde, und die tatsächlichen Werte von $\eta_m(L)$ konvergieren schneller gegen null. Daher sind diese schon nach kurzen Faserstücken relativ stabil, und die Sensorsignale sind proportional zu L .

Trotz der erwähnten Vereinfachungen liefert das Modell eine semiquantitative Abschätzung der Absolutwerte der Sensorsignale als Funktion der Faserlänge. Die in Abbildung 33 gezeigte, aus dem Modell bestimmte Extinktion gesättigter CKW-Lösungen von etwa 0,6 für ca. 6 m lange Fasern paßt relativ gut zu den in dieser Arbeit bestimmten Werten von CH_2Cl_2 , CHCl_3 und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ (siehe Abbildung 17, Seite 59). Eine ähnliche Beobachtung macht man, wenn man die Resultate der 3,09 m langen und der 11,49 m langen Faser betrachtet.

Die Möglichkeit, anhand des hier entwickelten Modells tatsächlich die Sensorsignale einer EFA-Messung semiquantitativ zu berechnen, wird in der Folge an einem Beispiel demonstriert. Berechnet man beispielsweise die aus Gleichung 52 resultierende Extinktion einer gesättigten $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Lösung, die man bei Verwendung einer 6,43 m langen Faser (Kerndurchmesser: 400 μm) erhält, so wird ein Wert von $-\log(I/I_0) \approx 0,5$ erwartet, wenn man den aus dem Modell abgeschätzten Wert für η_m einsetzt ($\eta_m = 0,070 \%$, $C_{\text{Wasser}} = 8,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $K_{P/W} = 245$ und $\epsilon_m = 0,529 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$, Tabelle 18). Der aus den Meßreihen dieser Arbeit extrapolierte Wert von $-\log(I/I_0) \approx 0,7$ kommt diesem recht nahe, und das Modell beschreibt trotz der erwähnten Vereinfachungen die realen Verhältnisse im Lichtleiter relativ gut. So ist die Berücksichtigung der Lichtdämpfung der Moden im evaneszenten Feld als Funktion der Faserlänge von entscheidender Bedeutung für eine theoretische Berechnung der zu erwartenden Sensorsignale. Hätte man in dem hier diskutierten Beispiel der Messung einer gesättigten $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Lösung den nach Gleichung 25 ermittelten Wert von η_m zur Berechnung der Extinktionswerte verwendet, hätte man $-\log(I/I_0) \approx 7,2$ erhalten. Dieser Wert liegt in etwa eine Größenordnung über dem tatsächlich gefundenen Wert.

Zusammenfassend läßt sich feststellen: Unter Berücksichtigung der unterschiedlich starken Dämpfung der einzelnen Moden eines Lichtleiters gelingt eine Berechnung des Lichtanteils im Mantelmaterial als Funktion der Faserlänge. Die aus diesen Resultaten abgeschätzten Extinktionswerte stimmen annähernd mit den tatsächlich gemessenen Werten überein. So sollte es in Zukunft möglich sein, anhand des hier entwickelten Modells die Sensorsignale für neue, nicht kalibrierte Substanzen abzuschätzen, und ohne weitere Messung die entsprechenden Nachweisgrenzen der Sonden für diese Substanzen größenordnungsmäßig anzugeben.

4.7. Temperatureinflüsse

Bei der bisherigen Darstellung der für die Messung schadstoffhaltiger Wässer relevanten Parameter wurde der Einfluß der physikalischen Eigenschaften des Analyten einerseits und der geometrischen Parameter der verwendeten Sonden andererseits auf die Sensorsignale diskutiert. Bei allen Messungen war dabei die Temperatur im Referenz- und Probengefaß stets konstant. Demgegenüber sind beim praktischen Einsatz einer EFA-Tauchsonde unter realen Meßbedingungen im Feld Temperaturunterschiede zwischen der Referenzintensitäts- und der Probenintensitätsmessung kaum zu vermeiden. Durch die relativ hohe Flüchtigkeit der Chlorkohlenwasserstoffe enthält in vielen Fällen der Gasraum über dem Sickerwasser bereits beträchtliche Mengen an Analytmolekülen. Um deren Eindringen in die extrahierende Polymermembran des Lichtleiters während der Referenzintensitätsmessung zu verhindern, muß diese außerhalb des Brunnens erfolgen. Wird diese Messung bei der Umgebungstemperatur durchgeführt, bestehen unter Umständen erhebliche Unterschiede zur Wassertemperatur im Bohrloch selbst. (Diese schwankt beispielsweise für die im Land Baden-Württemberg routinemäßig untersuchten 2100 Meßstellen, je nach Jahreszeit und Tiefe des Wasserspiegels, meist zwischen 7°C und 16°C [76].) Daher ist eine genaue Kenntnis von Temperatureinflüssen auf das Sensorsignal von entscheidender Bedeutung für eine praktische Anwendung des Sensors als Tauchsonde.

4.7.1. Temperatureinfluß auf die optischen Eigenschaften der Faser

Zum Verständnis des Temperatureinflusses auf das spektroskopische Ansprechverhalten der Sonden werden zuerst die sich mit der Temperatur T ändernden optischen Eigenschaften der unbeladenen Glasfasern diskutiert. Die hier gewonnenen Resultate lassen sich dann zur Diskussion der Analytabsorptionsbanden in unterschiedlich temperierten Medien übertragen.

Beim Erwärmen eines Lichtleiters dehnen sich die Fasermaterialien aus. Die dabei auftretenden Volumeneffekte unterscheiden sich jedoch für das Kern- und das Mantelmaterial um Größenordnungen. Während sich die Dichte von Quarzglas bei dessen Erwärmung fast gar nicht ändert [19b], führen Temperaturerhöhungen im Falle des Silicons zu einer meßbaren Ausdehnung des Polymers [77, 78]. Die damit verbundene Dichteänderung des Mantelmaterials läßt generell eine Abnahme des Brechungsindex erwarten [19b], welche in dem hier vorliegenden Fall der Wärmeausdehnung des Polydimethylsiloxans zu einer differentiellen Abnahme des Brechungsindex dn_2/dT von etwa $-4,2 \cdot 10^{-4} \text{ °C}^{-1}$ [79] führt. Diese Abnahme von n_2 führt nach Gleichung 19 zu einer Abnahme der Eindringtiefe d_E der Lichtmoden in das Silicon. Demgegenüber sind die physikalischen Veränderungen des Quarzglaskerns bei der sich ändernden Temperatur vernachlässigbar klein. In dem hier vorliegenden Fall wird eine differentielle Brechungsindexände-

zung dn_1/dT von $+1,3 \cdot 10^{-5} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ gefunden [80], welche von ihrem Betrag nur in etwa dem dreißigsten Teil des Wertes entspricht, den das Mantelpolymer erreicht.

In analoger Weise nimmt der Brechungsindex n_2 mit sinkenden Temperaturen zu. Dies hat deutliche Konsequenzen für den Lichttransport in den verwendeten PCS-Fasern. Wie bereits in Kapitel 4.3. für die Anreicherung von Analytteilchen im Mantelpolymer besprochen, führt eine Annäherung der Brechungsindizes von n_1 und n_2 zu immer deutlicheren Lichtverlusten in der Faser. Für den Fall, daß $n_2 \geq n_1$ ist, wird alles Licht ausgekoppelt. Dies ist für die in dieser Arbeit verwendeten Fasern (mit den oben aufgeführten dn_i/dT -Werten) bei etwa -30°C der Fall. Ein solcher totaler Lichtverlust wurde von anderen Autoren beobachtet, als sie mit Polydimethylsiloxanelastomeren ummantelte Quarzglasfasern in flüssigem Stickstoff kühlten [81].

Um die aus einer Temperaturveränderung der verwendeten Fasern resultierenden Einflüsse auf die Extinktion einer EFA-Sonde zu diskutieren, müssen verschiedene Fälle betrachtet werden: Zum einen können Temperaturunterschiede zwischen Referenz- und Probenintensitätsmessung bestehen, die zu einer Verzerrung der Analytbanden führen (Kapitel 4.7.2. und 4.7.3.). Zum anderen ist selbst bei konstanter Temperatur während des Meßzyklus die Temperaturabhängigkeit signalbeeinflussender Systemparameter zu beachten. Auch hier sind, aufgrund veränderter Materialeigenschaften der verwendeten Glasfasern oder aufgrund von Temperatureinflüssen auf den Verteilungskoeffizienten des Analyten, Signalveränderungen denkbar. Klunder konnte jedoch zeigen, daß diese Effekte eine nur untergeordnete Rolle für die in dieser Arbeit verwendeten Sensoren spielen [79].

4.7.2. Temperatureinfluß auf das Signal eines unbeladenen Sensors

Führen während der Messung einer schadstoffhaltigen Lösung Temperaturvariationen zu einer Brechungsindexänderung des Mantelpolymers, so überlagert das resultierende Siliconspektrum das Substanzspektrum des Analyten. Um diesen Beitrag für die unterschiedlichen Wellenlängen quantifizieren zu können, werden vorerst nur die durch eine Temperaturvariation verursachten Signale einer unbeladenen Sensorfaser betrachtet. Abbildung 34 zeigt die Extinktionen einer 6,43 m langen Faser (Kerndurchmesser: 400 μm) bei verschiedenen Wellenlängen, wenn man den Sensor nach der Referenzintensitätsmessung ($I^{Ref} = 25,5^\circ\text{C}$) in reinem Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen equilibriert. Zur Diskussion der durch die Lichtabsorption des Silicons erhaltenen Signale wird erneut Gleichung 27 herangezogen. Für den Fall, daß die Faser nach Aufnahme der Referenzintensität I_0 erwärmt wird, verringert sich die Dichte des Mantelmaterials, und die Polymerkonzentration $C_{Polymer}$ sinkt (bei der Aufnahme von Absorptionsspektren, die aus einer Temperaturvariation des Lichtleiters resultieren, werden ausschließlich die CH-Schwingungen des Mantelpolymers detektiert, d.h. hier ist das Silicon selbst der "Analyt", dessen Konzentration gemessen wird). Darüberhinaus verringert sich mit sinkendem Brechungsindex n_2 der effektive Extinktionskoeffizient ϵ_e (Kapitel 4.3.), so daß die

durch die Faser transmittierte Lichtintensität I steigt. Die nach Gleichung 27 resultierenden Sensorsignale $-\log(I/I_0)$ sind negativ. Dementsprechend erhält man positive Extinktionswerte, wenn die Faser nach der Messung von I_0 abgekühlt wurde.

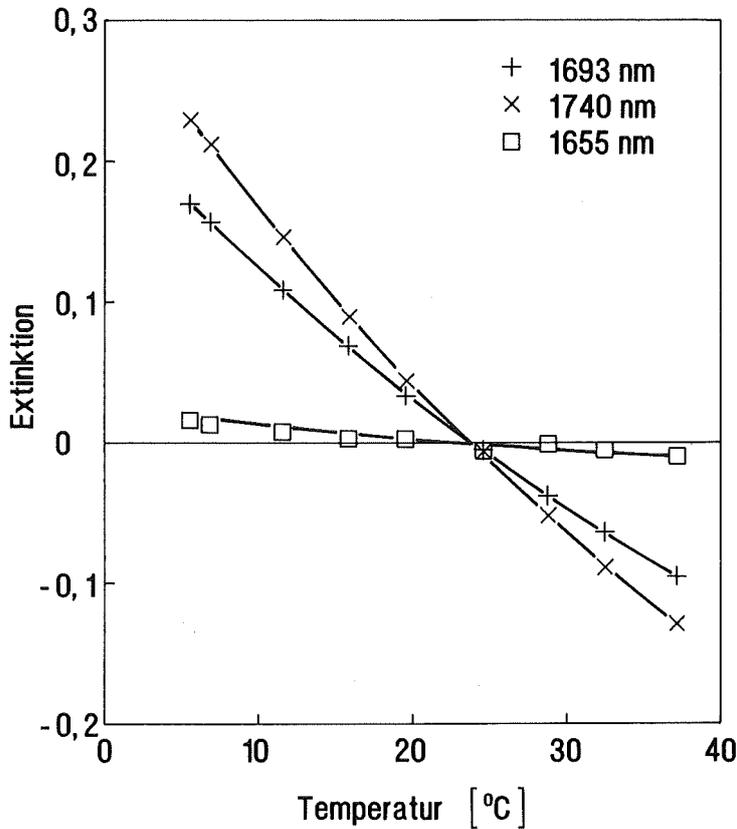


Abb.34 Temperatureinflüß auf das Sensorsignal bei verschiedenen Wellenlängen.

In Analogie zu dem in Kapitel 4.3. diskutierten Einfluß des Mischbrechungsindex n im Mantelmaterial auf die Extinktion, ist auch der Einfluß der Temperatur auf das Signal von den Dämpfungseigenschaften des Silicons abhängig. Betrachtet man beispielsweise die Sondenempfindlichkeit für den Fall einer Temperaturerhöhung nach der Referenzmessung bei der schwachabsorbierenden Wellenlänge bei 1655 nm, so wird nur eine geringe Abnahme des Absorptionssignals beobachtet. Bei 1693 nm und 1740 nm sind die Flanke bzw. das Maximum von zwei Absorptionsbanden des Mantelmaterials zu finden (vergleiche Abbildung 22, Seite 70) und die Temperaturabhängigkeit der Sonde steigt für diese beiden Wellenlängen merklich an.

Die unterschiedlich starke Temperaturempfindlichkeit der Sonde bei verschiedenen Wellenlängen hat eine wichtige Konsequenz für die Auswertung von Spektren, die Temperaturschwankungen zwischen Referenz- und Probenmessung aufweisen. Es werden nicht nur einfache, lineare Basislinienverschiebungen beobachtet, sondern die Peaks werden je nach dem Absorptionsvermögen des Mantelpolymers verzerrt. Während in Regionen schwacher Eigenabsorption der Siliconmatrix geringe Temperatureffekte keinen merklichen Einfluß auf das Signal haben (Kapitel 4.7.3.), sind unter den Hauptabsorptionsbanden des Polydimethylsiloxans bei 1700 und 1742 nm schon Temperaturschwankungen im Bereich von $0,1^\circ\text{C}$ detektierbar.

4.7.3. Temperatureinfluß auf das Signal eines CKW-beladenen Sensors

Die durch Temperatureffekte resultierenden wellenlängenabhängigen Beiträge der Siliconabsorption zum eigentlichen Analytspektrum sind gerade bei CKW-Messungen dicht an der Nachweisgrenze der Sonde von Bedeutung. Da sich hier die Maxima der Substanzpeaks nur noch gering vom Untergrund abheben, kann schon eine geringe Überlagerung der Siliconbanden zu nicht mehr auswertbaren Signalen führen. Dabei lassen die aus Temperaturexperimenten erhaltenen Werte der Ausdehnung des unbeladenen Polymers nur bedingt auf dessen Ausdehnung im beladenen Zustand schließen. Während beispielsweise mit Toluol angereichertes Polydimethylsiloxan relativ unempfindlich auf leichte Temperaturschwankungen reagiert [82], zeigt dieses bei der Aufnahme von Trichlorethen deutliche Volumeneffekte bei einer sich ändernden Umgebungstemperatur.

Die aus einer solchen Temperaturvariation resultierende Verzerrung des Sensorsignals illustriert Abbildung 35. Hier sind die Spektren einer wäßrigen $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ -Lösung mit einer Konzentration von $5,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ gezeigt, die gegenüber der Referenzintensitätsmessung bei $22,5^\circ\text{C}$ in $0,5^\circ\text{C}$ -Schritten erwärmt oder abgekühlt wurde. Während der kürzerwellige Teil des Spektrums kaum eine Abhängigkeit von der sich ändernden Temperatur zeigt, sind starke Beiträge der Siliconbande im längerwelligen Teil zu beobachten. Der für das Trichlorethen resultierende Absorptionspeak bei 1650 nm zeigt daher eine starke Deformation, und eine Auswertung der Bande

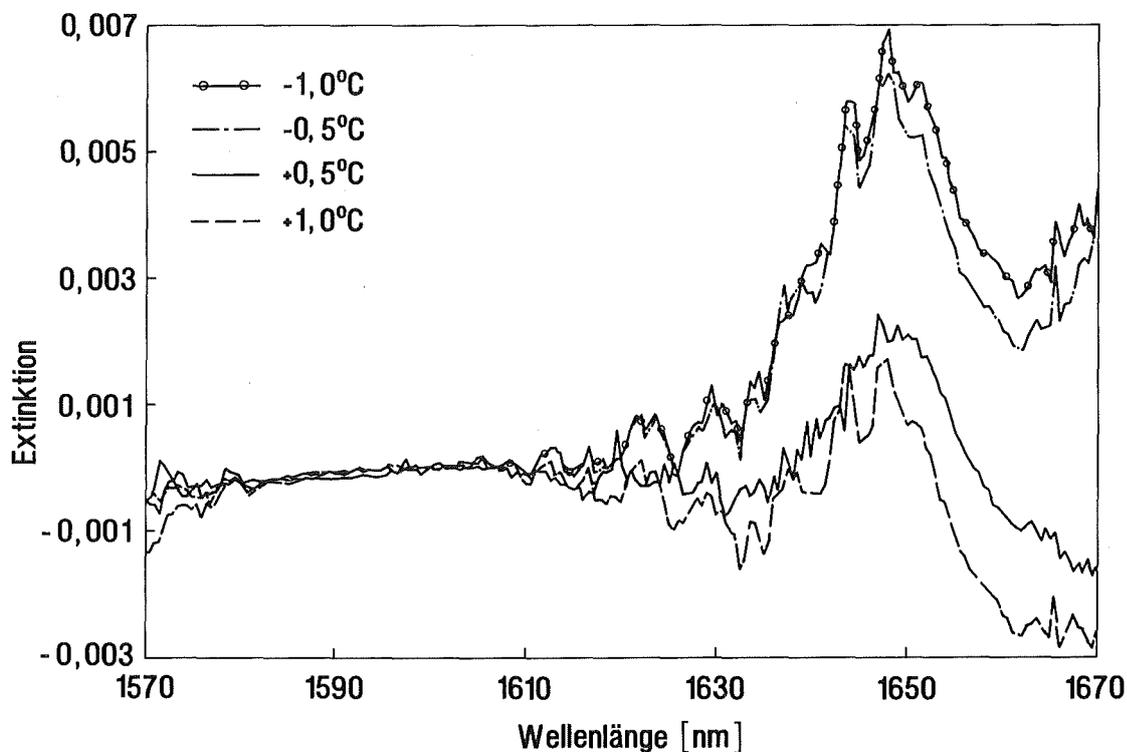


Abb.35: Sensorsignal einer wäßrigen $\text{CHCl}_3/\text{CCl}_4$ -Lösung der Konzentration $5,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturunterschieden zwischen Referenz- und Probenintensitätsmessung.

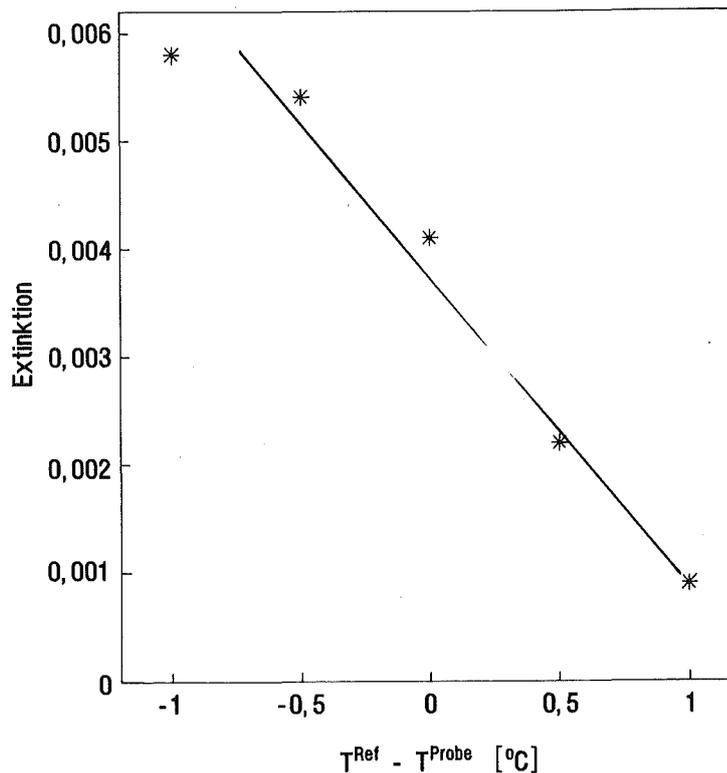


Abb.36: Extinktionen einer wäßrigen $CHCl=CCl_2$ -Lösung der Konzentration $5,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturunterschieden $T^{Ref} - T^{Probe}$ zwischen Referenz- und Probenintensitätsmessung.

lediglich bei einer Wellenlänge führt schon bei diesen relativ geringen Temperaturunterschieden zu erheblichen Fehlern bei der Berechnung der Analytkonzentration.

Die daraus resultierenden Probleme bei der Auswertung der entsprechenden Substanzpeaks dokumentiert Abbildung 36. Hier sind die Extinktionswerte der in Abbildung 35 gezeigten wäßrigen $CHCl=CCl_2$ -Lösung als Funktion des Temperaturunterschiedes nach der Referenzmessung dargestellt. Man erkennt, daß, je größer der Temperaturunterschied zwischen Referenz- und Probenmessung ist, die Extinktionen immer deutlicher vom ursprünglichen Wert abweichen und sich damit der Fehler für eine Berechnung der entsprechenden Analytkonzentration drastisch erhöht. Für eine praktische Anwendung der EFA-Sonde in der Umweltanalytik (d.h. bei geringen Substanzmengen in der Probe) ist somit eine Kompensation der Peakverzerrung, die durch Temperaturunterschiede zwischen Referenz- und Probenintensitätsmessung hervorgerufen werden, unerlässlich.

4.7.4. Möglichkeiten der Kompensation von Temperatureinflüssen auf das Sensorsignal

Eine Möglichkeit, den Temperatureinfluß auf das Meßsignal zu eliminieren, ist das Equilibrieren der Tauchsonde in einem thermostatisierbaren, mit reinem Wasser gefüllten Gefäß. Zu diesem Zweck wird die Temperatur im Brunnen mit einem Thermoelement bestimmt, der hier gemes-

sene Wert im Thermostaten eingestellt und der Sensor equilibriert. So können Temperaturunterschiede zwischen Referenz- und Probenmessung vermieden werden. Allerdings ist diese Art der Durchführung von EFA-Experimenten im Feld mit dem Nachteil verbunden, daß der schnelle und unkomplizierte Einsatz der Tauchsonde durch die Mitnahme einer Thermostatisiereinheit behindert wird.

Eine weitere, apparativ weniger aufwendige Möglichkeit, Störeinflüsse auf das Sensorsignal zu minimieren, ist durch die Wahl multivariater Auswerteverfahren gegeben (Kapitel 2.7.). Dies soll am Beispiel von zwei Kalibrationsmodellen zur Konzentrationsbestimmung wäßriger Trichlorethenlösungen demonstriert werden. Das erste Modell enthält ausschließlich Proben, bei denen keine Temperaturunterschiede zwischen der Referenz- und der Probenintensitätsmessung bestanden. Im zweiten Modell wurde derselbe Kalibrationsdatensatz verwendet, dem jedoch die vier in Abbildung 35 dargestellten, temperaturvariierten Proben hinzugefügt waren. Ein Vergleich der Resultate beider Modelle erlaubt, den Störeinfluß von Temperaturschwankungen auf die Konzentrationsvorhersage zu quantifizieren.

Zur Kalibration der Trichlorethenproben ohne Temperatureinfluß wurden die Spektren von wäßrigen $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Lösungen in einem Konzentrationsbereich von $0,94$ bis $7,81 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ mit dem speziell für den Feldeinsatz konstruierten Sensor (Faserlänge: $11,10 \text{ m}$, Kerndurchmesser: $400 \mu\text{m}$) gemessen. Mit Hilfe eines PLS1-Algorithmus wurden dann die aus den Spektral- und den Konzentrationsdaten erhaltenen Matrizen nach sinkendem Eigenwert faktorisiert. Dabei erwiesen sich für den hier verwendeten Datensatz vier Faktoren als optimal zur Vorhersage der jeweiligen Konzentrationsdaten. Tabelle 18 faßt die so berechneten $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Konzentrationen der einzelnen Proben zusammen. Die Standardabweichung des Vorhersagefehlers beträgt für dieses Modell $\sigma_c = 0,09 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$.

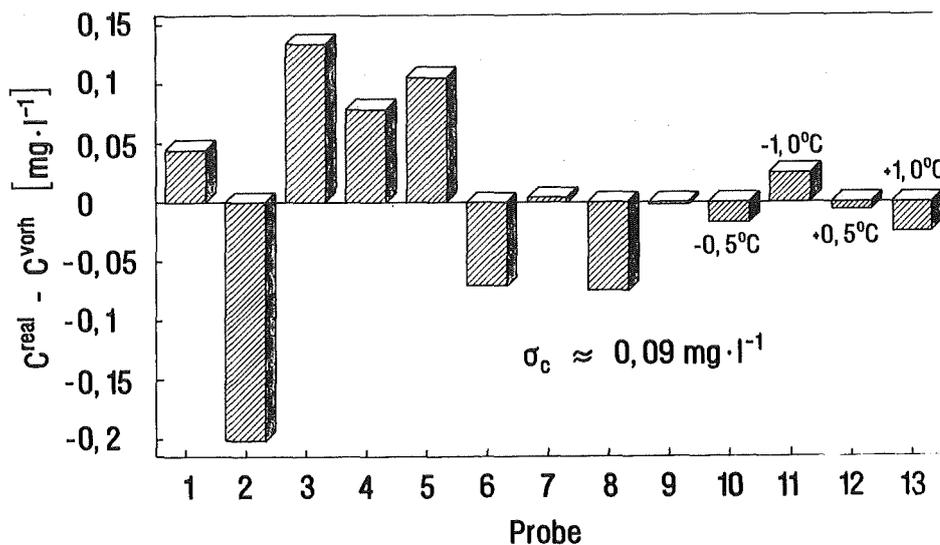


Abb.37: Abweichungen zwischen den tatsächlichen und den mit einem PLS1-Kalibrationsmodell vorhergesagten $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Konzentrationen bei einer Temperaturvariation einzelner Proben (vergleiche Tabelle 18).

