

KfK 4915
November 1991

Photoakustische Spurenbestimmungen von anorganischen Schadstoffen

E. Q. Khuen, W. Faubel, H. J. Ache
Institut für Radiochemie
Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Projekt Schadstoffbeherrschung in der Umwelt

KfK 4915

Photoakustische Spurenbestimmungen von anorganischen Schadstoffen

E. Q. Khuen, W. Faubel, H. J. Ache

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird versucht, den Nachweis des Schwermetallgehalts in wässriger Lösung zu optimieren. Als Verfahren wird die computergesteuerte direktgekoppelte laserinduzierte photoakustische Spektroskopie (LIPAS) verwendet. Die erhaltenen Nachweisgrenzen werden mit Meßreihen an einem kommerziellen UV-VIS-NIR-Gitterspektrometer verglichen.

Als Untersuchungsmaterial wird der Kupfer-EDTA-1:1 Komplex mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 740$ nm und der Nickelhexaquo-komplex mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 390$ nm ausgewählt. So ist sowohl der langwellige als auch der kurzwellige Bereich abgedeckt, was in Hinblick auf das Untergrundsignal und das Signal- zu Rauschverhältnis interessant ist.

Zur Signalo-optimierung, besonders im Hinblick auf Schallreflexionen innerhalb des Zellenvolumens, werden einige Parameter der photoakustischen Zelle variiert. Diese sind der Abstand des Laserstrahls zum Detektor, das Zellenmaterial, die Dicke des Piezokristalls und der Zellendurchmesser.

Die folgenden Nachweisgrenzen wurden bei den Messungen erreicht:

Methode	Cu(EDTA) ²⁻	Ni _(aq) ²⁺
LIPAS	351 ppb ($\mu\text{g/l}$)	6800 ppb
Gitterspektrometer	1100 ppb	9800 ppb

Summary

Trace determination of inorganic pollutants via photoacoustic spectroscopy

In this paper, we describe the minimization of the detection limit of heavy metal ions in aqueous solution by using the direct coupling laser induced photoacoustic spectroscopy (LIPAS). The determined detection limits are compared with those of a commercial UV-VIS-Spectrophotometer (CARY 2400 from Varian).

To investigate these limits with respect to background and the signal-to-noise ratio over a long range of wavelength, we choose two solved species with absorbance maxima at various wavelengths: The copper-EDTA-1:1 complex with maximum at $\lambda = 740$ nm and the nickel ion with maximum at $\lambda = 390$ nm.

For further improvement of PAS signal enhancement several parameters of the photoacoustic cell are varied with regards to acoustic reflections within the cell volume. These parameters are the distance of the piezoelectric transducer from the illuminated area by the laser, the thickness of the piezoelectric transducer, the material of the PAS-cell and the diameter of the PAS-cell.

Detection limits were determined to be:

Method	Cu(EDTA) ²⁻	Ni _(aq) ²⁺
LIPAS	351 ppb (μ g/l)	6800 ppb
CARY 2400	1100 ppb	9800 ppb

1. Einleitung und Problemstellung	3
2. Einführung in die Photoakustik.....	4
2.1. Übersicht über photothermische Verfahren.....	4
2.2. Geschichtlicher Überblick.....	7
2.3. Energiebilanz des PA-Signals	9
3. Apparativer Aufbau.....	16
3.1. Übersicht	16
3.2. Laseranregung	17
3.3. Die Messzelle.....	17
3.4. Signalverarbeitung	19
3.5. Vergleich mit anderen PA Meßverfahren.....	21
3.5.1. Verschiedene diskontinuierliche Meßzellen	21
3.5.2. Durchflußzelle	23
3.5.3. Erweiterte Methoden der Signalauswertung.....	26
4. Experimentelle Untersuchungen.....	28
4.1. Untersuchung des Kupfer-EDTA 1:1 Komplexes	28
4.1.1. Verwendung des Komplexes in der Galvanikindustrie	28
4.1.2. Aufbau des Komplexes.....	28
4.1.3. VIS-NIR Banden des Kupfer-EDTA Komplexes.....	30
4.1.4. Nachweisgrenze mit einem UV-VIS-NIR Spektrometer	32
4.1.5. Photoakustisches Spektrum des Untergrundes	34
4.1.6. Variation einiger Geräteparameter	36
4.1.6.1. Abstandsvariation zwischen Laserstrahl und Detektor.....	36
4.1.6.2. Einsatz einer PVC-Zelle	39
4.1.7. Bestimmung der Nachweisgrenze mit der PA-Spektroskopie	40
4.2. Untersuchung des Nickel-ions in wässriger Lösung	42

4.2.1. UV-VIS Banden des Nickel Hexaquokomplexes	42
4.2.2. Nachweisgrenze mit einem UV-VIS-NIR Spektrometer	43
4.2.3. Photoakustisches Spektrum des Nickel	45
4.2.4. Variation einiger Geräteparameter bei der LIPAS	47
4.2.4.1. Zellengröße	47
4.2.4.2. Verwendung eines dünneren Piezos	49
4.2.4.3. Verwendung einer PVC-Zelle	50
4.2.4.4. Verwendung eines Tiefpassfilters vor dem Boxcareingang	51
4.2.5. Ermittlung der Nachweisgrenze mit der PA-Spektroskopie	53
5. Abschlußdiskussion und Ausblick	56
7. Literatur	57
8. Anhang	60
8.1. Grenzwerte	60

1. Einleitung und Problemstellung

" Wir sind bestrebt, die uns durch Gott geschenkte Gesundheit der Luft durch unsere Vorsorge, soweit das möglich ist, rein zu halten. Wir verfügen deshalb, daß es niemandem gestattet ist, in Gewässern, die weniger als eine halbe Meile von einer Ansiedlung entfernt liegen, Flachs oder Hanf zu wässern, weil dadurch die Beschaffenheit der Luft ungünstig verändert wird. "

Eines der ersten Umweltschutzgesetze des Abendlandes stellt dieses Edikt des Stauferkaisers Friedrich II aus dem Jahr 1231 dar. Da jedoch die Wissenschaft in der Vergangenheit nicht ausreichend in der Lage war, Umweltbelastungen nachzuweisen und so die Risiken für den Menschen und die Umwelt einzuschätzen, hatte der Umweltschutz als gesonderter Begriff damals nur eine untergeordnete Bedeutung. Auch war das Gefährdungspotential durch künstlich hergestellte und in Umlauf gebrachte Stoffe um einiges geringer.

Die Gefährdung der Umwelt ist nun seit den letzten Jahren mehr und mehr in den Mittelpunkt des menschlichen Bewußtseins gerückt. Eines der wichtigsten Zukunftsprobleme sind die uneinschätzbaren Risiken durch die emittierten Substanzen und ihrer Folgeprodukte.

Eine Möglichkeit, die Gefährdung durch Schadstoffe weitgehend auszuschließen, kann in der gesetzgeberischen Festlegung von Grenzwerten für das Einleiten bestimmter Stoffe in die Umgebung gesehen werden.

In dieser Arbeit soll es darum gehen, ein Verfahren zur quantitativen Analyse für die Schwermetalle Kupfer und Nickel zu entwickeln, welches diese Grenzwerte (Anhang 8.1) erreicht. Gleichzeitig soll das Verfahren Durchflußmessungen für die Abwasserkontrolle in-line erlauben. Solche Schwermetalllösungen treten z.B. besonders in Abwässern der metallverarbeitenden Industrie auf, so bei der Galvano- und Leiterplattentechnik.

Besondere Nachweisbedingungen entstehen durch die Zugabe von Chelat-Komplexbildnern wie NTA (Nitrilotriazetat) oder EDTA (Ethylendiamintetraazetat) um die Eigenschaften des Galvanikbades zu verbessern. (Lehrmann, 1990).

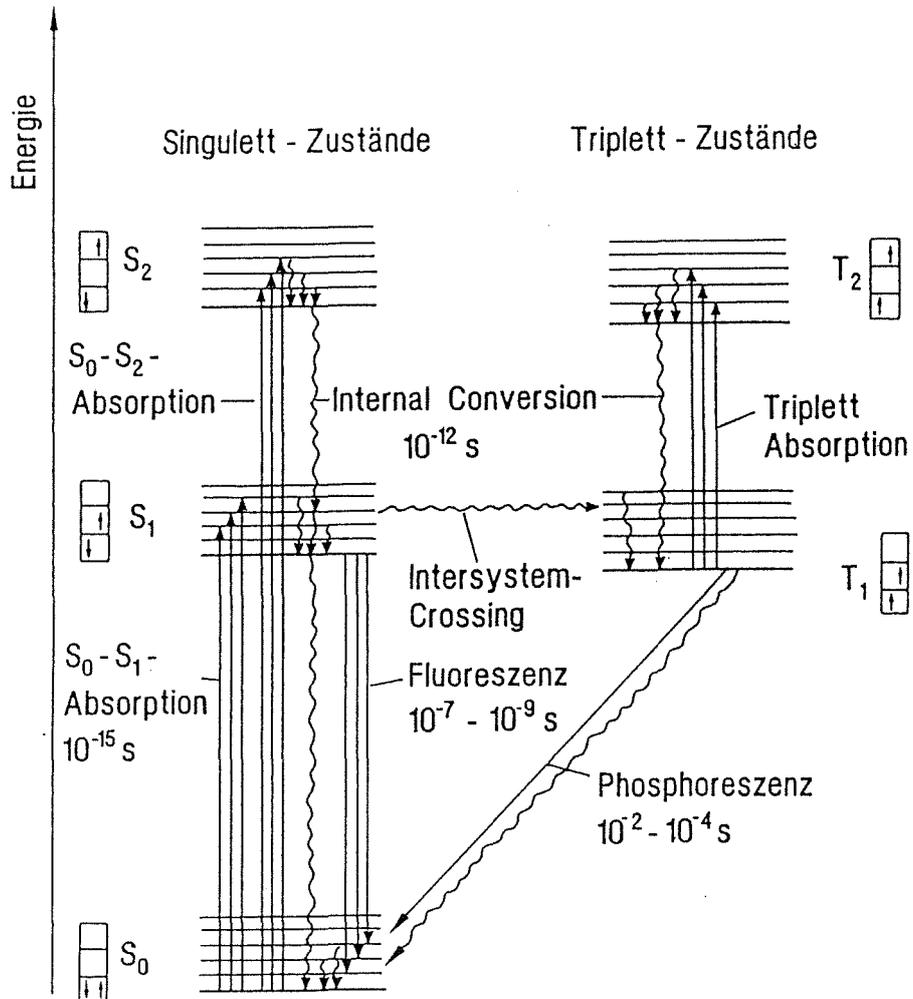
Diese Reagenzien erzeugen durch die hohe Stabilität mancher Chelatkomplexe neue Probleme. Im Boden abgelagerte Schwermetalle können mit komplexierten Metallionen austauschen und so wieder remobilisiert und in Umlauf gebracht werden (NTA, 1984).

Für die vorliegende Untersuchung wird eine wässrige Kupfer-EDTA-Lösung (Absorptionsmaximum bei $\lambda = 740\text{nm}$) und eine wäss. Nickelsulfat-Lösung (Absorptionsmaximum bei $\lambda = 393\text{nm}$) gewählt, um sowohl im kurzwelligen als auch im langwelligen Bereich die Nachweisgrenze zu bestimmen. Als Nachweismethode dient die Laserinduzierte photoakustische Spektroskopie, kurz LIPAS.

2. Einführung in die Photoakustik

2.1. Übersicht über photothermische Verfahren

Bei den photothermischen Verfahren erfolgt eine Messung der optischen Anregungsspektren. Im Unterschied zur Lumineszenzspektroskopie werden bei diesem Verfahren die strahlungslosen Relaxationsvorgänge der Elektronen nach einer optischen Anregung beobachtet. Im folgendem Diagramm sind die Energieniveaus und die möglichen Relaxations-Übergänge zu sehen:



Energieschema nach Jablonski

- ↓ Desaktivierung durch elektromagnetische Strahlung
- ⋈ strahlungslose Übergänge

Bild 2.1.1: Jablonsky Diagramm der elektronischen Übergänge (Jablonsky, 1933)

Die strahlungslosen Übergänge von angeregten Zuständen S_1 , S_2 in den Grundzustand S_0 äußern sich in Temperaturänderungen, die ihrerseits Druck oder Volumenänderungen induzieren. Analog zur Fluoreszenz oder Phosphoreszenz können diese Desaktivierungsvorgänge im Nanosekundenbereich ablaufen (Fluoreszenz, $S_1 \rightarrow S_0$) oder über ein intersystem crossing und den Triplettzustand langsamer verlaufen (Phosphoreszenz, $T_1 \rightarrow S_0$). Die Phosphoreszenz tritt bevorzugt bei schweren Atomen mit starker Spin-Bahn Kopplung auf. (Wedler, 1985)

In der Hauptsache lassen sich drei Verfahren zur photothermischen Anregung unterscheiden (S. E. Braslavsky, 1989):

Die erste Anregungsart benutzt eine kontinuierliche Lichtquelle. Induzierte thermische Relaxationsvorgänge lassen sich durch eine einmalige Temperatursteigerung nachweisen.

Bei der zweiten Anregungsart wird die kontinuierliche Lichtquelle moduliert. Nicht in Phase liegende Störungen lassen sich mit einem Lock-In-Verstärker herausfiltern.

Im dritten Fall erfolgt die Anregung mit einem kurzen Lichtpuls. Hier bietet sich die Eximer-Farbstofflaserkombination als Anregungsquelle an. Das Signal des Detektors läßt sich durch Setzen eines zeitlichen Tores und anschließende Mittelwertbildung verbessern (Boxcarttechnik).

Zur Messung der thermischen Änderungen in der Substanz stehen mehrere Detektionsverfahren zur Verfügung:

- Messung des durch die gespeicherte Wärme induzierten Temperaturanstiegs bei der kontinuierlichen Anregung (opt. Kalorimetrie, Laserkalorimetrie).
- Bestimmung der Änderung des Brechungsindexgradienten in dem moduliert oder gepulst angeregten Teil der Lösung (Thermische Linse, Thermische Ablenkung).
- Detektion der durch die thermische Ausdehnung bewirkten Druckänderungen in der Probe, und der daraus resultierenden Schallwelle bei der modulierten oder gepulsten Anregung (Photo- oder Optoakustik).

2.2. Geschichtlicher Überblick

Verwendet wurde der photoakustische Effekt zuerst 1880 von A. G. Bell in seinem "Photophone", mit dem er mit der Umwandlung von Sonnenlicht hörbare Signale erzeugte. Er erreichte dieses durch Modulation des Sonnenlichtes mit der menschlichen Stimme in einer Spiegelapparatur. Im Empfänger erfolgte die Fokussierung des Lichtes auf einen Klotz aus Hartgummi. Bell nahm an, daß die der Sonne zugewandte Seite höheren Temperaturschwankungen ausgesetzt ist als die ihr abgewandte. Der Unterschied in der thermischen Ausdehnung führt zu hörbaren Schwingungen durch das modulierte Licht. (A. G. Bell, 1880)

Schon ein Jahr darauf wurde das Phänomen zur Gasanalyse verwendet, so in einem "Spectrophone" von Mercadier (1881). Auch W. C. Röntgen und andere arbeiteten im selben Jahr an diesem Effekt im Zusammenhang mit verschiedenen Gasen (A. G. Röntgen, 1881). Danach folgte eine längere Pause, 1942 unterbrochen von Arbeiten von H. Luft, der damit eine kontinuierliche Gasanalyse durchführen konnte. Seine Nachweisgrenze lag bei Differenzmessungen schon im ppm (mg/l) Bereich. Zum Nachweis der mit dem Licht einer IR-Quelle erzeugten Schallwelle diente ein Membrankondensator (K.F. Luft, 1943).

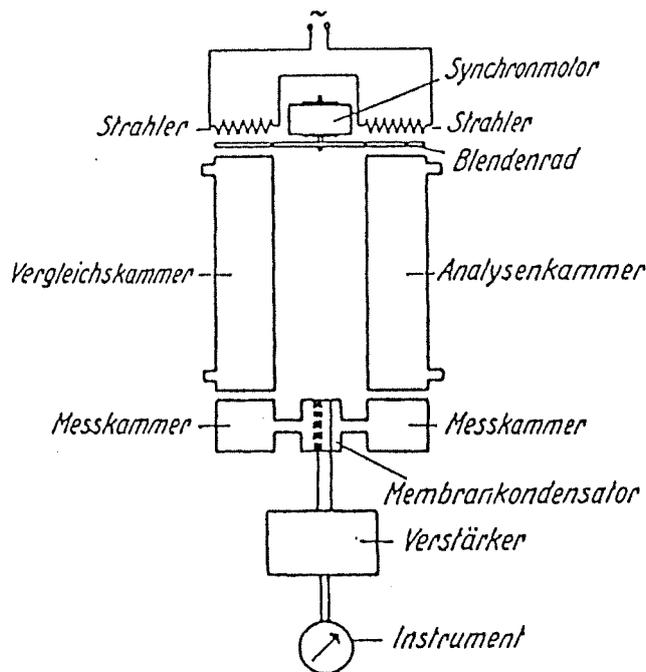


Bild 2.2.1: IR-Gas Analysator von K. F. Luft (1943)

Die Wiederaufnahme und Weiterentwicklung der Photoakustik erfolgte mit der Entwicklung des Lasers als intensiverr, kohärenter Lichtquelle Anfang der siebziger Jahre. Es wurden so Untersuchungen von Feststoffen und später auch von Lösungen mittels der photoakustischen Spektroskopie ermöglicht (A. Rosencwaig, 1973). Die Messung der Schallwelle erfolgte hierbei zunächst mit einem über die Gasphase ange-koppelten Mikrofon. Der Nachteil dieser Methode lag jedoch in der starken akustischen Fehlanpassung zwischen Schallquelle und Detektor:

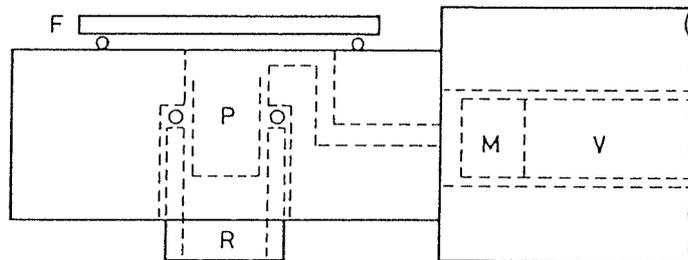


Bild 2.2.2: Typische gasgekoppelte photoakustische Zelle für flüs-sige und feste Proben: F:Quarzfenster, P:Probenhalter, R:Verschluß, M:Mikrofon, V:Vorverstärker.

Diese wird verdeutlicht durch den akustischen Transmissionskoeffizienten α_t , der das Verhältnis von ankommender zu transmittierter Amplitude der Schallwelle beschreibt. Für das erwähnte Gasphasenmikrofon liegt der Wert von α_t bei etwa 10^{-5} (R. Stumpe 1986) .

Einen wesentlich verbesserter Transmissionskoeffizienten von $\alpha_t=0,4$ wurde später durch direkt gekoppelte Druck-Spannungswandler erreicht, unter Verwendung von pi-ezoelektrischen Kristallen. Dieses System wurde 1979 von C. K. N. Patel und A. C. Tam

zur Untersuchung von Lösungen angewandt. Als Anregungsquelle diente ein gepulster Farbstofflaser (C. K. N. Patel, 1979).

In den letzten Jahren fanden photoakustische Verfahren weiter zunehmendes Interesse. Einen historischen Überblick über die Entwicklung der Photoakustik findet man bei E. Lüscher, 1984 und R. Rosencwaig, 1990.

2.3. Energiebilanz des PA-Signals

In der vorliegenden Arbeit dient zur Anregung der elektronischen Übergänge der kurze Laserpuls eine Eximer- Farbstofflaserkombination. Detektiert wird die daraus resultierende Druckänderung. Diese äußert sich in einer gedämpften Schallwelle, die von einem piezoelektrischem Detektor aufgenommen wird. Daher lautet der Begriff für das Verfahren Laserinduzierte photoakustische Spektroskopie, LIPAS.

Die theoretische Berechnung des photoakustischen Signals in einer Lösung geht von einer zylinderförmigen Symmetrie des anregenden Laserpulses aus. Zeigt die Lösung eine geringe Lichtabsorption α , so ist die durch sie aufgenommene Energie $E = E_0 \alpha l$ über die gesamte Länge l der Probe als gleich anzunehmen (C.K.N.Patel et. al. 1981).

