



KfK 5390
August 1994

Die Thermische Linse als Detektorsystem für die Spurenanalytik in flüssigen Systemen

T. S. Schulz, W. Faubel, H. J. Ache
Institut für Radiochemie
Projekt Mikrosystemtechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Projekt Mikrosystemtechnik

KfK 5390

**Die Thermische Linse
als Detektorsystem für die
Spurenanalytik in flüssigen Systemen**

T. S. Schulz, 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, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Die Thermische Linse als Detektorsystem für die Spurenanalytik in flüssigen Systemen

In der vorliegenden Arbeit werden die Miniaturisierung und die Anwendungsmöglichkeiten der *Thermischen Linse* beschrieben.

Zur Miniaturisierung wurde ein Aufbau eingeführt, der sich durch eine ungewöhnliche Strahlführung der Lichtquellen, dem Probenlaserstrahl und dem Anregungslaserstrahl, auszeichnet. Die dadurch erhaltene Nahfeld-Thermische Linse (NF-TL) konnte erfolgreich mit gepulstem und kontinuierlichem Anregungslaserlicht betrieben werden.

Zur Beurteilung der Leistungsfähigkeit wurde die NF-TL mit konventionell aufgebauten Thermischen Linsen verglichen. Die Detektionsstrecke konnte von etwa 1 m auf 0,005 m reduziert werden, ohne eine Einbuße an Empfindlichkeit feststellen zu können. Die Nachweisgrenze von Pestiziden in Wasser, gemessen bei 363,8 nm, betrug $8 \cdot 10^{-6}$ Absorptionseinheiten.

Darüber hinaus wurde die NF-TL auf ihre Tauglichkeit zur Messung mit fließenden Medien überprüft. Als Applikation wurde die Thermische Linse erfolgreich mit der HPLC kombiniert. Dabei konnte ein neuentwickeltes computergestütztes Auswerteverfahren zum Einsatz gebracht werden.

Summary

The thermal lens used as a detector system for trace analysis in liquid systems

This paper describes the miniaturization und the application of the *thermal lens*.

For the miniaturization the two lightsources (probe beam and excitation beam) were guided in an extraordinary way. The final miniaturized set-up, the nearfield thermal lens (NF-TL), was successfully used both with pulsed und continuous wave lasers.

In comparison to conventional thermal lenses the distance between detector and probe could be reduced from about 1 m to 0.005 m without any loss of sensitivity. The limit of detection for pesticides in water was found to be $8 \cdot 10^{-6}$ absorption units at a wavelength of 363.8 nm.

Furthermore the nearfield thermal lens was proved as a detector for flowing samples. As an application, the combination of the NF-TL with HPLC is described. For these measurements a newly developed computer based evaluation method was used.

Inhaltsverzeichnis

Zusammenfassung	i
Summary	ii
1 Einleitung	1
1.1 Die Funktionsweise der Thermischen Linse	7
1.2 Das TL-Signal	10
1.2.1 Strahlungslose Desaktivierung	10
1.2.2 Die Temperaturverteilung	11
1.2.3 Die Änderung des Brechungsindex und die photothermisch induzierte Linse	14
1.2.4 Die Signaldetektion	16
1.2.5 Die Beschreibung der optischen Eigenschaften der photothermisch induzierten Linse mittels der Fourier-Optik	18
2 Experimentelles	20
2.1 Beschreibung der Thermischen Linsen	20
2.1.1 Die Ermittlung der Laserstrahlradien	20
2.1.2 Der cw Argonionenlaser als Anregungslichtquelle	21
2.1.2.1 Kollineare cw Nahfeld-Thermische Linse	21
2.1.2.2 Die cw NF-TL mit Lichtwellenleiteranbindung	26
2.1.2.3 Kollineare cw Fernfeld-Thermische Linse	28
2.1.2.4 Die elektronischen Einrichtungen zur Meßwertaufzeichnung	29
2.1.3 Die Thermische Linse mit gepulstem Anregungslasersystem	31
2.1.3.1 Gepulste, kollineare Nahfeld-Thermische Linse	31
2.1.3.2 Gepulste NF-TL mit im spitzen Winkel gekreuzten Laserstrahlen	36
2.1.3.3 Die elektronischen Einrichtungen zur Meßwertaufzeichnung	40
2.2 Aufbauten zur Messung mit strömenden Medien	41