Für das zweite Modell, in welchem dem Datensatz die Proben von Abbildung 35 hinzugefügt wurden, stellte sich ein Fünf-Faktorenmodell als optimal heraus. Die hier vorhergesagten Analytkonzentrationen sind ebenfalls in Tabelle 18 zusammengefaßt. Abbildung 37 zeigt die resultierenden Abweichungen der tatsächlichen $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Konzentrationen von den durch das Modell vorhergesagten Konzentrationen.

Man erkennt, daß Spektren, welche durch eine Temperaturvariation nach der Referenzintensitätsmessung eine verzerrte Peaksymmetrie aufweisen, dennoch eine ähnlich hohe Genauigkeit der Konzentrationsvorhersage erlauben, wie Spektren, die ohne diese Störung aufgenommen wurden. Es ist lediglich ein Faktor mehr nötig, um die Verzerrung in der Peaksymmetrie der Proben 10 bis 13 zu kompensieren (vergleiche Tabelle 18). Auch in diesem zweiten Modell beträgt die Standardabweichung des Vorhersagefehlers $\sigma_c = 0,09 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Außerdem läßt sich feststellen, daß die absoluten Abweichungen zwischen den realen und den vorhergesagten Werten konzentrationsunabhängig sind.

So läßt sich für das hier gewählte Beispiel einer $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Messung schon anhand weniger Proben ein geeignetes Kalibrationsmodell erstellen. Störungen durch Temperaturunterschiede von $\pm 1,0^\circ\text{C}$ zwischen Referenz- und Probenintensitätsmessung lassen sich durch die Verwendung des PLS1-Algorithmus vollständig eliminieren. Dies eröffnet prinzipiell die Möglichkeit, EFA-Sensoren für In-situ-Messungen von hydrophoben Wasserverunreinigungen mit relativ geringem Meßaufwand einzusetzen:

Bei Verwendung chemometrischer Auswertemethoden kann die Referenzintensitätsmessung für den Sensor im Labor bei einer Temperatur aufgenommen und abgespeichert werden, die nur in etwa der im Brunnen zu erwartenden Temperatur entspricht. Zur Kalibration wird eine repräsentative Auswahl von Proben angefertigt, welche die im Bohrloch erwarteten, hydrophoben Wasserverunreinigungen im relevanten Konzentrationsbereich enthalten. Durch die Hinzunahme von weiteren Proben, die nach der Referenzintensitätsmessung diskreten Temperaturveränderungen ausgesetzt waren, läßt sich dann ein Eichdatensatz erstellen, der eine exakte Konzentrationsvorhersage auch der im Brunnen gemessenen Spektren erlaubt. Bei einem auf diese Weise kalibrierten System kann auf die Mitnahme einer Thermostatisiervorrichtung verzichtet werden, und der Sensor ist ohne weitere Vorbereitungen direkt einsetzbar.

4.8. Konzentrationsvorhersage für wässrige Mehrkomponentenlösungen von CH_2Cl_2 , CHCl_3 und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$

4.8.1. Problematik stark überlappender Banden bei der Auswertung von Sensorspektren

Bei den bisher durchgeführten Untersuchungen über das spektroskopische Ansprechverhalten faseroptischer Sonden wurden ausschließlich wässrige Lösungen von lediglich einer organischen Komponente betrachtet. Die Auswertung der Spektren gelang in allen Fällen leicht durch eine Bestimmung der Differenzextinktion am jeweiligen Bandenmaximum und der Basislinie. Für den Fall von Mehrkomponentengemischen ist eine solch einfache Auswertung der Sondersignale jedoch nicht mehr möglich.

Im allgemeinen ist die Selektivität der Polydimethylsiloxanmatrix für eine Anreicherung von hydrophoben Substanzen relativ gering (Kapitel 4.2.). Liegen in einer wässrigen Lösung mehrere solcher Stoffe nebeneinander vor, können sie alle in den Fasermantel eindringen. Darüberhinaus werden die NIR-Absorptionsbanden der hier untersuchten Stoffe durch CH-Oberton und Kombinationsbanden hervorgerufen (Kapitel 2.6.), die nur in einem sehr engen Spektralbereich auftreten (Kapitel 4.1.). Daher wird es bei Messungen wässriger Lösungen von Mehrkomponentenmischungen mit einer EFA-Sonde in den meisten Fällen zu starken Überlappungen der einzelnen Absorptionsbanden kommen.

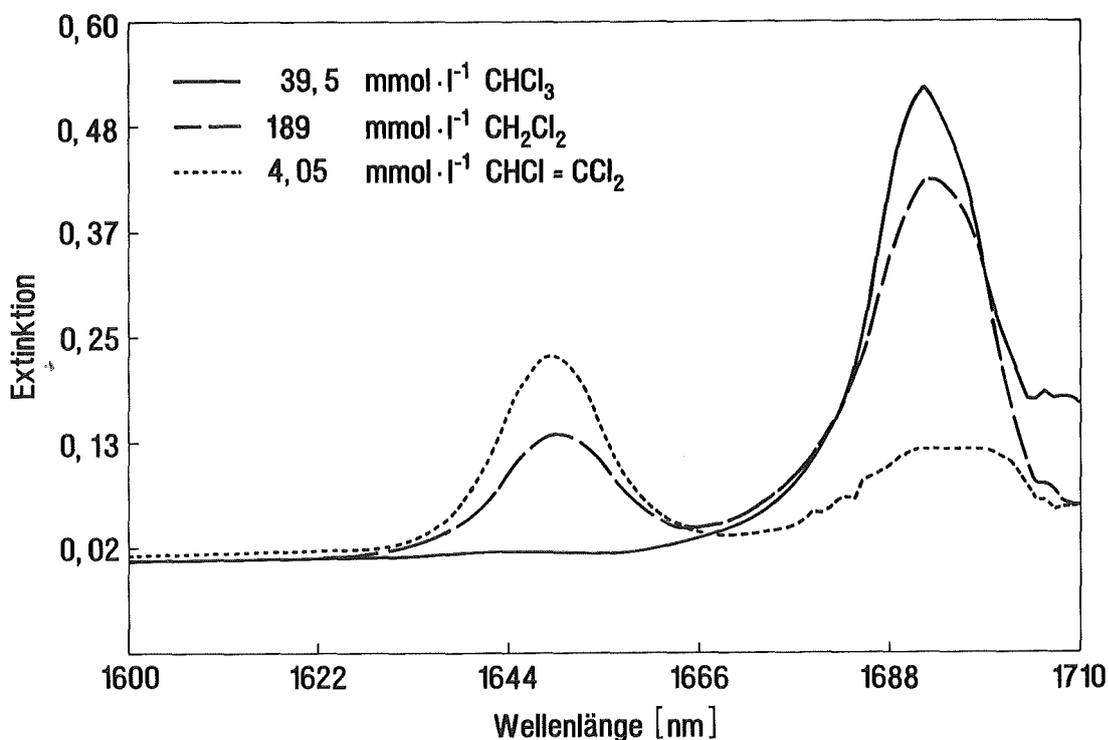


Abb.38: Sensorspektren von drei verschiedenen wässrigen CKW-Lösungen (Faserlänge des verwendeten Sensors: 6,43 m, Kerndurchmesser des Lichtleiters: 400 μm).

Abbildung 38 illustriert das Problem der Auswertung von Sensorsignalen, bei denen eine starke Überlappung der einzelnen Substanzpeaks einer Mehrkomponentenlösung auftritt. Hier sind die Absorptionsbanden von drei verschiedenen Chlorkohlenwasserstoffen im Spektralbereich von 1600 bis 1710 nm gezeigt. Man erkennt, daß die Spektren des Dichlormethans und des Trichlorethens jeweils zwei Peakmaxima bei 1650 und 1692 nm besitzen. Das Trichlormethansignal zeigt eine Bande bei 1692 nm. Soll nun eine solche Dreikomponentenlösung mit einer Sonde untersucht werden, so wird das resultierende Sensorsignal lediglich zwei etwas verbreiterte Banden bei 1650 und 1692 nm zeigen. Verschiedene Zusammensetzungen dieser Mischung lassen sich daher nicht mehr anhand der jeweiligen Peakmaxima auswerten, da sich die resultierenden Summenspektren nur noch anhand leichter Unterschiede in ihrer Gestalt unterscheiden lassen. Eine herkömmliche univariate Kalibration des Systems und eine spätere Konzentrationsbestimmung anhand einer Auswertung bei drei Wellenlängen erscheint hier zur Bestimmung der einzelnen Analytkonzentrationen völlig ungeeignet.

Aus diesem Grund wurde eine multivariate Kalibration durchgeführt. Dabei sollte getestet werden, ob es auch bei einer begrenzten Anzahl von Eichproben möglich ist, unter Verwendung chemometrischer Auswerteverfahren die Sensorspektren dieses Dreikomponentensystems quantitativ auszuwerten. Um dabei die Qualität des erhaltenen Modelles bewerten zu können, wurde aus den resultierenden Konzentrationsdaten die mittlere Standardabweichung des Vorhersagefehlers σ_c berechnet. Anhand der Werte von σ_c soll dann diskutiert werden, inwieweit das Modell geeignet ist, die jeweiligen Analytkonzentrationen mit einer ausreichenden Genauigkeit vorherzusagen.

4.8.2. Konzentrationsvorhersage

Zur quantitativen Analyse des beschriebenen Systems wäßriger Lösungen von CH_2Cl_2 , CHCl_3 und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ wurden 28 Proben mit einem PLS2-Algorithmus kalibriert. Dabei erwiesen sich im Falle der Di- und Trichlormethankalibration 6 Faktoren und im Falle der Trichlorethenkalibration 5 Faktoren als optimal. Die anhand dieser Faktorenzahl berechneten Analytkonzentrationen sind in Tabelle 19 den über die Referenzanalytik bestimmten Analytkonzentrationen gegenübergestellt. Dabei betragen die Standardabweichungen des Vorhersagefehlers: $\sigma_c(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 270 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $\sigma_c(\text{CHCl}_3) = 54 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ und $\sigma_c(\text{CHCl}=\text{CCl}_2) = 5,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Tabelle 20).

Diese Werte stellen ein quantitatives Maß für die Vorhersagegenauigkeit des verwendeten PLS2-Algorithmus für die Eichproben dar. Sie sagen allerdings nicht aus, mit welcher Genauigkeit neue, unbekannte Proben mit diesem vorhergesagt werden können, da zur Kalibration alle vorhandenen Daten verwendet wurden. Demnach "kennt" das Modell bereits alle zu bestimmenden Analytlösungen, und es ist zu erwarten, daß die Konzentrationsvorhersage für nicht kalibrierte Proben geringer ist. Um eine Aussage bezüglich der Vorhersagegenauigkeit unbekannter Lösungen machen zu können, wurden 6 zusätzliche Proben erstellt, spektral

vermessen und mit dem Modell ausgewertet. Im Falle dieser Testobjekte findet man folgende mittleren Standardabweichungen des Vorhersagefehlers: $\sigma_c(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 413 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $\sigma_c(\text{CHCl}_3) = 68 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ und $\sigma_c(\text{CHCl}=\text{CCl}_2) = 7,7 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ (Tabelle 20). Zwar sind diese Werte zwischen 26 % und 53 % schlechter als die Vorhersagefehler der kalibrierten Objekte, doch befinden sich diese noch in derselben Größenordnung. Daher sollten sich neue, unbekannte Proben innerhalb dieses Fehlerintervalls vorhersagen lassen.

Möchte man die Vorhersagegenauigkeit des Modells dennoch weiter steigern, führt oftmals die Verwendung eines PLS1-Kalibrationsalgorithmus zu besseren Ergebnissen [47]. Da hier im Gegensatz zur PLS2-Kalibration jeweils nur eine Komponente der Probe kalibriert wird, müssen die Spektraldaten nicht mit der Konzentrationsmatrix aller vorhandenen Komponenten korreliert werden. In vielen Fällen führt dies zu einer genaueren Vorhersage der einzelnen Analytkonzentrationen, wie in Tabelle 21 gezeigt wird. Hier sind die Standardabweichungen des Vorhersagefehlers σ_c für die verschiedenen Ein- und Mehrkomponentenlösungen dargestellt. In allen Fällen waren die Vorhersagegenauigkeiten bei der Verwendung des PLS1-Algorithmus besser als die Genauigkeiten nach einer entsprechenden PLS2-Kalibration. Vergleicht man beispielsweise die Werte von σ_c der PLS1-Kalibration mit den bereits diskutierten Werten, die man bei Verwendung des PLS2-Algorithmus erhält, so lassen sich die einzelnen CKW bei Verwendung eines PLS1-Kalibrationsalgorithmus teilweise um einen Faktor zwei genauer vorhersagen ($\sigma_c(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 152 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $\sigma_c(\text{CHCl}_3) = 28,9 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ und $\sigma_c(\text{CHCl}=\text{CCl}_2) = 4,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$).

Darüberhinaus läßt sich generell sagen, daß die Vorhersagegenauigkeit mit einer steigenden Anzahl an Komponenten sinkt und daß eine immer höhere Anzahl an Faktoren notwendig ist, die Veränderungen in den Datenstrukturen hinreichend genau zu kodieren (Tabelle 21). Außerdem lassen sich die Ein- und Zweikomponentenlösungen noch anhand einer relativ geringen Zahl an Eichproben relativ gut kalibrieren, während im Falle der Dreikomponentenlösungen eine erheblich höhere Anzahl notwendig ist.

Die durch die chemometrische Auswertung des beschriebenen Datensatzes erhaltenen Vorhersagegenauigkeiten sind für die jeweiligen Analyten im unteren bis mittleren $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ -Bereich zu finden. Daher ist es möglich, Proben von höher konzentrierten Analytlösungen anhand des hier erstellten Modells mit einer in vielen Fällen ausreichenden relativen Vorhersagegenauigkeit zu bestimmen. So ist eine Anwendung des beschriebenen Chemometriemodells zur Auswertung von stark CKW-belasteten Industrieabwässern denkbar, die sich bei einer univariaten Auswertung der Sensorspektren nicht bestimmen lassen.

Eine Untersuchung praxisrelevanter Kontaminationsfälle in der Umwelt ist mit dem Modell jedoch nicht möglich. Da sich die absolute Vorhersagegenauigkeit für zunehmend geringere Analytkonzentrationen nicht verbessert, ist das Modell zur quantitativen Analyse niedrig konzentrierter Lösungen ungeeignet. So weisen die in Tabelle 19 aufgeführten Proben geringer Konzentration teilweise erhebliche relative Vorhersagefehler auf. Dabei zeigen sich die Grenzen der Anwendbarkeit chemometrischer Auswerteverfahren in der Analytik. Bei dem hier gewählten Beispiel stark überlappender Banden ist auch bei multivariater Kalibration eine

ausreichende Korrelation zwischen Spektral- und Konzentrationsdaten schwierig. Die gewählte Anzahl von 28 Eichproben war zu gering, um eine befriedigende Analyse der einzelnen Komponenten über einen weiten Konzentrationsbereich zu erlauben. Um dies dennoch gewährleisten zu können, wäre eine sehr viel höhere Zahl an Eichlösungen erforderlich. Der damit verbundene Mehraufwand bei der Probenpräparation und -messung kann aber unter Umständen einen schnellen und unkomplizierten Einsatz der Tauchsonde unmöglich machen. Viele praxisorientierte Anwendungen von Sensoren erfordern jedoch nicht, wie in dem hier diskutierten Beispiel, die Bestimmung hoch konzentrierter CKW-Lösungen über einen weiten Konzentrationsbereich. So ist es in den meisten Fällen ausreichend, die Kalibration in einem relativ engen Konzentrationsbereich, dicht an der Nachweisgrenze der jeweiligen Sonde vorzunehmen. Hier sollte auch bei der Verwendung einer begrenzten Anzahl an Eichlösungen eine exakte Bestimmung der Analytkonzentrationen mit einer PLS-Regression möglich sein. Eine solche praxisnahe Anwendung chemometrischer Verfahren zur erfolgreichen Bestimmung geringer Substanzmengen in der wässrigen Phase wird im folgenden Kapitel gezeigt.

4.9. Konzentrationsvorhersage für wässrige Mehrkomponentenlösungen von $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$

4.9.1. Kalibration

Im vorangegangenen Kapitel konnte gezeigt werden, daß die Vorhersage der Analytkonzentrationen von Dreikomponentenlösungen über einen weiten Konzentrationsbereich nur bedingt möglich war. In praxisrelevanten Kontaminationsfällen liegen die Konzentrationen der Schadstoffe jedoch in den meisten Fällen im unteren $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ -Bereich. Daher ist gerade die Detektion geringer Substanzmengen mit einer EFA-Tauchsonde von großer Bedeutung für die Umweltanalytik. Aus diesem Grund wurde der Versuch unternommen, die chemometrische Analyse eines umweltrelevanten Systems mit möglichst hoher Vorhersagegenauigkeit durchzuführen.

Zu diesem Zweck wurden die relativ häufig vorkommenden Wasserverunreinigungen Trichlorethen und 1,1-Dichlorethen [77] in einem Konzentrationsbereich dicht an der Nachweisgrenze des verwendeten Sensors untersucht. Abbildung 39 zeigt die Spektren wässriger Lösungen der reinen Komponenten sowie das Spektrum einer Mischung beider Substanzen in Wasser. Die hier verwendete Sonde mit einer Faserlänge von 11,10 m ist dabei besonders gut geeignet, die genannten Chlororganika bei niedrigen Konzentrationen zu bestimmen (vergleiche Tabelle 25). Man erkennt, daß $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ bei 1610 nm eine Absorptionsbande besitzt, die von dem $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Signal bei 1650 nm nicht überlagert ist. Demnach ist in diesem Fall zwar eine Zweiwellenlängenauswertung des Systems prinzipiell möglich, doch sind die Spektren stark

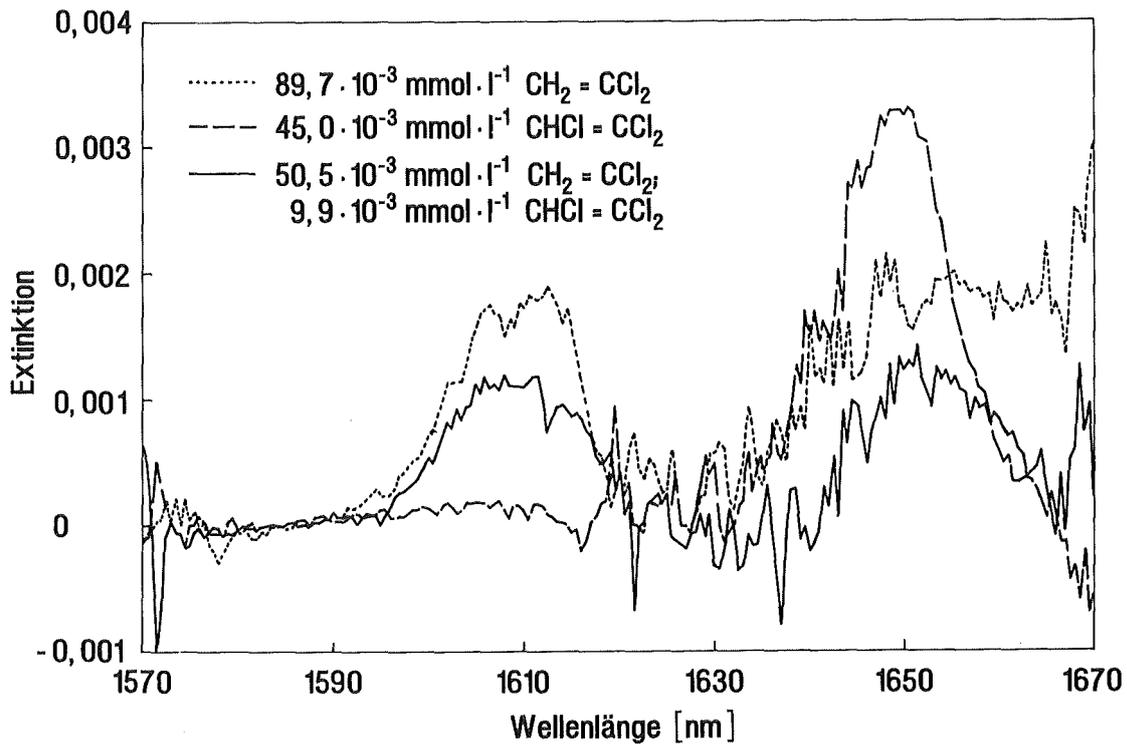


Abb.39: Sensorspektren von wäßrigen $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ - und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Lösungen (Faserlänge: 11,10 m, Faserdurchmesser: 400 μm).

verrauscht. Eine Konzentrationsberechnung nach einer solchen klassischen Zweiwellenlängeauswertung ist daher mit einem größeren Fehler behaftet. Aus diesem Grund wurde eine multivariate Kalibration durchgeführt, um zu testen, wie hoch die Vorhersagegenauigkeit der Konzentrationsdaten bei Verwendung chemometrischer Verfahren ist. Zur Kalibration dieses Systems wäßriger Ein- und Zweikomponentenlösungen von $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ wurden 22 Proben in einem Konzentrationsbereich von 0 bis $8,7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ hergestellt (Tabelle 22). Da generell der Modellfehler mit steigender Probenzahl sinkt [49], wurde in diesem Fall eine relativ hohe Zahl von Spektren in einem engen Konzentrationsbereich aufgenommen.

4.9.2. Konzentrationsvorhersage

Die Kalibration ergab für das beschriebene Zweikomponentensystem eine optimale Anzahl von fünf Faktoren zur Gehaltsbestimmung der Analytlösungen. Tabelle 22 zeigt die mit einem 5-Faktorenmodell vorhergesagten Konzentrationen an $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$, und Abbildung 40 zeigt die Abweichungen zwischen den durch die Referenzanalytik ermittelten und den nach der PLS1-Kalibration vorhergesagten Analytkonzentrationen. Während die ersten fünfzehn Proben neun reine, wäßrige Trichlorethenlösungen und sechs reine Dichlorethenlösungen

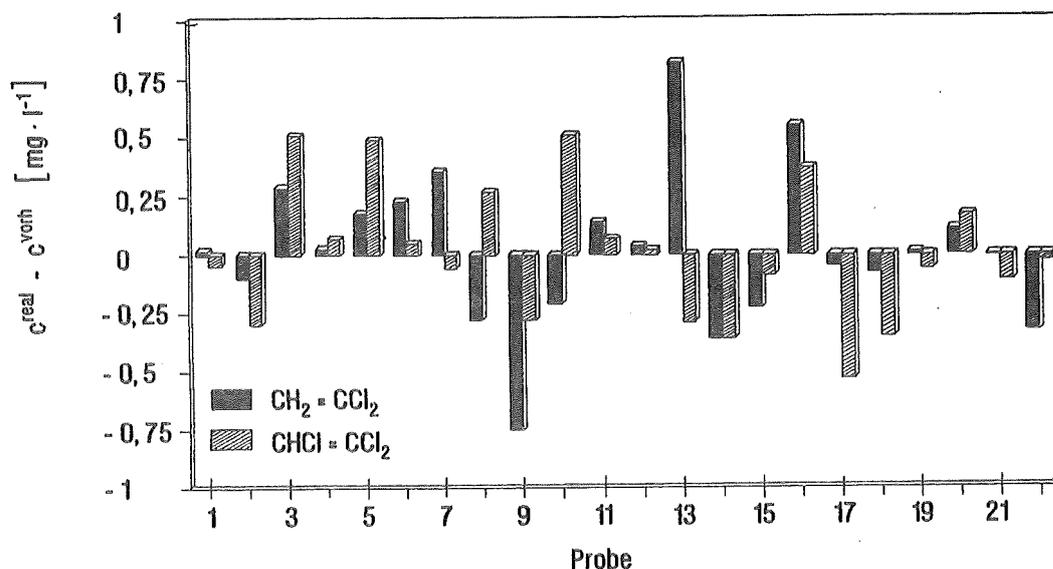


Abb.40: Abweichungen zwischen den realen und den nach einer PLS1-Kalibration vorhergesagten Analytkonzentrationen für $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$.

enthielten, bestanden die letzten Proben aus acht Lösungen, die Mischungen beider Komponenten enthielten. Man erkennt, daß die Konzentrationen der CKW-Mischungen mit einer ähnlich hohen Genauigkeit vorhergesagt werden, wie die Lösungen der reinen Komponenten. Darüberhinaus bestätigt sich hier die schon früher gemachte Feststellung, daß höher konzentrierte Proben generell einen ähnlichen absoluten Vorhersagefehler aufweisen wie niedrig konzentrierte Proben.

Die mittlere Standardabweichung des Vorhersagefehlers σ_c beträgt $0,33 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ für $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ und $0,30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ für $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ (Tabelle 23). Um dieses Ergebnis qualitativ bewerten zu können, werden diese Werte mit den Nachweisgrenzen der verwendeten Sonde verglichen, denn die Nachweisgrenzen stellen ein Maß für die Vorhersagegenauigkeit niedrig konzentrierter Lösungen bei univariater Kalibration dar. Sie betragen $3,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ für Dichlorethen, beziehungsweise $1,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ für Trichlorethen (Tabelle 25). Demnach ist die mittlere Standardabweichung des Vorhersagefehlers für die Analytkonzentrationen des Zweikomponentensystems etwa um einen Faktor vier bis zehn geringer als die Nachweisgrenze der verwendeten Sonde bei univariater Kalibration der entsprechenden Einkomponentensysteme. Dies deutet zumindest qualitativ auf die verbesserte Genauigkeit der Konzentrationsvorhersage bei der Verwendung multivariater Kalibrationsmethoden hin.