Zunächst gilt, daß die Dauer des anregenden Laserpulses τ_p sehr viel länger sei als die Dauer der Relaxationsvorgänge τ_{nr} für den nichtstrahlenden Übergang. Weiterhin sei τ_p länger als die Übertragungszeit der Schallwelle $\tau_a = 2R/v_a$, gemessen radial vom Zentrum des Laserstrahls bis zu seinem Rand. v_a ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des erzeugten Pulses in dem untersuchten Medium, R ist der Radius des Laserstrahls, d.h.:

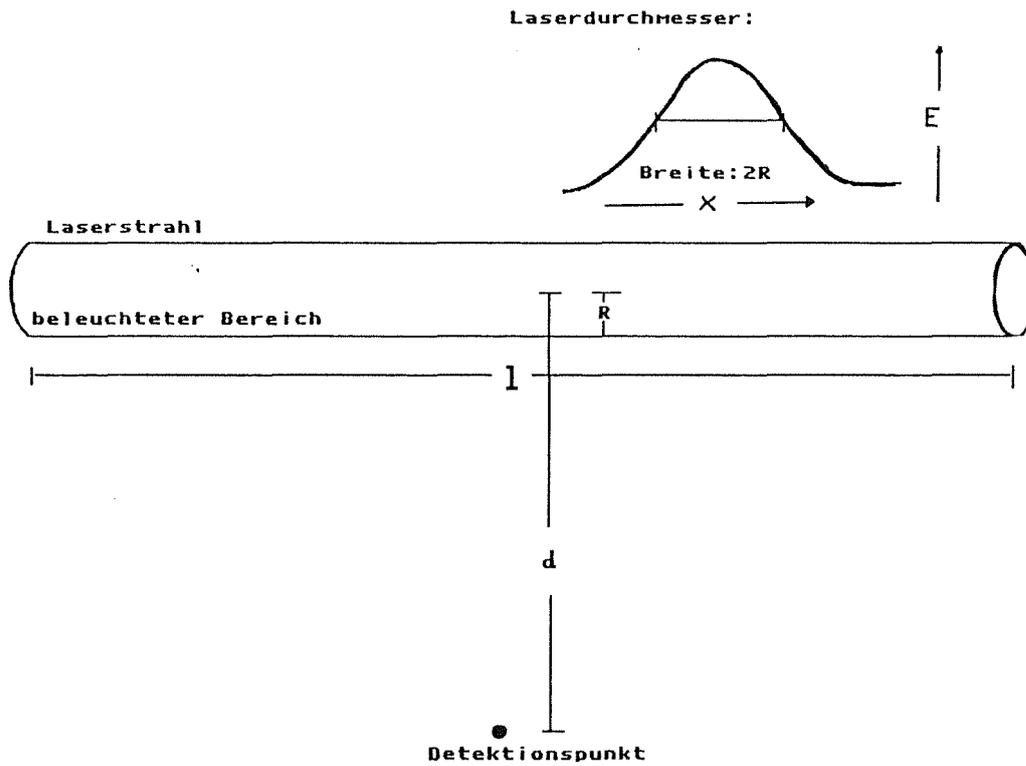


Bild 2.3.1. Geometrische Verhältnisse in der direktgekoppelten PA-Zelle

$$\tau_p \gg \tau_{nr},$$

$$\tau_p \gg \tau_a = \frac{2R}{v_a}$$

Für die absorbierte Energie gilt nach Lambert Beer:

$$E_{\text{abs}} = E_0 (1 - e^{-\alpha l}). \quad (2.1)$$

Für die angenommene schwache Absorption mit $\alpha l \ll 1$ (etwa 10^{-4}) läßt sich die Näherung verwenden:

$$E_{\text{abs}} = E_0 \cdot \alpha \cdot l \quad (2.2)$$

Nimmt man an, daß die gesamte absorbierte Energie E_{abs} in Wärmeenergie E_{th} umgewandelt wird, so lässt sich ausdrücken, mit Temperaturanstieg ΔT und isobarer spez. Wärmekapazität c_p :

$$E_{\text{abs}} = E_{\text{th}} = c_p \cdot V \cdot \Delta T \cdot \rho \quad (2.3)$$

mit der Dichte ρ . Das Zylindervolumen V ist gegeben durch:

$$V = \pi \cdot R^2 \cdot l,$$

Mit Gl.(2.2) läßt sich Gl.(2.3) nach ΔT umformen:

$$\Delta T = \frac{E_0}{\pi \cdot R^2 \cdot c_p \cdot \rho} \cdot \alpha \quad (2.4)$$

Durch diese Temperaturänderung soll eine adiabatische, isobare Expansion ΔV des vom Laser beleuchteten Zylindervolumens erfolgen, die sich als eine radiale Ausdehnung ΔR des Radius in den nicht beleuchteten Raum auswirkt:

$$\pi \cdot (R + \Delta R)^2 \cdot l - \pi \cdot R^2 \cdot l = \beta \cdot V \cdot \Delta T, \quad (2.5)$$

β ist der thermische Expansionskoeffizient. Für $\Delta R \ll R$ kann für die umgeformte Gl (2.5) näherungsweise geschrieben werden:

$$\Delta R = \frac{R \cdot \beta \cdot \Delta T}{2} \quad (2.6)$$

Wird ΔT durch die in Gl.(2.4) angegebene Beziehung ersetzt, so folgt:

$$\Delta R = \frac{E_0 \cdot \alpha \cdot \beta}{2\pi \cdot R \cdot c_p \cdot \rho} \quad (2.7)$$

Die allgemein durch eine Expansion ΔR erzeugte Druckänderung Δp ist nach Patel, Tam (1981) abhängig von der Frequenz f_a und der Geschwindigkeit v_a der erzeugten Schallwelle,

$$\Delta p = 2\pi \cdot f_a \cdot v_a \cdot \Delta R \cdot \rho \quad (2.8)$$

so daß mit der in (2.7) berechneten isobaren Radiusänderung ΔR am Detektor folgende Druckänderung gemessen wird:

$$\Delta p = \text{konst} \frac{f_a \cdot \beta \cdot v_a}{R \cdot c_p} E_o \cdot \alpha \quad (2.9)$$

Für Laserpulse im Nanosekundenbereich kann nicht mehr von einer isobaren Expansion ausgegangen werden. In Gl. (2.4) muß daher die isobare spezifische Wärmekapazität c_p durch c_v , die isochore spez. Wärmekapazität, ersetzt werden:

$$\Delta T = \frac{E_o \cdot \alpha}{\pi R^2 \cdot c_v \cdot \rho} \quad (2.10)$$

Ein weiterer Lösungsansatz (E.T. Nelson et.al. 1981) geht von der linearisierten Wellengleichung des Schalls aus nach (F.V.Hunt, 1972):

$$\frac{\partial^2 \rho_1}{\partial t^2} - \nabla^2 \rho_1 = \frac{\beta \rho_o}{\gamma} \nabla^2 T_1 \quad (2.11)$$

mit dem Nabla-Operator ∇ und der Dichte ρ_1 der Substanz im teilweise angeregten Zustand. Der Transport durch Wärmeleitung wird vernachlässigt, da für die Zeit $\tau_a \ll \omega^2/D$ gilt, wobei D der thermische Diffusionskoeffizient ist, mit einer Größenordnung von c.a. $10^{-3} \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$. ω stellt die zugehörige Diffusionslänge dar. (siehe auch L. M. Lyamshev et.al. 1981)

Der Temperaturanstieg ΔT_1 durch die Laseranregung läßt sich ausdrücken durch:

$$\Delta T_1(r) = \frac{E(r)}{\rho_o \cdot c_v} \cdot \alpha \quad (2.12)$$

Für die Wellengl. (2.11) kann folgende Lösung angegeben werden, die linear in Bezug auf die Dichte ρ_1 ist:

$$\rho_1(r,\tau) = \frac{\beta E \cdot \alpha}{c_p} F(r,t) \quad (2.13)$$

mit der von Materialkonstanten unabhängigen Wellenfunktion $F(r,\tau)$, der Zeit t und der Pulsenergie E . Der Zusammenhang der Dichte ρ_1 mit der erzeugten Druckwelle p_1 wird von Hunt für schwache Signale berechnet:

$$\Delta p = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T \Delta \rho \quad (2.14a)$$

$$v_o^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s \quad (2.14b)$$

$$p_1(r,\tau) = v_a^2 \cdot \rho_1(r,t) \quad (2.14c)$$

woraus mit Gl (2.13) folgt:

$$p(r,\tau)_1 = \frac{\beta \cdot v_a^2}{c_p} E \cdot \alpha F(r,t) \quad (2.15)$$

Diese Beziehung hängt, im Unterschied zu Gl. (2.9) quadratisch von der Schallgeschwindigkeit v_a ab.

Ist die Ansprechzeit des Piezokristalls τ_{pzt} kürzer als die Übertragungszeit τ_a ($\tau_{pzt} < \tau_a$), so ist das gewonnene Detektorsignal $V(t)$ linear abhängig von der Druckänderung:

$$V(t) = \text{const} \frac{\beta \cdot v_a^2}{c_p} E \cdot \alpha \cdot F(t) \quad (2.16)$$

Bei einer längeren Ansprechzeit des Piezosdetektors als τ_a , muß die Wechselwirkung der Schallwelle mit dem Piezo gesondert betrachtet werden. Die genaue Beschreibung der nun stattfindenden Resonanzen zwischen Detektor und Schallquelle ist sehr kompliziert. Die durch eine Druckänderung induzierte elektrische Spannungsänderung $V_a(t)$ im piezoelektrischen Kristall wird durch folgende Gleichung beschrieben (M.W.Sigrist et. al. 1978):

$$V_a(t) = \frac{A \cdot e_{33}}{C \cdot c_{33}} \int_L^0 p'(z,t) dz \quad (2.17)$$

mit dem Druck p' , der Fläche A des Piezoskristalls, und der elektrischen Kapazität C des Detektors. e_{33} und c_{33} sind spezielle Koeffizienten des piezoelektrischen Kristalls (R. Millner et. al. 1987).

Beim Übergang von einem Medium zum anderen müssen die Unterschiede der zugehörigen akustischen Impedanzen Z_{pzt} des piezoelektrischen Kristalls und Z_{abs} der Lösung berücksichtigt werden. Diese werden durch den Koeffizienten T_a beschrieben (E.T. Nelson et. al. 1981):

$$T_a = \frac{2Z_{abs}}{Z_{abs} + Z_{pzt}} \quad (2.18)$$

Vollständig folgt analog Gl 2.16:

$$V_a = \frac{G(t)Ae_{33}}{Cc_{33}} \cdot \frac{2Z_{abs}}{Z_{abs} + Z_{pzt}} \cdot \frac{\beta v_a^2 E \alpha}{c_p} \quad (2.19)$$

wobei $G(t)$ die Zeitabhängigkeit der Detektorschwingung beschreibt. Diese ist verbunden mit dem Integral p' in Gl (2.17).

Zusammengefasst erhält man in der Beziehung

$$V_a(t) = \frac{Ae_{33}}{Cc_{33}} \cdot K \cdot E \cdot \alpha \cdot F(t) \quad (2.20)$$

für den Parameter K die folgenden Ausdrücke:

$$K(\tau_p) = \frac{\beta \cdot v_a}{c_p} \quad (\text{für } \tau_p \gg \tau_a) \quad (2.21)$$

$$K(\tau_a) = \frac{\beta v_a^2}{c_p} \cdot \frac{Z_{\text{abs}}}{Z_{\text{abs}} + Z_{\text{pzt}}} \quad (\text{für } \tau_p \ll \tau_a, \tau_{\text{pzt}} \gg \tau_a) \quad (2.22)$$

$$K(\tau_p) = \frac{\beta v_a^2}{c_p} \quad (\text{für } \tau_p \ll \tau_a \text{ und } \tau_{\text{pzt}} \ll \tau_a) \quad (2.23)$$

Für den im Falle dieser Arbeit verwendeten kurzen Puls τ_l des Eximerlasers (10 ns) und die angenommene kurze Ansprechzeit τ_{pzt} des Piezokristalls würde die Gleichung (2.23) gelten.

3. Apparativer Aufbau

3.1. Übersicht

Eine Übersicht der gesamten Anlage mit einem Eximerlaser zur Pulsanregung, einem Farbstofflaser zur Umwandlung des Laserpulses in die gewünschten Wellenlänge und der Meßzelle mit Signalverarbeitung ist auf folgendem Bild zu sehen.

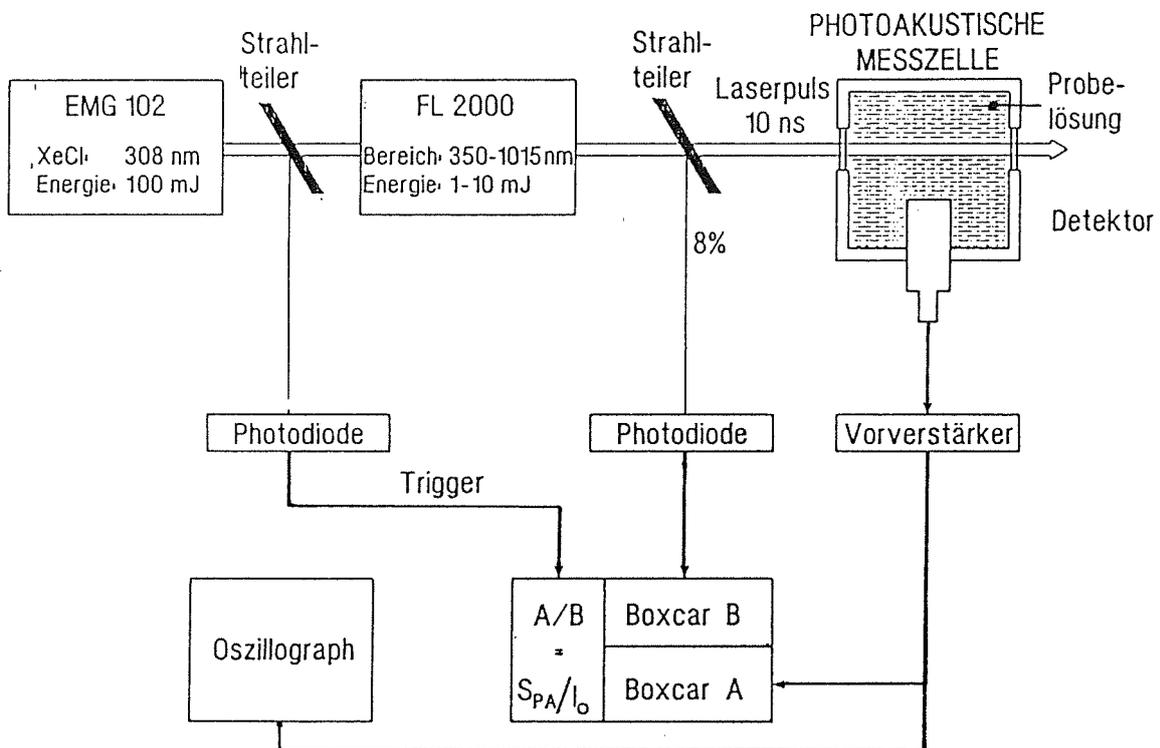


Bild 3.1.1: Anordnung der verwendeten Meßapparatur (Adelhelm, 1990)

3.2. Laseranregung

Zur Erzeugung der erforderlichen Lichtenergie dient ein Farbstofflaser, der mit einem Excimerlasergepumpt wird. Beide Laser stammen von der Firma Lambda Physik Göttingen.

Dem Excimerlaser (EMG 102) dienen als Lasermedium die XeCl_2 Exiplexe. Die Pulsenergie liegt bei etwa 70 mJ, die eingestellte Pulsrate bei 5 Hz. Die Wellenlänge des Systems beträgt 308 nm mit einer nahezu gaußförmigen Intensitätsverteilung.

Als Farbstofflaser wird das Modell FL 2000 der Firma Lambda Physik verwendet, der zusätzlich mit einer Verstärkerküvette ausgerüstet ist. Folgende Farbstoffe wurden eingesetzt (U. Brackmann, 1986):

--bei 740 nm: Pyridin 2 in Dimethylsulfoxid (Maximum bei 740 nm)

--bei 393 nm: QUI (3,5,3''',5'''-Tetra-t-butyl-p-quinquephenyl) in Dioxan (Maximum bei 390 nm).

Alle Farbstoffe wurden von der Fa. Lambda Physik bezogen. Die erhaltene Pulsenergie liegt für Pyridin 2 bei 1,1 mJ.

Da bei den Messungen der Konzentrationsreihen bei 740 nm ein nichtlineares Verhalten des Signals S in bezug auf die Konzentration zu beobachten war, wurde bei dieser Wellenlänge zur Untersuchung von Sättigungserscheinungen hinter den Excimerlaser eine Grauscheibe angebracht, die die Energie um 40% vermindert. Es ergab sich eine Verbesserung der Linearität bei den Konzentrationsmessungen

3.3. Die Messzelle

Die eigentliche Messung erfolgt in einem Edelstahlzylinder von einem Innendurchmesser von 12 mm und einer Länge von 23 mm, der an beiden Seiten durch Suprasil-Quarzfenster abgeschlossen ist. Bei kürzeren Wellenlängen ($\lambda = 390$ nm) erweist sich eine PVC-Zelle gleichen Ausmaßes als geeigneter, da durch das elastische Material eine stärkere Dämpfung der Wandreflexionen erreicht wird; weiterhin wird auch die Schallübertragung innerhalb der Wand selbst gedämpft. (siehe Kap. 4.2.4.3.)

Der piezoelektrische Detektor mit einem Durchmesser von 13 mm ragt 4 mm seitlich

in den Probenraum hinein (C.K.N.Patel et.al 1981).

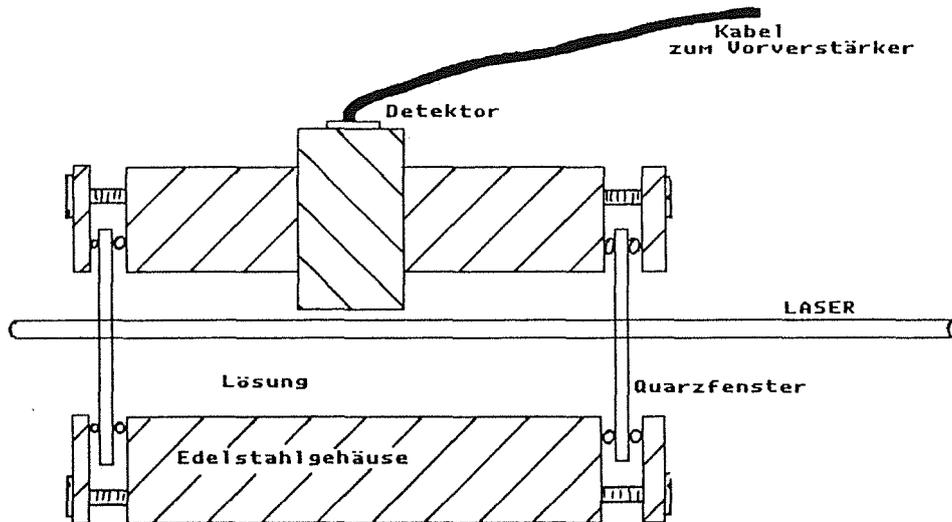


Bild 3.3.1: Aufbau der photoakustischen Meßzelle

Im Detektorgehäuse wird eine 3 mm dicke Blei- Zirkonoxid-Scheibe mit einem Bleiklotz und einer Feder gegen die Innenseite der Oberfläche des Detektors gepresst. Zur besseren akustischen Ankopplung werden die sich berührenden Oberflächen mit etwas Silikonfett eingerieben. Der Bleiklotz dient zur Dämpfung von Reflexionen von der Rückseite des Piezokristalls. Den Abschluß zum Probenraum bildet eine 0,1 mm dicke Wand aus poliertem Edelstahl. Den Aufbau des Detektors zeigt die folgende Abbildung:

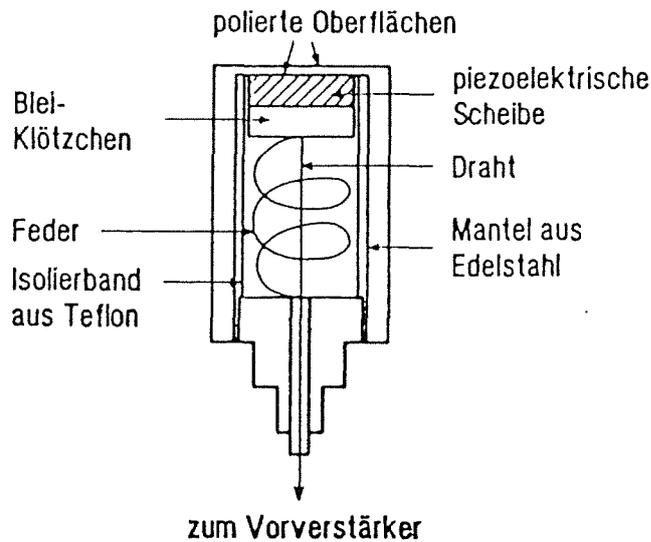


Bild 3.3.2: Aufbau des piezoelektrischen Detektors (Adelhelm, 1990)

Die Vorteile dieser Anordnung liegen in der geringen Kontamination der empfindlichen Oberfläche des Piezokristalls durch die Meßlösung, der geringeren Streulichtabsorption und der etwa gleichen akustischen Impedanz des Edelstahl und des Piezomaterials.