2.2.1	Durchflußapparatur	41
2.2.2	HPLC mit der cw NF-TL als Detektor	45
2.3	Auswertung	47
2.3.1	Einführung	47
2.3.2	Analoge Verfahren zur Meßwarterfassung	48
2.3.2.1	Lock-in-Verstärker	48
2.3.2.2	Boxcar-Verstärker	49
2.3.3	Numerische Auswertung für die Thermische Linse mit cw An- regung	49
2.3.3.1	Die direkte Ermittlung des Meßwertes aus dem TL- Signal	50
2.3.3.2	Schnelle Fourier Transformation	51
2.3.3.3	Meßwertermittlung durch Regressionsrechnung	52
2.4	Reagenzien	56
2.4.1	2,4-Dinitro-o-kresol (DNOC)	56
2.4.2	$\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ und $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$	58
2.4.3	Reagenzien für die HPLC	58
3	Versuchsergebnisse	61
3.1	Die apparativen Einflußparameter	61
3.1.1	Die Energie- und Leistungsabhängigkeit des TL-Signals	61
3.1.2	Die Modulationsfrequenz	65
3.1.2.1	Die Abhängigkeit der Lock-in-Meßwerte von der Mo- dulationsfrequenz	67
3.1.2.2	Meßwertstreuung in Abhängigkeit von der Modula- tionsfrequenz	68
3.1.3	Ortsabhängigkeit des TL-Signals bei der gepulsten gekreuzten NF-TL	69
3.1.3.1	Die Zeitabhängigkeit des TL-Signals bei der gepul- sten gekreuzten NF-TL	74
3.1.3.2	Abstand zwischen Lichtwellenleiter und Küvettenwand	76
3.1.4	Der Kerndurchmesser der Lichtwellenleiter als Einflußparameter	77
3.1.5	Die Apertur der Küvette als Einflußgröße	78
3.2	Die Thermische Linse im Durchflußbetrieb	80
3.2.1	Einführung	80
3.2.2	Die Abhängigkeit des TL-Signals von der Durchflußgeschwin- digkeit	81
3.2.3	Lock-in-Meßwerte der cw NF-TL bei Variation der Strö- mungsgeschwindigkeit	83
3.2.3.1	Qualitative Betrachtungen zum Einfluß der verblei- benden thermischen Linse	85

3.2.4	Vergleich zwischen verschiedenen Küvettentypen	87
3.2.5	Konzentrationsabhängigkeit	89
3.2.6	Gegenseitige Beeinflussung von Chopperfrequenz und Durchflußgeschwindigkeit bei den TL-Experimenten	89
3.2.7	Boxcar-Meßwerte der gepulsten NF-TL bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit	93
3.2.8	Qualitative Interpretation der Durchflußexperimente	95
3.2.9	Gleichzeitige Ermittlung von Extinktion und Strömungsgeschwindigkeit durch Regressionsrechnung	99
3.3	Die Nachweisgrenze als Beurteilungskriterium	104
3.3.1	Die Definition der Nachweisgrenze	104
3.3.2	Auswahl des optimalen Auswerteverfahrens zur Bestimmung der Nachweisgrenze	105
3.3.3	Die Nachweisgrenzen im Vergleich	107
3.3.3.1	Die konventionelle Spektralphotometrie als Konkurrenzverfahren	107
3.3.3.2	Die TL-Konfigurationen im Vergleich	108
3.3.3.3	Literaturvergleich	112
3.4	Die cw NF-TL als HPLC-Detektor	114
Zusammenfassung und Ausblick		120
Anhang		123
A.1	Die Temperaturverteilung	123
A.2	Herleitung des TL-Signals $S(t)$	128
A.3	Rechnungen mit der Regressionsfunktion	131
Abbildungsverzeichnis		133
Tabellenverzeichnis		137
Literaturverzeichnis		138

Kapitel 1

Einleitung

Mit den photothermischen Verfahren läßt sich die Absorption von Licht in einer Qualität messen, die mit der klassischen Photometrie kaum möglich erscheint. Sie bieten sich damit als Verfahren zum spurenanalytischen Nachweis von Umweltschadstoffen an, die ihre schädigenden Wirkungen auch noch in sehr großer Verdünnung entfalten. Allerdings sind die Methoden relativ jung, so daß zur Verbesserung ihrer Akzeptanz in der Spurenanalytik weiterhin Entwicklungsbedarf besteht. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte daher am Beispiel der Detektion von Pestiziden in Wasser die Leistungsfähigkeit der Thermischen Linse, einem photothermischen Verfahren, ausgebaut werden.