Die hohe Genauigkeit der Konzentrationsbestimmung mittels chemometrischer Methoden wird besonders deutlich, wenn man die Resultate der uni- bzw. multivariat kalibrierten Einkomponentensysteme miteinander vergleicht. Wie Tabelle 23 belegt, reduzieren sich bei multivariater Kalibration die Standardabweichungen des Vorhersagefehlers für reine $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ -Lösungen

auf $0,27 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ und für reine $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Lösungen auf $0,09 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Diese Werte liegen in etwa eine Größenordnung unter den entsprechenden Nachweisgrenzen bei univariater Kalibration.

So läßt sich zusammenfassend feststellen: Bei der Verwendung chemometrischer Auswertverfahren ist die Analyse wäßriger Mehrkomponentenlösungen mit einer EFA-Sonde prinzipiell möglich. Durch die Wahl eines geeigneten Kalibrationsdatensatzes ließen sich dabei für die Messung von 1,1-Dichlorethen und Trichlorethen mittlere Standardabweichungen des Vorhersagefehlers erzielen, die im mittleren $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ -Bereich zu finden sind.

4.10. Nachweisgrenzen

Zur Berechnung der Nachweisgrenzen der einzelnen Sonden für eine Bestimmung wäßriger CKW-Lösungen wird Gleichung 42 herangezogen. Um einen Wert für die Nachweisgrenze C_{Min} angeben zu können, müssen das minimal zu detektierende Meßsignal X_{Min} und die Sensitivität $S(\text{CKW})$ der jeweiligen Messung bekannt sein.

Die Größe X_{Min} wurde anhand von jeweils 30 Extinktions-Blindwertmessungen erhalten. Das Zeitintervall zwischen den einzelnen Messungen betrug in jedem Fall 12 Sekunden. Aus den erhaltenen Daten wurden dann der Signalmittelwert der Blindwertmessung $\overline{X_B}$ sowie deren Standardabweichung σ_B ermittelt (Tabelle 24). In allen Fällen war dabei der Wert von $\overline{X_B} \cong 0$, so daß es zur Bestimmung der Nachweisgrenze des Verfahrens genügte, die minimal zu detektierende Substanzmenge aus dem dreifachen Wert der Standardabweichung der Rauschamplitude σ_B zu bestimmen (Kapitel 2.8.). Aus den Gleichungen 40 und 42 folgt dann für $k_3 = 3$:

$$C_{Min} \approx \frac{3\sigma_B}{S(\text{CKW})} \quad (71)$$

Zur Bestimmung der entsprechenden Sensorempfindlichkeit $S(\text{CKW})$ wurden dabei lediglich Meßwerte verwandt, bei denen ein linearer Zusammenhang zwischen Extinktions- und Konzentrationsdaten bestand. Dies war bei geringen Substanzmengen für alle untersuchten Stoffe annähernd gültig (Tabelle 12). Die nach Gleichung 71 berechneten Nachweisgrenzen sind in Tabelle 25 zusammengefaßt.

Die besten, d.h. niedrigsten Nachweisgrenzen der einzelnen Sonden für die verschiedenen Analyten sind: $C_{Min}(\text{CH}_2\text{Cl}_2) = 59 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $C_{Min}(\text{CHCl}_3) = 29 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $C_{Min}(\text{CH}_2=\text{CCl}_2) = 3,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $C_{Min}(\text{CHCl}=\text{CCl}_2) = 1,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$. Diese Werte waren stets mit unterschiedlichen Sonden erzielt worden. So läßt sich feststellen, daß nicht ein bestimmter Sensor am besten geeignet ist, generell alle Analyten mit der bestmöglichen Nachweisgrenze zu bestimmen. Von besonderer Bedeutung ist dabei, daß es in keinem Fall die Sonden mit einer hohen Empfindlichkeit sind, die

noch geringste Analytkonzentrationen sicher detektieren. Dies dokumentiert ein Vergleich der Resultate für Fasern mit unterschiedlichen Kerndurchmessern. Zwar besitzen die 210 μm Fasern ausnahmslos eine höhere Empfindlichkeit als die 400 μm Fasern gleicher Länge (Tabelle 13), doch transmittieren diese nur geringere Lichtintensitäten (Tabelle 11). Als Folge davon ist der Untergrund der Spektren von Lichtleitern mit geringerem Durchmesser stärker verrauscht (große Werte von σ_B) und die Nachweisgrenzen der Sonden mit einer 210 μm Lichtleitfaser sind ausnahmslos schlechter als die entsprechenden Werte der Sonden mit einer 400 μm Faser.

In ähnlicher Weise lassen sich die erhaltenen C_{Min} -Werte von Sonden mit verschiedenen Lichtleiterlängen verstehen. Betrachtet man die CHCl_3 -Messungen mit einer 400 μm Faser, so lassen sich bei Verwendung eines 3,09 m langen optischen Leiters die Analytlösungen mit einer ähnlich guten Nachweisgrenze bestimmen, wie bei der Verwendung eines 6,43 m langen Lichtleiters. Die aufgrund der starken Eigenabsorption des Mantelmaterials auftretenden Intensitätsverluste bei der Auswertewellenlänge von 1692 nm lassen in diesem Fall lediglich die Verwendung relativ kurzer Fasern zur Detektion trichlormethanhaltiger Schadstofflösungen zu. Demgegenüber lassen sich in Regionen schwacher Dämpfungsverluste der Fasermaterialien die Nachweisgrenzen verbessern, wenn man die Länge der zur Konstruktion der Sonden verwendeten Lichtleiter vergrößert. So verbessern sich die Nachweisgrenzen bei einer Auswertung der $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Bande bei 1650 nm sukzessive, wenn man die Ergebnisse der Sonden mit Faserlängen von 3,09 m, 6,43 m und 11,49 m miteinander vergleicht.

Aus diesem Grund ist die Wahl einer geeigneten Sensorgeometrie für ein spezielles Problem ein empirisch zu bestimmender Systemparameter. Die optimale Wahl von Faserlänge, Faserdurchmesser und Biegeradius hängt von Art und Menge des Analyten sowie dem zur Auswertung der Substanzpeaks herangezogenen Spektralbereich ab. Dabei scheint es nach den hier erzielten Ergebnissen in den meisten Fällen besser zu sein, eine lange Faser mit großem Kerndurchmesser einer kurzen Faser mit geringem Kerndurchmesser vorzuziehen.

4.11. Fehlerbetrachtung

Zur Abschätzung des Fehlers bei der Konzentrationsbestimmung einer wäßrigen CKW-Lösung mit einer EFA-Meßsonde muß unterschieden werden, ob die gemessenen Extinktions-/Konzentrationsdaten univariat oder multivariat kalibriert wurden. Die Standardabweichungen der Vorhersagefehler bei multivariater Kalibration sind stark von dem gewählten Modell abhängig und wurden bereits in den Kapiteln 4.7. bis 4.9. diskutiert. Sie betragen im Falle der Einkomponentenlösungen zwischen 90 und 330 $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ und erhöhen sich sukzessive für jede weitere Komponente in der Lösung. Um den Fehler für eine univariate Auswertung der Extinktions-/Konzentrationsdaten abzuschätzen, wird zunächst die mittlere Standardabweichung

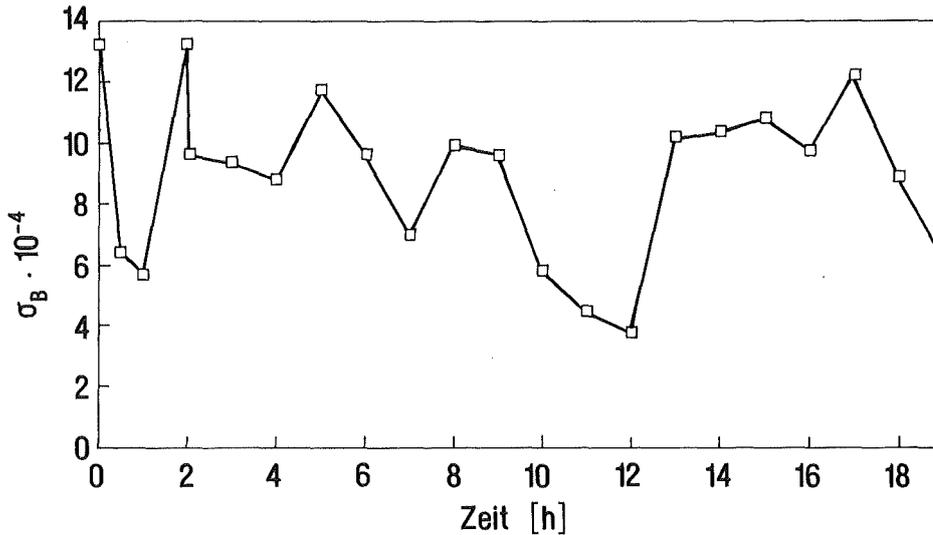


Abb 41: Standardabweichung einer Extinktionsblindwertmessung bei 1692 nm mit einem EFA-Sensor (Faserlänge: 6,43 m, Kerndurchmesser: 400 μm , Temperatur 22,5°C).

der Konzentrationsdaten der durch die Referenzanalytik bestimmten Proben ermittelt. Diese beträgt im Falle der UV-spektroskopisch untersuchten Einkomponentenlösungen weniger als 1% (Kapitel 3.4.). Im Falle der Mehrkomponentenlösungen, welche flüssigkeitschromatographisch bestimmt wurden, liegen die Werte für eine Höherauswertung der Signale bei etwa 2% (siehe Kapitel 4.12.2. und Tabelle 10). So ist im allgemeinen die Präzision der Konzentrationsbestimmung der einzelnen Analytlösungen über die Referenzanalytik relativ hoch.

Neben den Fehlern bei der Gehaltsbestimmung der einzelnen Lösungen sind darüberhinaus Fehler zu beachten, die während der eigentlichen Messung der Proben auftreten können. Dies sind beispielsweise Temperatureinflüsse auf das Signal, gerätebedingte Verschiebungen der Basislinie oder der Einfluß des Detektorrauschens auf die Extinktionswerte. Dabei stellt vor allem das Detektorrauschen einen großen Unsicherheitsfaktor dar, wie Abbildung 41 belegt. Hier sind die Werte der Standardabweichung σ_B einer Extinktionsblindwertmessung bei 1692 nm für jeweils 30 Einzelwerte über einen Zeitraum von 19 Stunden gezeigt (Länge der verwendeten Faser: 6,43 m, Kerndurchmesser: 400 μm). Man erkennt eine nahezu statistische Verteilung der mittleren Standardabweichung der Rauschamplituden über diesen Zeitraum. Der kleinste Wert von σ_B ist dabei $3,7 \cdot 10^{-4}$ und der größte Wert von σ_B ist $13,2 \cdot 10^{-4}$, d.h. der Unterschied zwischen beiden Werten beträgt etwa einen Faktor 3,5. Demnach ist das Detektorrauschen keine stabile Systemgröße.

Die daraus resultierenden Probleme bei der Konzentrationsbestimmung wäßriger Analytlösungen niedriger Konzentration werden besonders deutlich, wenn man die aus den gemessenen σ_B -Werten resultierenden Nachweisgrenzen berechnet. Da der Wert von σ_B linear in den Wert der Nachweisgrenze C_{Min} eingeht (Gleichung 71), kann diese um einen Faktor 3,5 variieren, je nachdem, zu welchem Zeitpunkt die Messung von σ_B erfolgte. So schwanken beispielsweise für eine

CHCl_3 -Messung die nach Gleichung 71 berechneten Nachweisgrenzen zwischen $13,3 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ und $47,2 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, wenn man den Minimal-, bzw. Maximalwert von σ_B einsetzt. Für eine CH_2Cl_2 -Bestimmung findet man Werte von C_{Min} , die zwischen $59,6 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ und $210,7 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ liegen. Um diese Unsicherheit zumindest teilweise zu minimieren, wurden je drei Meßreihen in etwa halbjährlichem Abstand durchgeführt, bei denen jeweils drei Werte von σ_B bestimmt wurden. Die aus den erhaltenen Ergebnissen gemittelten Werte entsprechen den in Tabelle 24 gezeigten Werten. Dennoch ist gerade die Messung geringster CKW-Konzentrationen mit einem relativ hohen Fehler behaftet, der durch die Aufnahme mehrerer Spektren und durch eine anschließende Mittelwertbildung der erhaltenen Sensorsignale verringert werden muß.

Neben dem starken Einfluß des Detektorrauschens auf die Sensorsignale treten im Bereich von 1670 bis 1850 nm Störungen durch die starken Eigenabsorptionsbanden des Polydimethylsiloxans auf. Nach Kapitel 4.1.4. zeigen die Substanzspektren in diesem Bereich deutliche Verzerrungen der Basislinie infolge einer schwachen Wechselwirkung des Analyten mit dem Mantelpolymer. Diese spielen aber gerade bei Sensorspektren niedrig konzentrierter CKW-Lösungen keine unerhebliche Rolle auf die Peaksymmetrie, so daß eine Auswertung der Analytbanden in diesem Wellenlängenbereich erschwert wird.

4.12. Referenzanalytik

4.12.1. UV-Spektralphotometrie

Alle aus den Einwaagedaten ermittelten Konzentrationen wurden mit einer weiteren, von den Sensormessungen unabhängigen Methode überprüft. Dies war im Falle der Einkomponentensysteme die UV-Spektralphotometrie.

Abbildung 42 zeigt die Ultraviolett-Spektren einer Auswahl chlorierter Kohlenwasserstoffe im Spektralbereich von 190 bis 240 nm. Die Absorptionsmaxima für Dichlormethan und Trichlormethan werden bei etwa 173 nm erwartet [83]. Der entsprechende $n \rightarrow \sigma^*$ -Übergang ist allerdings durch eine starke Lichtabsorption des Luftsauerstoffs bei Wellenlängen unterhalb von 185 nm überlagert. Eine Auswertung der Banden in ihrem Maximum wäre daher nur durch ein Spülen des Spektrometers mit reinem Stickstoff möglich gewesen. Aufgrund des damit verbundenen Meßaufwandes und der komplizierten Probenhandhabung erfolgte die Auswertung an der Peakflanke bei 200 nm. Die auf diese Weise erhaltenen geringeren Empfindlichkeiten beim Auftrag der Extinktion über der Konzentration erlauben dennoch den CKW-Gehalt der Proben mit guter Genauigkeit zu ermitteln (Kapitel 3.4.).

Die intensiven Banden der Olefine 1,1-Dichlorethen und Trichlorethen bei 194 und 198 nm sind einem $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang der Elektronen der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung zuzuordnen [83]. Auch hier erfolgte die Auswertung der Banden an den Flanken der Peaks.

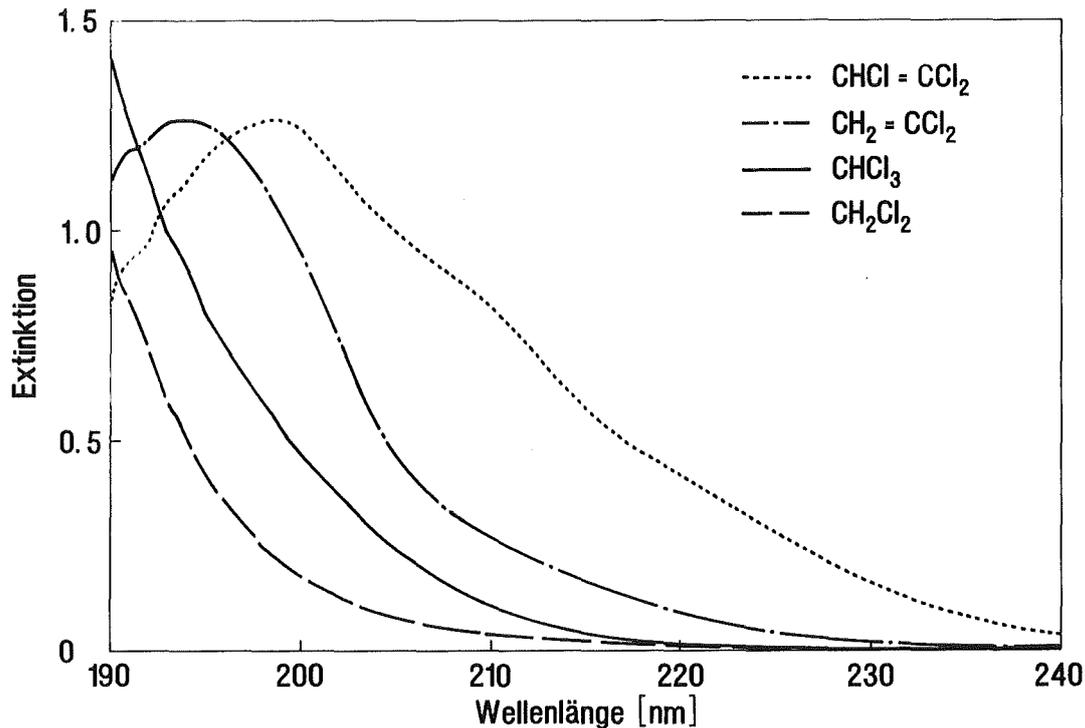


Abb.42: UV-Spektren von Dichlormethan ($5520 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $64,94 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$), Trichlormethan ($3440 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $28,91 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$), 1,1-Dichlorethen ($162 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $1,67 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) und Trichlorethen ($162 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$, $1,24 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$) in Wasser. Optische Schichtdicke L_{opt} : 1 mm.

Zur Bestimmung der molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_m wurden die Differenzextinktionswerte bei der jeweiligen Peakflanke und der Basislinie herangezogen. Aus den Steigungen der jeweiligen Eichgeraden wurden die molaren Extinktionskoeffizienten der verschiedenen CKW-Lösungen durch lineare Regression ermittelt. Die auf diese Weise ermittelten Werte von ϵ_m sind für fünf verschiedene Chlorkohlenwasserstoffe in Tabelle 5 zusammengestellt. Die durch die Regression erhaltenen Geradengleichungen besitzen alle Korrelationskoeffizienten, welche größer als 0,992 sind. Dies deutet an, daß ein linearer Zusammenhang zwischen der Konzentration und der korrespondierenden UV-Extinktion für alle Lösungen gefunden wird. So konnten die Konzentrationen neuer, unbekannter Proben anhand der berechneten Anpassungsfunktion mit guter Genauigkeit berechnet werden.

4.12.2. Flüssigkeitschromatographie

Zur quantitativen Analyse der Mehrkomponentensysteme wurden diese flüssigkeitschromatographisch aufgetrennt und spektralphotometrisch detektiert. Die Auswertung erfolgte über einen Schreiber, der die Peaks aufzeichnete und automatisch in bezug auf ihre Höhe und Fläche auswertete. In Abbildung 43 sind die HPLC-Signale von einer Mischung aus fünf verschiedenen

Chlorkohlenwasserstoffen in Wasser für eine relative Empfindlichkeit von 0,32 dargestellt. Das Chromatogramm zeigt eine ausreichend gute Trennung der Substanzpeaks, die eine störungsfreie Höhen- und Flächenauswertung der einzelnen Analytbanden erlaubt. Die Basislinie weist keine Drifterscheinungen auf, und das Profil der Signale ist nahezu symmetrisch.

Während das Packungsmaterial der Säule die CKW unterschiedlich lange zurückhält, kann Wasser als stark polare Substanz die Trennsäule nahezu ungehindert passieren. Das Chromatogramm zeigt daher nach 2,9 Minuten zuerst die negative Absorptionsbande des Wassersignals (H_2O besitzt eine geringere optische Dichte als der Eluent und das entsprechende HPLC-Signal ist daher negativ). Dieser Wert entspricht gleichzeitig der Totzeit der Säule, die jenen Zeitraum angibt, welche eine nichtverzögerte Substanz benötigt, um nach der Injektion den Detektor zu erreichen. In Tabelle 7 sind die Retentionszeiten der untersuchten Chlorkohlenwasserstoffe aufgeführt. Mit Ausnahme der cis- und trans-Isomere des 1,2-Dichlorethens nimmt die Verweildauer der Analyten mit zunehmender Dielektrizitätskonstante ab. Dabei sind die aus allen CKW-Messungen erhaltenen mittleren Standardabweichungen der Retentionszeit im Sekundenbereich zu finden und nehmen für Substanzen wie Trichlorethen und Tetrachlorethen, die eine längere Verweilzeit in der Säule haben, tendenziell etwas zu.

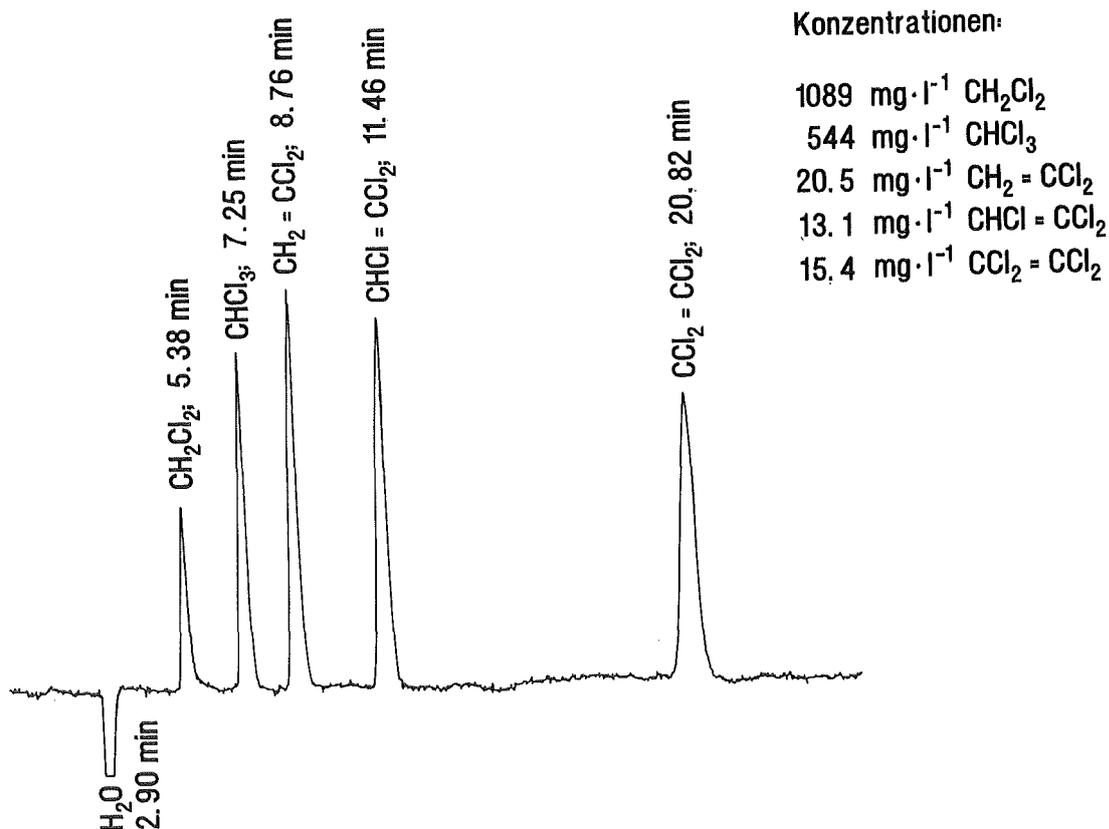


Abb.43: Chromatogramm einer wässrigen Lösung von fünf verschiedenen Chlorkohlenwasserstoffen. Die an den Peaks angefügten Zahlen sind die Retentionszeiten in Minuten.

Darüberhinaus zeigten die zur Auswertung herangezogenen Chromatogramme auch über einen Zeitraum von neun Monaten keine meßbaren Veränderungen der Gestalt der CKW-Peaks. Dies verdeutlicht die gute Langzeitstabilität des Systems. Durch das routinemäßige Reinigen der Säule wurden konstante Werte in bezug auf Retention und Extinktion erzielt (Tabelle 7). Eine systematische Verschlechterung dieser Größen durch Alterungsprozesse der Säulenmaterialien konnte nicht beobachtet werden. So war die im Rahmen dieser Arbeit aufgebaute und optimierte HPLC-Anlage gut geeignet, die zu untersuchenden Analytlösungen aufzutrennen, und mit befriedigender Sicherheit zu detektieren.

In dieser Arbeit wurden zwei Mehrkomponentensysteme mit dem EFA-Sensor untersucht. Zum einen wäßrige Dreikomponentenlösungen von CH_2Cl_2 , CHCl_3 und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ (Kapitel 4.8.). Die Proben enthielten in etwa Analytkonzentrationen von bis zu $5000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ für Dichlormethan, $1000 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ für Trichlormethan und $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ für Trichlorethen. Weiterhin wurden wäßrige Zweikomponentenlösungen von $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ untersucht, wobei die jeweiligen Analytkonzentrationen dicht an der Nachweisgrenze der verwendeten Sonde lagen (Kapitel 4.9.). Um eine Detektion der Substanzen im jeweils relevanten Konzentrationsbereich mit ausreichender Genauigkeit zu ermöglichen, mußte die HPLC-Anlage bezüglich beider Systeme optimiert werden. In Abbildung 44 sind die Resultate exemplarisch für eine der Trichlorethenkalibrationen dargestellt.