3.4. Signalverarbeitung

Um das PA-Signal später im Boxcar verarbeiten zu können, ist eine Spannungsverstärkung erforderlich, die in unserem Falle zweistufig durchgeführt wird.

Die erste Stufe bildet ein batteriebetriebener Vorverstärker kurz hinter der Meßzelle. Es folgt ein Hochpassfilter zur Vermeidung niederfrequenter Störungen ($v_{\min}=80$ Hz). Die zweite Stufe besteht aus einem EG&G Parc Breitbandvorverstärker, Modell 115 mit einem Eingangswiderstand von 50 Ohm.

Dessen Ausgang führt in einen Speicheroszillographen und über einen Delaygenerator in den Boxcar-Integrator (EG&G 4121). An dem Delaygenerator

(EG&G 4144) wird die zeitliche Verzögerung des Tores vom Boxcar so eingestellt, daß sich das Tor über dem ersten Peakmaximum des mit der Zeit t abklingenden Signals befindet. Damit wird die Aufnahme später eintreffender Reflexionssignale vermieden, die nicht genügend gut mit der Absorption der Lösung korrelieren.

Das System wird über eine Photodiode getriggert, die durch den Eximerlaser angeregt wird. Ein solches von einem Laserpuls erzeugtes Schallsignal ist als zeitlich gedämpfte Schwingung auf folgendem Bild zu sehen:

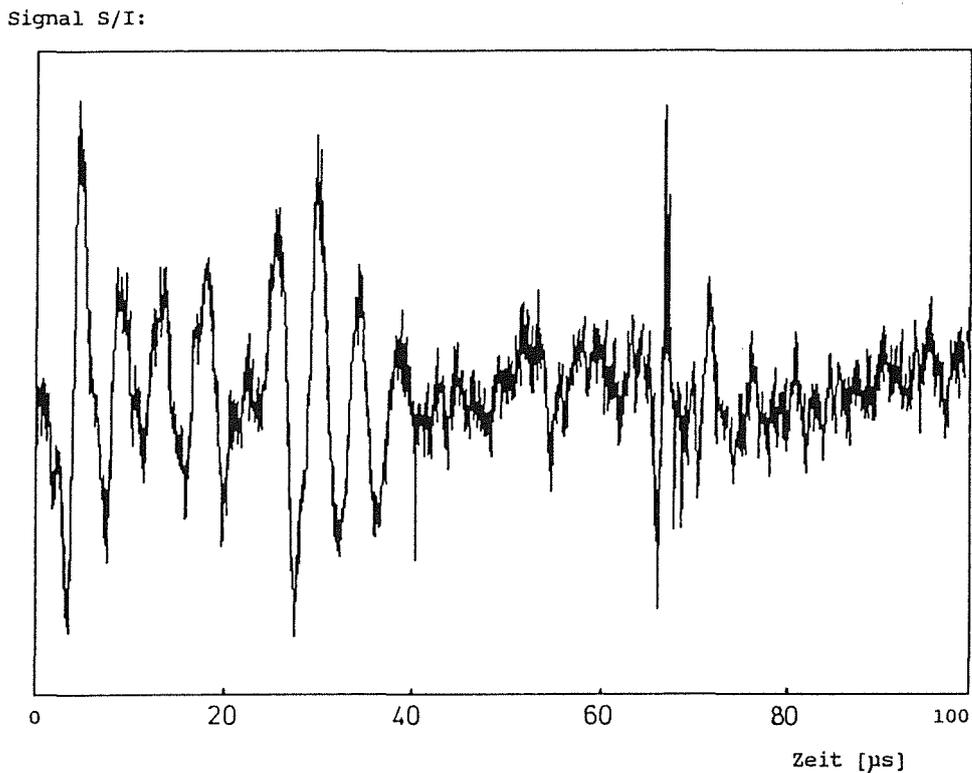


Bild 3.4.1: Zeitlicher Verlauf des photoakustischen Signals

An dem Delaygenerator wird nach einer Verzögerungszeit von etwa $2\mu\text{s}$ ein zeitliches Tor von 10 ns geöffnet. Dieses Tor ist relativ schmal, um bei beobachteten zeitlichen Schwankungen des ersten Peaks innerhalb der relativ breiten Peakspitze zu bleiben. Im Boxcar wird über die während der Toröffnungszeit von 10 ns erhaltenen Signale integriert und über eine einzustellende Anzahl der letzten 100 - 300 Impulse der Mittelwert gebildet. Diese gemittelten Signale werden über einen Digital-Analogwandler (EG&G 4161A) einen Rechner zugeführt und in einer Datei abgelegt.

Um zeitliche Schwankungen zu beobachten sowie zur weiteren Mittelung werden in

dem Rechner 100 - 300 Boxcarwerte aufgezeichnet, die durch die vorherige Mittelung im Boxcar von den vorher aufgenommenen Signalen abhängig sind. Dabei auftretende kurzfristige Störungen wirken sich daher als in die Länge gezogene Schwankungen aus. Es wird der Kurvenverlauf beobachtet und der Mittelwert über diese Schwankungen gebildet. Diese Werte werden in Abhängigkeit von der Konzentration aufgezeichnet und eine lineare Regression durchgeführt (Harvard Graphics Ver.2.0).

Bei den Konzentrationsmessungen des Nickel entfällt die vorherige Mittelung im Boxcar; in Rechner werden dafür 500-1000 Werte aufgezeichnet. Mit dieser Methode wird eine gleiche Genauigkeit erzielt (MathCAD Ver.2.5) (s. Anhang 8.2).

3.5. Vergleich mit anderen PA Meßverfahren

3.5.1. Verschiedene diskontinuierliche Meßzellen

In diesem Abschnitt werden verschiedene Varianten der Meßzelle und ihrer Anordnung dargestellt. Dies geschieht, im Hinblick auf Vor- und Nachteile gegenüber dem verwendeten Aufbau und der Materialien .

Eine ganz aus piezoelektrischem Material bestehende Zelle benutzten Lahmann et. al. 1977. Der Piezo bildet hier ein Rohr, das an den Seiten durch die Küvettenfenster abgeschlossen wird. Bei Messungen von 0,012 ppb ($\mu\text{g/l}$) β -Carotin in Chloroform wird abwechselnd die 488 nm und die 514 nm Linie eines Argonlasers eingeblendet um eine Referenz zur Unterdrückung des Untergrundes zu erhalten:

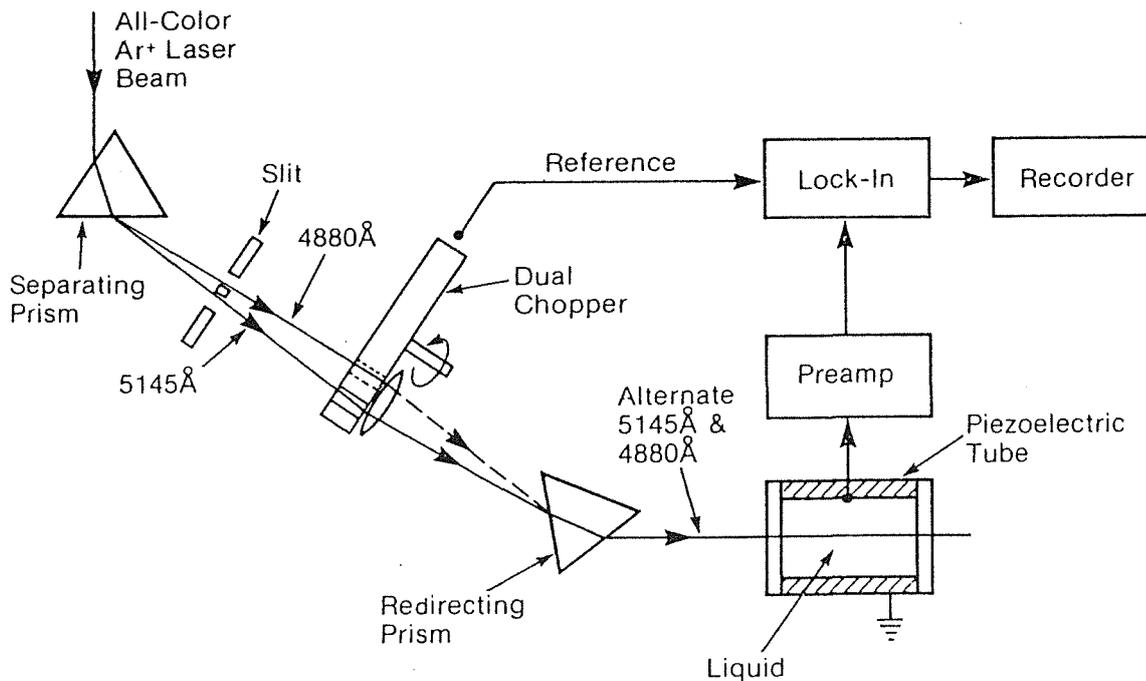


Bild 3.5.1: Schematische Darstellung der Apparatur. Abwechselndes Messen bei zwei Wellenlängen dient zur Untergrundkompensation. (aus Tam, 1983)

Zur Auswertung diente ein Lock-In-Verstärker, der nicht in Phase liegendes Rauschen herausfiltert. Ein Nachteil dieser Apparatur liegt in der Gefahr der Kontamination der Zellenwandung durch das Substrat, was besonders für wässrige saure Lösungen gilt.

A. Stumpe et. al. (1984) benutzten für ihre Untersuchungen der Aktiniden in wässriger Lösung eine Quarzküvette, die auf den piezoelektrischen Detektor aufgesetzt wird. Vor die eigentliche Meßküvette wird zur Untergrundkompensation eine Referenzküvette gesetzt:

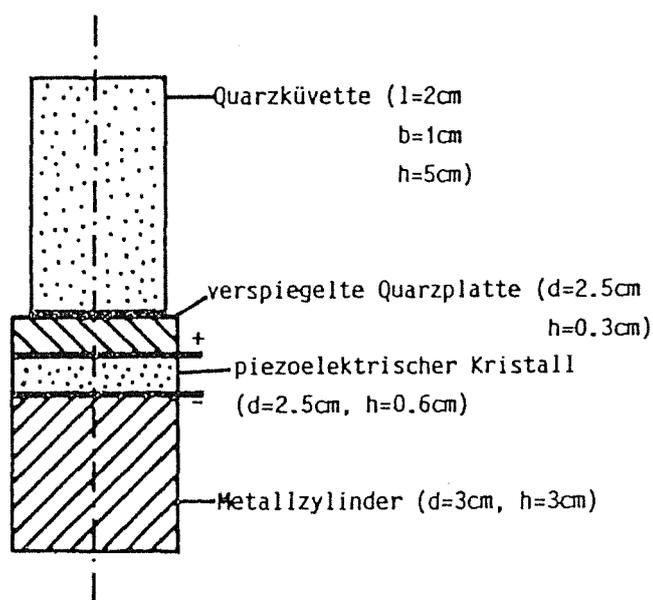


Bild 3.5.2: Aufbau nach Stumpe et. al. (1984). Die Anordnung von zwei solcher im Strahlengang hintereinander gesetzten Detektoreinheiten erlaubt Differenzmessungen.

Diese Kompensation durch die Referenzzelle ist nicht absolut ideal, da sowohl die Küvetten als auch die piezoelektrischen Detektoren nicht exakt identisch sind (Klenze et. al. 1987).

Der Vorteil dieser Apparatur liegt in der Resistenz des Küvettenmaterials gegenüber aggressiven Lösungen. Soll jedoch der Abstand Laserstrahl - Detektor minimiert werden, so ist der Aufbau mit einem in die Küvette ragendem Detektor praktikabler.

3.5.2. Durchflußzelle

Eine direkt gekoppelte Durchflußzelle verwendeten Sawada et. al. (1981) als Detektionssystem für die HPLC zur Untersuchung organischer Substanzen. Ihre Anordnung zeigt folgende Abb:

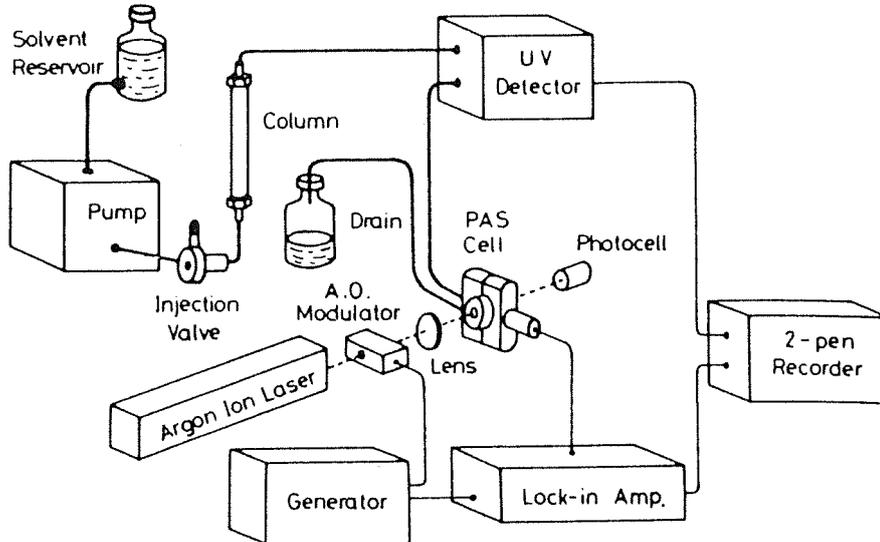


Bild 3.5.3.: Anordnung des HPLC-Detektionssystems (Sawada et. al. 1981)

Die photoakustische Zelle wurde aus Messing hergestellt, mit einem Inhalt von $20 \mu\text{l}$. Die Enden der Zelle werden mit zwei 4mm dicke Quarzfenstern abgeschlossen. Der Piezokristall wird gegenüber dem Innenraum der Zelle durch eine 0,1mm dicke Platinfolie abgedeckt.

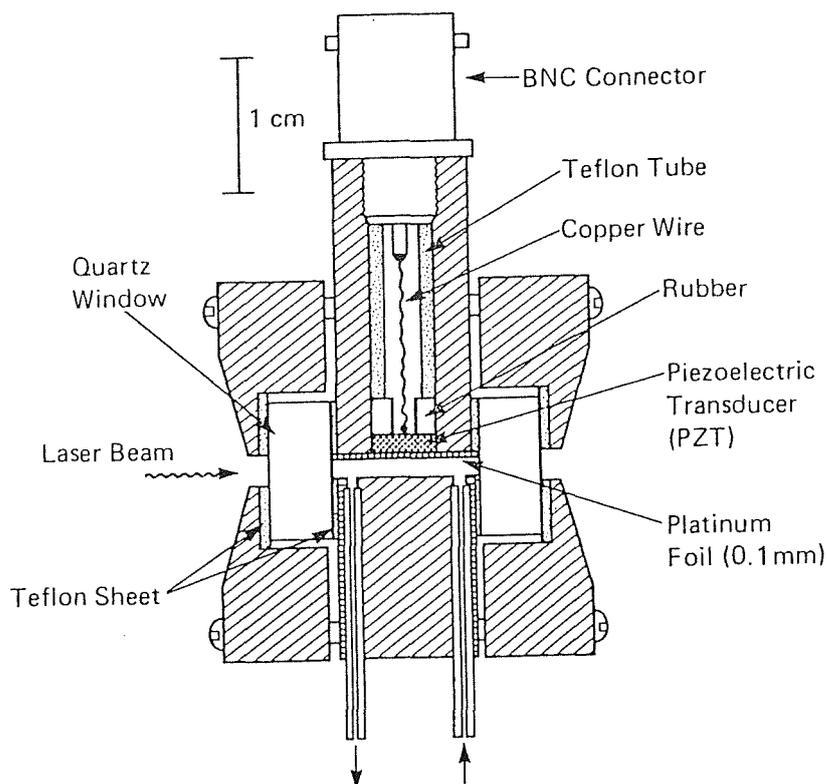


Bild 3.5.4: Durchflußzelle nach Sawada et. al. (1981)

Ein Problem bildeten Druckschwankungen hervorgerufen durch das Pulsieren der HPLC-Pumpe. Mit der Wahl einer geeigneten Modulationsfrequenz des Argon-Ionen-Anregungslasers im Takt der Pumpe konnte dieses Problem beseitigt werden.

Mit der untersuchten organischen Substanz (Chlor-4-(dimethylamino)azobenzol, Cl-DAAB) wurde dieselbe Auflösung wie mit einem gleichzeitig eingesetzten UV-Detektor erreicht, während die Nachweisgrenze etwa um eine Größenordnung besser lag.

Die genannte Anwendung lässt sich auch auf alle anderen Probleme ausdehnen, in denen In-line Messungen gewünscht sind. Aufgrund der Ähnlichkeit der obigen Durchfluß-PA-Zelle mit der in dieser Arbeit verwendeten diskontinuierlichen Zelle ist hier an eine Erweiterung der Apperatur zu denken.

3.5.3. Erweiterte Methoden der Signalauswertung

Bei der bisher üblichen Auswertung des durch einen Laserpuls erzeugten Signals geht durch das Setzen des zeitlich schmalen Boxcartores relativ viel Informationsgehalt verloren. D.E.Morris et. al. (1990) verwenden daher zwei erweiterte Methoden für ihre Aktinidenuntersuchungen:

-von den in einem einem digitalen Speicheroszillografen gesammelten und gemittelten zeitabhängigen photoakustischen Signalformen werden die Absolutwerte gebildet. Diese werden mittels einer Datenverarbeitung integriert:

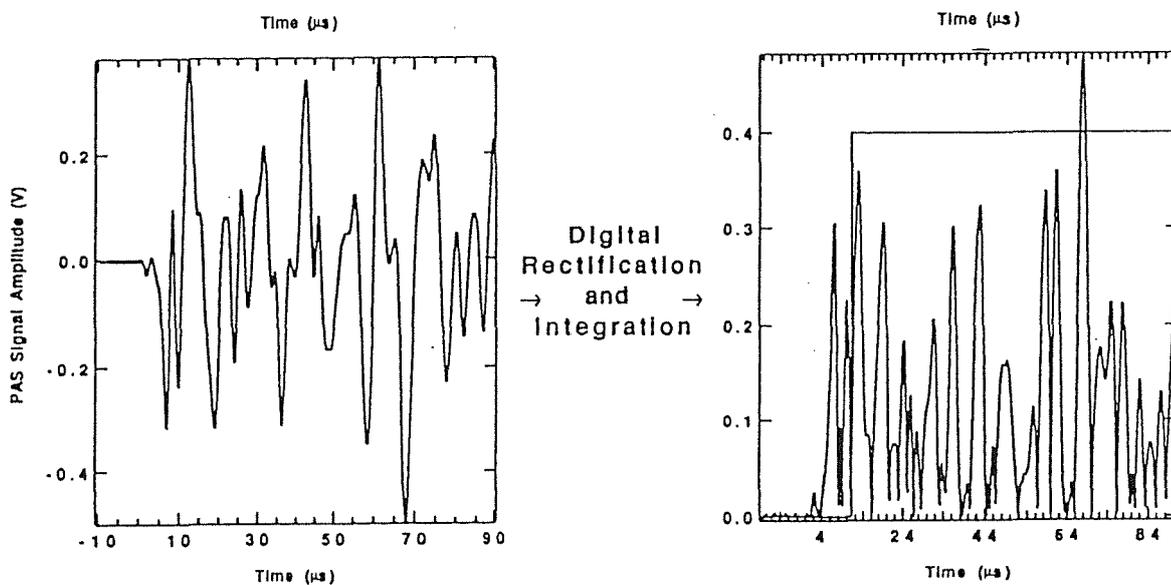


Bild 3.5.5: Photoakustische Wellenform und ihre Auswertung nach Morris et. al. (1990).

-Im zweiten Fall wird ein größeres Boxcartor für die Integration gewählt.

Eine Problematik der beiden genannten Methoden liegt darin, daß nicht die gesamte zeitabhängige Signalform mit der Absorption des Analyten korreliert. Diese Störungen werden vermutlich durch interferierende Rückreflexionen des Schalls innerhalb der Zellenwandung hervorgerufen. Bei dem schmaleren Boxcartor werden diese Effekte

durch die Annahme ausgeschlossen, daß diese reflektierten Störungen zeitlich später eintreffen, als die direkt vom Laserstrahl zum Detektor gelangende Schallwelle.