Mit den in der Landwirtschaft gegenwärtig verwendeten Pflanzenschutzmitteln ist eine nicht unerhebliche Umweltbelastung natürlicher Gewässer verbunden. Um die daraus erwachsenden Probleme und Schädigungen zu begrenzen, wurden gesetzliche Regelungen entworfen, die die Pestizidhöchstbelastungen verschiedener Gewässertypen vorschreiben. Für die Bundesrepublik Deutschland ist die EG-Richtlinie aus dem Jahre 1985 maßgebend, die die zulässigen Höchstmengen an Umweltschadstoffen in Trink- und Grundwasser festlegt [Tri85]. Sie wurde am 1. Oktober 1986 in die Neufassung der deutschen Trinkwasserverordnung (TrinkwV) übernommen, worin als Grenzwerte für ein einzelnes Pestizid $0,1 \mu\text{g/l}$ und für die Summe aller Pestizide $0,5 \mu\text{g/l}$ im Trinkwasser vorgeschrieben werden [Tri86].

Mit der Einführung der Trinkwasserverordnung entstand angesichts der niedrigen Grenzwerte ein enormer Bedarf an analytischem Instrumentarium zur Überwachung und Einhaltung der Bestimmungen [Aur91]. Gefordert waren und sind Verfahren, die billig, einfach zu handhaben und direkt, also ohne vorherige Anreicherungsverfahren, die geforderten Konzentrationen an Pestiziden zuverlässig anzeigen. Hier bieten sich die sogenannten photothermischen Verfahren an, die bei relativ einfacher Handhabung zur Messung kleiner Lichtabsorptionen geeignet sind, und die damit den Nachweis von einzelnen Pestiziden bis zu einer Konzentration von $0,1 \mu\text{g/l}$ ermöglichen sollten [Dov87, RR93].

Die unterschiedlichen photothermischen Verfahren wurden aus diesem Grunde

am Institut für Instrumentelle Analytik und Radiochemie aufgebaut, weiterentwickelt und miteinander verglichen. Dabei wurde mit der *Laserinduzierten Photoakustischen Spektroskopie* (LIPAS) begonnen, bei der die durch Absorption eines Excimerlaserstrahls in der Probenlösung erzeugte Schallwelle mittels eines piezoelektrischen Druckaufnehmers gemessen wird [AFA90, KFA91, Sta92, AFA91, Ade92]. Es folgten Aufbau und Weiterentwicklung der *Photothermischen Ablenkungsspektroskopie* (PDS, *photothermal deflection spectroscopy*), der *Thermischen Linse* (TL) und der *Photothermischen Interferometrie* (PTPS, *photothermal phase shift spectroscopy*) [FSS+94], bei denen die Detektion des vom Analyten absorbierten Laserlichtes durch einen 'Probenlaserstrahl' ermöglicht wird. Ein Vergleich zwischen den verschiedenen Methoden wurde anhand der erreichten Nachweisgrenzen durchgeführt.

Bei dieser Vorgehensweise lag ein wichtiger Arbeitsschwerpunkt in der Untersuchung der Verwendungsfähigkeit der photothermischen Verfahren für bestimmte analytische Zwecke. Die hierbei vorwiegend verfolgten Zielsetzungen betrafen die Anbindung der einzelnen Methoden an Chromatographen, die 'In Line'-Analytik mit strömenden Medien, die Verwendung realer, kolloidhaltiger Lösungen, die Miniaturisierung und die Fernkontrolle der Apparaturen. Obwohl die Arbeitsgruppe erst seit etwa 1989 an der Forschung auf diesem Gebiet tätig ist, konnten in allen Teilgebieten Erfolge erzielt werden, wobei der vergleichende, parallele Betrieb von vier photothermischen Verfahren mit flüssigen Probensystemen eine Besonderheit darstellt [FSS+94].

Die photothermischen Verfahren mit optischer Detektion, zu denen die in dieser Arbeit vorgestellte Thermische Linse, die PTPS und die PDS zählen, wurden im einzelnen unter folgenden Gesichtspunkten untersucht: Die PDS wurde von B. Bohner mit dem Ziel aufgebaut und eingesetzt, kleine Nachweisgrenzen in wässrigen Systemen für Pestizide zu erreichen und gleichzeitig über Lichtwellenleiteranschluß die Fernkontrolle zu ermöglichen [Boh92, BFA92, BFA91]. Im Rahmen der dabei angefertigten Dissertation wurde begonnen, mit realen Proben (Trinkwasser, Rheinwasser) zu messen. Ein wesentliches Problem bei diesen Experimenten stellte der störende Einfluß der kolloidal gelösten Partikel dar. Eine systematische Untersuchung dieses Problemfeldes wurde von Q. E. Khuen mit der PDS durchgeführt [KFA94b, KFA94a, Khu94].