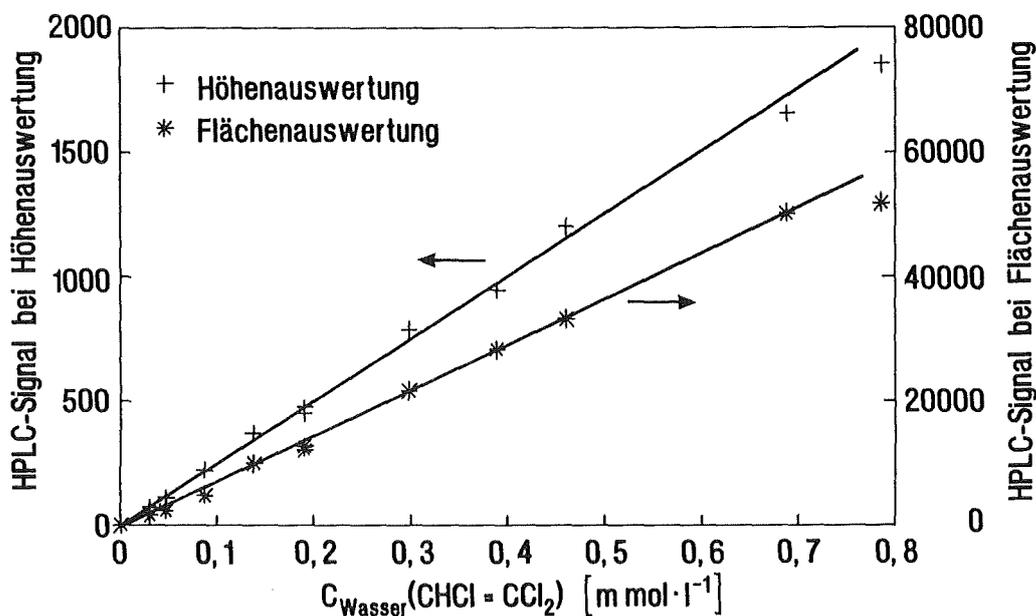


Abb.44: HPLC-Signale über der molaren Konzentration für wäßrige Lösungen von Trichlorethen (Probenschleife: $100 \mu\text{l}$, Empfindlichkeit: 1,28).

Dabei zeigte sich, daß bei Verwendung einer $100 \mu\text{l}$ Probenschleife die Signale der verdünnten Lösungen direkt proportional zur Konzentration des Analyten in der Meßzelle waren. Für zunehmend höhere Substanzmengen zeigen sich jedoch deutliche Abweichungen von der Linearität. Diese treten bei einer Höhengauswertung der Peaks schon bei geringeren

Konzentrationen auf als bei einer Flächenauswertung (Tabelle 8). Die Regression der aus dem linearen Teil der Eichfunktionen erhaltenen Wertepaare führt zu Geradengleichungen, aus denen man die Konzentration C_{Wasser} des Analyten in der wäßrigen Phase aus den HPLC-Signalen berechnen kann. Die Ergebnisse der Regression für die erste Eichung, welche Proben in einem Konzentrationsbereich von 500 bis 5000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ für CH_2Cl_2 , von 50 bis 1000 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ für CHCl_3 und von 1 bis 100 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ für $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ enthielt, zeigt Tabelle 8. Die hier dargestellten Anpassungsgeraden erlauben die Bestimmung der Analytkonzentration in der wäßrigen Phase bei Verwendung einer 100 μl -Probenschleife und einer relativen Empfindlichkeit von 1,28.

Die zweite Eichung sollte die Detektion der relevanten Substanzen bei höheren Verdünnungen erlauben. Hier erfolgte die Kalibration in einem engen Konzentrationsbereich von 1 bis 20 $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ mit einer vierfach höheren Schreiberempfindlichkeit. Für dieses System wurde bei allen Messungen ein linearer Zusammenhang zwischen dem HPLC-Signal und der Analytkonzentration gefunden. Die nach linearer Regression der Meßdaten erhaltenen Geradengleichungen zeigt Tabelle 9. Aufgrund der erhöhten Detektorempfindlichkeit ergeben sich dabei im allgemeinen ca. vierfach höhere Steigungen der Kalibrationsgeraden als dies im oben beschriebenen Dreikomponentensystem der Fall war (vergleiche Tabelle 8).

Zur Auswertung der Chromatogramme wurden die einzelnen Substanzpeaks nur in bezug auf ihre Höhe ausgewertet. Zwar sollte im Falle ideal aufgelöster Signale eine Auswertung von Peakhöhe und Peakfläche zu identischen Ergebnissen führen, doch für den Fall nicht ideal aufgelöster Signale ist eine Höhenauswertung generell vorzuziehen, da die Peakfläche im allgemeinen empfindlicher auf Systemschwankungen reagiert [84, 85]. Dies wird durch die Messungen dieser Arbeit bestätigt. Für alle untersuchten Proben ist die mittlere Standardabweichung der Konzentrationsvorhersage σ_c für eine Höhenauswertung mit $1,6 \pm 0,2$ % stets geringer als für eine Flächenauswertung mit $2,6 \pm 0,4$ % (Tabelle 10). Dies gilt für beide kalibrierten Systeme.

4.13. Kinetische Eigenschaften der Sensoren

4.13.1. Zeitliches Ansprechverhalten bei Analytanreicherung

Untersuchungen des zeitlichen Ansprechverhaltens der Sensoren sind vom besonderem Interesse für die Entwicklung von In-situ-Tauchsonden, speziell im Hinblick auf eine Minimierung der Ansprechzeiten. Anhand der Anreicherungskinetiken verschiedener Schadstoffmoleküle im Polymermantel der Glasfasern kann überdies ein grundlegendes Verständnis des Sorptionsmechanismus entwickelt werden. Bei dessen Kenntnis ist dann die Wahl geeigneter Sondenmaterialien und -geometrien möglich, die den Bau schnell detektierender Sensoren erlaubt.

Das zeitliche Ansprechverhalten der hier verwendeten Tauchsonden wurde anhand der Sorptionskinetiken von CH_2Cl_2 , CHCl_3 und $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ untersucht. Nach dem Eintauchen des

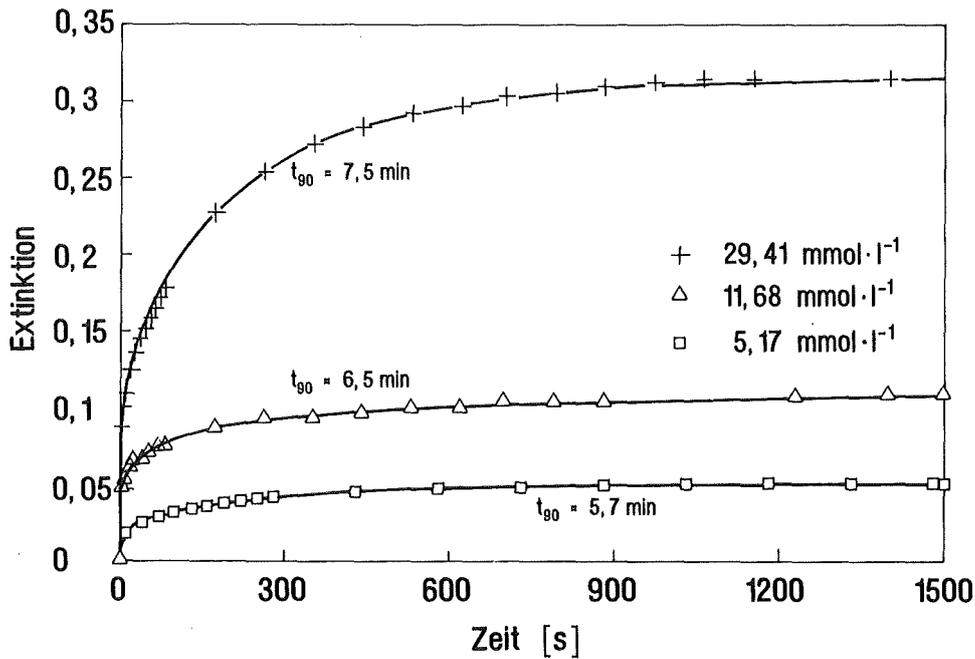


Abb.45: Differenzextinktion von drei verschieden konzentrierten CHCl_3 -Lösungen als Funktion der Zeit (Faserlänge: 6,43 m, Kerndurchmesser: 400 μm , nicht gerührte Lösung).

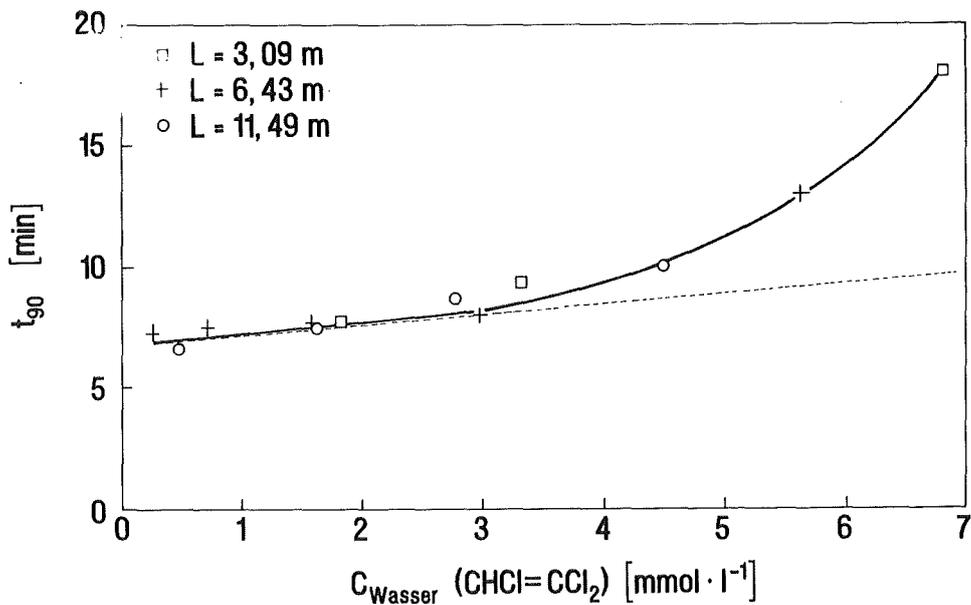


Abb.46: t_{90} -Werte der Trichlorethenabsorption bei Auswertung der Extinktionswerte für Sensoren verschiedener Länge als Funktion der Konzentration. Die punktierte Linie zeigt die t_{90} -Werte bei einer Auswertung der aus den Extinktionen resultierenden Analytkonzentrationen im Wasser (Tabelle 30).

Sensors stellt sich nach kurzer Zeit ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Mantelpolymer und der schadstoffhaltigen Lösung ein. Die Gleichgewichtseinstellung des Mantelpolymers mit der Lösung läßt sich dabei anhand des Aufwachsens der jeweiligen Absorptionsbanden beobachten. Mit dem Erreichen einer konstanten Differenzextinktion befindet sich die Sonde im Gleichgewicht, und die Messung kann beendet werden.

Abbildung 45 zeigt das Aufwachsen der Absorptionsbande des Trichlormethansignals bei 1692 nm für drei verschiedene Analytkonzentrationen. Dabei fand eine 6,43 m lange Faser (Kerndurchmesser: 400 μm) Verwendung, und die Lösungen wurden nicht gerührt. Man erkennt, daß in jedem Fall nach spätestens 20 Minuten ein stabiles Sensorsignal erreicht wird. Dabei wachsen die Ansprechzeiten mit steigender Analytkonzentration leicht an. Dies dokumentieren die t_{90} -Werte (vergleiche Kapitel 2.10.), die für die 5,17 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ Lösung 5,7 min, für die 11,68 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ Lösung 6,5 min und für die 29,41 $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ Lösung 7,5 min betragen.

Eine Zunahme der t_{90} -Werte mit wachsender Analytkonzentration in der wäßrigen Lösung wurde für alle Sensorgeometrien und Rührgeschwindigkeiten beobachtet. Dabei zeigen insbesondere die Ansprechzeiten der Sonden bei $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Messungen positive Abweichungen von der Linearität, wenn man die aus den Extinktionen erhaltenen t_{90} -Werte über der Konzentration aufträgt (Abbildung 46). Diese Nichtlinearität erklärt sich aufgrund von Brechungsindexeinflüssen auf die Sensorsensitivität bei hohen Analytkonzentrationen (Kapitel 4.3), d.h. die Extinktionen hängen nicht linear von der Konzentration ab. Berechnet man die t_{90} -Werte bezüglich der zu den Extinktionswerten korrespondierenden Konzentrationsdaten, so folgt hier, wie im Falle der CHCl_3 -Messung, ein linearer Anstieg der Ansprechzeiten mit der Analytkonzentration (punktierte Linie in Abbildung 46). In allen Fällen wurden dabei von der Faserlänge unabhängige Sorptionskinetiken gemessen. Da (nach Kapitel 2.10.) ausschließlich die radiale Diffusion für die Aufnahmegeschwindigkeit des Analyten in der extrahierenden Membran von Bedeutung ist, spielt die Länge des Lichtleiters für die Geschwindigkeit des Extraktionsprozesses keine Rolle.

Demgegenüber ist die Anreicherungs geschwindigkeit des Analyten jedoch nicht vom Faserdurchmesser unabhängig. Abbildung 47 zeigt die t_{90} -Werte der Trichlormethanaufnahme als Funktion der Analytkonzentration für Sonden unterschiedlichen Faserdurchmessers. Man erkennt, daß die Ansprechzeiten des Sensors etwa um einen Faktor von 7 anwachsen, wenn man statt einer 210 μm eine 400 μm Faser verwendet. Eine solche Verlangsamung der Gleichgewichtseinstellung für Fasern höherer Dicke kann zwei Ursachen haben: Zum einen besitzt die 400 μm Faser eine etwa drei mal dickere Polymermembran als die 210 μm Faser. Nimmt man nun an, daß die Gleichgewichtseinstellung in der Polymermembran der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Sorption ist, müssen die Analytmoleküle bei der dicken Faser eine erheblich weitere Wegstrecke zurücklegen, um in den Wechselwirkungsbereich des quergedämpften Feldes zu gelangen als bei der dünnen Faser. Die Ansprechzeiten wachsen daher mit den Faserdimensionen. Jedoch auch unter der Annahme, daß die Teilchenwanderung durch den an der Membranoberfläche anhaftenden Laminarfilm der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, wird ein ähnliches Resultat erwartet. Durch die höhere Zahl an Teilchen, die erforderlich ist, um das Mantelmaterial ins Gleichgewicht zu setzen, sind (bei in etwa konstanten Teilchenflüssen durch den Laminarfilm beider Fasern) längere Ansprechzeiten der Sonde die Folge. Darüberhinaus ist aufgrund der größeren Faseroberfläche auch der anhaftende Laminarfilm etwas dicker. Dieser wird durch die Wandreibung der Wassermoleküle an der Sondenoberfläche verursacht (Kapitel 2.9.) und wächst daher mit zunehmendem Faserdurchmesser. Auch in diesem Fall vergrößert

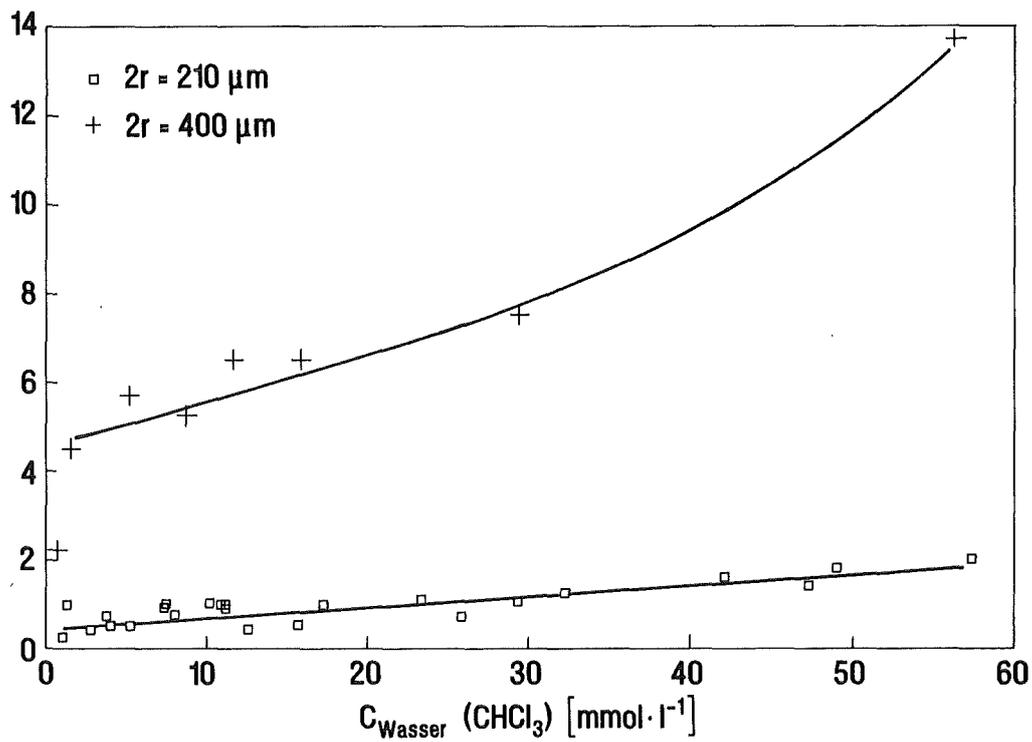


Abb.47: t_{90} -Werte der Trichlormethanabsorption einer 6,43 m langen Faser für verschiedene Kerndurchmesser in einer nicht gerührten Lösung (vergleiche Tabelle 27 und 28).

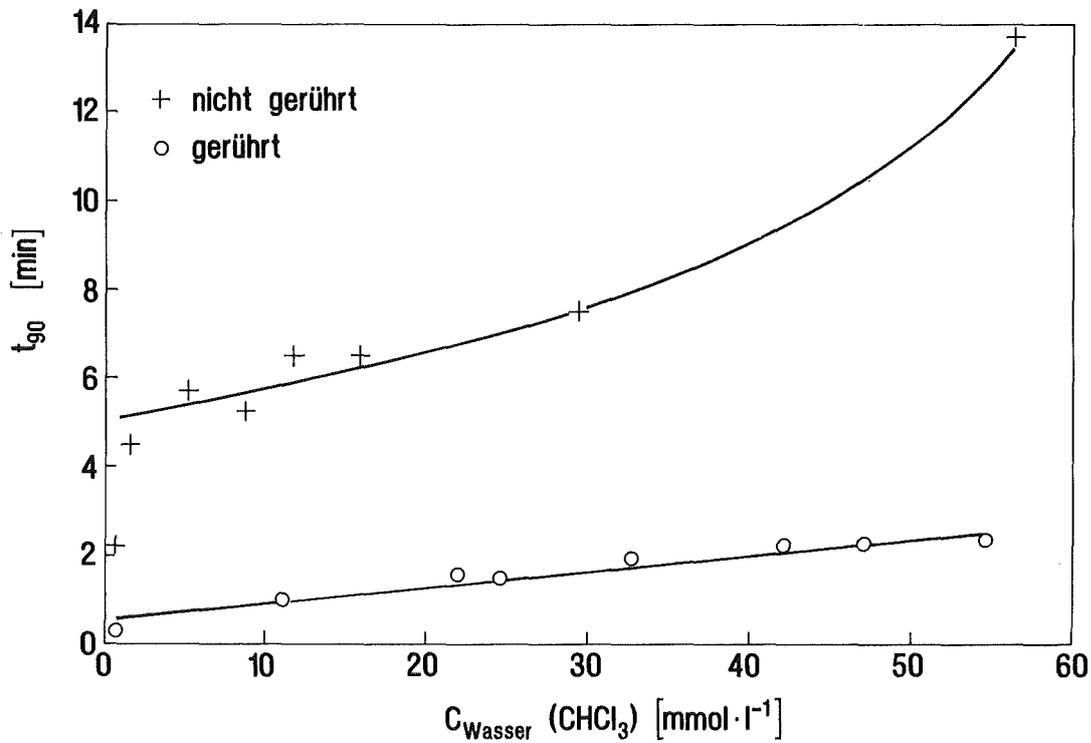


Abb.48: t_{90} -Werte der Trichlormethanabsorption für gerührte und nicht gerührte Lösungen (Faserlänge der verwendeten Sonde: 6,43 m, Kerndurchmesser der Faser: 400 μm , vergleiche Tabelle 28).

sich bei einer dickeren Faser der Weg, den die Analytmoleküle durch reine Diffusion im Laminarfilm (d.h. ohne konvektiven Stofftransport) bis zu ihrer Detektion zurücklegen müssen. Die Ansprechzeiten verlangsamen sich entsprechend.

Die Frage, ob nun die Teilchenwanderung durch den Laminarfilm oder durch das Mantelmaterial der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Analytextraktion ist, wird durch Abbildung 48 beantwortet. Hier sind die t_{90} -Werte der CHCl_3 -Aufnahme bei gerührter, bzw. nicht gerührter Lösung gezeigt. Man erkennt, daß die Ansprechzeiten der Sonde um einen Faktor von etwa 7 sinken, wenn man die Werte der gerührten Lösungen mit den entsprechenden Werten der nicht gerührten Lösungen vergleicht. Dies zeigt, daß die Analytwanderung in der Diffusionsgrenzschicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Sorption ist. Da eine Veränderung der hydrodynamischen Bedingungen *außerhalb* der Sensormembran nicht deren Eigenschaften *im Inneren* verändern kann, lassen sich die deutlichen Unterschiede in den Anreicherungs kinetiken nur anhand der Schichtdickenänderung des an der Sondenoberfläche anhaftenden Laminarfilms verstehen.

Die große Bedeutung der Nernstschen Diffusionsgrenzschicht für die Kinetik der Analytanreicherung läßt sich auch anhand der t_{90} -Werte der CH_2Cl_2 -Messung zeigen. Diese sind in Abbildung 49 für eine 210 μm Faser bei gerührter und bei nicht gerührter Lösung gezeigt. Man erkennt, daß sich im Falle einer Dichlormethananreicherung die Ansprechzeiten der Sonde nur unwesentlich verringern, wenn die Lösungen gerührt werden. Dies läßt sich anhand des relativ geringen Verteilungskoeffizienten von CH_2Cl_2 verstehen ($K_{P/W} = 11$). Die Dicke des an der Sensoroberfläche anhaftenden Laminarfilms ist selbst für gerührte Lösungen mit $\delta_N \approx 100 \mu\text{m}$ (Kapitel 4.12.4.) etwa sieben mal größer als die Dicke der extrahierenden Membran ($r_0 = 15 \mu\text{m}$). Aufgrund des niedrigen Wertes von $K_{P/W}$ genügen schon geringe Substanzmengen, um die Membran ins Gleichgewicht zu setzen, was bei CKW mit deutlich höheren Verteilungskoeffi-

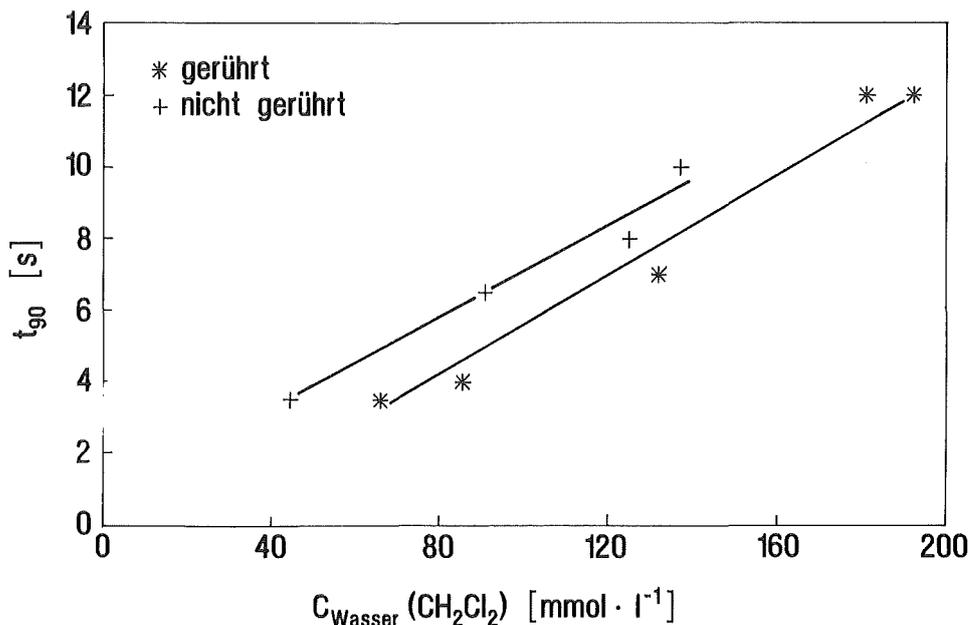


Abb.49: t_{90} -Werte der Dichlormethanabsorption für gerührte und nicht gerührte Lösungen (Faserlänge der verwendeten Sonde: 6,43 m, Kerndurchmesser der Faser: 210 μm)

zienten nicht der Fall ist. Demnach reichert das Mantelpolymer im Falle des Dichlormethans fast ausschließlich Teilchen aus der sensornahen Region des Laminarfilms an.

Wird dessen Dicke nun durch eine Verlangsamung der Rührgeschwindigkeit erhöht, so ist die radiale Diffusion dicht an der Membranoberfläche davon unbeeinflusst. Die Ansprechzeiten einer 210 µm Faser sind daher von der Strömungsgeschwindigkeit der Lösung relativ unabhängig.

Dies ändert sich, wenn man die Ansprechzeiten der 400 µm Faser betrachtet. Hier besitzt das Mantelpolymer eine Dicke r_0 von 50 µm, und es sind erheblich größere Substanzmengen erforderlich, die Sensormembran zu sättigen. In diesem Fall müssen auch Analytmoleküle aus dem Inneren der Lösung durch den Laminarfilm diffundieren, um zum Mantelpolymer zu gelangen. Aus diesem Grund beeinflusst bei der 400 µm Faser die Dicke des Laminarfilms die Kinetik des Sorptionsprozesses viel deutlicher, als es bei der 210 µm Faser der Fall war. So ändern sich die t_{90} -Werte in etwa um einen Faktor vier, wenn man die entsprechenden Werte einer gerührten und einer nicht gerührten Lösung miteinander vergleicht (Tabelle 26).

So läßt sich generell feststellen, daß bei Messungen in wäßriger Lösung der an der Sensormembran anhaftende Laminarfilm der Teilchenwanderung den Hauptwiderstand entgegensetzt. Dieser Film reißt jedoch sofort wieder ab, wenn die Sonde aus der Flüssigkeit herausgenommen wird. So erklärt es sich, daß beispielsweise die t_{90} -Werte der Desorption von CKW aus einer beladenen Membran an Luft für alle Substanzen ≤ 10 s waren.