4. Experimentelle Untersuchungen

4.1. Untersuchung des Kupfer-EDTA 1:1 Komplexes

4.1.1. Verwendung des Komplexes in der Galvanikindustrie

Außenstromlos arbeitende Verfahren bei der Kupferabscheidung sind weit verbreitet (R. Lehrmann, 1990). Diese Bäder enthalten das Metallsalz Kupfersulfat, EDTA um ein Ausfällen des Metalls bei den typischen Elektrolyt-pH-Werten zu verhindern, sowie zur Reduktion des Kupfers Formalin und Folgeprodukte (U.Gehring et. al., 1989). Durch Recyclingverfahren lassen sich die Schwermetallkonzentrationen der verbrauchten Galvanikbäder deutlich vermindern (U. Gehring et. al. 1989). Die Endreinigung der Abwässer erfolgt mit Ionenaustauschern oder durch Fällung. Hier ist eine Rückgewinnung des Elektrolyten jedoch meist unwirtschaftlich.

4.1.2. Aufbau des Komplexes

Das Dinatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure bildet mit vielen Kationen besonders stabile Chelatkomplexe (Jander Blasius, 1989):

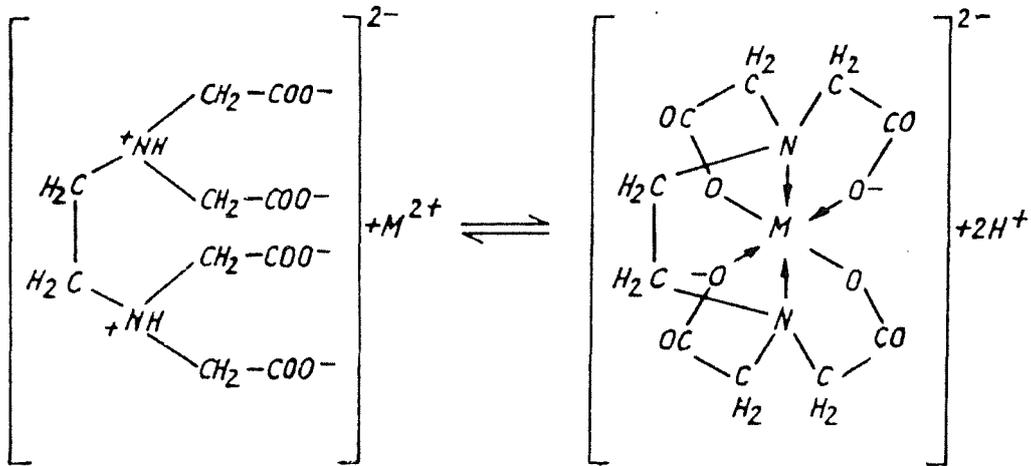


Bild 4.1.1: Bildung des EDTA-Komplexes (Jander, Blasius, 1989)

Es bilden sich dabei über die Stickstoff und Carbonylsauerstoffatome maximal fünf Fünfringe aus. Das Zentralion besitzt in den Chelatkomplexen ausschließlich die Koordinationszahl 6.

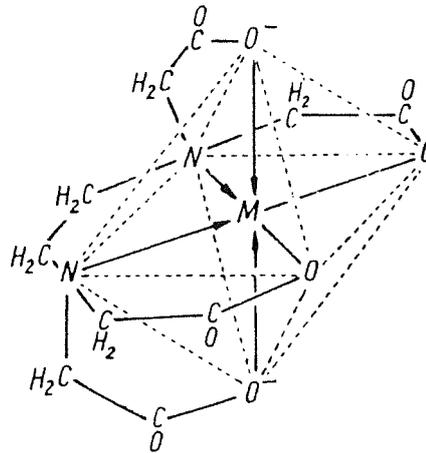


Bild 4.1.2: Aufbau des EDTA-Komplexes (Jander Blasius, 1989)

Die Komplexstabilität verhindert ein Ausfällen des Metallhydroxids unter nicht zu alkalischen Bedingungen.

4.1.3. VIS-NIR Banden des Kupfer-EDTA Komplexes

Das zweiwertige Kupferion zeigt in wässriger Lösung einem breiten Peak bei 740 nm, dessen Intensität bei Zunahme der Komplexierung mit EDTA stark zunimmt (R. Lehrmann, 1990):

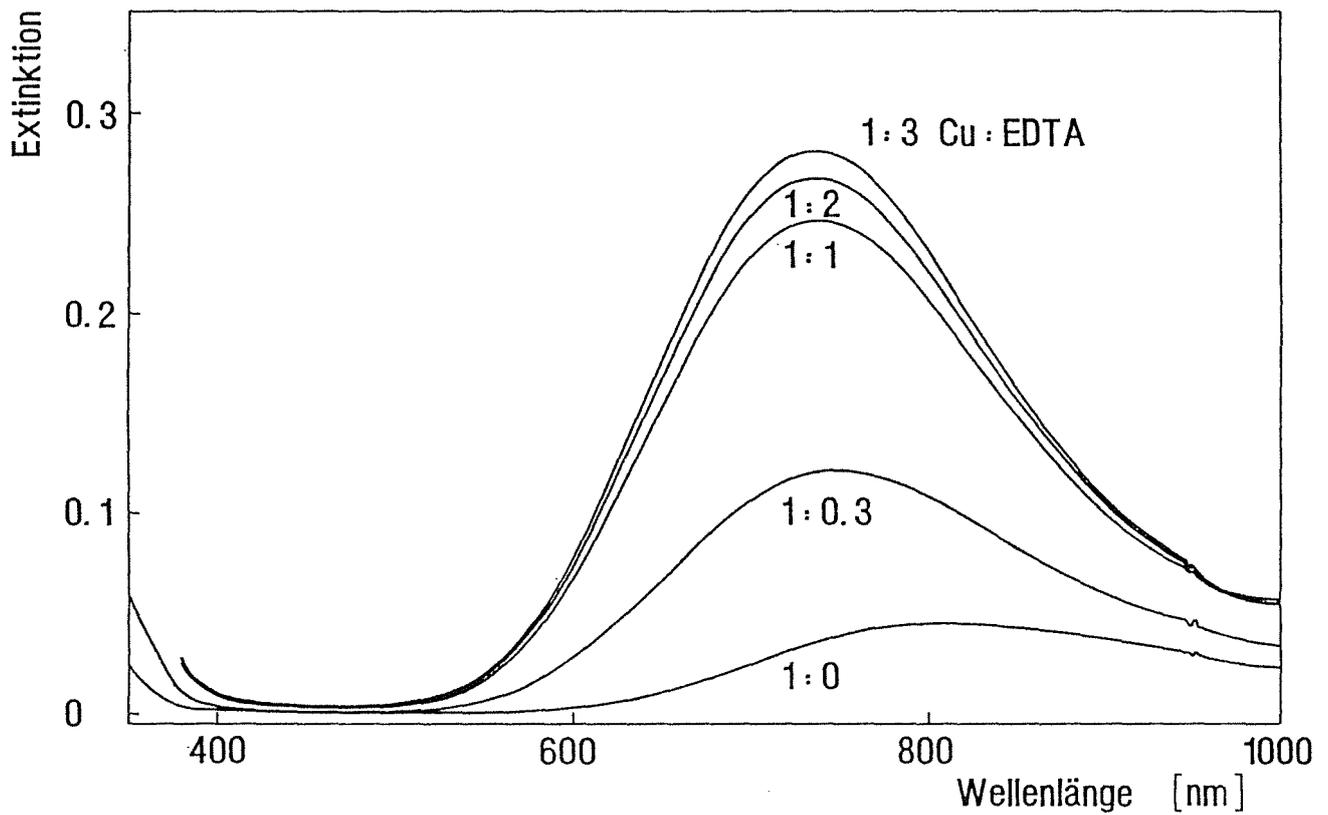


Bild 4.1.3: CuII Absorptionsspektrum in in Abh. vom CuII/EDTA
- Verhältnis, $c_{\text{CuII}} = 50 \text{ ppm (mg/l)}$, $d = 50 \text{ mm}$. (Lehrmann, 1990)

Der Komplex ist im mittlerem pH-Bereich stabil, wie folgendes Diagramm zeigt, in dem der Extinktionswert gegen den pH-Wert aufgetragen wurde. Beim Zerfall des Komplexes erfolgt eine Extinktionsabnahme:

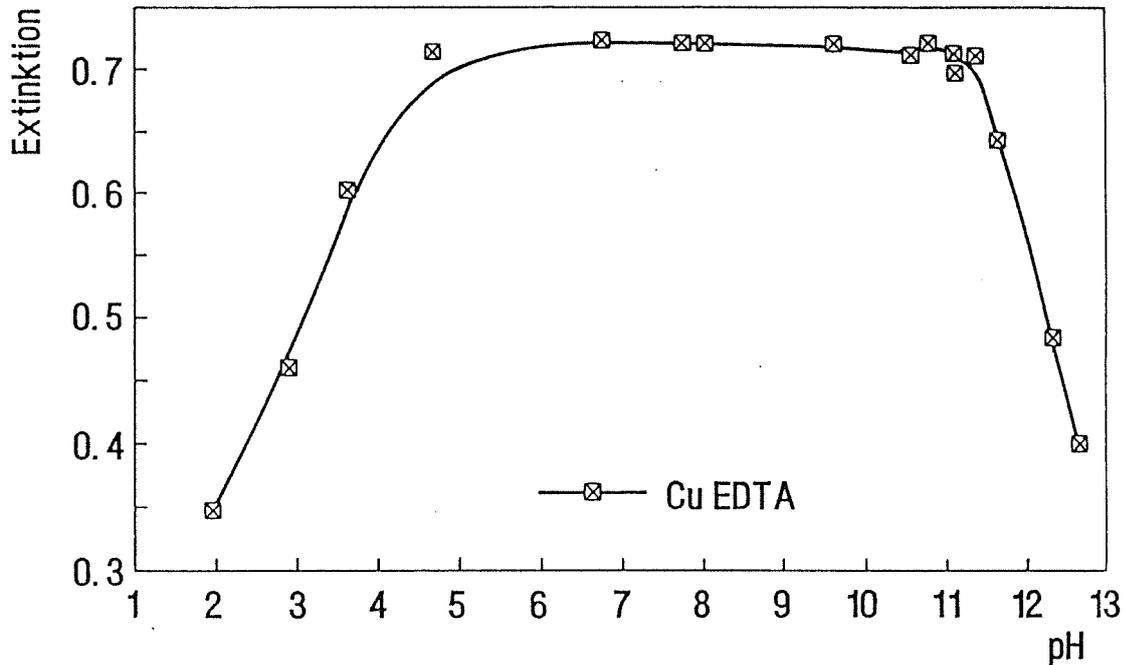


Bild 4.1.4: Abhängigkeit der Extinktion des $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$ Komplexes vom pH-Wert, $c_{\text{CuII}} = 100 \text{ ppm}$, $d = 50 \text{ mm}$, $\lambda = 740 \text{ nm}$ (Lehrmann, 1990).

Im sauren Bereich bildet sich die freie Ethylendiamintetraessigsäure, während im basischen Medium das Kupferhydroxid ausfällt.

4.1.4. Nachweisgrenze mit einem UV-VIS-NIR Spektrometer

Um die Leistungsfähigkeit der Photoakustik als analytisches Meßverfahren zu vergleichen, wird die Nachweisgrenze für Cu^{2+} -EDTA in wässriger Lösung mit einem Cary 2400 Spektrometer der Firma Varian bestimmt. Das Grundrauschen des Gerätes wurde von Varian mit $\Delta\alpha = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ (für $\lambda = 500 \text{ nm}$) angegeben. Experimentell wurde der Wert $\Delta\alpha = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ bei einer Wellenlänge $\lambda = 740 \text{ nm}$ bestimmt.

Die aufgenommene Konzentrationsreihe ($\lambda = 740 \text{ nm}$) ist in folgendem doppeltlogarithmischem Diagramm zu sehen:

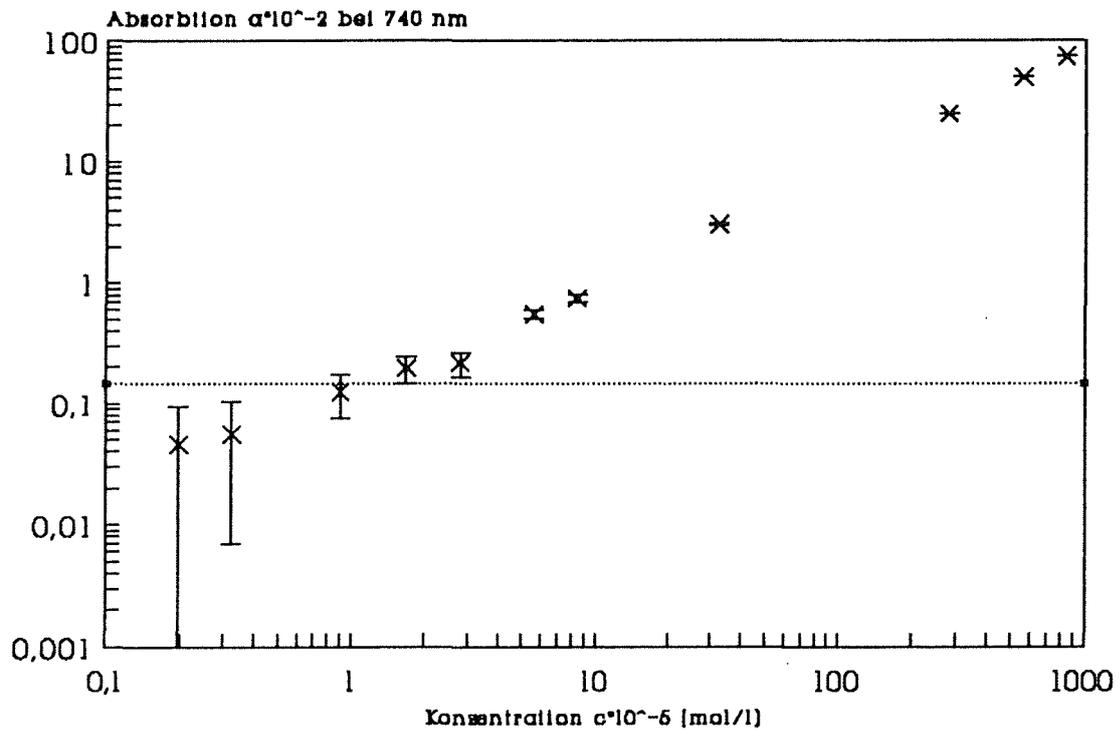


Bild 4.1.5. Konzentrationsreihe Cu(EDTA)
in wäss. Lösung. Aufn. mit Gitter-
spektrometer (mit mittl. quadrat. Fehler)

Durch lineare Regression (siehe Anhang 8.3) wurde der Extinktionskoeffizient berechnet:

$$\epsilon = 90,2 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$$

Die mittlere quadratische Abweichung σ_k wurde aus der linearen Regression berechnet

mit $n = 11$ Meßpunkten :

$$\sigma_k = 4,9 \cdot 10^{-4},$$

und ist damit doppelt so groß wie das gemessene Grundrauschen.
Als minimale Absorption folgt mit $3\sigma_k$ über dem Untergrund:

$$\alpha_{\min} = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1},$$

woraus eine Nachweisgrenze für $\text{Cu}(\text{EDTA})^{2-}$ resultiert von:

$$c_{\min} = 1,7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l, bzw. } c'_{\min} = 1,1 \text{ ppm (mg/l) .}$$

4.1.5. Photoakustisches Spektrum des Untergrundes

Bei Absorptionsmessungen in wässrigem Medium macht sich bei größeren Wellenlängen mehr und mehr eine Untergrundabsorption bemerkbar. Messungen in wässriger Lösung lassen bei $\lambda = 740 \text{ nm}$ ein hohes Untergrundsignal erwarten, da bereits bei $\lambda = 604 \text{ nm}$ die 5. Oberschwingung des Wassers angeregt wird (Patel et. al. 1981), während die 4. Oberschwingung bei $\lambda = 831 \text{ nm}$ auftritt. Je geringer die Zahl n der n -ten Oberschwingung ist, desto höher ist das beobachtete Untergrundsignal bei dieser Wellenlänge, wie aus dem folgendem Diagramm hervorgeht:

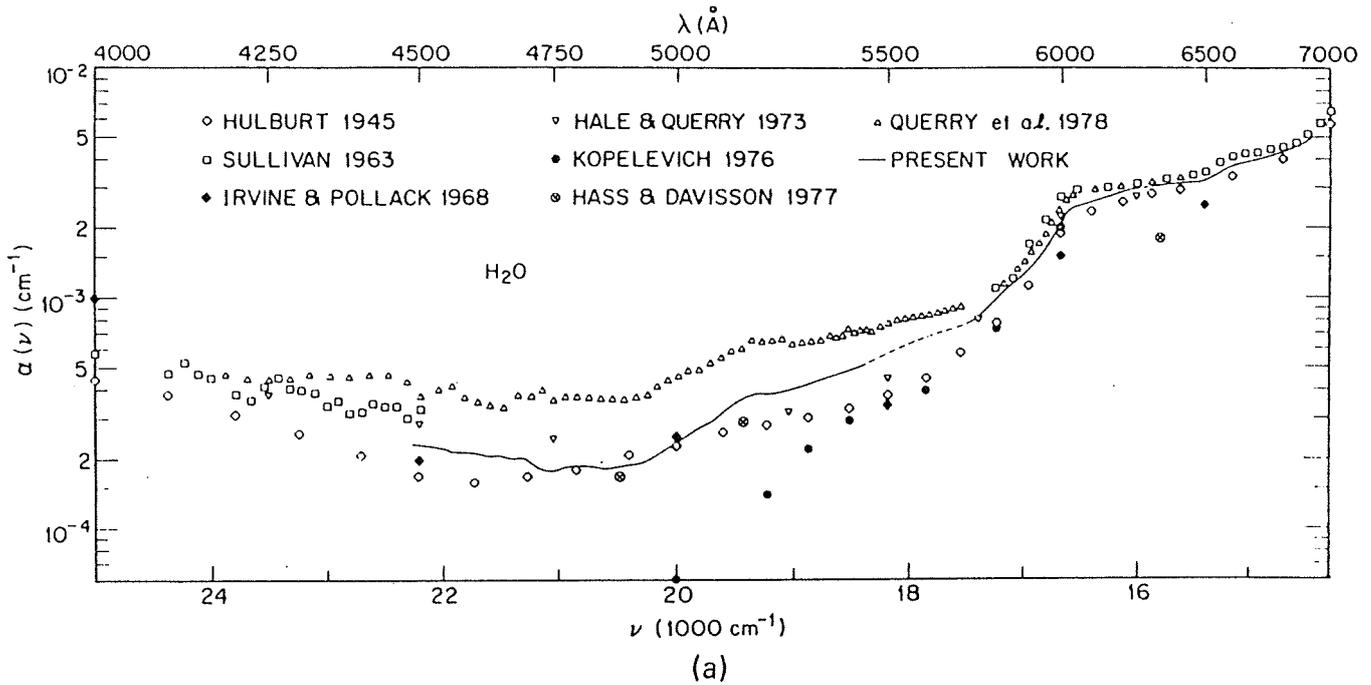


Bild 4.1.6.: Photoakustische Absorptionsspektren von dreifach destilliertem Wasser (durchgezogene Linie, nach Patel, Tam, 1981), und Absorptionsmessungen anderer Autoren zum Vergleich.

Die Zunahme des Untergrundsignals mit zunehmender Wellenlänge zeigt auch folgende Messung im Intensitätsbereich des verwendeten Laserfarbstoffes QUI (Kap.3.2.). Auf der Ordinate wurde das Signal S bezogen auf die Laserpulsleistung I aufgetragen:

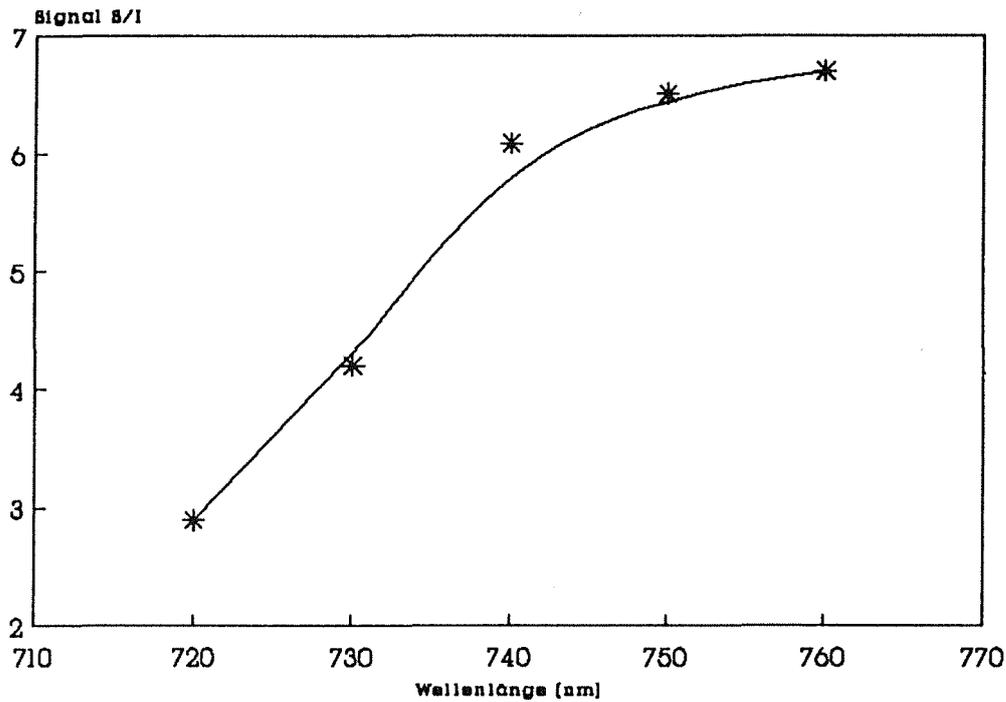


Bild 4.1.8: LIPAS - Wasserspektrum
Signal S bez. auf Laserpulsenergie I

Ein aufgenommenes Spektrum des Kupfer-EDTA-Komplexes im Bereich des Farbstofflasers lässt keine genauen Rückschlüsse auf einen vorhandenen Absorptionspeak zu, da dieser zu breit ist (s. Bild. 4.1.3.). Dennoch wurde, wie in Kap. 4.1.7. gezeigt ist, eine lineare Konzentrationsabhängigkeit des PA-Signals gefunden.