Eine der empfindlichsten Methoden unter den photothermischen Verfahren ist die Thermische Linse [Dov87]. Ihr Aufbau erfolgte in Hinblick auf die Anbindung an die HPLC, die Untersuchung mit strömenden Medien und unter dem Gesichtspunkt der Miniaturisierung [FSS+94, SF92]. Wesentliche Neuerung gegenüber den in der Literatur beschriebenen Thermischen Linsen lag in der drastischen Verkleinerung des Detektorkopfes, wobei die Empfindlichkeit bei der Messung der Lichtabsorptionen in wässrigen Medien kaum beeinträchtigt wurde.

Geschichtliche Entwicklung der TL als spurenanalytische Methode

Die Thermische Linse war neben der Photoakustik eines der ersten photothermischen Verfahren, das von J. P. Gordon et al. 1964 erstmals beschrieben wurde [GLM⁺64]. Sie wurde eher zufällig in den Bell-Laboratorien bei dem Versuch entdeckt, die Intensität der Laser-Raman-Streuung von Benzol zu erhöhen. Eine mit der Probenlösung gefüllte Brewster-Winkel-Küvette wurde in den Resonator eines He-Ne-Lasers eingesetzt, um die dort höhere Laserlichtleistung auszunutzen. Nach Einbau der Zelle verhielt sich der Laser so, als wäre anstelle der Probe eine Linse mit einer Brennweite von -1 m eingebaut worden. Die Wirkungsweise dieses Effektes wurde erkannt, und die photothermisch induzierte Gradientenindexlinse erhielt die Bezeichnung *thermal lens* beziehungsweise *thermal lensing*.

1965 veröffentlichte dieselbe Arbeitsgruppe ein Modell zur Ableitung der beobachteten Effekte und über die Bildung der photothermischen Linse, das für alle weiteren Untersuchungen wegweisend war [GLM⁺65].

Schon 1966 beschrieb K. E. Rieckhof eine Anordnung, bei der die Probenküvette vor den Anregungslaser, also außerhalb des Laserresonators, aufgestellt wurde. Diese Technik wurde allerdings erst 1973 von C. Hu und J. R. Whinnery mit Erfolg weiterentwickelt [HW73].

1972 stellten F. R. Garbiner et al. [GSF72] eine Thermische Linse vor, bei der die Detektion der photothermisch induzierten Linse durch einen zweiten Laserstrahl, den sogenannten *Proben- oder auch Detektionslaserstrahl*, realisiert wurde. Diese Weiterentwicklung, die von den Autoren als *double beam thermal lens* (Zweistrahl-Thermische Linse) bezeichnet wurde, stellte einen wichtigen Schritt bezüglich der Verbesserung der Detektionstechnik bei der Thermischen Linse dar.

Die Zweistrahltechnik wurde von M. E. Long et al. 1976 [LSA76] durch eine zentrosymmetrische Führung der beiden Laserstrahlen weiter verbessert. Außerdem setzten sie einen Farbstofflaser ein, der es ihnen ermöglichte, Absorptionsspektren zu messen. Diese Anordnung wurde als kollineare Zweistrahl-Thermische Linse (*col-linear dual-beam thermal lensing spectrometer*) bezeichnet. Im Gegensatz dazu erhielten experimentelle Anordnungen, bei denen sich die beiden Laserstrahlen im 90°-Winkel kreuzten, die Bezeichnung Transversale Thermische Linse (*transverse dual-beam thermal lensing spectrometer*).

Schon 1977 wurde in einem amerikanischen Patent vorgeschlagen, die photothermischen Verfahren¹ zur Detektion von Analyten im Anschluß an eine flüssigkeitschromatographische Trennung zu verwenden [Kre77]. Wenige Jahre später wurde in der Literatur die Thermische Linse als Chromatographie-Detektor beschrieben [LH81]. Es folgten Weiterentwicklungen unter den unterschiedlichsten Gesichts-

¹Das photothermische Meßprinzip wird dort als 'calorimetric absorbance measurement' bezeichnet.

punkten, bei denen die Detektorkopfgröße nur eine untergeordnete Rolle spielte [BM82, Mor83, BM83b, PM84, SVKM84, PM85, NHD85, YHDIC86, SY86, NBD87, YH87, DZNB87, XT90, Del91, Tra92].

Neben der Verwendung der Thermischen Linse für die Chromatographie wurden auch andere Trennverfahren mit diesem Detektortyp kombiniert. Eine der gegenwärtig interessantesten Applikationen ist die Anbindung der TL an ein Kapillarelektrophorese-System. Sie kann in diesem Einsatzgebiet aufgrund ihres kleinen Detektionsvolumens als sinnvolle Ergänzung zu anderen Detektionsmethoden angesehen werden [DCL91, TFL92, WD92].