4.13.2. Untersuchungen zur Film- und Gelkinetik

Im vorangegangenen Abschnitt konnte gezeigt werden, daß die Analytextraktion in die Sensorfaser zum größten Teil durch eine Filmkinetik gegeben ist. Für den Fall einer reinen Filmkinetik kann sich dabei unter Umständen ein quasi-stationäres Fließgleichgewicht der Analytmoleküle durch den Laminarfilm einstellen. Um die Frage zu klären, inwieweit der Sorptionsprozeß durch eine solche stationäre Teilchenwanderung beschreibbar ist, wird Gleichung 48 (Seite 33) unter Berücksichtigung der jeweiligen Randbedingungen für den Fall einer reinen Filmkinetik gelöst. Dabei wird angenommen, daß der Teilchentransport im Silicon unendlich schnell erfolgt und die Kinetik der CKW-Aufnahme ausschließlich durch die stationäre Wanderung der Analytmoleküle durch die Diffusionsgrenzschicht bestimmt ist.

Betrachtet man die Form des Mantelmaterials auf dem Lichtleiter oder die des anhaftenden Laminarfilms, so ist Gleichung 48 für die Geometrie eines Hohlzylinders bei den speziellen Randbedingungen zu lösen. Im Falle einer stationären Diffusion im Film ergibt sich dann für die Lösung des zweiten Fickschen Gesetzes unter Berücksichtigung der in Kapitel 2.10. diskutierten, vereinfachten Randbedingungen [60b, 86]:

$$\ln \left(1 - \frac{C(t)}{C_e} \right) = k_3 \cdot t. \quad (72)$$

In analoger Weise läßt sich die zeitliche Änderung der Konzentration anfänglich ($C(t)/C_e < 5\%$) bei einer instationären Gleichgewichtseinstellung der Sensormembran nach einer Gelkinetik vereinfacht in der Form

$$\frac{C(t)}{C_e} = k_4 \cdot \sqrt{t} \quad (73)$$

darstellen [86]. $C(t)$ ist die Analytkonzentration nach der Zeit t , C_e ist die Konzentration im Polymer, wenn sich die Sensormembran im Gleichgewicht mit der wäßrigen Lösung befindet. Die Parameter k_3 und k_4 sind dabei Konstanten, die Informationen über den Diffusionskoeffizienten des Analyten und über die Größe des Laminarfilms, beziehungsweise des Mantelpolymers enthalten.

Anhand der Gleichungen 72 und 73 kann man nun relativ leicht entscheiden, ob sich das System quasi-stationär verhält. Trägt man die Werte von $C(t)/C_e$ gegen \sqrt{t} auf, so ergibt sich beim Vorliegen einer reinen Gelkinetik (d.h. bei ideal instationären Bedingungen) eine Gerade. Liegt hingegen eine Filmkinetik vor, die sich darüberhinaus durch eine quasi-stationäre Teilchenwanderung durch den Laminarfilm beschreiben läßt, erhält man beim Auftrag von $\ln(1-C(t)/C_e)$ gegen t eine Gerade. Dies ist in Abbildung 50 gezeigt. Hier sind die Werte von $\ln(1-C(t)/C_e)$ für vier verschiedene konzentrierte Trichlormethanolösungen gegen die Zeit t aufgetragen. Die CKW-Absorption erfolgte in allen Fällen aus einer gerührten Lösung. Dabei wurde CHCl_3 in dieser Arbeit generell als Modellsubstanz zur Untersuchung der kinetischen Eigenschaften der Sonden verwandt, da nur diese Substanz über einen weiten Konzentrationsbereich einen linearen Zusammenhang zwischen Extinktion und Konzentration zeigt. Die hier gemessenen Sensorsignale sind daher direkt proportional zur Konzentration, so daß man in den Gleichungen 72 und 73 anstelle der Werte $C(t)$ und C_e ohne weitere Rechnung die jeweils gemessenen Extinktionswerte einsetzen kann.

Für beide Fasern gilt, daß nach einer Induktionsperiode t_{Ind} von 10 bis 30 Sekunden ein linearer Zusammenhang zwischen den Werten von $\ln(1-C(t)/C_e)$ und der Zeit gefunden wird. Dieses Ergebnis ist repräsentativ für die in dieser Arbeit durchgeführten Trichlormethanmessungen bei stark durchmischten Lösungen. Demgegenüber führt eine CHCl_3 -Aufnahme aus einer nicht gerührten Lösung zu positiven Abweichungen von der Linearität. Dies zeigt deutlich, daß in diesem Fall kein stationäres Fließgleichgewicht während des Extraktionsprozesses erreicht wird. Betrachtet man dieses Ergebnis allein, so wäre es prinzipiell möglich, daß das System jetzt durch eine Gelkinetik beschreibbar ist. Um dies zu testen wurden die Werte von $(C(t)/C_e)$ gegen \sqrt{t} aufgetragen. Jedoch wurden auch in diesem Fall keine Geraden erhalten, d.h. es liegt keine Gelkinetik vor. Beachtet man darüberhinaus die Resultate der t_{90} -Messungen und daß nicht gerührte Lösungen eher zur Filmkinetik neigen (Kapitel 2.10.) kann ein meßbarer Einfluß von Gelkinetik auf den Absorptionsmechanismus von Trichlormethan ausgeschlossen werden. Demnach lassen sich die Sorptionskinetiken des CHCl_3 aus wäßriger Lösung annähernd so behandeln, als wäre die Teilchenwanderung im Mantelpolymer der Faser unendlich schnell.

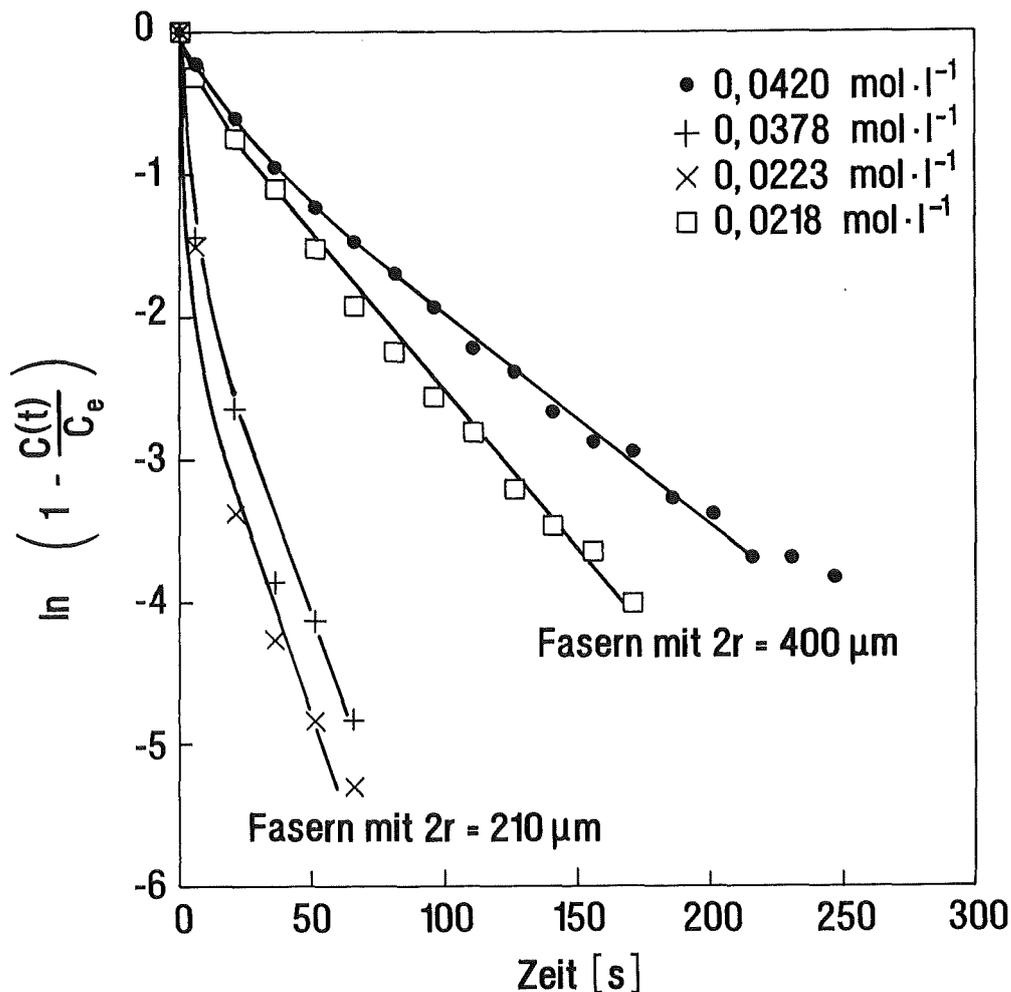


Abb.50: $\ln(1-C(t)/C_e)$ gegen t für verschiedene CHCl_3 -Konzentrationen bei einer 210 μm und einer 400 μm Faser (gerührte Lösung).

Dies ist ein wichtiges Resultat zur Konstruktion schnell detektierender Tauchsonden. Möchte man die Ansprechzeiten der in dieser Arbeit verwendeten Sensoren weiter verbessern, so ist dies nicht durch die Wahl anderer Mantelmaterialien möglich. Die Teilchenwanderung im hier verwendeten Polydimethylsiloxan ist erheblich schneller als im an der Faseroberfläche anhaftenden Laminarfilm. Die Geschwindigkeit der Analytaufnahme in die extrahierende Sensormembran hängt dabei nur von der Membrandicke sowie den hydrodynamischen Bedingungen in der Lösung ab. Demnach lassen sich allein durch eine Verringerung des Faserdurchmessers der verwendeten Lichtleiter oder durch das Bewegen der Sonde während der Messung die Ansprechzeiten weiter verringern. Dabei ist allerdings zu beachten, daß sich bei einer weiteren Verminderung des Faserdurchmessers unter 210 μm die Nachweisgrenzen des Sensors verschlechtern (Kapitel 4.11.) und daß die mechanische Belastbarkeit der Sonden sinkt. Für die meisten praktischen Anwendungen der EFA-Sonden in der Umweltanalytik erscheinen jedoch die hier erzielten t_{90} -Werte von maximal einigen Minuten ausreichend, um reale Proben schnell genug analysieren zu können.

4.13.3. Diskussion der Diffusionsdaten

Zunächst erscheint es verwunderlich, daß die Teilchenwanderung im Mantelmaterial keinen meßbaren Einfluß auf die Kinetik der Analytanreicherung hat. Im allgemeinen liegen die Diffusionskoeffizienten für eine Teilchenwanderung in verdünnten wäßrigen Lösungen in der Größenordnung von $1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [58] und für eine Teilchenwanderung in häufig verwendeten Polymeren in der Größenordnung von $10^{-8} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ bis $10^{-9} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [54e]. Demnach bewegen sich die Analytmoleküle in einem flüssigen Medium wie Wasser üblicherweise etwa 1000 bis 10000 mal schneller als in festen Polymermaterialien. Es ist daher zunächst zu erwarten, daß die Teilchenwanderung im Mantelpolymer der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der CKW-Aufnahme sein sollte.

Dies steht im Widerspruch zu den Messungen dieser Arbeit. Eine befriedigende Deutung der während der Analytanreicherung gefundenen Filmkinetiken ist erst anhand einer Diskussion der physikalischen Eigenschaften des verwendeten Mantelmaterials möglich. Polydimethylsiloxan ist eines der flexibelsten Kettenmoleküle, die zur Zeit bekannt sind. Dies verdeutlicht die extrem geringe Glastemperatur von -125°C , die niedriger ist als für alle übrigen Polymermaterialien [87] (bei der Glastemperatur friert die Segmentbeweglichkeit eines Kettenmoleküls ein. Sie ist ein qualitatives Maß für dessen Flexibilität). Einerseits ist die Si-O-Bindung mit 0,164 nm länger und der Si-O-Si-Winkel mit 143° weiter geöffnet als bei vergleichbaren organischen Polymeren (Länge einer C-C-Bindung: 0,153 nm, C-C-C-Bindungswinkel: 109° [87]). Andererseits ist das Sauerstoffatom nicht durch Seitengruppen substituiert wie etwa die C-Atome in einem Kettenmolekül mit Kohlenstoffgerüst. So ist die sterische Hinderung für die Segmentbewegungen in einer Polysiloxankette sehr niedrig. Darüberhinaus weisen die einzelnen Ketten extrem geringe intermolekulare Wechselwirkungen auf [88], und es resultiert ein Polymer, das aus einem weiten Netzwerk hochflexibler Fadenmoleküle besteht. Aus diesem Grund besitzt Polydimethylsiloxan eine unvergleichbar hohe Durchlässigkeit für Moleküle von geringer Größe und setzt diesen bei ihrer Wanderung durch das Polymer nur einen geringen Widerstand entgegen.

Gerade in jüngster Zeit gelang eine physikalisch-chemische Beschreibung des ungewöhnlichen Diffusionsprozesses kleiner Moleküle in Polydimethylsiloxan. Watson et al. konnten zeigen, daß der Diffusionsmechanismus in Siliconelastomeren unabhängig von der Größe oder Gestalt des Permeats ist und daß im Silicon keine starre Porenstruktur vorhanden ist [59]. Vielmehr ist die Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen durch eine reversible Analyt-Polymer-Wechselwirkung im Silicon bestimmt. Dabei "springt" das Permeatmolekül in einer regellosen Bewegung von einer Adsorptionsstelle im Polymer zur nächsten. Die Verweilzeit pro Kontaktstelle hängt dabei von der Stärke der Analyt-Polymer-Wechselwirkung ab und wird auf etwa 10^{-10} s abgeschätzt. Je schwächer das Teilchen mit der Siliconmatrix wechselwirkt, um so kürzere Zeiträume sind notwendig, eine bestimmte Wegstrecke im Polymer zurückzulegen, und der Wert des jeweiligen Diffusionskoeffizienten sinkt. Auf der Basis dieser rein energetischen

Betrachtung gelang eine theoretische Berechnung von Diffusionskoeffizienten, die mit den tatsächlich gemessenen Werten vergleichbar sind. Die Aktivierungsenergie eines Platzwechsels beträgt dabei etwa $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und ist mit der Bindungsstärke eines reversibel gebundenen Teilchens bei einer Physisorption zu vergleichen. Die mittlere freie Weglänge zwischen zwei Kontakten beträgt etwa $0,5 \text{ nm}$ und ist mit den Werten vergleichbar, die man in Materialien erhält, deren Dichte in etwa der von Wasser entspricht. So werden Diffusionskoeffizienten kleiner organischer Moleküle in Polydimethylsiloxan beobachtet, die mit denen wäßriger Lösungen vergleichbar sind [59].

Wenn man diese Eigenschaften der Siliconmatrix berücksichtigt, kann eine qualitative Vorstellung über den Diffusionsmechanismus der Analytmoleküle entwickelt werden. Kurz nach dem Eintauchen der Sonde baut sich der Laminarfilm an der Polymeroberfläche auf. Die Konzentration der Analytteilchen innerhalb des Films entspricht anfänglich dem Wert im Inneren der Lösung, doch durch die Extraktion der CKW in das Silicon baut sich nach kurzer Zeit ein Konzentrationsgradient im Inneren des Films auf. Dieser Gradient im Film ist jedoch sehr viel flacher als der entsprechende Konzentrationsgradient im angrenzenden Mantelpolymer. Bei vergleichbaren Diffusionskoeffizienten der Analytteilchen im Wasser und im Silicon ist nach dem ersten Fickschen Gesetz (vergleiche Gleichung 49, Seite 34) der Teilchenfluß im Laminarfilm daher sehr viel langsamer als im Silicon. So sinkt infolge des schnellen Abtransportes der CKW in das Mantelmaterial die Konzentration an der Phasengrenze Laminarfilm/Polymer nach kurzer Zeit auf einen konstant niedrigen Wert C_0 ab (Punkt B in Abbildung 6, Seite 30). Demgegenüber ist die Analytkonzentration an der (fiktiven) "Grenze" Lösung/Laminarfilm während der gesamten Messung konstant C_{Wasser} , da die Teilchen, welche durch den Diffusionsprozeß in den Laminarfilm verschwinden, aus dem Inneren der Lösung durch Konvektion sofort wieder nachgeliefert werden (Punkt A in Abbildung 6). So liegen an beiden Seiten des Films relativ konstante Analytkonzentrationen während des Extraktionsprozesses vor ($\Delta C_i \approx \text{konstant}$). Wenn nun das Nernstsche Postulat gültig ist, daß unter konstanten hydrodynamischen Bedingungen die Dicke des Laminarfilms δ_N ebenfalls konstant ist, so ist demnach auch der Konzentrationsgradient $\Delta C_i/\delta_N$ konstant. Nach Gleichung 49 ist das System somit quasi-stationär (Kapitel 2.10.).

Darüberhinaus ist die Dicke der Siliconschicht bei den Sensorfasern mit jeweils $15 \mu\text{m}$ und $50 \mu\text{m}$ klein im Vergleich zur Dicke der Diffusionsgrenzschicht, welche sich üblicherweise in der Größenordnung von 100 bis $1000 \mu\text{m}$ befindet (siehe [57] und Kapitel 4.13.4.). Da sich die Werte für die Diffusionskoeffizienten der Analyten in Wasser und in der Polydimethylsiloxanmatrix in derselben Größenordnung befinden, sollte die Diffusion im Polymer von untergeordneter Bedeutung für die Kinetik des Sorptionsprozesses sein. Dies wird deutlich, wenn man die Krite-riengleichung für Filmdiffusion heranzieht (Kapitel 2.10.). Setzt man $C_{Polymer}/C_{Wasser} = K_{P/W}$ (Gleichung 30) und berücksichtigt man, daß $D_{Wasser} \approx 5 \cdot D_{Polymer}$ ist [58, 59], so folgt aus Gleichung 51b für eine Filmkinetik:

$$K_{P/W} \cdot \frac{\delta_N}{5r_0} \gg 0,13. \quad (74)$$

Für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme ist $K_{P/W} \geq 11$ (Tabelle 3), $\delta_N \geq 70 \mu\text{m}$ (Kapitel 4.13.4.) und $r_0 \leq 50 \mu\text{m}$ (Kapitel 3.2.), so daß nach Gleichung 74 für alle untersuchten Analytlösungen generell eine Filmkinetik erwartet wird.

4.13.4. Induktionszeiten bis zum Erreichen eines quasi-stationären Fließgleichgewichtes

Die Induktionszeiten t_{Ind} , welche nötig sind, ein quasi-stationäres Fließgleichgewicht zu erreichen, können herangezogen werden, um die Dicke des Laminarfilms abzuschätzen (Gleichung 50, Seite 35). Dabei wurden im Falle der gerührten Lösungen Werte von etwa 10 bis 30 Sekunden erhalten ($U \approx 50 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-1}$). Mit $D_{Wasser}(CKW) \approx 2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [59] ergeben sich Werte für δ_N von ungefähr 70 bis 120 μm . Dabei zeigten beide Fasern innerhalb der Meßgenauigkeit (10 Spektren/min) ähnlich lange Induktionszeiten. Dies stützt die bereits gemachte Annahme, daß die Dicke des Laminarfilms zum größten Teil durch die hydrodynamischen Bedingungen an der Sondenoberfläche bestimmt wird. Die Dicke der Polymermembran spielt hier noch keine Rolle für die Kinetik der Analytanreicherung. Bei den nicht gerührten Lösungen werden Filmdicken von mehreren hundert μm erwartet, was nach Gleichung 50 zu Induktionszeiten von über zwei Stunden führt. Aus diesem Grund wurde im Fall der nicht gerührten Lösungen keine stationäre Teilchenwanderung durch den Laminarfilm beobachtet, da die Ansprechzeiten der Sonden deutlich unter dieser Zeit lagen.

Es ist offensichtlich, daß diese Werte nur eine Näherung darstellen können. Zum einen sind die Diffusionskoeffizienten der verwendeten Chlorkohlenwasserstoffe in der Siliconmatrix nicht exakt bekannt, und zum anderen war die Apparatur nicht geeignet um definierte hydrodynamische Bedingungen einzustellen. Dennoch liegen diese Werte in der Größenordnung, die man aus Kenngrößengleichungen abschätzen kann und vermitteln ein zumindest qualitatives Bild von der Größe des an der Sensoroberfläche anhaftenden Laminarfilms.

4.13.5. Reversibles Ansprechverhalten eines sich bereits im Gleichgewicht befindlichen Sensors bei sprunghafter Veränderung der Analytkonzentration in der wäßrigen Phase

Die bisherige Diskussion beschrieb die kinetischen Eigenschaften der Sonden beim Eintauchen in wäßrige CKW-Lösungen. Zur Überwachung von Sanierungsprozessen in einer Deponie ist jedoch auch das zeitliche Ansprechverhalten eines sich bereits im Gleichgewicht mit einer schad-

stoffhaltigen Lösung befindlichen Sensors von Interesse. Wenn sich die Analytkonzentration in der wäßrigen Phase während der Dekontamination des Standortes ändert, müssen die Ansprechzeiten der Sonden kurz im Vergleich zur zeitlichen Änderung der Schadstoffkonzentration in der Deponie sein. Darüberhinaus ist eine reversible Gleichgewichtseinstellung der Sonde mit der schadstoffhaltigen Lösung unter diesen realen Bedingungen notwendig. Die entsprechenden Messungen wurden in einer zweiten Apparatur durchgeführt, die einen raschen Austausch von Analytlösungen verschiedener Konzentration erlaubte, ohne daß der Sensor mit der Umgebungsluft in Berührung kam (Abbildung 10, Seite 45). Die Ergebnisse dieser Messungen sind in den Tabellen 31 bis 33 zusammengestellt.

In einer ersten Meßreihe wurde der Sensor in reinem Wasser equilibriert, welches dann durch eine CHCl_3 -Lösung ersetzt wurde. Auch hier ist im Falle der gerührten Lösungen der Diffusionsprozeß durch eine quasi-stationäre Filmdiffusion durch die Nernstschrift beschreibbar, da auch hier der Auftrag der Werte von $\ln(1-C(t)/C_e)$ gegen t eine Gerade ergibt. Dies zeigt Abbildung 51 für eine Trichlormethanlösung. Dabei wurden in allen Fällen extrem kurze Induktionszeiten von nur wenigen Sekunden beobachtet. Durch das Equilibrieren der Sonde im Wasser haftet bereits ein laminarer Flüssigkeitsfilm an der Membranoberfläche, wenn diese mit der Analytlösung beaufschlagt wird. Da dieser jedoch noch keine Analytmoleküle enthält, welche in das Mantelpolymer eindiffundieren müssen, kann sich in kürzester Zeit ein stabiler Konzentrationsgradient $\Delta C_i/\delta_N$ aufbauen.

Ein ähnliches Ergebnis wird beobachtet, wenn man die schadstoffhaltige Lösung durch reines Wasser ersetzt. Hier stellt sich ebenfalls nach kürzester Zeit ein quasi-stationäres Fließgleich-

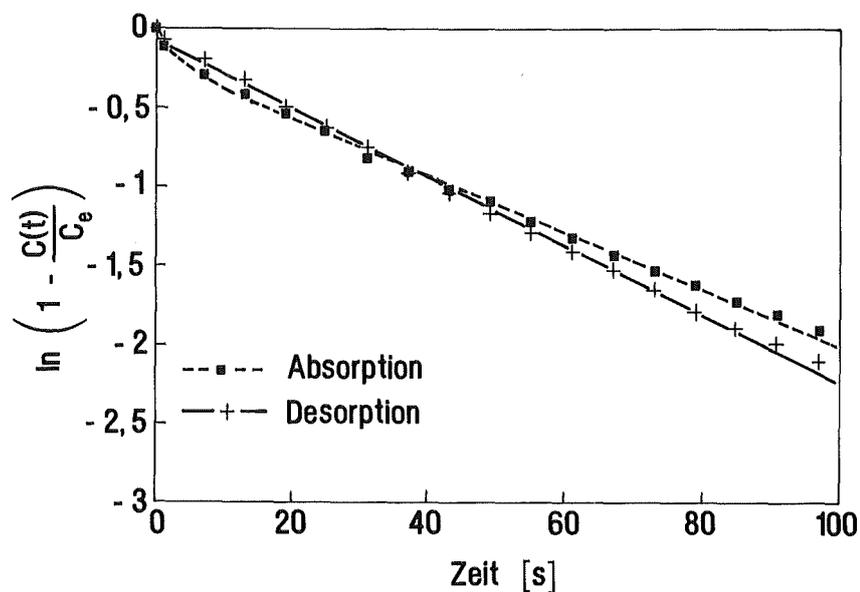


Abb.51: $\ln(1-C(t)/C_e)$ gegen t für Ab- und Desorption einer CHCl_3 -Lösung der Konzentration $32,77 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ in die Faser einer EFA-Sonde (Fasertlänge der verwendeten Sonde: $6,43 \text{ m}$, Kerndurchmesser: $400 \mu\text{m}$, gerührte Lösung). Zur Desorptionsmessung wurde die CHCl_3 -Lösung durch reines Wasser getauscht.

gewicht ein, wenn die Lösungen gerührt werden (Abbildung 51). Die dabei gefundenen t_{90} -Werte der Analytdesorption sind mit den jeweiligen Werten der Absorption aus wäßriger Lösung vergleichbar (Tabelle 32). So ist die Desorption der CKW im Wasser um mindestens eine Größenordnung langsamer als deren Desorption an Luft (vergleiche Kapitel 4.13.1.).

In einer zweiten Meßreihe wurden kontinuierlich verschieden konzentrierte CHCl_3 -Lösungen gemessen. Auch hier konnte in allen Fällen der Diffusionsprozeß durch eine quasi-stationäre Filmkinetik beschrieben werden. Die Ansprechzeiten der Sonden waren dabei in etwa mit denen vergleichbar, die bereits bei einem direkten Eintauchen der Sensoren in eine gerührte Analytlösung beobachtet wurden. Darüberhinaus erwiesen sich die Sonden als vollständig reversibel. Die UV-spektralphotometrisch bestimmten Trichlormethankonzentrationen waren mit den durch die entsprechende Sensormessung ermittelten Werte identisch. Abbildung 52 zeigt die Differenzextinktionen der CHCl_3 -Absorptionsbande (Peakmaximum: 1692 nm, Basislinie: 1650 nm) bei der sprunghaften Beaufschlagung eines Sensors mit Trichlormethanolösungen unterschiedlicher Konzentration.