4.1.6. Variation einiger Geräteparameter

4.1.6.1. Abstandsvariation zwischen Laserstrahl und Detektor

Bei dem Abstand $d=2$ mm zwischen Laserstrahlzentrum und Detektor wird ein deutliches Maximum des Signals gefunden, wie auf folgendem Diagramm zu sehen ist:

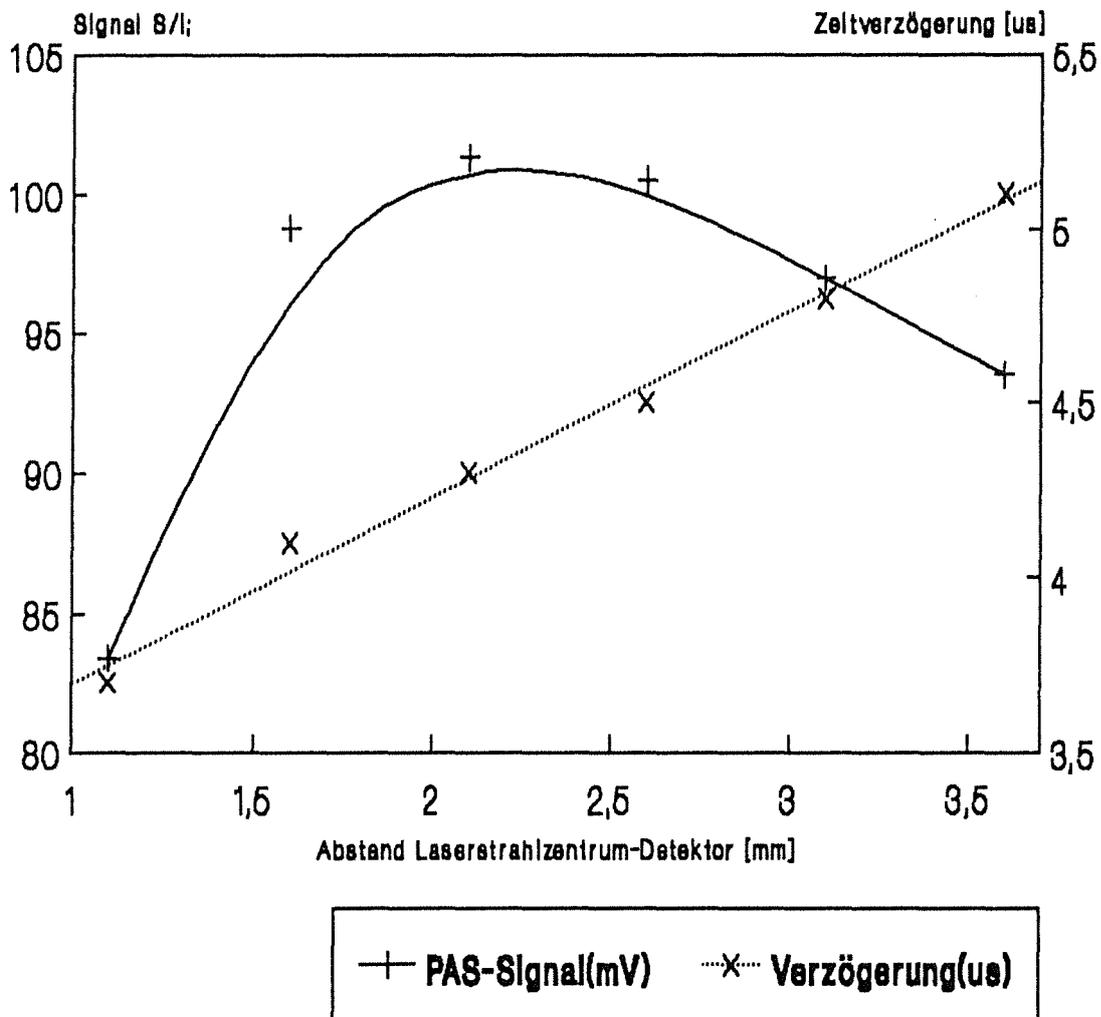


Bild 4.1.9.: Distanzabhängigkeit der LIPAS-Messung. Nur Untergrund (Wasser). 740nm

Die Erklärung mag in der sich gegenseitig verstärkenden Überlagerung von Reflexionen innerhalb der Zelle liegen, worauf auch die folgenden drei Aufnahmen des zeitlichen Verlaufs eines PA-Signals hinweisen:

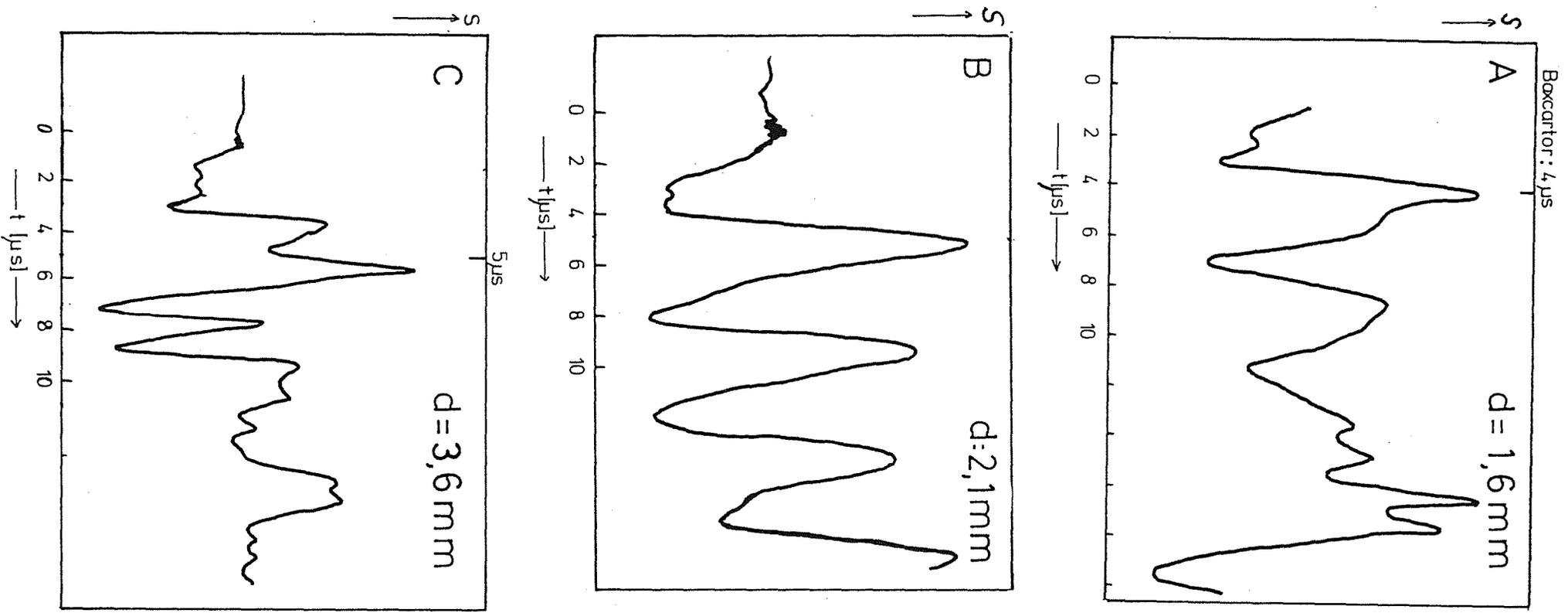


Bild 4.1.10.: Zeitlicher Verlauf eines PA-Signals bei variablem Abstand d . Zur Signalerfassung dient der erste Peak.

Diese vom Abstand abhängigen Reflexionen sind stark von der individuellen Zelle abhängig. Sie können zur Verstärkung des Signals ausgenutzt werden. Bei den späteren Messungen wird der Abstand auf das gefundene Maximum bei $d=2$ mm eingestellt.

Dasselbe Ergebnis wurde bei den Messungen der Wellenlänge $\lambda=393$ nm erhalten.(Nickel, Kap. 4.2.5.)

4.1.6.2. Einsatz einer PVC-Zelle

Um unerwünschte, von den Wandreflexionen des Schalls herrührende Signale zu dämpfen, wird eine Probenzelle aus PVC hergestellt mit gleichen Abmessungen wie die Stahlzelle. Um Lichtreflexionen innerhalb des Probenraumes zu dämpfen, die durch gestreutes Licht der Zellenfenster herrühren, ist die schwarze Innenwand zusätzlich mit Aceton angeätzt.

Als Ergebnis ist festzustellen, daß die Gesamtintensität des Zellensignals auf etwa die Hälfte sinkt. Den zeitlichen Verlauf zeigt folgendes Bild im Vergleich:

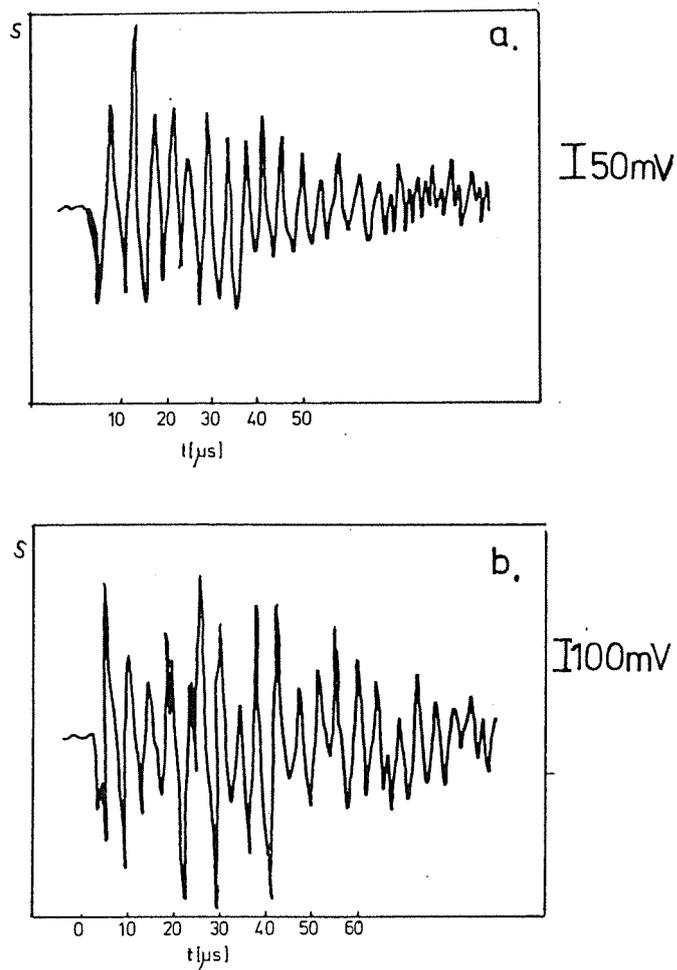


Bild 4.1.11.: Zeitlicher Verlauf des PA-Signals in einer PVC-Zelle (a) und einer Edelstahlzelle (b)

Es ist zu vermuten, daß sich die von der Wand absorbierten Schallwellen in der Wand der Stahlzelle selbst fortpflanzen und sich so auf den Detektor übertragen. Als Resultat wird eine Gesamtverstärkung des Signals erhalten.

4.1.7. Bestimmung der Nachweisgrenze mit der PA-Spektroskopie

Im folgenden werden mehrere Konzentrationsreihen aufgenommen unter gleichzeitiger Minimierung der Störparameter wie Untergrundschwingungen und HF-Störungen.

Das folgende Diagramm zeigt eine aufgenommene Konzentrationsreihe:

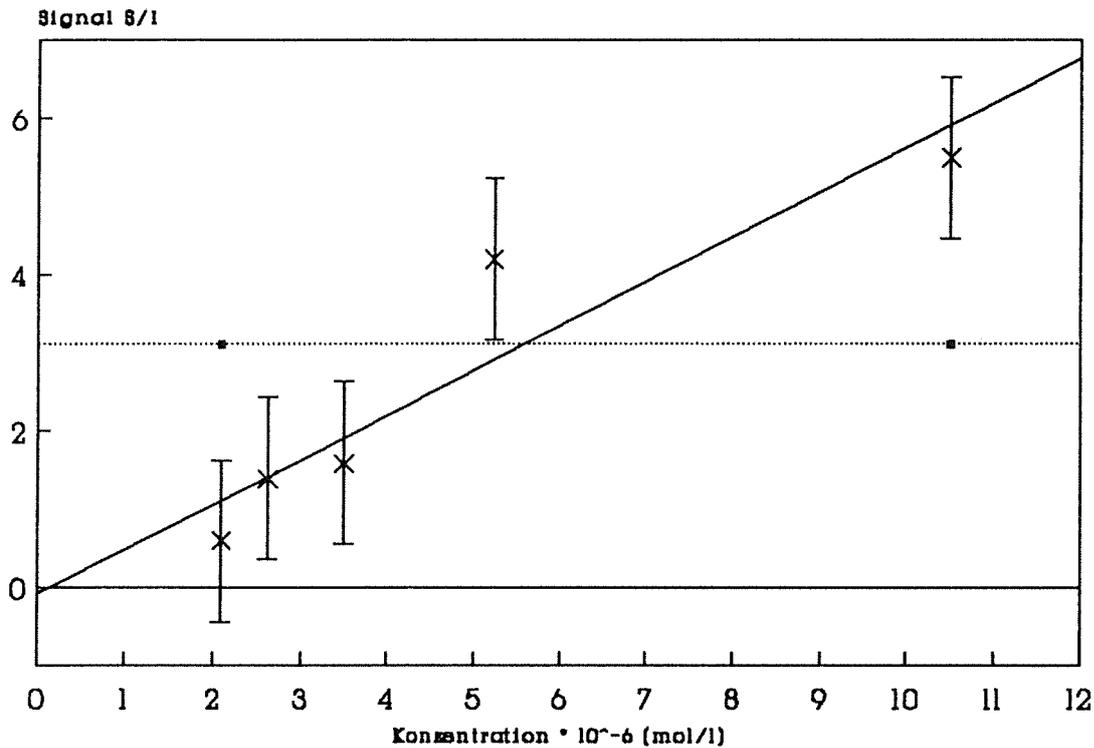


Bild 4.1.10: Konzentrationsreihe
Cu(EDTA) in wäss. Lösung (mit Standard-
abweichung) (740nm)

Als mittlere Standardabweichung σ wurde berechnet aus $n=300$ voneinander unabhängigen Meßpunkten:

$$\sigma = 1,035$$

Als Nachweisgrenze resultiert daraus mit 3σ über dem Untergrund:

$$c_{\min} = 5,53 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l} \text{ oder } c'_{\min} = 351 \text{ ppb } (\mu\text{g/l}).$$

Die benutzte PA-Spektroskopie ist daher bei $\lambda = 740\text{nm}$ etwa um den Faktor 4,6 mal besser als das Cary-Spektrometer. Die gefundene Nachweisgrenze entspräche einer Absorption von $\alpha = 5,0 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$.

4.2. Untersuchung des Nickel-ions in wässriger Lösung

4.2.1. UV-VIS Banden des Nickel Hexaquokomplexes

Das Absorptionsspektrum des Nickel zeigt für den Hexaquokomplex drei Übergänge bei $\lambda = 390$, 650 , und 750 nm. Von diesen liefert der Übergang bei $\lambda = 390$ nm das intensivste Signal und ist daher für Konzentrationsmessungen am geeignetsten:

Absorption

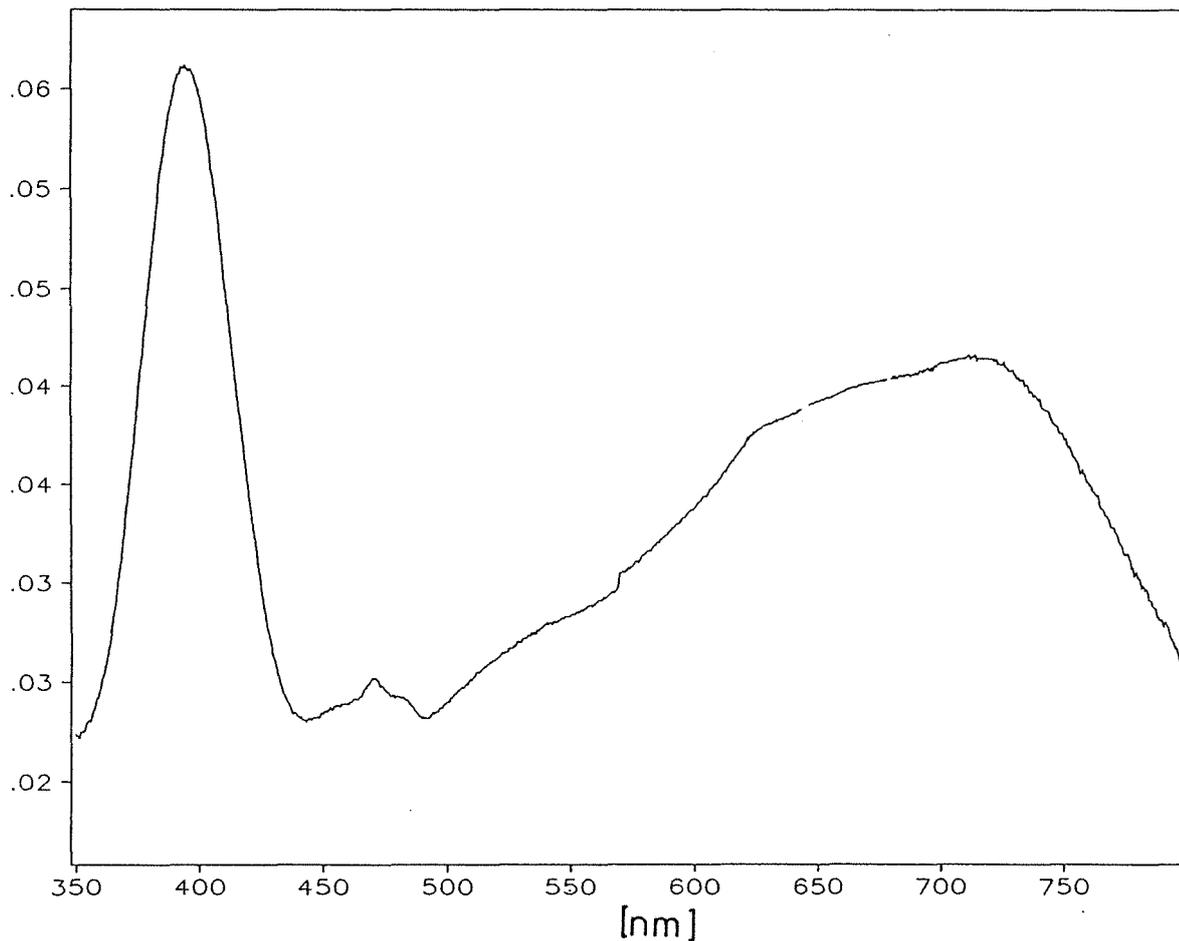


Bild 4.2.1: Absorptionsspektrum des Nickelsulfats in wäss. Lösung.