Eine insbesondere bei den Flüssigkeitschromatograph-Detektoren zu berücksichtigende Einflußgröße stellt die Strömungsgeschwindigkeit der Probe dar. Daher wurde schon früh mit Untersuchungen an strömenden Medien in Zusammenhang mit der Thermischen Linse begonnen [DH81a, LH81]. Noch ältere Betrachtungen beschäftigten sich zunächst mit dem Einfluß der natürlichen Konvektion auf die photothermisch induzierte Linse [WMD67, DH81b, BM83a, ARACRR90]. Es wurden vereinfachte Modelle entwickelt, die die Signalabhängigkeit unter idealen Bedingungen hinreichend beschrieben [DNW84, NWD84, ST85a, WD85c, NB86, RVG86, VG88]. Bei Verwendung von Durchflußküvetten, die in Hinblick auf eine bestimmte analytische Applikation entwickelt wurden, komplizierten sich die Verhältnisse so stark, daß die Modelle nur noch zum qualitativen Vergleich geeignet waren [SARRER⁺90, Del91, SAGACRR92]. In der vorliegenden Arbeit mußte die Strömungsabhängigkeit des TL-Signals ebenfalls experimentell untersucht werden, da aufgrund der Küvettengeometrien und des miniaturisierten Aufbaus eine Übertragung der Verhältnisse aus Literaturdaten nicht möglich war.

Um 1986 wurde damit begonnen, das Licht von Anregungslaser und Probenlaser über Lichtwellenleiter zum Detektorkopf zu führen. Die Untersuchungen wurden mit dem Ziel durchgeführt, die Fernkontrolle der Thermischen Linse zu ermöglichen [Bia86, NII87, INI87, RSSR91, Boh92].

Bis 1988 war es üblich, die Lochblende, hinter der das Signal der photothermischen Linse abgegriffen wurde, in das *Fernfeld* des Probenlasers zu stellen. Rechnungen von J. F. Power [Pow90] zeigten, daß Anordnungen, bei denen die Detektorebene in das *Nahfeld* vorverlegt wird, kleinere Abmessungen der Thermischen Linse bei gleichwertigen oder besseren Ergebnissen zur Folge haben können. Damit erwiesen sich die Arbeiten über diese Form der Detektion als richtungsweisender Beitrag in Hinblick auf die Verkleinerung der Thermischen Linse. Die Ergebnisse dieser theoretischen Arbeit wurden für die Entwicklung der hier vorgestellten Thermischen Linsen mit dem Ziel der Miniaturisierung umgesetzt.

Gegenwärtig spielen die Miniaturisierung, die Verringerung des Detektionsvolumens sowie die Verbesserung der Nachweisgrenze bei der Weiterentwicklung der Thermischen Linse für die Spurenanalytik in wäßrigen Systemen eine übergeordnete Rolle.

Aufgabenstellung der Arbeit

Für die vorliegende Arbeit wurde angestrebt, eine Thermische Linse mit Lasern (gepulst, cw) als Anregungs- und Probenlichtquelle zu realisieren. Sie sollte sich für die Spurenanalytik in wäßrigen Systemen eignen und sich zudem durch einen miniaturisierten Aufbau auszeichnen. Beide Kriterien wurden unter dem Gesichtspunkt eingeführt, die Thermische Linse zu einem Detektor für den Spurennachweis umweltrelevanter Schadstoffe in Wasser zu entwickeln. Als zentrale Stoffgruppe wurden dabei Pestizide und deren Abbauprodukte im Trinkwasser betrachtet. Da die meisten Vertreter der genannten Gruppe Licht im ultravioletten Spektralbereich absorbieren, wurde zudem Wert darauf gelegt, vorzugsweise die blauen Linien der Anregungslasersysteme einzusetzen. Zu Test- und Vergleichszwecken wurde auch mit Lanthaniden im sichtbaren Spektralbereich gemessen.

Ein wesentliches Kriterium bei der Weiterentwicklung der Thermischen Linse bestand neben der Verbesserung der Empfindlichkeit in der Miniaturisierung der Apparatur. Da zur Messung der Aufweitung des Probenlaserlichtes üblicherweise Aufbauten mit erheblichem Platzbedarf angewendet wurden [Dov87], eröffneten sich unter diesem Aspekt die erfolgversprechendsten Möglichkeiten zur Reduzierung der Größe der Apparatur. Durch die Einführung einer ungewöhnlichen Strahlführung von Anregungs- und Probenlaserlicht sollte die Miniaturisierung der Thermischen Linse vorangetrieben werden [Pow90, SF92]. Bei der von B. Bohnert eingeführten PDS mußte mit relativ langen Ablenkungsstrecken und daher großen Detektorkopfdimensionen gearbeitet werden [Boh92]. Mit der Thermischen Linse sollte aufgrund einer anderen Probenlaserstrahlführung eine kompaktere Bauweise mit kurzen Aufweitungsstrecken realisiert werden. Im Rahmen der vorliegenden Dissertation war daher die Neuentwicklung einer verkleinerten TL notwendig.