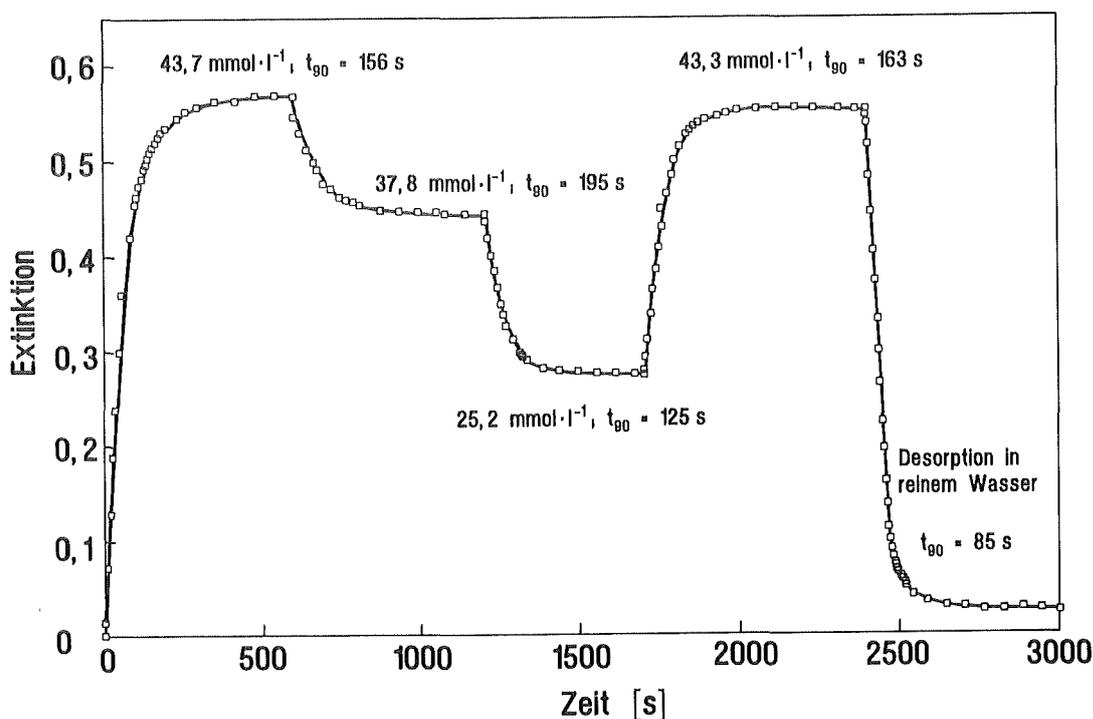


Abb.52: Differenzextinktionen eines Sensors (Faserlänge: 6,43 m, Kerndurchmesser: 400 μm) bei der sprunghaften Beaufschlagung mit CHCl_3 -Lösungen verschiedener Konzentration, bzw. mit Wasser (gerührte Lösung). Da die Lösungen nicht vollständig getauscht werden können, enthält die Apparatur auch beim Spülen mit reinem Wasser noch Spuren an CHCl_3 , und das Sensorsignal geht bei der Analytdesorption in reinem Wasser nicht auf den Wert null zurück (vergleiche die Messungen 9 bis 13 in Tabelle 31).

4.13.6. Diskussion der t_{90} -Werte

Betrachtet man die in dieser Arbeit gemessenen t_{90} -Werte als Funktion der verschiedenen Systemparameter, so sind in erster Linie zwei Resultate zu diskutieren: die Abhängigkeit des Sensoransprechverhaltens von den hydrodynamischen Bedingungen einerseits und das Anwachsen der t_{90} -Werte mit zunehmender Analytkonzentration andererseits.

Um den Einfluß der Rührgeschwindigkeit auf das Ansprechverhalten der Sensoren verstehen zu können, wird eine schadstoffhaltige Lösung mit konstanter Konzentration C_i bei verschiedenen hydrodynamischen Bedingungen betrachtet. Bei einer Verlangsamung der Fluidgeschwindigkeit erhöht sich (nach Gleichung 47, Seite 32) die Dicke des Laminarfilms δ_N . Dies führt zu einer Verlängerung der Wegstrecke, welche die Moleküle ausschließlich durch Diffusion (d.h. ohne konvektiven Stofftransport) zurücklegen müssen, um zur Sensormembran zu gelangen. Darüberhinaus wird der Gradient $\Delta C_i / \delta_N$ durch das Anwachsen von δ_N flacher, so daß sich (nach Gleichung 49) der Teilchenfluß J_i verlangsamt. Beide Effekte führen zu der beobachteten Zunahme der t_{90} -Werte, wenn die Rührgeschwindigkeit verringert wird. Aus diesem Grund sind die Ansprechzeiten der Sensoren stark von Veränderungen der hydrodynamischen Bedingungen in der zu messenden Probe abhängig.

Darüberhinaus zeigen die t_{90} -Werte selbst bei konstanten hydrodynamischen Bedingungen ($\delta_N \approx$ konstant) eine Zunahme mit wachsender Analytkonzentration. Zur Diskussion dieses Sachverhaltes werden die Kinetiken der gerührten Lösungen herangezogen. Für den dann vorliegenden Fall einer quasi-stationären Analytwanderung durch den Laminarfilm läßt sich der Teilchenfluß J_i durch Gleichung 49 beschreiben. Anhand der zu erwartenden Werte von J_i als Funktion der Analytkonzentration in der wäßrigen Lösung C_{Wasser} lassen sich in der Folge die beobachteten Zunahmen der t_{90} -Werte diskutieren. Um dabei die gemessenen Resultate besser bewerten zu können, soll zunächst das Modell einer "idealen" Analytanreicherung in der extrahierenden Membran diskutiert werden. In diesem Modell wird davon ausgegangen, daß sich der Wert von δ_N bei identischen hydrodynamischen Bedingungen nicht ändert (Gleichung 47) und daß die Analytkonzentration an der Phasengrenzfläche Laminarfilm/Polymer einen konstant niedrigen Wert $C_0 \approx 0$ besitzt (Kapitel 2.10.). Für diesen Fall ist nach Gleichung 47 $J_i \propto C_{Wasser}$. Demnach sollte eine Verdopplung der CKW-Konzentration in der wäßrigen Lösung auch zu einer Verdopplung des Teilchenflusses durch die Diffusionsgrenzschicht führen. Dies hätte zur Folge, daß sich die Ansprechzeiten der Sonden auch mit wachsender Analytkonzentration nicht ändern sollten. Die tatsächlich gefundene Zunahme der t_{90} -Werte zeigt jedoch, daß offensichtlich eine der diskutierten Annahmen im realen System nicht erfüllt ist.

Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten sind immer stärkere Abweichungen zwischen dem realen Konzentrationsprofil und dem durch Nernst approximierten Konzentrationsprofil für zunehmend höhere Analytmengen. In diesem vereinfachten Modell wird der reale, differentielle Gradient $\partial C_i / \partial x$ durch den konstanten Differenzenquotienten $\Delta C_i / \delta_N$ ersetzt. Nun ist aber anzunehmen, daß das reale Konzentrationsprofil für wachsende Substanzmengen immer stärker

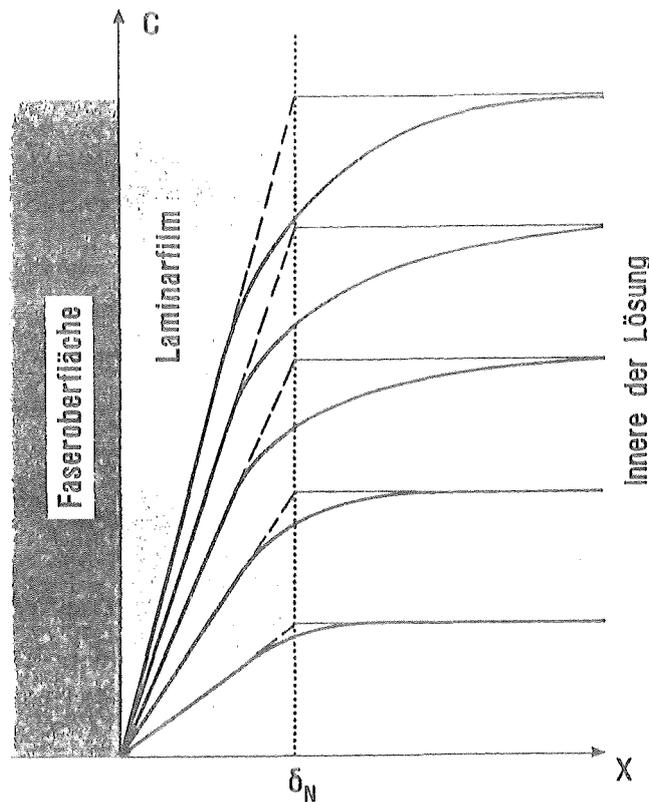


Abb.53: Reale und idealisierte Konzentrationsprofile im Laminarfilm bei wachsender Analytkonzentration in der wäßrigen Phase (vergleiche Abbildung 6, Seite 30).

in das Innere der Lösung hineinreicht. Dadurch erhöht sich jedoch die Dicke der Nernstschen Diffusionsgrenzschicht und der reale Gradient $\partial C_i / \partial x$ ist flacher als der ideale $\Delta C_i / \delta_N$. Dies ist schematisch in Abbildung 53 gezeigt. So kann sich für zunehmend höhere Analytkonzentrationen die Dicke der Diffusionsbarriere bei einer gleichzeitigen Verlangsamung des Teilchenflusses erhöhen, und die Ansprechzeiten der Sonden steigen.

Eine weitere denkbare Erklärung des Anwachsens der t_{90} -Werte mit der Analytkonzentration in der wäßrigen Phase C_{Wasser} ist eine Zunahme der Analytkonzentration C_0 an der Grenzfläche Film/Polymer. Die Annahme eines unendlich schnellen Abtransportes der Teilchen in die Siliconmatrix ist für ein reales System nicht gegeben. Vielmehr besitzt die Außenseite der Membranoberfläche eine endliche Bedeckung an Analytmolekülen, die mit wachsenden Substanzmengen in der wäßrigen Phase ansteigen wird. Ist also $C_0 \neq 0$, so wächst ΔC_i nicht mehr in dem Maße, wie die Analytkonzentration in der wäßrigen Phase. In diesem Fall führt eine Verdopplung von C_{Wasser} zu keiner Verdopplung des Konzentrationsgradienten $\Delta C_i / \delta_N$, und die Ansprechzeiten der Sonden verlangsamen sich. Darüberhinaus können durch eine CKW-Aufnahme hervorgerufene strukturelle Veränderungen im Mantelmaterial Veränderungen des Diffusionskoeffizienten $D_{Polymer}$ oder der Oberflächenbeschaffenheit des Silicons verursachen, was ebenfalls zu unterschiedlichen Bedeckungsgraden der Membranoberfläche führen kann. Welche der genannten Faktoren letztendlich für das Aufwachsen der t_{90} -Werte entscheidend ist, kann anhand der hier durchgeführten Meßreihen jedoch nicht geklärt werden.

5. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein faseroptischer Sensor entwickelt, der als Tauchsonde zur Direktmessung chlorierter Kohlenwasserstoffe in wäßrigen Systemen geeignet ist. Zur Herstellung dieses Sensors wurden polymerummantelte Quarzglaslichtleiter auf einem Teflonträger spiralförmig aufgewickelt und die Enden der Sensorfaser mit einer Lichtquelle, bzw. mit einem NIR-Spektrometer verbunden. Das Meßprinzip beruht auf der reversiblen Anreicherung unpolarer Analytmoleküle im hydrophoben Polymermantel der Glasfaser und der direkten spektroskopischen Detektion der Analytmoleküle nach dem Prinzip des quergedämpften Feldes. Auf diese Weise konnten wäßrige Lösungen von umweltrelevanten Chlorkohlenwasserstoffen mit Nachweisgrenzen im unteren $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ -Bereich erfaßt werden. Somit ist die Sonde prinzipiell geeignet, CKW-belastete Industrieabwässer oder Sickerwässer aus kontaminierten Arealen zu überwachen. Der zur Detektion dieser Wasserinhaltsstoffe verwendete Spektralbereich war das nahe Infrarot, da hier die Lichtwellenleiter die besten Transmissionseigenschaften aufweisen. Die Meßempfindlichkeit einer Sonde ist dabei hauptsächlich durch das Verteilungsverhalten des Analyten zwischen wäßriger und Polymerphase bestimmt, doch zeigen die Sensorsignale insbesondere für größere Substanzmengen auch Einflüsse des Brechungsindex der extrahierten Substanz.

Die relevanten Sondenparameter wurden im Hinblick auf eine Optimierung des spektroskopischen und kinetischen Ansprechverhaltens untersucht und anhand möglichst einfacher physikalischer Gesetze charakterisiert. Es zeigt sich, daß durch eine Erhöhung der Faserlänge eine lineare Steigerung der Sensorempfindlichkeit zu erhalten ist. In diesem Zusammenhang wurde ein physikalisches Modell vorgestellt, das erstmals eine semiquantitative Bestimmung von Sensorsignalen als Funktion der Faserlänge erlaubt. In weiteren Messungen konnte gezeigt werden, daß sich eine Erhöhung der Signalsensitivität ebenso bei zunehmend engeren Biegeradien beobachten läßt, während deren Abhängigkeit vom Faserdurchmesser nur gering ist. Dabei ergibt sich eine Erhöhung der Empfindlichkeit stets auf Kosten der durch die Glasfasern transmittierten Lichtintensität. So muß für eine Bestimmung kleiner Analytmengen stets ein Kompromiß zwischen einer höheren Sensorempfindlichkeit und einem schlechter werdenden Signal/Rauschverhältnis gefunden werden.

Bei kinetischen Untersuchungen konnte gezeigt werden, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Analytextraktion im wesentlichen durch die Teilchenwanderung durch den an der Membranoberfläche anhaftenden Laminarfilm bestimmt ist. Im Falle stark gerührter Lösungen stellte sich dabei nach kurzer Zeit ein quasi-stationäres Fließgleichgewicht ein. Dies war bei ungerührten Lösungen nicht der Fall, doch war das System stets durch eine Filmkinetik beschreibbar, d.h. die CKW-Wanderung im Mantelmaterial war in allen Fällen unmeßbar schnell. So lassen sich die Ansprechzeiten der jeweiligen Sonden allein durch eine Veränderung

der hydrodynamischen Bedingungen in der Probe deutlich verbessern, die je nach Art und Menge des Analyten im Bereich von Sekunden bis Minuten liegen.

Durch die Verwendung multivariater Kalibrationsmethoden lassen sich störende Temperatureinflüsse, die eine exakte Auswertung des Sensorsignals erschweren, weitgehend eliminieren. Darüberhinaus zeigen sich diese neuen statistischen Auswerteverfahren geeignet, Sensorspektren von Mehrkomponentensystemen, selbst bei einer starken Überlagerung der Substanzpeaks, zu analysieren. Außerdem lassen sich im Falle stark verrauschter Spektren die Konzentrationsdaten mit einer erhöhten Genauigkeit bestimmen. Die hier erzielte Standardabweichung des Vorhersagefehlers ist dabei in einem Bereich von $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ zu finden.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die in dieser Arbeit vorgestellte Tauchsonde gut geeignet sein sollte, CKW-belastete Wässer in-situ zu messen. Die Konstruktion eines für ein spezielles Problem optimierten Sensors ist in kurzer Zeit mit relativ geringem Materialaufwand möglich. So können eine Vielzahl von Sensoren, ausgehend von einer zentralen Meßeinheit, über ein weites Areal verteilt werden, um beispielsweise Dekontaminationsprozesse zu überwachen. Aufgrund der relativ kurzen Ansprechzeiten und der direkten Vor-Ort-Detektion des Analyten stellt diese Meßsonde somit eine denkbare Alternative zu den aufwendigeren und teureren Off-line-Verfahren dar, um routinemäßig die Schadstoffkonzentrationen in wäßrigen Lösungen kontaminierter Standorte zu überwachen. Dies konnte anhand erster Meßreihen in realen Bohrlöchern bestätigt werden. Die im Rahmen dieser Arbeit konstruierte Feldversion des Sensors wurde erfolgreich eingesetzt, um Messungen in trichlorethenkontaminierten Standorten durchzuführen. Dabei zeigte sich, daß die Sonde den stärkeren mechanischen Belastungen während ihres Einsatzes unter realen Arbeitsbedingungen gewachsen ist und daß selbst stark schlammhaltige Wässer zu keinen Einbußen in der Meßgenauigkeit führen.

Eine komprimierte Darstellung der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse sind in der englischsprachigen Literatur veröffentlicht. Hier werden die Entwicklung [13], die physikalische Charakterisierung der signalbeeinflussenden Systemparameter [90], die chemometrische Analyse von Mehrkomponentenlösungen [91, 92], die In-situ-Messung realer CKW-kontaminierter Standorte [89] sowie die möglichen zukünftigen Anwendungsbereiche [93] der Sonde beschrieben.

6. Anhang

6.1. Tabellen

Tabelle 1: Theoretische Werte der normierten Frequenz, Modenzahl und des Anteils der Lichtenergie im evaneszenten Feld in ungekrümmten, nichtabsorbierenden Lichtleitern ($NA_0 = 0,24$).

Durchmesser [μm]	norm. Frequenz	Modenzahl	η_m [%]
400	182,8	16705	1,03
210	96,0	4604	1,96
50	22,9	261	8,25
10	4,6	10	42,2

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von ausgesuchten Chlorkohlenwasserstoffen [4].

Name	Formel	Molmasse [$\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$]	Dichte [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	Wasserlöslichkeit [$\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$]	Brechungsindex
Dichlormethan	CH_2Cl_2	84,93	1,32	16700	1,4246
Trichlormethan	CHCl_3	119,38	1,49	7300	1,4459
1,1,1-Trichlorethan	$\text{CH}_3\text{-CCl}_3$	133,41	1,34	4400	1,4379
1,1-Dichlorethen	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	96,94	1,22	2500*	1,4254
cis-1,2-Dichlorethen	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	96,94	1,28	3500	1,4481
trans-1,2-Dichlorethen	$\text{CHCl}=\text{CHCl}$	96,94	1,26	6300	1,4456
Trichlorethen	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	131,40	1,46	1100	1,4774
Tetrachlorethen	$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	165,83	1,62	100	1,5053

* Die Literaturangaben bezüglich der Wasserlöslichkeit einzelner Chlorkohlenwasserstoffe schwanken teilweise erheblich. Die hier gezeigten Werte sind der deutschen DIN-Norm zur Analyse CKW-kontaminierter Wässer entnommen [4]. Der dort angegebene Wert der Wasserlöslichkeit des 1,1-Dichlorethens von $400 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ weicht jedoch so stark von den in dieser Arbeit beobachteten Werten ab, daß für diese Substanz die im Merck-Katalog 1993 angegebene Wasserlöslichkeit von $s = 2500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ angegeben wurde.

Tabelle 3: Berechnete und gemessene Verteilungskoeffizienten $K_{P/W}$ der untersuchten Chlorkohlenwasserstoffe im System Polydimethylsiloxan/Wasser.

Substanz	Siedetemperatur [°C]	Wasserlöslichkeit [mol·l ⁻¹]	$K_{P/W}$, aus Gleich. 31 [15]	$K_{P/W}$, aus Gleich. 32 [38]	$K_{P/W}$ gemessen
CH ₂ Cl ₂	39,6	0,196	19	20	11 [68]
CHCl ₃	61,2	6,11·10 ⁻²	46	46	41 [38]
CH ₃ -CCl ₃	74,1	3,30·10 ⁻²	72	71	-
CH ₂ =CCl ₂	37,0	2,58·10 ⁻²	249	158	110 [15]
cis-CHCl=CHCl	60,3	3,61·10 ⁻²	91	80	-
trans-CHCl=CHCl	48,4	6,50·10 ⁻²	60	53	-
CHCl=CCl ₂	86,9	8,37·10 ⁻³	281	230	245 [38]
CCl ₂ =CCl ₂	121,2	6,03·10 ⁻⁴	3015	1917	-

Tabelle 4: Molare Sättigungskonzentrationen der untersuchten CKW in Wasser und die nach Gleichung 31 berechneten, korrespondierenden Analytkonzentrationen im Polydimethylsiloxan. Die Konzentrationsabhängigkeit des Wertes von $K_{P/W}$ wurde bei der Rechnung vernachlässigt.

Substanz	C_{Wasser} [mol·l ⁻¹]	$C_{Polymer}$ [mol·l ⁻¹]	$C_{Polymer}$ [g·l ⁻¹]
CH ₂ Cl ₂	0,196	3,72	316
CHCl ₃	6,11·10 ⁻²	2,81	334
CH ₃ -CCl ₃	3,30·10 ⁻²	2,38	317
CH ₂ =CCl ₂	2,58·10 ⁻²	6,42	623
cis-CHCl=CHCl	3,61·10 ⁻²	3,29	319
trans-CHCl=CHCl	6,50·10 ⁻²	3,9	378
CHCl=CCl ₂	8,37·10 ⁻³	2,05	268
CCl ₂ =CCl ₂	6,03·10 ⁻⁴	1,81	290

Tabelle 5: Molare Extinktionskoeffizienten ϵ_m verschiedener Chlorkohlenwasserstoffe in Wasser (UV-Bereich).

Substanz	Auswertewellenlänge [nm]	Basislinie [nm]	ϵ_m [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]	Korrelationskoeffizient
Dichlormethan	200	230	27,8	0,9991
Trichlormethan	200	230	160,6	0,9991
1,1-Dichlorethen	200	230	5594	0,9920
Trichlorethen	225	240	1982	0,9999
Tetrachlorethen	220	290	5596	0,9952

Tabelle 6: Molare Extinktionskoeffizienten ϵ_m verschiedener Chlorkohlenwasserstoffe in C₂Cl₄. (NIR-Bereich). Diese Werte werden mit den entsprechenden Werten von ϵ_m in Polydimethylsiloxan gleichgesetzt (Kapitel 4.2.2.).

Substanz	Auswertewellenlänge [nm]	Basislinie [nm]	ϵ_m [l·mol ⁻¹ ·cm ⁻¹]
Dichlormethan	1650	1600	0,170
	1692	1600	0,502
Trichlormethan	1692	1650	0,862
1,1-Dichlorethen	1610	1550	0,260
	1655	1550	0,218
Trichlorethen	1650	1580	0,529

Tabelle 7: Aus den HPLC-Chromatogrammen erhaltene Retentionszeiten und deren mittlere Standardabweichung für die untersuchten Chlorkohlenwasserstoffe.

Substanz	Dielektrizitätskonstante	Retentionszeit [min]	σ (Ret.zeit) [min]	Anzahl der Proben
CH ₂ Cl ₂	9,1	5,38	0,03	80
CHCl ₃	4,1	7,25	0,06	86
CH ₂ =CCl ₂	4,67	8,76	0,03	74
cis-CHCl=CHCl	2,15	6,98	-	2
trans-CHCl=CHCl	9,31	7,55	-	2
CHCl=CCl ₂	3,41	11,46	0,11	131
CCl ₂ =CCl ₂	2,34	20,82	0,11	15

Tabelle 8: Kalibrationsfunktionen der HPLC-Messung verschiedener CKW, 100 µl Probenschleife, Empfindlichkeit 1,28. C_{Wasser} ist die aus den Signalen resultierende Analytkonzentration, *korr* ist der Korrelationskoeffizient* (Konzentrationsbereich der Eichproben: siehe Tabelle 10).

Dichlormethan:	$C_{Wasser} = 16,95 \cdot Höhe - 50 \text{ [mg} \cdot \text{l}^{-1}]$	<i>korr</i> = 0,9981
	$C_{Wasser} = 1,52 \cdot Fläche + 34 \text{ [mg} \cdot \text{l}^{-1}]$	<i>korr</i> = 0,9989
Trichlormethan:	$C_{Wasser} = 4,03 \cdot Höhe - 1,4 \text{ [mg} \cdot \text{l}^{-1}]$	<i>korr</i> = 0,9998
	$C_{Wasser} = 0,249 \cdot Fläche - 18,7 \text{ [mg} \cdot \text{l}^{-1}]$	<i>korr</i> = 0,9992
Trichlorethen:	$C_{Wasser} = 0,126 \cdot Höhe - 0,16 \text{ [mg} \cdot \text{l}^{-1}]$	<i>korr</i> = 0,9996
	$C_{Wasser} = 5,92 \cdot 10^{-3} \cdot Fläche - 0,28 \text{ [mg} \cdot \text{l}^{-1}]$	<i>korr</i> = 0,9998

Tabelle 9: Kalibrationsfunktionen der HPLC-Messung verschiedener CKW für eine Kalibration im Konzentrationsbereich der Analyten von 1-20 mg·l⁻¹, 100 µl Probenschleife, Empfindlichkeit 0,32 (Konzentrationsbereich der Eichproben: siehe Tabelle 10).