Der EDTA-Komplex zeigt folgendes Absorptionsspektrum:

Absorption

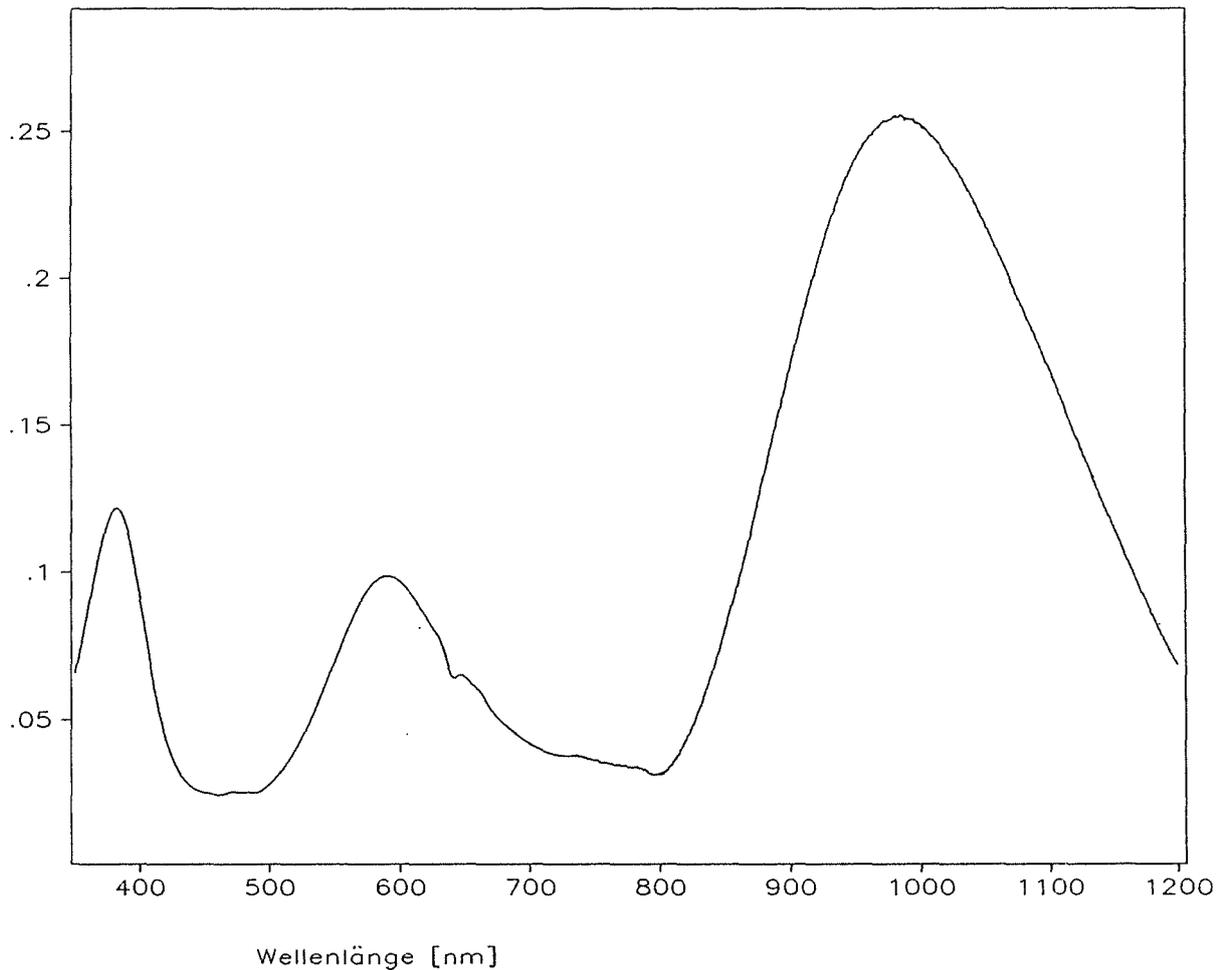


Bild 4.2.2: Absorptionsspektrum des Ni(EDTA)²⁻ in wäss. Lösung

Hier liegt nun der intensivste Übergang mit 950 nm an der Grenze der Reichweite des Farbstofflasers im IR-Bereich. Dort wird auch die 4. Oberschwingung des Wassers angeregt (Patel et. al. 1981). Der dadurch zu erwartende hohe Untergrund läßt ein ungünstiges Signal- Rausch-Verhältnis erwarten.

Um die Nachweisgrenzen im Vergleich mit dem UV-VIS-Spektrometer im kürzerwelligen Bereich näher zu bestimmen, wurde der bei $\lambda = 390\text{nm}$ liegende Übergang des Ni-hexaquokomplexes für die weiteren Untersuchungen ausgewählt.

4.2.2. Nachweisgrenze mit einem UV-VIS-NIR Spektrometer

Zuerst wurde die Nachweisgrenze mit dem Cary 2400 Spektrometer bestimmt. Das

experimentell gefundene Grundrauschen betrug bei der Wellenlänge $\lambda = 390 \text{ nm}$: $\Delta\alpha = 2,1 \cdot 10^{-4}$.

Die Konzentrationsreihe ist in folgendem doppeltlogarithmischen Diagramm zu sehen:

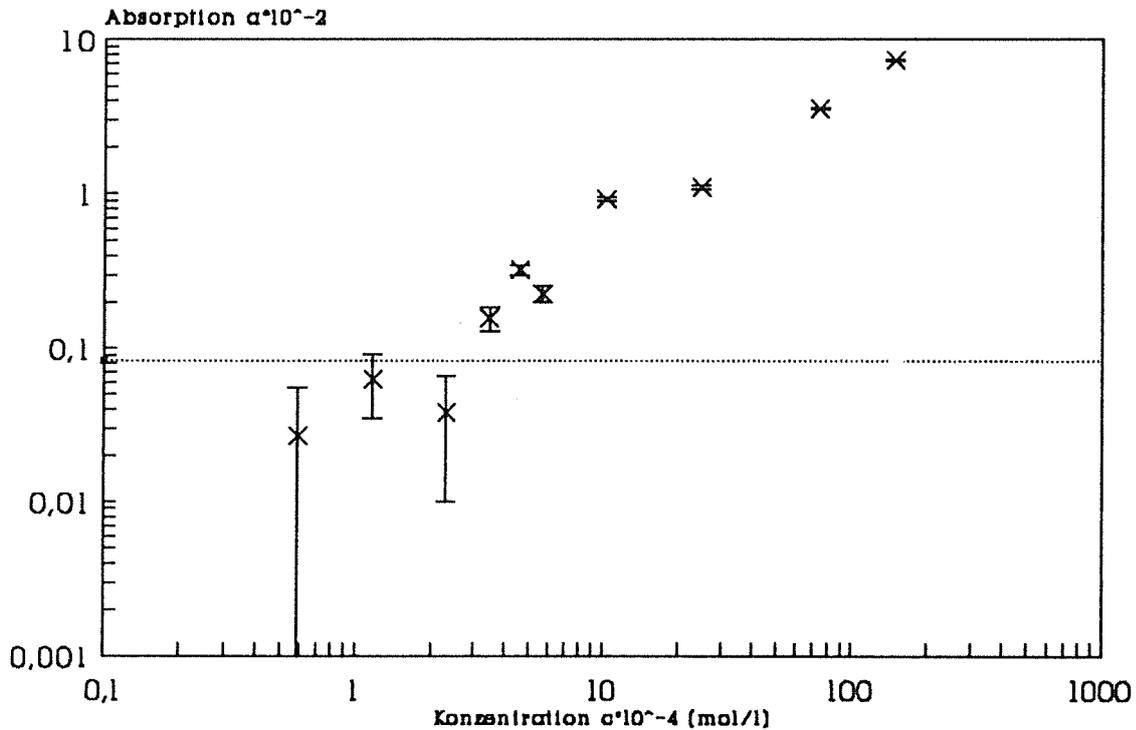


Bild 4.2.3: Konzentrationsreihe des Nickel-aquo-Komplexes mit dem Gitterspektrometer. (bei 390nm)

Der durch lineare Regression ermittelte Extinktionskoeffizient lautet:

$$\epsilon = 5,00 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Der mittlere quadratische Fehler σ_k wurde mit $n=10$ berechnet (Verfahren siehe. Anhang 8.3):

$$\sigma_k = 2,8 \cdot 10^{-4} ,$$

was etwa dem gefundenem Untergrundrauschen entspricht ($\Delta\alpha = 2,1 \cdot 10^{-4}$).

Als minimale Absorption folgt daher mit $3 \sigma_k$ über dem Untergrund:

$$\alpha_{\min} = 8,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}.$$

Daraus resultiert eine Nachweisgrenze von:

$$c_{\min} = 1,6 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l, bzw. } c'_{\min} = 9,8 \text{ ppm.}$$

4.2.3. Photoakustisches Spektrum des Nickel

Bei dem Wellenlängenbereich von $\lambda = 370 \text{ nm}$ bis $\lambda = 400 \text{ nm}$ kann, anders als beim Kupfer-EDTA-Komplex innerhalb der Reichweite des Farbstoffes (QUI von Lambda-Physik, s. Kap. 3.2) der recht scharfe Peak des Nickel bei $\lambda = 395 \text{ nm}$ im photoakustischen Spektrum wiedergefunden werden:

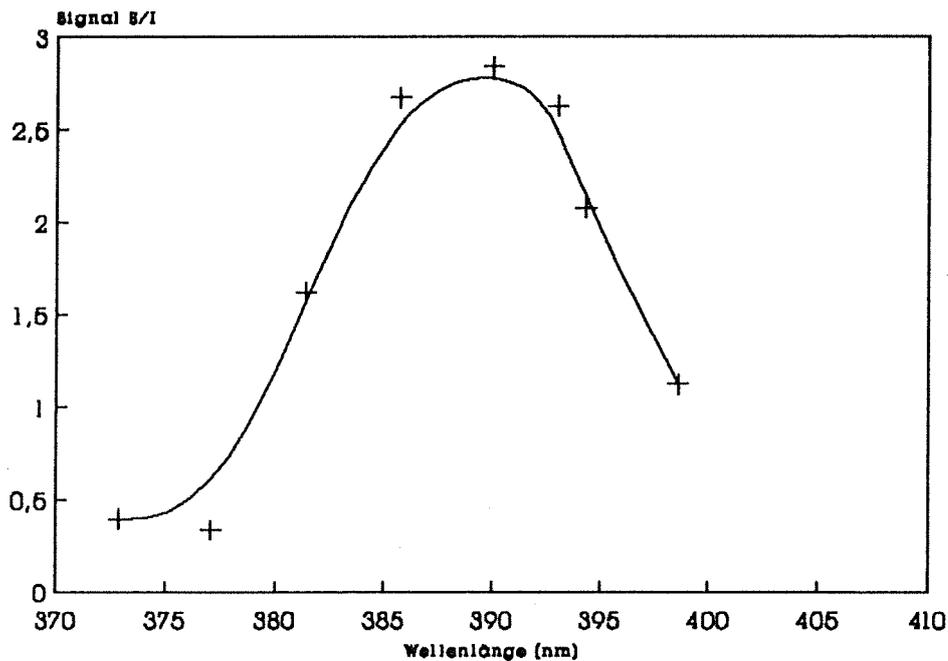


Bild 4.2.5: LIPAS-Spektrum, Nickel in wäss. Lösung, $c = 0,00714 \text{ mol/l}$

Das Untergrundsignal des Wassers ist in diesem kurzwelligen Bereich praktisch zu vernachlässigen.

Zum Vergleich wird derselbe Peak mit dem Nickel-EDTA Komplex aufgenommen, der nun bei etwa $\lambda = 380$ nm liegt und im PAS-Spektrum eine geringere Intensität zeigt:

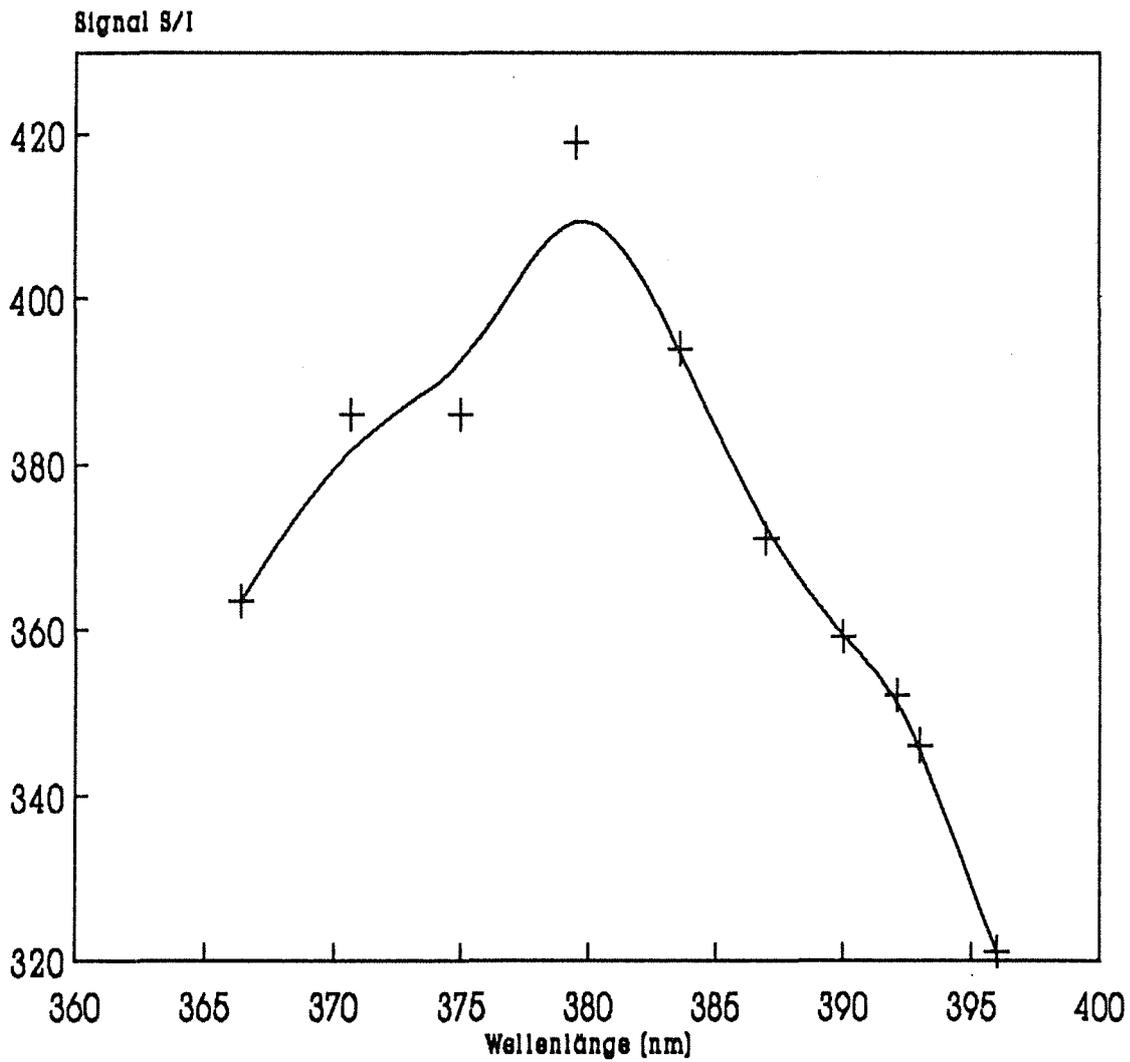


Bild 4.2.5: PAS- Spektrum von Ni(EDTA)
c=0044l mol/l

Die Bande mit der höchsten Intensität liegt bei diesem EDTA-Komplex bei etwa 1000 nm. Hier stört die jetzt voll angeregte 4. Oberschwingung des Wassers, deren Anregung bei 835nm beginnt (s. Kap. 4.1.5.)(Patel et. al., 1981).

4.2.4. Variation einiger Geräteparameter bei der LIPAS

Um in Hinblick auf das Signal-Rauschverhältnis verbesserte Signale zu erhalten, werden einige Parameter an der photoakustischen Zelle variiert:

4.2.4.1. Zellengröße

Eine Verkleinerung des Zellenradius ergibt, - wie erwartet -, ein zeitlich schneller ankommendes Signal mit wesentlich höherer Intensität. Dieser Befund liegt an der kürzeren Strecke vom Laser zur gegenüberliegenden Edelstahlwand, was die Zeit bis zum Eintreffen des Reflexionssignals auf dem Detektor verkürzt, und die Schall-Dämpfung durch die Lösung vermindert. Hier ist im Vergleich das Signal der normalen Zelle mit einem Durchmesser von 16 mm und das der verkleinerten Zelle mit einem Durchmesser von 13 mm zu sehen. Der Detektor ragt in beiden Fällen 4mm in den Probenraum hinein, der Abstand Detektor-Laserstrahlzentrum beträgt in beiden Fällen 1,4 - 1,5 mm:

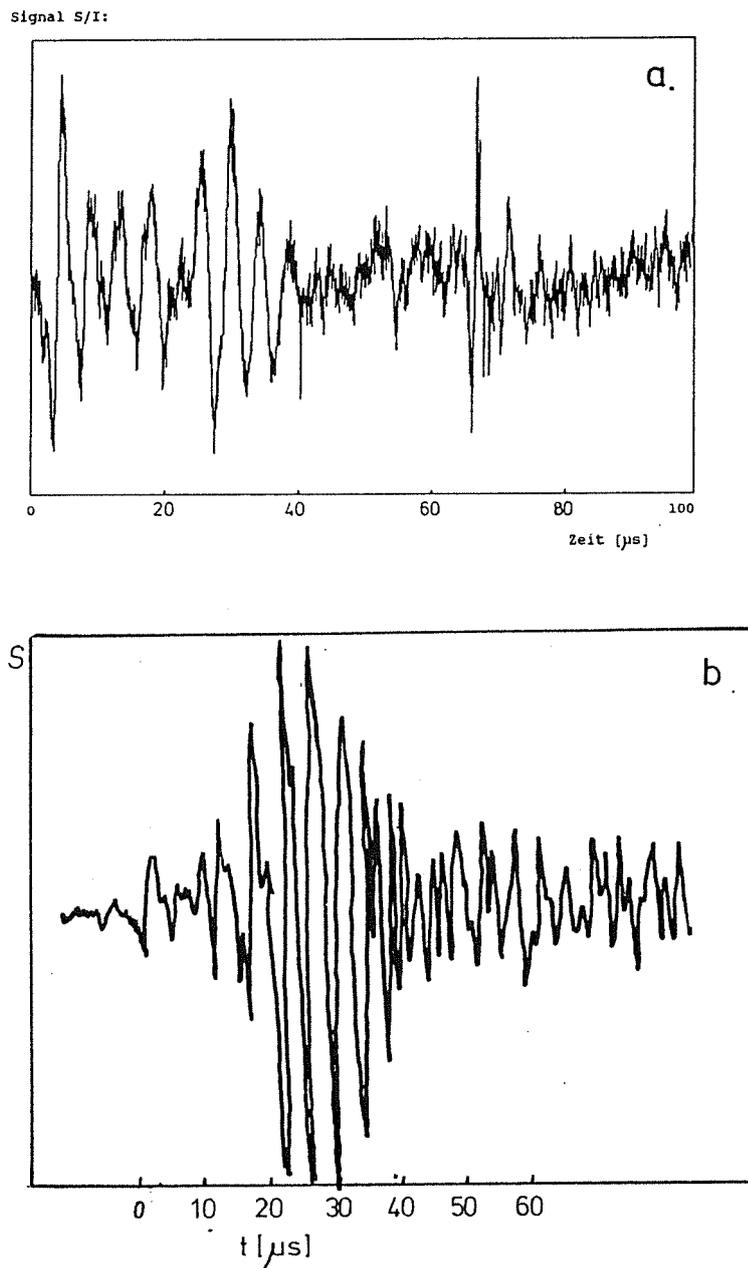


Bild 4.2.6.: Zeitlicher Verlauf des Pa-Signals in einer Zelle mit 16mm (a) und einer Zelle mit 13mm (b) Durchmesser.

Eine generelle Verbesserung des Signal-Rauschverhältnisses konnte bei diesem Aufbau nicht beobachtet werden.