Für die Messungen standen zwei Anregungslasersysteme zur Verfügung: ein kontinuierlicher (cw) Argonionenlaser und ein gepulster Nd-YAG-Laser. Es lag nahe, je eine Thermische Linse für den Betrieb mit gepulster und kontinuierlicher Anregung zu entwickeln und beide Systeme auf ihre Eignung als Meßinstrumente für die Spurenanalytik in wäßrigen Systemen zu testen und zu vergleichen. Die eigentliche Herausforderung lag dabei in den klein zu haltenden Apparaturabmessungen bei möglichst hoher Sensitivität.

Die Forderung nach der Weiterentwicklung der photothermischen Verfahren für die 'In Line'-Analytik führte zwangsläufig zur Frage nach der Verwendbarkeit bei fluiden, strömenden Proben. Daher sollte mit der TL das photothermische Signal von fließenden Proben unter Einsatz von kommerziell erhältlichen Durchflußküvetten untersucht werden.

Darüber hinaus sollte ein neuer Weg bei der Auswertung der Meßdaten beschritten werden. Neben den Standardaufgaben, der Erfassung und Auswertung der Signale, wurde eine Verbesserung der Empfindlichkeit gegenüber der Meßdatenerfassung

mit konventionellen analogen Geräten angestrebt. Ausgehend von einem vereinfachten Modell [DH81a] sollte versucht werden, gleichzeitig neben der Extinktion die Strömungsgeschwindigkeit einer fluiden Probe zu bestimmen.

Ein Nachteil der photothermischen Verfahren mit einem Lasersystem als Anregungslichtquelle ist die geringe Selektivität bei Messungen mit mehreren Probenkomponenten beziehungsweise die hohe Querempfindlichkeit gegenüber störenden Substanzen. Zwar läßt sich durch den Einsatz von Farbstofflasern ein gewisser Wellenlängenbereich durchstimmen, und es eröffnet sich damit die Möglichkeit, Absorptionsspektren zu messen [Ade92, Boh92]; jedoch ist der Spektralbereich, der hierbei zur Verfügung steht, im allgemeinen zu klein, um zwischen verschiedenen Inhaltsstoffen der Probe unterscheiden zu können [Tra91, RR93]. Abhilfe kann der Wechsel des Laserfarbstoffes oder die Verwendung durchstimmbarer Feststofflaser schaffen. Trotzdem bleibt die Selektivität angesichts des Aufwands, der mit dem Einsatz derartiger Systeme verbunden ist, ein wichtiges Kriterium. Daher sollte die Thermische Linse als Detektorsystem für die Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC, *high performance liquid chromatography*) ausgebaut werden, womit den Forderungen nach verbesserter Selektivität Rechnung getragen wurde. Gleichzeitig bot sich ein Vergleich mit den am Institut für Instrumentelle Analytik und Radiochemie bei HPLC-Trennungen gewonnenen Meßdaten mit unterschiedlichen Detektionsverfahren an [Sch91, Ade92, SFA93].

1.1 Die Funktionsweise der Thermischen Linse

Die Thermische Linse (TL) zählt zu einer Gruppe von Verfahren, bei denen der photothermische Effekt bei der Erzeugung eines Meßsignals eine zentrale Rolle spielt. Unter diesem Effekt wird die Konversion von elektromagnetischer Strahlung in Wärme, also die Temperaturänderung einer Substanz unter Einwirkung von Licht, verstanden. Als Folge der Erwärmung können sich auch der Druck, die Dichte und der Brechungsindex ändern. Methoden, die sich der Änderung einer dieser Größen einschließlich der Temperaturänderung bedienen, um ein Meßsignal zu erzeugen, werden unter dem Begriff *photothermische Verfahren* zusammengefaßt. Sie werden im allgemeinen nach der Größe, die sie detektieren, unterschieden. So wird zum Beispiel bei der Laserinduzierten Photoakustischen Spektroskopie (LIPAS) die photothermisch erzeugte Druckwelle als Meßgröße verwendet, während bei der Thermischen Linse, der Photothermischen Ablenkungsspektroskopie und der Photothermischen Interferometrie die Brechungsindexänderung eine zentrale Rolle spielt [Dov87, Sel87b, Bic91, Man92, Ade92, Boh92].