1,1-Dichlorethen:	$C_{Wasser} = 4,31 \cdot 10^{-2} \cdot Höhe - 0,07 \text{ [mg} \cdot \text{l}^{-1}]$	<i>korr</i> = 0,9988
	$C_{Wasser} = 2,63 \cdot 10^{-3} \cdot Fläche - 0,62 \text{ [mg} \cdot \text{l}^{-1}]$	<i>korr</i> = 0,9999
Tetrachlorethen:	$C_{Wasser} = 4,65 \cdot 10^{-2} \cdot Höhe + 0,14 \text{ [mg} \cdot \text{l}^{-1}]$	<i>korr</i> = 0,9989
	$C_{Wasser} = 1,47 \cdot 10^{-3} \cdot Fläche + 0,56 \text{ [mg} \cdot \text{l}^{-1}]$	<i>korr</i> = 0,9991
Trichlorethen:	$C_{Wasser} = 2,98 \cdot 10^{-2} \cdot Höhe + 0,04 \text{ [mg} \cdot \text{l}^{-1}]$	<i>korr</i> = 0,9995
	$C_{Wasser} = 1,46 \cdot 10^{-3} \cdot Fläche + 0,15 \text{ [mg} \cdot \text{l}^{-1}]$	<i>korr</i> = 0,9998

Tabelle 10: Mittlere Standardabweichungen σ_m der HPLC-Signale für verschiedene Konzentrationsbereiche der Kalibrationsdaten (vergleiche die Tabellen 8 und 9).

Substanz	Bereich [mg·l ⁻¹]	σ_m (Höhenauswertung)	σ_m (Flächenauswertung)
Dichlormethan	500 bis 5000	1,78%	2,14%
Trichlormethan	50 bis 1000	1,73%	3,02%
Trichlorethen	1 bis 100	1,50%	2,47%
1,1-Dichlorethen	1 bis 20	1,39%	2,38%
Trichlorethen	1 bis 20	1,55%	2,69%
Tetrachlorethen	1 bis 20	0,23%	1,16%

* Linearer Bereich der HPLC-Signal/Konzentrationsdaten bei Höhenauswertung: 2500 mg·l⁻¹ beim CH₂Cl₂, 900 mg·l⁻¹ beim CHCl₃ und 100 mg·l⁻¹ beim CHCl=CCl₂. Bei Flächenauswertung: 5000 mg·l⁻¹ beim CH₂Cl₂, 900 mg·l⁻¹ beim CHCl₃ und 150 mg·l⁻¹ beim CHCl=CCl₂.

Tabelle 11: Gemessene Leistung des durch die EFA-Sensoren transmittierten Lichtes (Spaltbreite 1 mm, Lampenleistung: 20 W).

Länge [m]	Durchmesser [μm]	Biegeradius [cm]	Leistung (1650 nm) [W]	Leistung (1692 nm) [W]
3,09	210	2,73	$1,12 \cdot 10^{-7}$	$3,03 \cdot 10^{-8}$
6,43	210	2,73	$6,09 \cdot 10^{-8}$	$7,71 \cdot 10^{-9}$
6,43	210	1,25	$4,02 \cdot 10^{-8}$	$1,47 \cdot 10^{-9}$
3,09	400	2,73	$3,61 \cdot 10^{-7}$	$1,43 \cdot 10^{-7}$
6,43	400	2,73	$2,73 \cdot 10^{-7}$	$5,63 \cdot 10^{-8}$
11,49	400	2,73	$2,65 \cdot 10^{-7}$	$2,31 \cdot 10^{-9}$
11,10	400	2,00	$1,08 \cdot 10^{-7}$	$4,44 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 12: Aus dem linearen Bereich der Extinktions-/Konzentrationsdaten ermittelten Sensitivitäten $S(CKW)$. Die Werte in Klammern wurden unter der Annahme eines linearen Anwachsens der Sensitivitäten mit der Faserlänge aus den gemessenen Werten extrapoliert (vergleiche Kapitel 4.6.).

L [m]	$2r$ [μm]	R [cm]	$S(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 1650 nm [l·mol ⁻¹]	$S(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 1692 nm [l·mol ⁻¹]	$S(\text{CHCl}_3)$ 1692 nm [l·mol ⁻¹]	$S(\text{C}_2\text{HCl}_3)$ 1650 nm [l·mol ⁻¹]	$S(\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2)$ 1650 nm [l·mol ⁻¹]
3,09	210	2,73	(0,5)	(0,9)	4,86	(24,5)	-
6,43	210	2,73	1,0	1,8	11,64*	50,9	-
6,43	210	1,25	-	-	13,2**	67,3	-
3,09	400	2,73	(0,3)	(0,8)	4,96	18,3	-
6,43	400	2,73	0,7	1,6	9,99	40,4	-
11,49	400	2,73	(1,3)	(2,9)	(18,1)	72,8	-
11,10	400	2,00	-	-	-	96***	24***

* Die Sensitivität $S(\text{CHCl}_3)$ bezüglich der Absorptionsbande bei 1407 nm beträgt hier 0,098 l·mol⁻¹.

** Zu wenig Licht für eine Messung. Der Wert ist zu niedrig.

*** Die dazugehörigen Extinktionswerte sind nicht in Kapitel 6.2. tabellarisch zusammengefasst. Sie wurden aus den Spektren der Chemometriemodelle entnommen.

Tabelle 13: Minimal mögliche d -Werte, für die nach Gleichung 16 ein Lichttransport in einem Lichtleiter der relativen Krümmung $R:2r$ möglich ist.

Reflexions- winkel γ	$d\left(\frac{R}{2r} = \frac{120}{1}\right)$	$d\left(\frac{R}{2r} = \frac{60}{1}\right)$	$d\left(\frac{R}{2r} = \frac{30}{1}\right)$	$d\left(\frac{R}{2r} = \frac{10}{1}\right)$	$d\left(\frac{R}{2r} = \frac{5}{1}\right)$	$d\left(\frac{R}{2r} = \frac{2}{1}\right)$
0,5	-3,95	0,984	3,451	5,095	5,507	5,753
1,5	-3,732	1,094	3,507	5,115	5,517	5,759
2,5	-3,295	1,314	3,619	5,155	5,539	5,770
3,5	-2,64	1,645	3,787	5,215	5,572	5,786
4,5	-1,763	2,086	4,011	5,294	5,615	5,808
5,5	-0,666	2,64	4,292	5,394	5,669	5,835
6,5	0,655	3,305	4,631	5,514	5,735	5,867
7,5	2,201	4,085	5,027	5,655	5,812	5,906
8,5	3,975	4,979	5,481	5,816	5,900	5,950
9,5	5,979	5,989	5,995	5,998	5,999	5,999

Tabelle 14: Anteil der im ungekrümmten Lichtleiter transportierten Moden, der für verschiedene relative Krümmerradien $R:2r$ auch im gebogenen Teil der Faser transmittiert wird.

relative Krümmung $R:2r$	Anteil der Moden [%]
120:1	83,2
60:1	56,1
30:1	28,5
10:1	10,1
5:1	5,5
2:1	2,8

Tabelle 15: mittlerer Anteil der Lichtenergie im Mantelmaterial $\eta(k)$ eines ungekrümmten Lichtleiters ($NA_0 = 0,24$) für eine nichtabsorbierende Faser mit 210 μm Kerndurchmesser und eine nichtabsorbierende Faser mit 400 μm Kerndurchmesser bei verschiedenen Werten des Modenindex k .

Modenindex k	$\eta(k, 210 \mu\text{m Faser})$	Modenindex k	$\eta(k, 400 \mu\text{m Faser})$
1	2,3E-6	1	3,3E-07
10	0,000023	10	3,3E-06
100	0,000229	100	0,000033
250	0,000582	500	0,000166
500	0,001199	1000	0,000338
750	0,001855	2000	0,000698
1000	0,002558	3000	0,001084
1250	0,003315	4000	0,001502
1500	0,004135	5000	0,001956
1750	0,005031	6000	0,002454
2000	0,006019	7000	0,003007
2250	0,007122	8000	0,003628
2500	0,008371	9000	0,004338
2750	0,009809	10000	0,005167
3000	0,011505	11000	0,006162
3250	0,013565	12000	0,007402
3500	0,016178	13000	0,009035
3750	0,019708	14000	0,011386
4000	0,024997	15000	0,015361
4250	0,034693	16000	0,025449
4500	0,067771	16500	0,048419
4550	0,095096	16600	0,067602
4600	0,353246	16700	0,249880

Tabelle 16: Normierter Anteil der Lichtintensität verschiedener Moden eines Lichtleiters (Kerndurchmesser: 210 μm , normierte Frequenz: 96,0) als Funktion der Faserlänge und deren Anteil im Mantelmaterial. Dabei wird angenommen, daß eine Lichtschwächung nur durch den im Mantelmaterial des Lichtleiters angereicherten Analyten verursacht wird ($\epsilon_m = 0,4 \text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$, $C_{\text{Polymer}} = 2,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$, vergleiche Kapitel 4.6.3.)

k	$I(k, 0m)$	$I_M(k, 0m)/I_0(k)$	$I(k, 1m)$	$I_M(k, 1m)/I_0(k)$	$I(k, 2m)$	$I_M(k, 2m)/I_0(k)$
250	1	0,000582	0,874602	0,000509	0,764928	0,000445
500	1	0,001199	0,758802	0,000910	0,575781	0,000690
750	1	0,001855	0,652308	0,001210	0,425505	0,000790
1000	1	0,002558	0,554838	0,001419	0,307846	0,000788
1250	1	0,003315	0,466127	0,001545	0,217274	0,000720
1750	1	0,005031	0,313973	0,001580	0,098579	0,000496
2000	1	0,006019	0,250064	0,001505	0,062532	0,000376
2250	1	0,007122	0,193979	0,001382	0,037628	0,000268
2500	1	0,008371	0,145519	0,001218	0,021176	0,000177
2750	1	0,009809	0,104495	0,001025	0,010919	0,000107
3250	1	0,013565	0,044040	0,000597	0,001936	0,000026
3500	1	0,016178	0,024108	0,000390	0,000581	9,4E-06
3750	1	0,019708	0,010694	0,000211	0,000114	2,3E-06
4000	1	0,024997	0,003164	0,000079	0,000010	2,5E-07
4250	1	0,034693	0,000339	0,000012	1,2E-07	4,0E-09
4500	1	0,067771	1,7E-07	1,1E-08	2,8E-14	1,9E-15
4563	1	0,109448	1,1E-11	1,2E-12	1,3E-22	1,4E-23

k	$I(k, 3m)$	$I_M(k, 3m)/I_0(k)$	$I(k, 6m)$	$I_M(k, 6m)/I_0(k)$	$I(k, 12m)$	$I_M(k, 12m)/I_0(k)$
250	0,669008	0,000389	0,447571	0,000260	0,200320	0,000117
500	0,436903	0,000524	0,190885	0,000229	0,036437	0,000044
750	0,277560	0,000515	0,077040	0,000143	0,005935	0,000011
1000	0,170805	0,000437	0,029174	0,000075	0,000851	2,2E-06
1250	0,101277	0,000336	0,010257	0,000034	0,000105	3,5E-07
1750	0,030951	0,000156	0,000958	4,8E-06	9,2E-07	4,6E-09
2000	0,015637	0,000094	0,000245	1,5E-06	6,0E-08	3,6E-10
2250	0,007299	0,000052	0,000053	3,8E-07	2,8E-09	2,0E-11
2500	0,003081	0,000026	9,5E-06	7,9E-08	9,0E-11	7,5E-13
2750	0,001141	0,000011	1,3E-06	1,3E-08	1,7E-12	1,7E-14
3250	0,000085	1,2E-06	7,3E-09	9,8E-11	5,3E-17	7,1E-19
3500	0,000014	2,3E-07	2,0E-10	3,2E-12	3,9E-20	6,2E-22
3750	1,2E-06	2,4E-08	1,5E-12	2,9E-14	2,2E-24	4,4E-26
4000	3,2E-08	7,9E-10	1,0E-15	2,5E-17	1,0E-30	2,5E-32
4250	3,9E-11	1,4E-12	1,5E-21	5,3E-23	2,3E-42	8,1E-44
4500	4,7E-21	3,2E-22	2,2E-41	1,5E-42	4,7E-82	3,2E-83
4563	1,5E-33	1,6E-34	2,1E-66	2,3E-67	0	0

Tabelle 17: Die aus Tabelle 16 resultierenden und nach Gleichung 70 berechneten Werte von $\eta_m(L)$ für eine 210 μm Faser. Darüberhinaus sind die entsprechenden Werte für den Fall einer 400 μm Faser sowie die Resultate für eine gesättigte $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Lösung (400 μm Faser, $C_{\text{Wasser}} = 8,37 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$, $K_{P/W} = 245$, $\epsilon_m = 0,529 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) gezeigt.

Faserlänge [m]	$\eta_m(L, \text{Modell})$	$\eta_m(L, \text{Modell})$	$\eta_m(L, \text{CHCl}=\text{CCl}_2)$
	210 μm Faser [%]	400 μm Faser [%]	400 μm Faser [%]
0	1,954	1,030	1,030
1	0,309	0,253	0,231
2	0,194	0,170	0,154
3	0,148	0,130	0,108
6	0,099	0,082	0,075*
12	0,071	0,053	0,048

Tabelle 18: Abweichungen der mit einem PLS1-Modell vorhergesagten Konzentrationen einer $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ -Verdünnungsreihe mit und ohne Proben, die aufgrund einer Temperaturvariation eine Peakverzerrung zeigten.

Probe	ΔT [°C]	C^{real} [mg·l ⁻¹]	$C^{\text{vorh}}, \Delta T \neq 0$	Abweichung	$C^{\text{vorh}}, \Delta T = 0$	Abweichung
			5 Faktoren [mg·l ⁻¹]	5 Faktoren [mg·l ⁻¹]	4 Faktoren [mg·l ⁻¹]	4 Faktoren [mg·l ⁻¹]
1	0	7,81	7,77	0,04	7,76	0,05
2	0	6,10	6,30	-0,20	6,24	-0,14
3	0	5,29	5,16	0,13	5,28	0,01
4	0	4,95	4,86	0,09	4,82	0,07
5	0	3,91	3,81	0,10	3,84	0,07
6	0	3,87	3,94	-0,07	3,94	-0,07
7	0	2,80	2,80	0,00	2,86	-0,06
8	0	2,44	2,52	-0,08	2,49	-0,05
9	0	0,94	0,94	0,00	0,89	0,05
10	-0,5	5,29	5,31	-0,02	-	-
11	-1,0	5,29	5,27	0,02	-	-
12	+0,5	5,29	5,30	-0,01	-	-
13	+1,0	5,29	5,32	-0,03	-	-

$\sigma_c = 0,09 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$
 $\sigma_c = 0,09 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$

* Der Wert von $\eta_m(\text{CHCl}=\text{CCl}_2)$ für eine 6,43 m lange 400 μm Faser beträgt 0,070%.

Tabelle 19: Ergebnisse der PLS-Kalibration für ein Dreikomponentensystem (6 Faktorenmodell-Vorhersage für CHCl_3 und CH_2Cl_2 sowie eine 5 Faktorenmodell-Vorhersage für $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$).

Probe	$C(\text{CHCl}_3)$	$C(\text{CHCl}_3)$	$C(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$C(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$C(\text{C}_2\text{HCl}_3)$	$C(\text{C}_2\text{HCl}_3)$
	real [mg·l ⁻¹]	vorh [mg·l ⁻¹]	real [mg·l ⁻¹]	vorh [mg·l ⁻¹]	real [mg·l ⁻¹]	vorh [mg·l ⁻¹]
1	785	794	0	27	0	-5,8
2	154	186	0	173	0	2,6
3	470	424	0	-98	0	2,0
4	362	287	0	83	0	3,1
5	710	688	0	-61	0	-0,6
6	630	566	0	140	0	-3,3
7	570	607	0	-444	0	5,3
8	0	64	4865	4277	0	5,7
9	0	67	550	423	0	2,5
10	0	10	4060	3748	0	4,4
11	0	-39	0	92	92	96,2
12	0	-12	0	174	41,7	38,8
13	0	51	0	-44	2,7	6,6
14	738	764	0	38	39,4	34,4
15	135	125	0	153	67,9	63,2
16	87	115	0	136	29,1	23,8
17	140	104	0	539	7,8	3,5
18	276	248	4940	5347	0	-5,8
19	539	537	3200	3436	0	7,7
20	0	97	1540	962	35,9	43,6
21	0	31	1936	1840	16,1	15,3
22	0	-97	3230	3468	32,4	24,9
23	777	675	2043	2196	33,0	21,4
24	685	605	2047	2367	10,2	4,8
25	201	208	4578	4550	34,3	31,0
26	980	1032	793	681	10,2	16,4
27	806	886	4915	4743	4,0	15,2
28	89	71	499	787	3,3	-0,1

Test-Set-Objekte:

Probe	$C(\text{CHCl}_3)$	$C(\text{CHCl}_3)$	$C(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$C(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$	$C(\text{C}_2\text{HCl}_3)$	$C(\text{C}_2\text{HCl}_3)$
	real [mg·l ⁻¹]	vorh [mg·l ⁻¹]	real [mg·l ⁻¹]	vorh [mg·l ⁻¹]	real [mg·l ⁻¹]	vorh [mg·l ⁻¹]
1	383	311	0	39	0	-1,5
2	0	84	2385	1604	0	10,2
3	0	31	0	-192	13,9	20,0
4	589	655	786	223	0	12,0
5	0	16	3930	3837	9,7	10,6
6	109	32	909	1269	23,2	14,8

Tabelle 20: Standardabweichung des Vorhersagefehlers bezüglich der Proben des Kalibrations- bzw. des Test-Sets (vergleiche Tabelle 19):

Substanz	optimale Faktorenzahl	$\sigma_c(CKW)$ für die Proben der Kalibration [mg·l ⁻¹]	$\sigma_c(CKW)$ für die Proben des Test-Sets [mg·l ⁻¹]
CHCl ₃	6	54,2	68,0
CH ₂ Cl ₂	6	270	413
CHCl=CCl ₂	5	5,6	7,7

Tabelle 21: Vergleich der Standardabweichungen der Vorhersagefehler verschiedener PLS-Algorithmen. Dabei sind die Resultate aller möglichen Vorhersagen der Ein-, Zwei- und Dreikomponentenlösungen dargestellt. Die in der letzten Spalte genannten Substanzen entsprechen jenen CKW, mit denen das jeweilige Zweikomponentensystem kalibriert wurde.

Substanz	optimaler Kalibrationsalgorithmus	Zahl der untersuchten Komponenten	optimale Zahl an Faktoren	$\sigma_c(CKW)$ [mg·l ⁻¹]
CHCl ₃	PLS1	1	3	15,1
	PLS1	2	4	30,4 (mit C ₂ HCl ₃)
	PLS1	2	4	26,5 (mit CH ₂ Cl ₂)
	PLS1	3	6	28,9
CH ₂ Cl ₂	PLS1	1	3	208
	PLS1	2	4	91 (mit C ₂ HCl ₃)
	PLS1	2	4	165 (mit CHCl ₃)
	PLS1	3	6	152
CHCl=CCl ₂	PLS1	1	2	0,6
	PLS1	2	4	2,0 (mit CH ₂ Cl ₂)
	PLS1	2	4	1,7 (mit CHCl ₃)
	PLS1	3	5	4,2

Tabelle 22: Vergleich zwischen den realen und den mit einem PLS1-Algorithmus vorhergesagten Konzentrationsdaten für das System $\text{CH}_2=\text{CCl}_2/\text{CHCl}=\text{CCl}_2$.

Probe	$C(\text{CH}_2\text{CCl}_2)$			$C(\text{CHCl}=\text{CCl}_2)$		
	real [mg·l ⁻¹]	vorh [mg·l ⁻¹]	Abweichung CH_2CCl_2 [mg·l ⁻¹]	real [mg·l ⁻¹]	vorh [mg·l ⁻¹]	Abweichung $\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ [mg·l ⁻¹]
1	0,00	-0,02	0,02	7,81	7,86	-0,05
2	0,00	0,10	-0,10	6,10	6,40	-0,30
3	0,00	-0,29	0,29	5,88	5,37	0,51
4	0,00	-0,03	0,03	4,95	4,88	0,07
5	0,00	0,18	-0,18	3,91	3,42	0,49
6	0,00	-0,23	0,23	3,87	3,82	0,05
7	0,00	-0,36	0,36	2,80	2,86	-0,06
8	0,00	0,28	-0,28	2,44	2,17	0,27
9	0,00	0,75	-0,75	0,94	1,22	-0,28
10	8,70	8,91	-0,21	0,00	-0,51	0,51
11	8,25	8,11	0,14	0,00	-0,07	0,07
12	5,80	5,76	0,04	0,00	-0,02	0,02
13	3,60	2,78	0,82	0,00	0,29	-0,29
14	2,40	2,76	-0,36	0,00	0,36	-0,36
15	1,30	1,53	-0,23	8,70	8,79	-0,09
16	2,50	1,95	0,55	5,00	4,63	0,37
17	1,00	1,05	-0,05	2,00	2,53	-0,53
18	4,20	4,28	-0,08	4,50	4,85	-0,35
19	1,70	1,69	0,01	1,75	1,81	-0,06
20	9,10	8,99	0,11	1,40	1,23	0,17
21	4,90	4,91	-0,01	1,10	1,21	-0,11
22	3,00	3,33	-0,33	1,30	1,33	-0,03
			$\sigma_c=0,33 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$			$\sigma_c=0,30 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$

Tabelle 23: Ergebnisse der PLS1- und PLS2-Kalibrationen für das System $\text{CH}_2=\text{CCl}_2/\text{CHCl}=\text{CCl}_2$.

Substanz	Kalibrations- algorithmus	Zahl der untersuchten Komponenten	optimale Zahl an Faktoren	$\sigma_c(\text{CKW})$ [mg·l ⁻¹]
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	PLS1	1	3	0,27
	PLS1	2	5	0,33
	PLS2	2	5	0,37
$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	PLS1	1	4	0,09*
	PLS1	2	5	0,30
	PLS2	2	5	0,30

* Die Konzentrationsdaten dieses Kalibrationsmodelles sind in Tabelle 18 gezeigt.

Tabelle 24: mittlere Standardabweichung der Extinktionsblindwertmessung σ_B für die verwendeten Sonden.

Sensor	Länge [m]	Kerndurchmesser [μm]	Biegeradius [cm]	σ_B bei 1650 nm	σ_B bei 1692 nm
1	3,09	210	2,73	$3,60 \cdot 10^{-4}$	$9,36 \cdot 10^{-4}$
2	6,43	210	2,73	$3,97 \cdot 10^{-4}$	$16,81 \cdot 10^{-4}$
3	6,43	210	1,25	$6,72 \cdot 10^{-4}$	$37,91 \cdot 10^{-4}$
4	3,09	400	2,73	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$4,10 \cdot 10^{-4}$
5	6,43	400	2,73	$1,63 \cdot 10^{-4}$	$8,54 \cdot 10^{-4}$
6	11,49	400	2,73	$1,96 \cdot 10^{-4}$	$18,16 \cdot 10^{-4}$
7	11,10	400	2,00	$2,94 \cdot 10^{-4}$	$9,25 \cdot 10^{-4}$

Tabelle 25: Nachweisgrenzen der verwendeten Sonden für verschiedene Chlorkohlenwasserstoffe. Die geometrischen Sondenparameter Faserlänge, Kerndurchmesser und Biegeradius der verwendeten Lichtleiter sind für die Sensoren 1 bis 7 in Tabelle 24 gezeigt.

Sensor	CH_2Cl_2 bei 1650 nm	CH_2Cl_2 bei 1692 nm	CHCl_3 bei 1692 nm	$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$ bei 1650 nm	$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$ bei 1650 nm
1	-	-	$5,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (69 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	-	-
2	$1,19 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (101 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	$2,80 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (238 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	$4,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (51 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	-	$9,90 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (13 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
3	-	-	zu wenig Licht	-	$1,69 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (22 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
4	-	-	$2,48 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (29 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	-	$2,54 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (3,3 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
5	$6,99 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (59 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	$1,60 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (136 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	$2,56 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (30 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	-	$1,21 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (1,6 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
6	-	-	zu wenig Licht	-	$8,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (1,0 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)
7	-	-	zu wenig Licht	$3,67 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (3,6 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)	$9,19 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ (1,2 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

6.2. Messung der Differenzextinktionen und der t_{90} -Werte für ein direktes Eintauchen des Sensors in die Lösung

Die Tabellen 26 bis 30 fassen die Meßwerte für ein direktes Eintauchen der Sonde in die CKW-haltige Lösung zusammen. Diese Messungen wurden in der in Abbildung 9 (Seite 42) gezeigten Apparatur durchgeführt. Alle mit einem Stern (*) markierten Proben wurden dabei während der Messung gerührt. Die Eichproben des Kalibrationsdatensatzes der Chemometriemodelle wurden kinetisch nicht untersucht und sind daher in der Folge auch nicht aufgeführt. Allerdings sind die aus diesen Messungen resultierenden Sensorempfindlichkeiten in Tabelle 12 gezeigt.

Tabelle 26: Messung von Dichlormethan (Basislinie bei 1600 nm, Substanzpeaks bei 1650 und 1692 nm, Faserlänge: 6,43 m, Biegeradius: 2,73 cm)

$C_{\text{Wasser}}(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ [mmol·l ⁻¹]	Kerndurchmesser [µm]	Extinktion bei 1650 nm	Extinktion bei 1692 nm	t_{90} -Werte [s]
20,00	210	0,009	0,015	<<9
45,06	210	0,025	0,054	3,5
66,24	210	0,038	0,091	<<9*
85,65	210	0,059	0,081	4*
90,94	210	0,640	0,130	7
125,06	210	0,101	0,225	8
132,18	210	0,113	0,250	7*
137,06	210	0,119	0,274	10
180,94	210	0,214	-	12*
192,18	210	0,231	-	12*
192,47	210	0,232	-	31
20,00	400	0,006	0,011	69
63,29	400	0,026	0,079	30*
121,53	400	0,060	0,178	159
188,00	400	0,140	0,377	45*
194,12	400	0,141	0,427	-

Tabelle 27: Trichlormethanmessung (Basislinie bei 1650 nm, Substanzpeak bei 1692 nm, Faserlänge: 6,43 m, Faserdurchmesser: 210 μm , Biegeradius: 2,73 cm). Die Extinktionswerte in den Klammern wurden für eine Auswertung der Absorptionsbande bei 1407 nm gefunden.