4.2.4.2. Verwendung eines dünneren Piezos

Um das Signalverhalten bezüglich der Intensität und der Reflexionen innerhalb des Piezomaterials selbst zu beobachten, wird in den Detektor eine gegenüber der bisher benutzten 1,2 mm dicken Piezoscheibe ein nur halb so dicker Detektor eingesetzt mit gleichem Radius. Das photoakustische Signal der nur 0,6 mm dicken Scheibe sieht folgendermaßen aus:

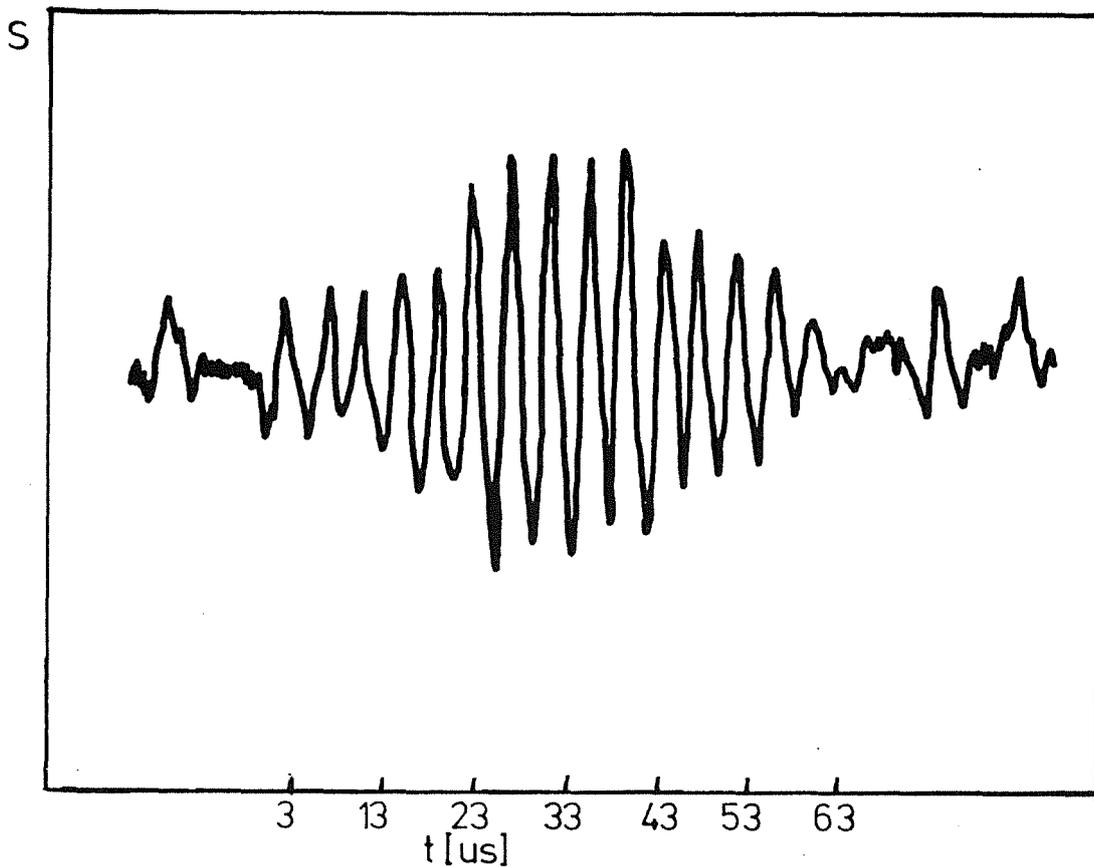


Bild 4.2.7.: PA-Signal mit dünnerem Piezodetektor ($d=0,6\text{mm}$).

Die Aufnahme einer Konzentrationsreihe ergibt nicht reproduzierbare Werte.

4.2.4.3. Verwendung einer PVC-Zelle

Um die Wandreflexionen zu mindern, wird wieder die Zelle aus PVC mit denselben Außenmaßen wie die Stahlzelle eingesetzt (Kap. 4.1.4.2). Das zeitlich erhaltene Gesamtsignal zeigt einen ausgeprägten Peak bei einer Zeitverzögerung von $t_d = 3\mu\text{s}$. Die darauffolgenden Reflexionssignale sind stark gedämpft, was besonders im Vergleich mit der Standardzelle in Bild 4.2.4.1 deutlich wird:

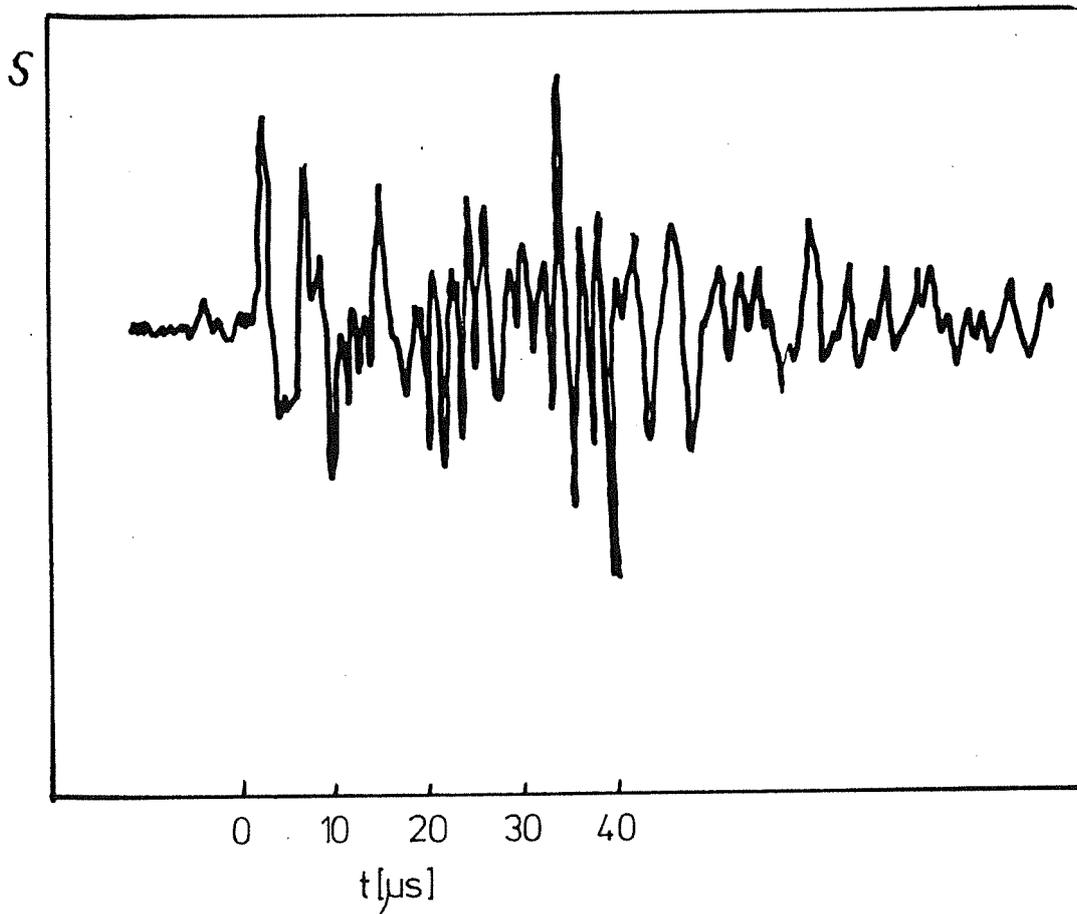


Bild 4.2.8.: PA-Signal einer PVC-Zelle

Bei Konzentrationsmessungen kann mit dieser Zelle eine geringere Nachweisgrenze für die wässrige Nickellösung als mit der Stahlzelle bestimmt werden (siehe Kap. 4.2.5.). Ein Nachteil der Zelle liegt in der Gefahr, daß die poröse Wandung mit dem Substrat in der Lösung kontaminiert wird. Auch ist diese Zelle für organische Lösungsmittel nicht geeignet.

4.2.4.4. Verwendung eines Tiefpassfilters vor dem Boxcareingang

Eine Intensitätsverbesserung um 7% kann durch Einsatz eines Tiefpassfilters vor dem Eingang des Boxcars erreicht werden. Hierdurch werden besonders Störungen durch die vorhandene Radiostrahlung des Eximerlasers abgedämpft, die sich noch trotz Abschirmung als Störsignal bemerkbar macht. Im zeitlichen PA-Signal ist eine solche Störung bei einer Verzögerungszeit von 2,5 - 3 μs zu beobachten:

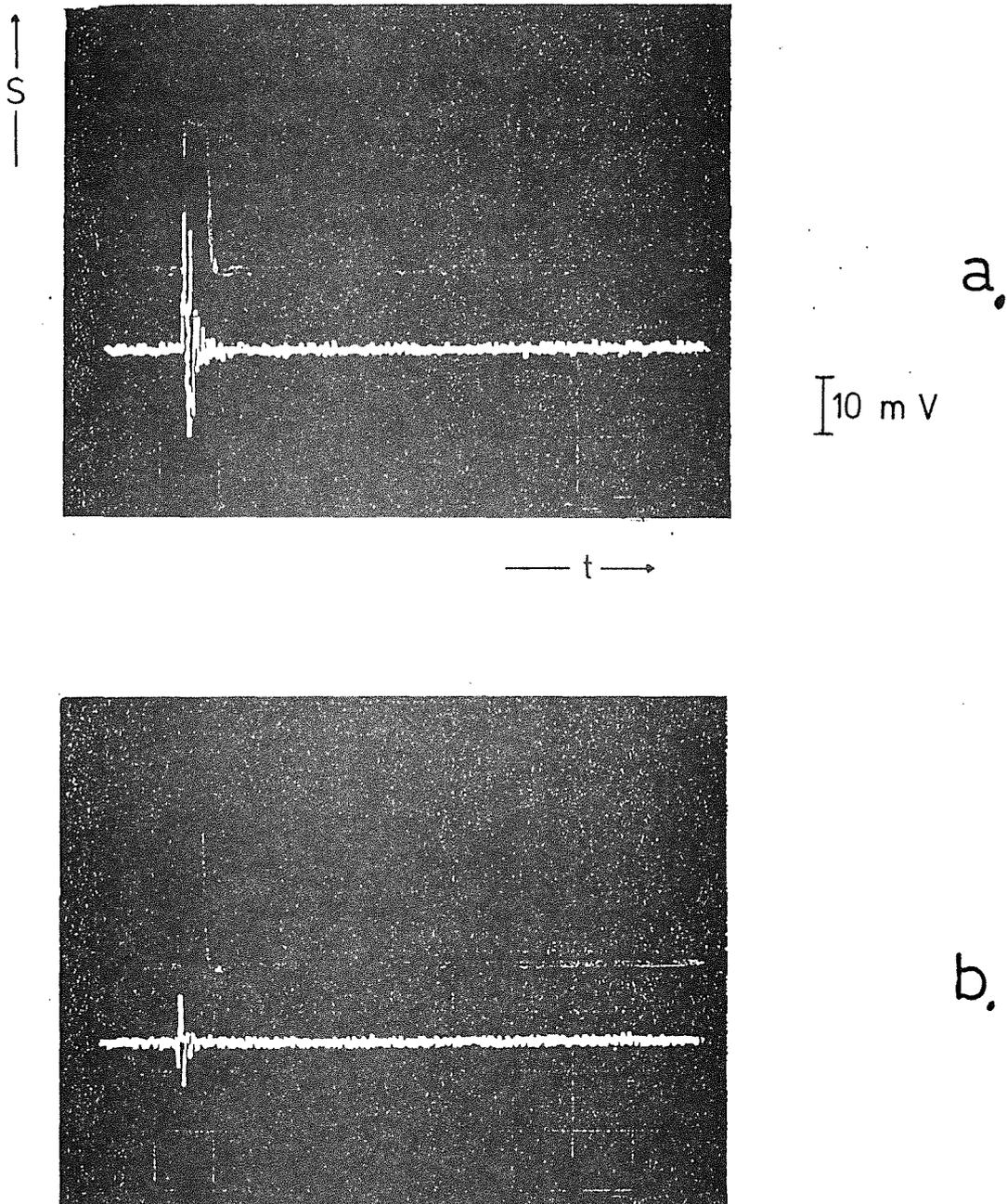


Bild 4.2.9.: Störsignal ohne (a), mit (b) Tiefpassfilter

Eine grundlegendere Verbesserung ist zu erwarten, wenn der Eximerlaser von der eigentlichen Meßeinrichtung entfernt wird, und die Ankopplung über einem Lichtleiter

erfolgt.

4.2.5. Ermittlung der Nachweisgrenze mit der PA-Spektroskopie

Nach der Minimierung der Störparameter werden mit der Edelstahl- und der schwarzen PVC-Zelle Konzentrationsreihen mit wässriger Nickellösung aufgenommen. Für die Edelstahlzelle wird folgende Konzentrationsreihe aufgenommen:

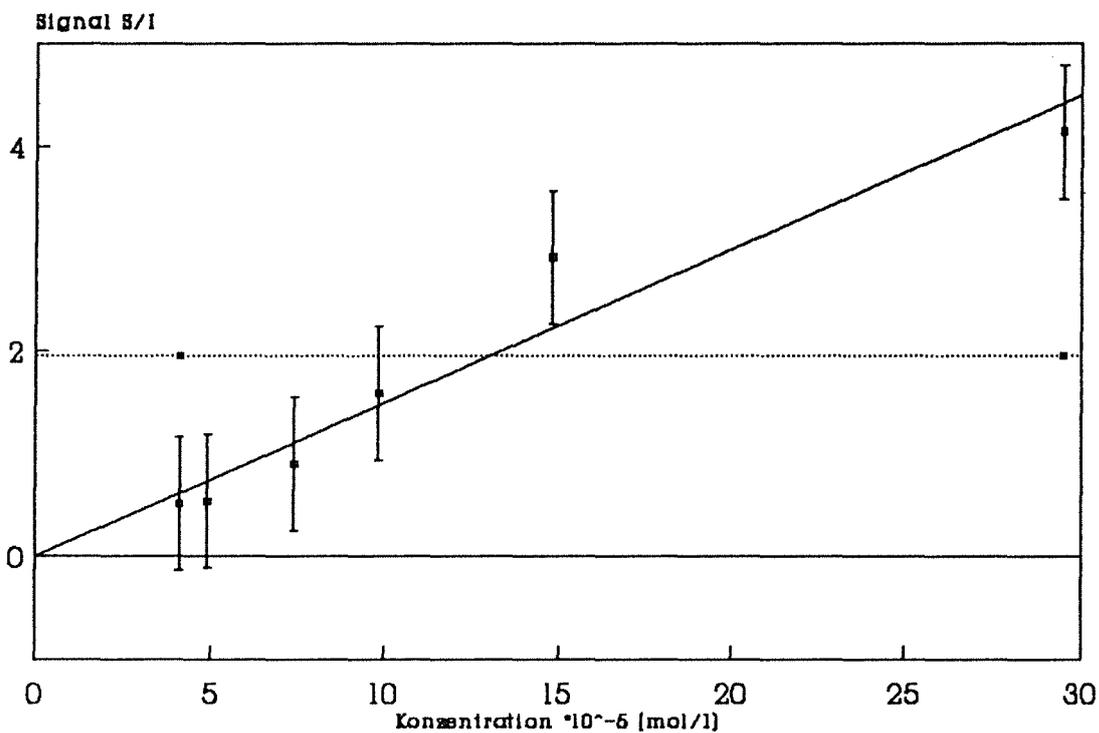


Bild 4.2.10: Konzentrationsreihe Nickel-aquokomplex mit LIPAS in einer Stahlzelle (mit Standardabw.)(390 nm)

Die aus der Aufnahme von $n=500$ Werten ermittelte mittlere Standardabweichung σ beträgt:

$$\sigma = 0,65.$$

Als Nachweisgrenze resultiert daraus mit 3σ über dem Untergrund:

$$c_{\min} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \quad \text{bzw.} \quad c'_{\min} = 7,6 \text{ ppm.}$$

Für die PVC-Zelle ergibt sich eine ähnliche Nachweisgrenze:

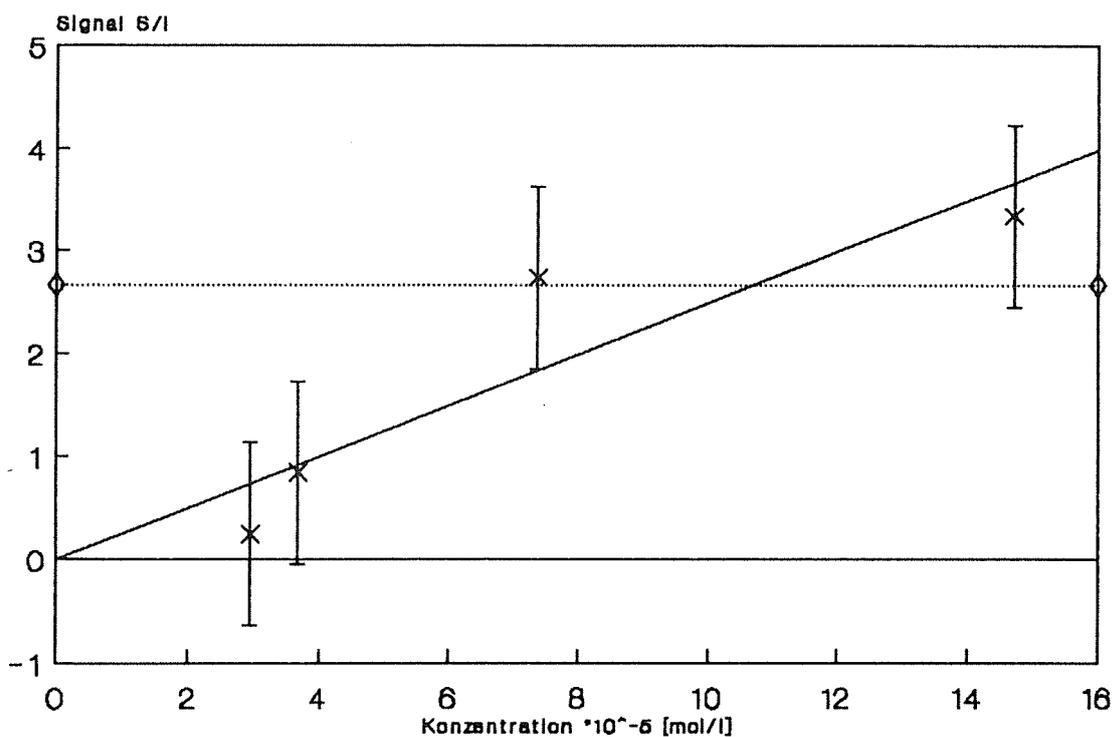


Bild 4.2.11: Konzentrationsreihe mit PAS Ni(EDTA) in PVC Zelle (mit Standardabweichung). (390 nm)

Als mittlere Standardabweichung σ wird nun berechnet mit $n = 500$:

$$\sigma = 0,95,$$

mit einer resultierenden Nachweisgrenze von:

$$c_{\min} = 1,05 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l} \quad \text{bzw.} \quad c'_{\min} = 6,8 \text{ ppm (mg/l)}$$

Bei der Wellenlänge von $\lambda = 390 \text{ nm}$ ist die photoakustische Spektroskopie etwa um den Faktor 1,6 besser als das Cary UV-VIS-Spektrometer, was einer Absorption von $\alpha = 5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ entspricht.

5. Abschlußdiskussion und Ausblick

Mit der PA-Spektroskopie konnte die Nachweisgrenze für wässrige Schwermetallösungen gegenüber einem kommerziellem Spektrometer erniedrigt werden.

Die Variation der Größe und des Materiales der PA-Zelle (Kap.4.1.6, 4.2.4) zeigt, daß auf diese Weise eine Optimierung des Signals möglich ist.

Weitere Verbesserungen gegen niederfrequente Schwingungen durch laufende Motoren des Farbstofflasers werden durch Dämpfung mit Blei erreicht. Eine vollständigere Beseitigung dieser Störungen ist nur bei Änderung des Gesamtaufbaus (Kap. 3.1.) zu erwarten:

Durch die Trennung des Anregungslasers von der photoakustischen Zelle auf zwei verschiedenen, unterschiedlich gefederten Tischen wirken sich Schwingungen besonders auf den Abstand Laserstrahl - Detektor, und so auf die Meßwerte aus (Kap 4.1.6.1.). Diese Trennung ist jedoch notwendig wegen der vom Eximerlaser ausgehenden Hochfrequenzstörungen (Kap. 4.2.4.4.). Eine Gesamtlösung ist zu erreichen, wenn die Übertragung der Lichtenergie zur PA-Zelle über einen Lichtleiter erfolgt. Durch diese Anordnung läßt sich der Detektor von den beiden Lasern trennen und so die von den Lasern herrührenden Probleme lösen.

Eine Möglichkeit, die Auswertung des Signals zu verbessern wurde in Kap. 3.5.3. diskutiert. Hier ist nun vor allem zu klären, wie sich das Signal innerhalb des Piezo detektors und der Zellenwandung fortpflanzt und inwieweit das Gesamtsignal mit der Absorption des Substrats korreliert. Wird die Auswertung verbessert, eröffnen sich weitere Möglichkeiten des technischen Ausbaus. Insbesondere bietet sich eine Miniaturisierung der Zelle und des Detektors für spätere in-line Messungen an. Die Auswertung des zeitaufgelösten Signals (J. E. Rudski et. al., 1985) eröffnet weitere Möglichkeiten, mehr Information über den eigentlichen Mechanismus der Signalerzeugung, über die Energiebilanz hinaus, zu erhalten. Auf diese Weise läßt sich die PA-Spektroskopie im Gebrauch weiter vervollkommen gegenüber herkömmlichen Methoden.