Anhand der Abbildung 1.1-1 läßt sich ein Überblick über den Aufbau der kollinearen Zweistrahl-Thermischen Linse gewinnen. Sie läßt sich im Prinzip aus sehr wenigen Bauteilen zusammenstellen. In ihrer einfachsten Ausführung werden neben der Probe lediglich ein Anregungslaser zur Erzeugung der photothermisch induzierten Linse (ptL) und ein Probenlaser, dessen Strahlaufweitung durch einen Detektor mit Lochblende gemessen wird, benötigt. Zusätzlich erweist sich die Verwendung von Linsen, Strahlteilern und Filtern zur optimalen Strahlführung als sinnvoll [FS83, Dov87].

Das Zusammenwirken der aufgelisteten Komponenten läßt sich wie folgt erklären: Der Anregungslaser liefert das Licht zur Erzeugung der photothermisch induzierten Linse. Sein Lichtstrahl wird durch eine Linse so fokussiert, daß er einen Brennfleck in der Probe bildet. Dort kommt es durch Lichtabsorption zur Ausbildung eines Temperaturprofils entsprechend der Intensitätsverteilung des Anregungslaserstrahls und der chemisch-physikalischen Probeneigenschaften [Tam88, Tam91]. Vereinfachend soll angenommen werden, daß die Temperaturänderungen in der Probe nur durch die direkte Konversion der elektromagnetischen Strahlung in Wärme und deren Verteilung durch Wärmeleitung und Konvektion beeinflusst wird [Gup92].

In Abhängigkeit des so charakterisierten Temperaturprofils ändert sich der Brechungsindex in der Probe. Mit der dadurch hervorgerufenen Brechungsindexverteilung ist ein einer Gradientenindexlinse entsprechendes optisches Element, die photothermisch induzierte Linse (ptL), entstanden.

Da sich die meisten Substanzen bei Erwärmung ausdehnen, kann davon ausgegangen werden, daß sich ihre Brechungsindizes unter der Einwirkung von Licht verringern [BC77]. Daraus folgt, daß die photothermisch induzierte Linse für fast alle Proben eine negative Brennweite aufweist. Sie verhält sich wie eine Aufweitungslinse

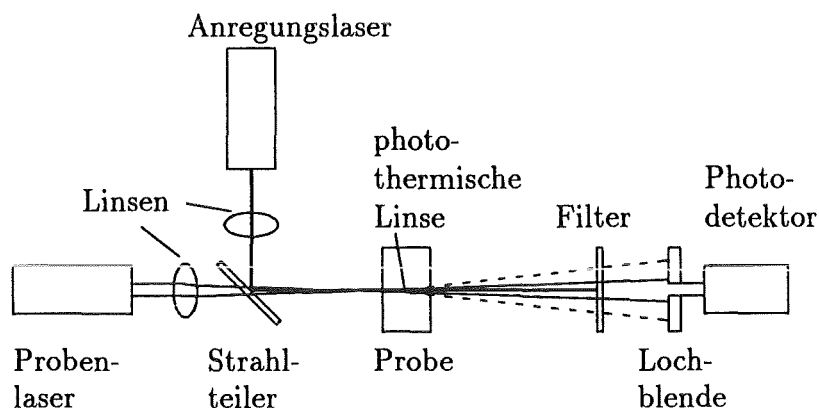


Abb. 1.1-1: Prinzipskizze zur Funktionsweise der kollinearen Thermischen Linse. Die gestrichelte Linie (-----) deutet die Probenlaserstrahlaufweitung durch die photothermisch induzierte Linse an. Die durchgezogenen Linien beziehen sich auf den Probenlaserstrahlverlauf ohne die Einwirkung der photothermischen Linse. Der Filter dient zum Herausfiltern des Anregungslaserstrahls.

[ST91]. Um nun mit Hilfe dieser Linse die Extinktion einer Probe messen zu können, wird die Änderung der Brennweite beim Ein- oder Ausschalten des Anregungslasers verfolgt. Dazu wird der Probenlaserstrahl durch die Probe geschickt und dessen durch die photothermische Linse bewirkte Aufweitung gemessen. Gleichzeitig wird das Anregungslaserlicht moduliert. Im Falle eines cw Lasers gelingt die Modulation durch den Einsatz eines Choppers, bei Verwendung eines gepulsten Lasers erfolgt sie automatisch.