$C_{\text{Wasser}} (\text{CHCl}_3)$ [mmol·l ⁻¹]	Extinktion	t_{90} [min]	$C_{\text{Wasser}} (\text{CHCl}_3)$ [mmol·l ⁻¹]	Extinktion	t_{90} [min]
0,168	0,003	-	13,739	0,155	0,5
0,336	0,004	-	15,159	0,173	-
0,589	0,009	-	15,807	0,186	0,5
0,824	0,015	-	16,058	0,185 (0,016)	-
1,109	0,013 (0,003)	0,25	16,807	0,237	-
1,336	0,016	1,0	17,336	0,209	0,9
2,521	0,036 (0,006)	-	19,748	0,228	0,3*
2,891	0,038	0,4	22,252	0,266	0,25*
3,824	0,045	0,7	23,387	0,275	1,1
4,076	0,047	0,5	24,403	0,288 (0,023)	-
5,370	0,060	0,5	25,924	0,314	0,7
7,336	0,086 (0,009)	-	29,420	0,377	1,0
7,429	0,083	0,9	32,267	0,443 (0,033)	1,25
7,571	0,086	1,0	32,471	0,424	-
8,067	0,091	0,75	35,210	0,466	0,3*
10,000	0,111	-	40,504	0,576	0,3*
10,403	0,112	1,0	42,277	0,609	1,6
10,941	0,120	1,0	43,630	0,620	0,3*
11,160	0,122	0,3*	47,311	0,699	1,4
11,261	0,123	0,5*	49,100	0,729	1,8
11,303	0,123	1,0	51,261	0,772 (0,075)	-
11,378	0,124	0,9	57,143	0,869	-
12,655	0,139	0,4	57,390	0,880	2,0

Tabelle 28: Trichlormethanmessung (Basislinie bei 1650 nm, Substanzpeak bei 1692 nm, Faserlänge: 6,43 m, Faserdurchmesser: 400 μm , Biegeradius: 2,73 cm).

$C_{\text{Wasser}} (\text{CHCl}_3)$ [mmol·l ⁻¹]	Extinktion	t_{90} [min]	$C_{\text{Wasser}} (\text{CHCl}_3)$ [mmol·l ⁻¹]	Extinktion	t_{90} [min]
0,689	0,016	0,3*	24,622	0,236	1,5*
0,714	0,016	2,2	29,412	0,315	7,5
1,546	0,024	4,5	31,732	0,352	-
5,168	0,051	5,7	32,773	0,364	1,9*
6,916	0,070	-	37,169	0,428	-
8,739	0,085	5,25	42,050	0,520	2,2*
11,025	0,103	1,0*	47,059	0,601	2,3*
11,176	0,109	6,5	54,622	0,722	2,35*
15,849	0,155	6,5	56,303	0,747	13,7
22,017	0,220	1,55*			

Tabelle 29: Trichlormethanmessung für verschiedene Sensoren (Basislinie bei 1650 nm, Absorptionsbande bei 1692 nm). Die geometrischen Faserparameter der Sensoren 1 bis 6 sind in Tabelle 25 gezeigt.

Sensor	Länge [m]	Durchmesser [μm]	Biegeradius [cm]	$C_{\text{Wasser}}(\text{CHCl}_3)$ [mmol·l ⁻¹]	Extinktion	t_{90} [min]
1	3,09	210	2,73	3,000	0,012	-
	3,09	210	2,73	8,571	0,039	-
	3,09	210	2,73	13,319	0,063	-
	3,09	210	2,73	21,118	0,102	-
	3,09	210	2,73	26,109	0,139	-
	3,09	210	2,73	33,504	0,194	-
	3,09	210	2,73	41,428	0,269	-
3	6,43	210	1,25	0,824	0,010	1,0
	6,43	210	1,25	1,092	0,013	0,3*
	6,43	210	1,25	2,664	0,040	0,3*
	6,43	210	1,25	7,655	0,102	0,7
	6,43	210	1,25	10,000	0,136	1,4
	6,43	210	1,25	15,160	0,181	1,3
	6,43	210	1,25	15,101	0,199	1,4
	6,43	210	1,25	15,521	0,197	1,3
	6,43	210	1,25	24,218	0,270	1,3
	6,43	210	1,25	26,261	0,306	0,3*
	6,43	210	1,25	29,076	0,340	0,3*
	6,43	210	1,25	44,672	0,453	1,1
	6,43	210	1,25	45,966	0,460	0,3*
4	3,09	400	2,73	0,1090	0,005	-
	3,09	400	2,73	17,983	0,091	-
	3,09	400	2,73	21,832	0,114	-
	3,09	400	2,73	34,462	0,181	-
	3,09	400	2,73	36,387	0,214	1,9*
	3,09	400	2,73	37,966	0,228	13,1
6	11,49	400	2,73	5,9410	0,040	8,8
	11,49	400	2,73	11,202	0,082	9,8
	11,49	400	2,73	26,050	0,264	11,0
	11,49	400	2,73	33,025	0,211	1,5*
	11,49	400	2,73	42,875	0,448	12,1
	11,49	400	2,73	51,462	0,588	12,6
	11,49	400	2,73	54,681	0,627	2,35*

Tabelle 30: Trichlorethenmessung für verschiedene Sensoren (Basislinie bei 1580 nm, Absorptionsbande bei 1650 nm). Die geometrischen Faserparameter der Sensoren 2 bis 6 sind in Tabelle 25 gezeigt.

Sensor	Länge [m]	Durchmesser [μm]	Biegeradius [cm]	$C_{\text{Wasser}}(\text{C}_2\text{HCl}_3)$ [mmol·l ⁻¹]	Extinktion	t_{90} [min]
2	6,43	210	2,73	0,015	0,001	9,0
	6,43	210	2,73	0,149	0,006	9,5
	6,43	210	2,73	0,156	0,006	1,2*
	6,43	210	2,73	0,480	0,021	1,2*
	6,43	210	2,73	0,515	0,022	9,9
	6,43	210	2,73	0,817	0,040	11,2
	6,43	210	2,73	0,840	0,040	1,3*
	6,43	210	2,73	1,176	0,061	11,2
	6,43	210	2,73	1,679	0,083	1,5*
	6,43	210	2,73	1,863	0,105	12,5
	6,43	210	2,73	2,313	0,130	1,8*
	6,43	210	2,73	3,267	0,183	14,1
	6,43	210	2,73	3,603	0,229	14,5
	6,43	210	2,73	3,725	0,248	1,95*
	6,43	210	2,73	4,237	0,279	16,3
	6,43	210	2,73	4,290	0,345	2,5*
	6,43	210	2,73	4,890	0,394	3,1*
	6,43	210	2,73	5,061	0,378	19
	6,43	210	2,73	5,649	0,523	30
	6,43	210	2,73	5,947	0,541	28
6,43	210	2,73	6,069	0,649	3,9*	
3	6,43	210	1,25	0,064	0,005	1,1*
	6,43	210	1,25	1,206	0,087	17
	6,43	210	1,25	1,298	0,100	1,35*
	6,43	210	1,25	1,840	0,141	22
	6,43	210	1,25	2,672	0,225	25
	6,43	210	1,25	3,702	0,385	1,7*
	6,43	210	1,25	4,237	0,516	2,0*
	6,43	210	1,25	6,053	0,863	2,3*
4	3,09	400	2,73	1,817	0,033	8,5*
	3,09	400	2,73	3,313	0,077	9,3*
	3,09	400	2,73	6,794	0,303	18*
	3,09	400	2,73	0,252	0,008	7,3*
5	6,43	400	2,73	0,718	0,026	7,5*
	6,43	400	2,73	1,588	0,050	7,8*
	6,43	400	2,73	2,985	0,139	8,0*
	6,43	400	2,73	4,096	0,222	9,5*
	6,43	400	2,73	5,634	0,422	13*
6	11,49	400	2,73	0,471	0,031	6,6*
	11,49	400	2,73	1,618	0,118	7,5*
	11,49	400	2,73	2,763	0,251	8,7*
	11,49	400	2,73	4,496	0,499	10*

6.3. Kinetische Messungen mit einem equilibrierten Sensor

Die kinetischen Messungen eines bereits equilibrierten Sensors wurden in der in Abbildung 10 dargestellten Apparatur durchgeführt. Lösung 1 bezeichnet das Medium, in welchem die Sonde equilibriert wurde. Lösung 2 ist die Flüssigkeit aus dem oberen Niveaugefäß mit welchem der Sensor beaufschlagt wurde.

Tabelle 31: Messung von Trichlormethan (Basislinie bei 1650 nm, Absorptionsbande bei 1692 nm). Die ersten fünf t_{90} -Werte der Desorption charakterisieren das zeitliche Ansprechverhalten der Sonde, wenn Lösung 1 durch reines Wasser getauscht wurde.

Messung	$C_{Wasser}(CHCl_3)$ von Lsg 1 [mmol·l ⁻¹]	$C_{Wasser}(CHCl_3)$ von Lsg 2 [mmol·l ⁻¹]	Extinktion von Lsg 2 1692 nm	t_{90} -Werte Absorption [s]	t_{90} -Werte Desorption [s]
1	0	32,773	0,364	115 ⁺	93*
2	0	6,916	0,070	78*	78*
3	0	37,168	0,428	140*	106*
4	0	11,151	0,092	97*	510
5	0	40,336	0,490	1100	-
6	37,647	25,630	0,280	-	135*
7	25,630	54,621	0,775	1440	-
8	53,950	40,336	0,490	-	1660
9	0	43,697	0,568	156*	-
10	42,857	37,815	0,443	-	195*
11	37,395	25,210	0,275	-	125*
12	25,210	43,277	0,553	163*	-
13	43,277	0	0,021	-	85*

Tabelle 32: Messung von Trichlorethen (Basislinie bei 1580 nm, Absorptionsbande bei 1650 nm).

Messung	$C_{Wasser}(C_2HCl_3)$ von Lsg 1 [mmol·l ⁻¹]	$C_{Wasser}(C_2HCl_3)$ von Lsg 2 [mmol·l ⁻¹]	Extinktion von Lsg 2 1650 nm	t_{90} -Werte Absorption [min]	t_{90} -Werte Desorption [min]
1	0	0,954	0,030	5,2*	5,2*
2	0	2,061	0,079	5,5*	5,0*
3	0	2,786	0,121	6,8*	6,9*
4	0	2,900	0,131	7,4*	7,0*

⁺ Hier wurde der Sensor vor dem Eintauchen in die Lösung nicht in Wasser, sondern in Luft equilibriert.

Tabelle 33: Messung von Dichlormethan (Basislinie bei 1600 nm, Absorptionsbanden bei 1650 nm und bei 1692 nm). Bei allen vier Messungen wurde der Sensor in reinem Wasser equilibriert, d.h. $C_{Wasser}(CH_2Cl_2)$ von Lösung 1 = 0 mg·l⁻¹.

Messung	$C_{Wasser}(CH_2Cl_2)$ von Lösung 2 [mmol·l ⁻¹]	Extinktion von Lösung 2 bei 1650 nm	Extinktion von Lösung 2 bei 1692 nm	t_{90} -Werte Absorption [s]	t_{90} -Werte Desorption [s]
1	40,59	0,020	0,062	52*	22*
2	78,82	0,047	0,138	37*	19*
3	123,53	0,082	0,233	36*	27*
4	176,47	0,125	0,371	61*	19*

6.4. Anhang zu Kapitel 4.4.

Es werden der kritische Winkel θ_c und die numerische Apertur NA_0 gesucht, unter der die Faser auch mit einer Krümmung des Radius R Licht durch jeden Punkt ihres Querschnittes transportiert. Im Punkt A der Abbildung 2 ist $d = 0$ (siehe Seite 11), so daß man für Gleichung 14

$$\cos \gamma = \frac{(R+2r)}{R} \cdot \sin \theta_K$$

schreiben kann. Der maximale Winkel γ_c , unter dem ein im Punkt A reflektierter Strahl beim nächsten Auftreffen auf die Phasengrenzfläche Mantel/Kern gerade nicht ausgekoppelt wird, berechnet sich aus der Totalreflexionsbedingung für θ_K . Diese ist durch Gleichung 7 gegeben, unabhängig davon, ob die Faser gekrümmt ist oder nicht. Daher kann $\sin \theta_K$ durch das Verhältnis der Brechungsindizes n_2 zu n_1 ersetzt werden. Beachtet man weiterhin, daß $\gamma_c = 90^\circ - \theta_c$ ist (Gleichung 17) und daß man für $\cos(90^\circ - \theta_c)$ auch $\sin \theta_c$ schreiben kann, so folgt aus obiger Gleichung für den kritischen Winkel der Totalreflexion:

$$\sin \theta_c(R) = \frac{(R+2r)}{R} \cdot \frac{n_2}{n_1}$$

Demnach läßt sich eine gekrümmte Faser so behandeln, wie eine gerade, deren Brechungsindex des Mantelmaterials n_2 durch die Größe $(R+2r) \cdot n_2 / R$ ersetzt wurde. Unterstellt man eine allgemeine Gültigkeit dieser Aussage [30], läßt sich ohne weitere Rechnung (aus Gleichung 9) die numerische Apertur $NA_0(R)$ einer gekrümmten Faser angeben:

$$NA_0(R) = \sqrt{n_1^2 - \frac{(R+2r)^2}{R^2} \cdot n_2^2}$$

Das Biegen eines Lichtleiters führt somit zu einem Anwachsen des kritischen Winkels der Totalreflexion, beziehungsweise zu einer Abnahme der numerischen Apertur.

7. Literatur

- [1] H. Graf, GIT Fachz. Lab. 10 (1989) 964.
- [2] G. Kayser, M. Koch, W. Erlenau, W. Buck, GIT Fachz. Lab. 5 (1993) 414.
- [3] E. Hilmer, *Sanierung CKW-kontaminierter Standorte*, VDI-Bildungswerk, Handbuch Altlasten, UTEC, Linz vom 22-23.11.1989, 11. Vortrag.
- [4] Deutsches Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung, Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen, DIN 38407, Beuth Verlag, Berlin (1988): Seite 1-34.
- [5] S.M. Angel, Spectroscop. 2 (1987) 38.
- [6] R.W. Seitz, CRC Crit. Rev. Anal. Chem. 19 (1988) 135.
- [7] F.P. Milanovich, D.G. Garvis, S.M. Angel, S.M. Klainer, L. Eccles, Anal. Inst. 15 (1986) 137.
- [8] O.S. Wolfbeis, H.E. Posch, H.W. Kroneis, Anal. Chem. 57 (1985) 2556.
- [9] A. Fadini, F.M. Schnepel, *Schwingungsspektroskopie, Methoden und Anwendungen*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1. Auflage (1985): Kapitel 1.
- [10] J. Gumbel, Physik in unserer Zeit, 21 Nr.4 (1991) 172.
- [11] S. Simhony, A. Katzir, E.M. Kosower, Anal. Chem. 60 (1988) 1908.
- [12] M.D. DeGrandpre, L.W. Burgess, Anal. Chem. 60 (1988) 2582.
- [13] J. Bürck, J.P. Conzen, H.J. Ache, Fresenius J. Anal. Chem. 342 (1992) 394.
- [14] W. Nahm, G. Gauglitz, GIT Fachz. Lab. 7 (1990) 889.
- [15] R. Wyzgol, *Zur Optimierung der Bestimmung organischer Stoffe in Luft und Wasser mit Hilfe der Infrarotanalyse extrahierender Membranen*, Dissertation, Universität Essen (1989).
- [16] C.L. Arthur, J. Pawliszyn, Anal. Chem. 62 (1990) 2145.
- [17] L.L. Blyler Jr., R.A. Lieberman, L.G. Cohen, J.A. Ferrara, J.B. McChesney, Poly. Eng. Sci. 29 (1989) 1215.
- [18] L.G. Weyer, Appl. Spectrosc. Reviews 21 (1985) 1.
- [19] E. Gehrcke, *Handbuch der Physikalischen Optik*, Band 1, Barth Verlag, Leipzig (1927):
a) Seite 154-155, b) Seite 191-200.
- [20] C. Gerthsen, H.O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, Springer Verlag, Berlin, 12. Auflage (1974), Kapitel 10.5.3.
- [21] N.J. Harrick, *Internal Reflection Spectroscopy*, Harrick, New York (1979): Kapitel 2.
- [22] H. Franke, *Lexikon der Physik*, Francksche Verlagsbuchhandlung, 3. Auflage (1969): Seite 19f.
- [23] W.N. Hansen, Spectrochim. Acta 21 (1965) 815.
- [24] A. Sommerfeld, *Optics*, Academic Press, New York, 1. Auflage (1954): Seite 97 ff.

- [25] E.A. Lacy, *Fiber Optics*, Prentice Hall INC, New Jersey, 1. Auflage (1985): a) Kapitel 1.4., b) Kapitel 4.4., c) Kapitel 4.2., d) Kapitel 4.3.
- [26] H. Naumann, G. Schröder, *Bauelemente der Optik*, Hanser Verlag, München, 5. Auflage (1987): Seite 541f.
- [27] U. Ackermann, H. Hack, R.T. Kirsten, U. Mirtze, W. Wodrich, *Sprechsaal* 122 Nr. 5 (1989) 461.
- [28] D. Gloge, *Appl. Opt.* 10 (1971) 2252.
- [29] D. Marcuse, *Light Transmission Optics*, van Nostrand Reinhold Company, New York, 2. Auflage (1985): Kapitel 9.6.
- [30] L. Levi, *Applied Optics*, Band 2, Wiley & Sons, New York, 1. Auflage (1980): Kapitel 13.2.2.
- [31] T. Takeo, H. Hattori, *Japan. J. Appl. Phys.* 21 Nr.10 (1982) 1509.
- [32] G. Wedler, *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1. Auflage (1982): a) Kapitel 1.4.14., b) Kapitel 3.5.2., c) Kapitel 2.5.8., d) Kapitel 3.5.5.
- [33] F. Goos, H. Hänchen, *Ann. Physik* 1 (1947) 333.
- [34] R.H. Renard, *J. Opt. Soc. Amer.* 54 (1964) 1190.
- [35] P.H. Paul, G. Kychakoff, *Appl. Phys. Lett.* 51 Nr.1 (1987) 12.
- [36] L.C. Bobb, H.D. Krumbold, J.P. Davis, *SPIE Proc. Chem. Biochem. Environ. Appl. Fibers* 990 (1989) 164.
- [37] M.D. DeGrandpre, L.W. Burgess, *Appl. Spectrosc.* 44 (1990) 273.
- [38] B. Zimmermann, J. Bürck, H.J. Ache, *KfK Report Nr. 4967*, Kernforschungszentrum, Karlsruhe (1991).
- [39] R.B. Herman, *J. Phys. Chem.* 75 Nr.3 (1971) 363.
- [40] D.D. Eley, *Trans. Faraday Soc.* 35 (1939) 1281.
- [41] M.G. Voronkov, V.P. Mileshkevich, Y.A. Yuzhelevskii, *The Siloxane Bond*, Consultants Bureau, New York (1974): Seite 31.
- [42] L.G. Weyer, *Appl. Spectrosc. Reviews* 21 (1985) 1.
- [43] D.E. Honigs, *Anal. Instrumentation* 14 Nr.1 (1985) 1.
- [44] G. Schwedt, *Taschenatlas der Analytik*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1. Auflage (1992): a) Seite 112- 121, b) Seite 110f, c) Seite 142-173.
- [45] R. Lehrmann, *Schwermetallbestimmung in simulierten Galvanikabwässern mittels In-line-Faseroptikspektralphotometrie und multivariaten Kalibrationsmethoden*, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe (1990).
- [46] K.R. Beebe, B. Kowalski, *Anal. Chem.* 59, Nr.17 (1987) 1007A.
- [47] H. Martens, T. Naes, *Multivariate Calibration*, J. Wiles & Sons, New York (1989): Kapitel 3.5.
- [48] P. Geladi, *J. Chemometrics* 2 (1988) 231.
- [49] *Manual Unscrambler*, CAMO, Trondheim (1993).
- [50] IUPAC, *Pure and Appl. Chem.* 45 (1976) 101.

- [51] H. Kaiser, *Anal. Chem* 209 (1965) 1.
- [52] G. Bauer, W. Wegscheider, H.M. Ortner, *Fresenius J. Anal. Chem.* 340 (1991) 135.
- [53] W. Vielstich, *Z. Elektrochem.* 57 (1953) 646.
- [54] F. Helfferich, *Ionenaustauscher*, Band 1, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim (1959):
a) Kapitel 6.2., b) Kapitel 6.3., c) Kapitel 8.3., d) Kapitel 6.6., e) Seite 316.
- [55] C.V. King, *J. Amer. Chem. Soc.* 57 (1935) 828.
- [56] C.V. King, W.H. Cathcart, *J. Amer. Chem. Soc.* 59 (1937) 63.
- [57] W.R.A. Vauck, H.A. Müller, *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 7. Auflage (1988): Seite 527.
- [58] W. Hayduk, H. Laudie, *AIChE J.* 20 (1974) 611.
- [59] J.M. Watson, G.S. Zhang, P.A. Payne, *J. Membrane Sci.* 73 (1992) 55.
- [60] W. Jost, *Diffusion*, Band 1, Steinkopff Verlag, Darmstadt, 1. Auflage (1957): a) Kapitel 1.3., b) Kapitel 1.9.
- [61] Produktinformation Fiberguide Industries, Stirling, Connecticut.
- [62] C. Gertz, *Labor Praxis* 5 (1992) 496.
- [63] M.T. Wlodarczyk, D.J. Vickers, S.P. Kozaitis, *SPIE Proc. Fiber Opt. Laser sensors IV*, 718 (1986) 192.
- [64] J.E. Huheey, *Anorganische Chemie*, de Gruyter Verlag, Berlin, 1. Auflage (1988): Seite 473-478.
- [65] A. Sommerfeld, *Vorlesungen über theoretische Physik*, Band 4: Optik, Dietrichsche Verlagssammlung, Wiesbaden, 1 Auflage (1950): Seite 89f.
- [66] H. Haferkorn, *Optik*, Verlag Harri Deutsch, Thun, 1. Auflage (1981): Seite 73.
- [67] *Handbook of Chemistry and Physics*, 58. Auflage, Herausgeber: R.C. Weast, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1977/78): E224.
- [68] B. Zimmermann, Dissertation, Universität Karlsruhe (1994), in Vorbereitung.
- [69] G. Gauglitz, J. Krause-Bonte, H. Schlemmer, A. Matthes, *Anal. Chem.* 60 (1988) 2609.
- [70] M. Tateda, M. Ikeda, *Appl. Opt.* 15 Nr.10 (1976) 2308.
- [71] T.B. Colin, K.H. Yang, W.C. Stwalley, *Appl. Spectrosc.* 45 Nr.8 (1991) 1291.
- [72] M.D. DeGrandpre, L.W. Burgess, *ISA Transactions* 28 Nr.2 (1988) 71.
- [73] T. Takeo, H. Hattori, *Japan. J. Appl. Phys.* 21 Nr. 10 (1982) 1509.
- [74] T.B. Colin, K.H. Yang, M.A. Arnold, G.W. Small, W.C. Stwalley, *Appl. Spectrosc.* 46 Nr. 7 (1992) 1129.
- [75] L. Lal, T. Yappert, *Appl. Spectrosc.* 45 Nr.10 (1991) 1607.
- [76] Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg, Karlsruhe, Grundwasserüberwachungsprogramm, Ergebnisbericht 1992 (1993): Seite 1-49.
- [77] P. Heinrich, *Die Anreicherung halogener Kohlenwasserstoffe in Membranen als Grundlage eines neuen Meßprinzips der Infrarotspektroskopie*, Dissertation, Universität Essen (1987).

- [78] W. Nahm, *Weißlichtinterferenz an dünnen Schichten*, Dissertation, Universität Tübingen (1992).
- [79] G. Klunder, J. Bürck, R.J. Silva, R.E. Russo, H.J. Ache, *Temperature effects on a fiber-optic evanescent field absorption sensor*, Veröffentlichung akzeptiert von Appl. Spectrosc. (1994).
- [80] *Melles Griot Optics Guide*, Band 5, Melles Griot, Irvine (1990): Seite 3-5.
- [81] W.F. Yeung, A.R. Johnston, Appl. Opt. 17 Nr.23 (1987) 3703.
- [82] K.G. Häusler, K. Hummel, K.F. Arndt, H. Barth, Die angewandte makromolekulare Chemie 187 (1991) 187.
- [83] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 2. Auflage (1984): Seite 1-38.
- [84] I. Halaß, P. Vogtel, J. Chromatographie 142 (1977) 241.
- [85] ASTM, J. Chromatographie Sci. 19 (1981) 338.
- [86] J. Cranck, *Mathematics of Diffusion*, Clarendon Press, Oxford, 2. Auflage (1955): Kapitel 5.
- [87] *Silicon-Based Polymer Science*, Herausg.: J.M. Zeigler, F.W.G. Fearson, American Chemical Society, Washington D.C. (1990): Seite 47-68.
- [88] W. Noll, *Chemie und Technologie der Silicone*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 2. Auflage (1968): Kapitel 6.5.
- [89] J. Bürck, J.P. Conzen, G. Klunder, B. Zimmermann, H.J. Ache, *Contaminated Soil*, Herausgeber: F. Arendt, G.J. Annokkee, R. Bosman, W.J. van den Brink, Kluwer Academic Publishers, Niederlande (1993): Seite 917f.
- [90] J.P. Conzen, J. Bürck, H.J. Ache, Appl. Spectrosc. 47 Nr.6 (1993) 753.
- [91] J.P. Conzen, J. Bürck, H.J. Ache, *Determination of chlorinated hydrocarbons in water by fiber-optic evanescent wave spectroscopy and partial least-squares regression*, in Fortschritte der Analytischen Chemie in Methode und Anwendung, ANAKON '93, vom 19.-21.4.1993 in Baden-Baden (1993): Seite 256f.
- [92] J.P. Conzen, J. Bürck, H.J. Ache, Fresenius J. Anal. Chem. 348 (1994) 501.
- [93] J. Bürck, J.P. Conzen, B. Beckhaus, H.J. Ache, Sensors and Actuators 18 Nr. 1-3 (1994) 291.