7. Literatur

- Adelhelm, K., Faubel, W., Ache, H.J., Fres. J. Anal. Chem. 338 (1990) 259-264
- Adelhelm, K.; Diplomarbeit, Uni Karlsruhe (T.H.) (1989)
- Arbeitsblatt W 151 Eignung von Oberflächenwasser für die Trinkwasserversorgung,
Deutscher Verein von Gas und Wasserfachmännern e. V., 1975
- Bell, A.G.; Am. J. Sci. 20 (1880) 305
- Bewertungsverfahren der Hamburger Baubehörde von 31. 12. 1985
- Brackmann, U., Lambdachrome Laser Dyes, Lambda Physik, Göttingen (1986)
- Braslavsky, S.E.; In CRC-Handbook of Photochemistry, 1989, S.327 - 355
- EG-Richtlinie (80/778/EWG) vom 15. 7. 1980 EG Abt. Nr. L 229 30.8.1980
- Gehring, U. et. al. Galvanotechnik 80,(2) (1989) 406 - 419.
- Gerthsen, Kneser, Vogel; Physik, Springer Verlag Berlin, 12. Aufl. 1974
- Harvard Graphics Ver. 2.0, Software Publishing Corporation, USA
- Hunt, F.V.; in American Institute of Physics Handbook (1972) Seite 3-37
- Jablonsky, A.; Nature 131 (1933) 839
- Jander Blasius, Hirzel Verlag Stuttgart, 13. Aufl. 1989
- Klenze, R.; Kim, J.I.; Radiochim Acta, 44/45 (1988) 77-85
- Lahmann et. al. , Chem Phys, Lett 45 (1977) 177
- Lehrmann, R.; Diplomarbeit, Uni Karlsruhe (T.H.), (1990)
- Leitfaden Bodensanierung Niederlande, vom 14. 11. 1988 der Niederlande, Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage, Niederlande, 1988
- Luft, H.; Z. Tech. Phys. 24, (1943) 97

- Lüscher,E.; in Photoacoustic Effect, Principles And Applications, Vieweg, Braunschweig 1984, S. 1 - 7
- Lyanshev,L.M., Sedov,L.V.; Sov. Phys. Acoust. 27(1) (1981) 4
- Math CAD Ver. 2.5, MathSoft, Inc. 1989
- Mercadier,M.E.; Phil. Mag. 11 (1881) 78
- Merian, E., Metalle in der Umwelt, Verlag Chemie, Weinheim 1984
- Millner, R. Ultraschalltechnik, Physik Verlag, Weinheim, 1987, S.69
- Morris,D.E. et. al. For presentation at the 200th national american chemical society meeting, Washington D.C., 1990
- Nelson,E.T.; Patel,C.K.N.; Opt. Lett. 6(7) (1981) 354
- NTA. Studie über die Umweltverträglichkeit von Nitrilotriazetat (NTA), hrsg. von der NTA-Koordinationsgruppe im Hauptausschuß Phosphate und Wasser der Fachgruppe Wasserchemie in der GDCh durch H.Bernhard u.a., 1. Auflage, Verlag Hang Richarz, St. Augustin, 1984
- Ohnsorge, F.K., Duldbare Konzentrationen des Nickels im Trinkwasser. Gas-Wasser-fach., Wasser, Abwasser 123 (1982) 492-494.
- Patel, C.K.N., Tam, A.C.; Nature, (London) 280 (1979) 302
- Patel,C.K.N.; Tam,A.C.;Rev. Mod. Phys. 53(3) (1981) 517
- Preece,W.H.; Proc. Roy. Soc. 32 (1881) 506
- Quentin, Trinkwasser, Springer, Berlin 1988
- Rayleigh (Lord), Nature, 23 (1881) 274
- Röntgen,W.C.; Ann. Phys. und Chem. 12 (1881) 155
- Rosencwaig,A.; Opt. Comm 7 (1973) 305
- Rosencwaig,R.; Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy, R.E. Krieger Publishing Company, Malabar, Florida, 1990

Rudski, J.E. et al; J. Am. Chem. Soc. 107 (1985) 7849 - 7854

Sawada, T., Oda, S.; Anal. Chem. 53 (1981) 471

Schweizer Qualitätsziele, Der Schweizer Bundesrat, Stand 1. 4. 1977

Sigrist, M.W., Kneubühl, F.K.; J. Acoust. Soc. Am. 64(6) (1978) 1652

Stumpe, R, Dissertation, TU München, (1986)

Stumpe, R. et. al. Appl. Phys. B 34 (1984) 203-206

Tam, A.C.; in Ultrasensitive Laser Spektroskopie, Ed. D. S. Klinger, Academic Press,
New York 1983, 1-109

Trinkwasserverordnung: (TrinkwV 1986) BGBl. I S. 760ff

Umweltschutz in Baden-Württemberg, Herausgeber: Landesanstalt für Umweltschutz
Ba.Wü., Karlsruhe, 1989

Wedler, G. Lehrbuch der Physikalischen Chemie, Verlag Chemie, 2. Aufl. 1985

WHO-Leitlinien, Geneva, 1984

8. Anhang

8.1. Grenzwerte

Das Element Kupfer ist weitverbreitet: Im Meerwasser findet es sich bis zu 0,3 $\mu\text{g/l}$ (ppb), in allgemeinen Oberflächenwassern bis zu 10 ppb (Merian, 1985). Es ist ein essentielles Spurenelement mit einer recht geringen Konzentrationsspanne zwischen der notwendigen Aufnahme und dem Eintreten gesundheitlicher Störungen (Quentin, 1983). Mit der Nahrung werden täglich 1-6 mg Cu aufgenommen, wovon nur 0,5 - 2 mg resorbiert werden. Übersteigt der Kupfergehalt des Trinkwassers 800 ppm, kann es schon für Kleinkinder unverträglich sein. Die EG-Richtlinie gibt unter diesen Gesichtspunkten einen Richtwert von 100 ppm für das Trinkwasser an.

Der durchschnittliche Ni-Gehalt von Gewässern ist gering und liegt im Meerwasser unter 0,1 ppb. Im Oberflächenwasser finden sich Konzentrationswerte von in der Regel 80 - 90 ppb; im Trinkwasser liegen die Werte unter 20 ppb (Quentin, 1988). Der Grenzwert der EG-Richtlinie von 50 ppb entspricht in etwa den toxikologischen Gesichtspunkten (Ohnsorge, 1982).

Grenzwertfestlegungen weisen ein vielschichtiges Profil auf (Umweltschutz in Baden-Württemberg, 1989):

-Es sind Vorsorgewerte, um zukünftige, noch nicht genau bekannte Gefahren für den Menschen und seine Umwelt abzuwenden.

-Es handelt sich um allgemeine Grenzen für das Maß der Freisetzung von z.B. Schadstoffen und Lärm oder für Eingriffe in den Naturhaushalt.

-Sie können entweder Höchstgrenzen darstellen, wie z.B. Emission und Immissionswerte der Technischen Anleitung Luft, oder, wie die MAK-Werte (Maximale Arbeitsplatzkonzentration), durchschnittliche einzuhaltende Regelwerte sein. Sie können aber auch Orientierungs-, Ziel- und Leitfunktion haben wie die Leitlinien der WHO (World Health Organization) oder die MIK-Werte (Maximale Immissionskonzentration).

-Grenzwerte können von Behörden vollzogen werden, wenn sie in Gesetzen, Verordnungen oder technischen Regeln festgelegt sind.

-Der gesamte Verlauf von Schadstoffen auf ihrem Weg von der Entstehung über die Emission, den Transport, die Immission, ihrer Aufnahme in den Lebewesen, und ihrer Folgeprodukte muß in den Grenzwerten berücksichtigt werden.

Oft sind Grenzwerte pragmatische Kompromisse. Auf der einen Seite stehen die ökonomischen Zwänge und wissenschaftlich technischen Bedingungen. Die hohen Qualitätsanforderungen an das Trinkwasser und an den Naturschutz zeigen die andere Seite.

Folgende drei Verordnungen in Bezug auf die Trinkwasserreinhalte sind zu nennen:

TrinkwV:

Die Trinkwasserverordnung (Trinkwasserverordnung: TrinkwV 1986 BGBl. I S. 760ff) der Bundesrepublik legt die Anforderungen an Trink- und Brauchwasser nach mikrobiologischen und chemischen Kriterien fest. Die Grenzwerte entsprechen Höchstkonzentrationen.

EG-Richtlinie:

Die Qualität des Wassers für den menschlichen Gebrauch muß dieser Richtlinie (EG-Richtlinie vom 15.7.1980 EG Abt. Nr. L 229 30.8.1980) entsprechen. Sie besitzt Rechtsnormqualität in der Bundesrepublik. Die Richtzahlen stellen eine Empfehlung der Bundes- und Landesbehörden für die Wasserwerke dar und entsprechen den Richtwerten der WHO. Die zulässigen Höchstkonzentrationen bedeuten Grenzwerte, die bei nationaler Gesetzgebung nicht überschritten werden dürfen.

WHO-Leitlinien :

Die World Health Organization nennt Leitlinien für organische und anorganische Gewässerkontamination (WHO-Leitlinien, Geneva, 1984). Es handelt sich um Vergleichs- und Anhaltswerte für die nationale Gesetzgebung.

Für die Grundwasserreinhaltung seien als Beispiel zwei Richtlinien angeführt:

Leitfaden Bodensanierung, Niederlande:

Er enthält Sanierungsempfehlungen, wenn gewisse Stoffkonzentrationen überschritten werden (Leitfaden Bodensanierung Niederlande, vom 14. 11. 1988 der Niederlande, Staatsuitgeverij, 's-Gravenhage, Niederlande, 1988).

Bewertungsverfahren der Hamburger Baubehörde:

Dieses Verfahren (Bewertungsverfahren der Hamburger Baubehörde von 31. 12. 1985) entspricht in etwa den Sanierungsempfehlungen der Niederlande und hat für die Stadt Hamburg verwaltungsinterne Bindung. Ist der sog. U-Wert erreicht, sollten weitergehendere Untersuchungen der Grundwassergüte stattfinden. Bei Überschreitung der sog. S-Werte, sind Sanierungsmaßnahmen nach bestimmten Bewertungskriterien einzuleiten.

Die unterschiedlichen Grenzwerte der einzelnen Richtlinien und die gemessenen Nachweisgrenzen in Bezug auf die genannten Metalle Kupfer und Nickel gehen aus folgender Tabelle hervor:

Verordnung	Kupfer	Nickel	Bemerkungen
EG, 1980,	100ppb($\mu\text{g/l}$)	50ppb	Trinkwasser
WHO,1984	1000ppb		Richtwert
Hamburg, Baubeh.	200ppb	200ppb	Grenzwert für Grundwassersanierung
"	50ppb	20ppb	Grenzw. zur Güteprüfung
Niederlande	15ppb	15ppb	Hintergrundwerte
"	50ppb	50ppb	Prüfwerte
Arbeitsblatt W151	300ppb	30ppb	nat. Belastungsgrenze
"	50ppb	50ppb	künstliche Belastungsgrenze
Baden Württemberg	2000ppb	2000ppb	Abwasser Richtwert
Schweiz 1977	10ppb	50ppb	Qualitätsziel für Oberflächenwasser
Schweiz, Grenzwert	500ppb	2000ppb	Qualitätsziel für das Einleiten in Fließgewässer

Anhang 8.2: Berechnung von S/I und Mittelwertbildung

Bsp. Nickellösung in PVC-Zelle, Konzentration $1,47 \cdot 10^{-4}$ mol/l
(Kap. 4.2.5.)

Einlesen der Wertedatei in Matrix cueb:

```
cueb := READPRN [ ni40
                  dat ]
```

Anzahl der Wertepaare:

```
a := rows(cueb)
```

```
a = 500
```

```
i := 0 .. a - 1
```

Berechnung von S/I:

$$fm_i := \frac{cueb_{i,0}}{cueb_{i,1}}$$

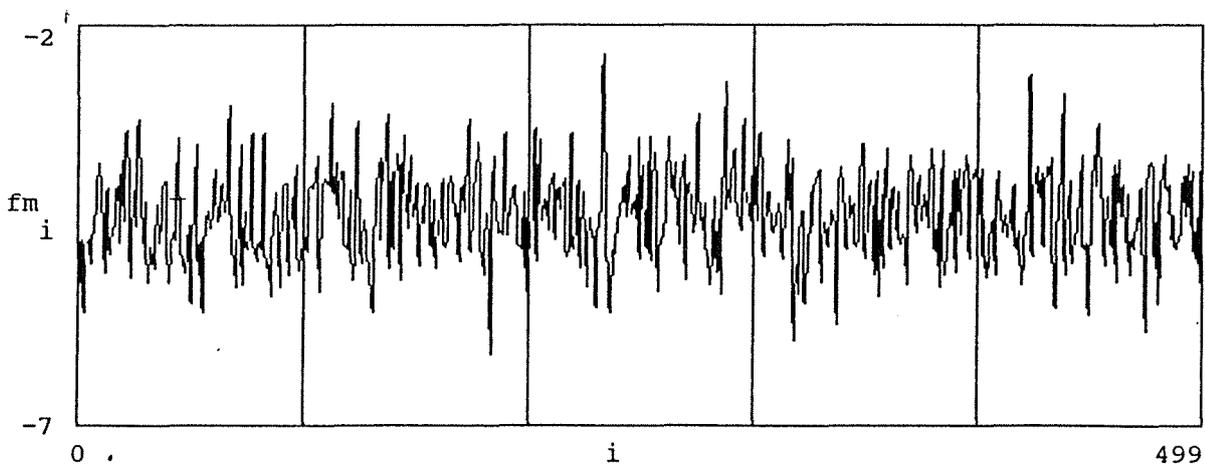
Mittelwert von S/I:

```
mean(fm) = -4.3836276072
```

Standardabweichung:

```
stdev(fm) = 0.5654045879
```

Grafische Darstellung der Meßpunkte:



Anhang 8.3 Auswertung der LIPAS-Messung einer Konzentrationsreihe:

Exemplarisch:
Nickel in der PVC-Zelle (Kap. 4.2.5.)

Konzentration:

x: $c \cdot 10^{-6}$ molar,
$$x :=$$

i
147
73.7
36.8
29.5

LIPAS-Signal:

y: SA/sb

i := 0 .. 4

$$y :=$$

i
4.4
3.8
1.9
1.3

Molgewicht des Ni:

gmol := 63.546

Zahl der Wertepaare:

N := rows(x)

i := 0 .. N - 1

Umrechnung der Konzentration in ppb:

$$\text{ppb}_i := x_i \cdot \text{gmol} \cdot 10^3$$

$$\text{ppb}_i$$

$9.341 \cdot 10^3$
$4.683 \cdot 10^3$
$2.338 \cdot 10^3$
$1.875 \cdot 10^3$

Lineare Regression:

Steigung:

m := slope(x,y)

m = 0.025

linear(x) := m · x + b

Ordinatenabschnitt (Untergrund):

b := intercept(x,y)

b = 1.053

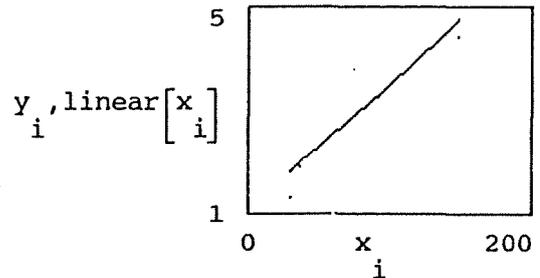
Skizze:

Mittlere quadratische Abweichung:

$$\text{SSE}_L := \sum \left[(y_i - \text{linear}(x_i))^2 \right]$$

$$\text{MSE}_L := \frac{\text{SSE}_L}{N - 2}$$

$$\text{MSE}_L = 0.586$$



Abendlandes 3
 Absolutwerte 26
 Absorbierte Energie 10
 Adelsheim 16
 Aggressiven Lösungen 23
 Aktinidenuntersuchungen 26
 Akustischen Impedanz 19
 Anlage 16
 Ansprechzeit des Piezokristalls 13
 Argonlaser 21
 Aufbau 18
 Auswertung 26
 Bäder 28
 Behörden 62
 Bell 7
 Bewertungsverfahren 63
 Bewußtseins 3
 Blei- Zirkonoxid-Scheibe 18
 Bleiklotz 18
 Boxcar 19, 20
 Boxcartechnik 6
 Boxcarwerte 21
 Breitbandvorverstärker 19
 Chelat-Komplexbildnern 3
 Chelatkomplexe 28
 Chelatkomplexen 29
 Cl-DAAB 25
 CuII Absorptionsspektrum 31
 Delaygenerator 19
 Desaktivierungsvorgänge 6
 Detektionsverfahren 6
 Dichte ρ_1 12
 Diffusionskoeffizient 12
 Diffusionslänge 12
 Digital-Analogwandler 20
 Digitalen Speicheroszillografen 26
 Dioxan 17
 Druckänderung 9
 Druckschwankungen 25
 Druckwelle p_1 13
 Durchflusszelle 23
 Durchfluß-PA-Zelle 25
 Durchflußzelle 25
 EDTA-Komplexes 30
 EG&G 19
 EG-Richtlinie 62
 Elektrolyt 28
 Erweiterung 25
 Ethylendiamintetraessigsäure 28
 Excimerlaser 17
 Eximer-Farbstofflaserkombination 6
 Farbstoffe 17
 Farbstofflaser 17
 Fluoreszenz 6
 Folgeprodukte 3, 62
 Fortpflanzungsgeschwindigkeit 9
 Friedrich II 3
 Fünfringe 29
 Gasgekoppelte photoakustische Zelle 8
 Gasphasenmikrofon 8
 Gefährdungspotential 3
 Genauigkeit 21
 Geometrische Verhältnisse 10
 Gespeicherte Wärme 6
 Gesundheit 3
 Grauscheibe 17
 Grenzwerte 63
 Grundwasserreinhalteung 62
 Hochpassfilter 19
 HPLC 23
 HPLC-Pumpe 25
 Hunt 12
 In-line 3
 In-line Messungen 25
 Informationsgehalt 26
 Integrator 19
 Intensitätsverteilung 17
 Intersystem crossing 6
 IR-Gas Analysator 7
 Isobarer spez. Wärmekapazität c_p 11
 Isochore spez. Wärmekapazität 12
 Jablonsky 5
 Kapazität 14
 Kompromisse 62
 Kontamination 19, 22
 Kontinuierlichen Anregung 6
 Kupferabscheidung 28
 Kupferion 30
 Kurvenverlauf 21
 Lahmann et. al. 21
 Lambda Physik 17
 Lambert Beer 10
 Laserkalorimetrie 6
 Lasermedium 17
 Lineare Regression 21
 Linearität 17
 Lock-In-Verstärker 6, 22
 Luft 7
 MAK-Werte 61
 Mercadier 7
 Meßapparat 16
 Metallverarbeitenden Industrie 3
 MIK-Werte 61
 Modulationsfrequenz 25
 Morris 26
 Morris et. al. 26
 Nabla-Operator 12
 Nanosekundenbereich 6, 12
 Naturhaushalt 61
 Naturschutz 62
 Nelson et.al. 12
 Ni-Gehalt 61
 Nichtlineares Verhalten 17
 Ökonomischen Zwänge 62
 Opt. Kalorimetrie 6
 Peakspitze 20
 Phosphoreszenz 6
 Photoakustischen 20
 Photophone 7
 Photothermischen Verfahren 4
 Piezoelektrische Detektor 17
 Piezoelektrischen Detektors 19
 Pulsrate 17
 Pyridin 2 17
 Qualitätsanforderungen 62
 Quarzküvette 22
 QUI 17
 Rechner 20
 Recyclingverfahren 28
 Reduktion 28
 Referenz 21, 22
 Reflexionssignale 20
 Relaxationsvorgänge 6
 Resistenz 23
 Risiken 3
 Röntgen 7
 Sanierungsempfehlungen 63
 Sättigungerscheinungen 17
 Sawada et. al. 25
 Schadstoffe 3
 Schallsignal 20
 Schallübertragung 17
 Schallwelle 9
 Schwankungen 21
 Sonnenlicht 7
 Spannungsverstärkung 19
 Spectrophone 7
 Speicheroszillographen 19
 Spiegelapparat 7
 Spin-Bahn Kopplung 6
 Stabilität 3
 Stauferkaisers 3
 Strahlungslosen Übergänge 6
 Streulichtabsorption 19
 Stumpe et. al. 23
 Suprasil-Quarzfenster 17
 β -Carotin 21
 Tabelle 63
 Temperaturanstieg 11
 Temperaturanstieg DT_1 12
 Thermische Ablenkung 6
 Thermische Linse 6
 Tor 20
 Toröffnungszeit 20
 Transmissionskoeffizienten 8
 Transport 12
 Trigger 20
 Trinkwasserreinhalteung 62
 Trinkwasserverordnung 62
 Triplettzustand 6
 Übersicht 16
 Übertragungszeit 9
 Umwelt 3
 Umweltbelastungen 3
 Umweltschutzgesetze 3
 Untergrundkompensation 22
 UV-Detektor 25
 Varianten der Meßzelle 21
 Verlauf 62
 Verordnungs 63
 Verstärkerküvette 17
 Verzögerung 20
 Verzögerungszeit 20
 Vorsorgewerte 61
 Vorverstärker 19
 Wärmeenergie 11
 Wellenfunktion 13
 Wellengleichung 12
 WHO-Leitlinien 62
 Zentration 29
 Zylindervolumen V 11