Die Erfassung der einsetzenden beziehungsweise abklingenden Aufweitung des Probenlaserstrahls wird durch Messung der Probenlaserlichtleistung hinter einer Lochblende durch einen Photodetektor realisiert. Das Probenlaserlicht wird von der photothermischen Linse aufgeweitet und gelangt von dort auf die Lochblende. Nimmt die Brennweite der photothermisch induzierten Linse durch die Einwirkung des Anregungslaserlichtes weiter zu, vergrößert sich der Probenlaserstrahlradius auf der Lochblendenebene, und die von dem Photodetektor registrierte Laserlichtleistung sinkt. Auf der Messung dieser Leistungsänderung beruht das Meßprinzip der Thermischen Linse. Aus der Ab- beziehungsweise Zunahme der Lichtleistung, die von dem Photodetektor hinter der Lochblende wahrgenommen wird, läßt sich die optische Dichte der Probe ermitteln.

Die ausgeprägte räumliche und zeitliche Kohärenz des Probenlaserlichtes eignet sich in besonderer Weise zur Messung der Probenlaserstrahlbeeinflussung durch die

photothermisch induzierte Linse. Wird der Probenlaserstrahl so aufgeweitet, daß sein Lichtfleck in der Probe um den Faktor 10-30 größer ist als der Brennfleck des Anregungslaserstrahls am gleichen Ort, so kommt es durch die Brechungsindexverteilung der ptL zu einer räumlichen Phasenverschiebung des elektrischen Feldvektors des Probenlaserlichtes [Pap68, MF88, Pow90]. Unter diesen Bedingungen kann die Aufweitungstrecke zwischen Probe und Lochblende (siehe Abbildung 1.1-1) auf nur wenige Millimeter reduziert werden. Die Detektorebene befindet sich dann im sogenannten *Nahfeld* des Probenlaserstrahls; die Thermische Linse wird als *Nahfeld-Thermische Linse* (NF-TL) bezeichnet. Bei den üblicherweise verwendeten *Fernfeld-Thermischen Linsen* (FF-TL) wird die Lochblende in das Fernfeld des Probenlaserstrahls gestellt². Im Vergleich mit der Fernfeld-Detektion, bei der mit Aufweitungstrecken bis zu mehreren Metern gearbeitet wird und Probenlaserstrahl und Anregungslaserstrahl in etwa den gleichen Durchmesser in der Probe aufweisen, ändert sich die Intensität des TL-Signals im Nahfeld nur wenig [Dov87, Pow90, WD90]. Der Aufbau einer NF-TL im Rahmen dieser Arbeit führte zur deutlichen Miniaturisierung des Detektorkopfes [SF92].

Bei der in Abbildung 1.1-1 dargestellten kollinearen Thermischen Linse handelt es sich um eine Variante, bei der die beiden Laserstrahlen durch Verwendung eines Strahlteilers parallel und zentrosymmetrisch geführt werden. Wird der Strahlteiler entfernt und der Anregungslaser so verschoben, daß sich die beiden Laserstrahlen in der Probe im rechten Winkel kreuzen, wird die transversale Linse oder auch gekreuzte Thermische Linse erhalten [LJW92, CDL91, EB89, WD88]. Sie zeichnet sich gegenüber der kollinearen Anordnung durch ein extrem kleines Detektionsvolumen [Dov88, TX89] und einen einfacheren Aufbau aus. Allerdings nimmt die Empfindlichkeit beim Kreuzen der Laserstrahlen ab, da dann die Wechselwirkungstrecke zwischen photothermischer Linse und Probenlaserstrahl kleiner ist [ND87, WD92].

Eine weitere Ausführung ist die sogenannte *Einstrahl-Thermische Linse* (*single-beam thermal lens*), die jedoch nur untergeordnete Bedeutung besitzt. Sie geht aus der in Abbildung 1.1-1 dargestellten Apparatur durch Entfernen des Anregungslasers, des Strahlteilers und des Filters hervor [Dov87]. Der Probenlaser übernimmt gleichzeitig die Funktion des Anregungslasers. Die Einstrahl-Thermische Linse hat sich insbesondere bei der Verwendung extrem kleiner Probenvolumina und der Erforschung photothermisch in Flüssigkeiten erzeugten Gasblasen bewährt [LH81, Mar92].

²Das Fernfeld ist definiert als jener Bereich, in dem sich ein auf einem Beobachtungsschirm abgebildetes Beugungsmuster ausschließlich in seiner Ausdehnung verändert. Das Nahfeld ist definiert als jener Bereich, in dem sich auch das Erscheinungsbild des Beugungsmusters verändern kann [Hec91].

1.2 Das TL-Signal

1.2.1 Strahlungslose Desaktivierung

Die Temperaturerhöhung innerhalb der Probe, die die Ausbildung der photothermischen Linse bewirkt, wird durch die Absorption von elektromagnetischer Strahlung verursacht. Die Relaxation der angeregten Moleküle kann ohne Abgabe von Licht, also durch strahlungslose Desaktivierung stattfinden. Die absorbierte Lichtenergie wird dann in Form von Wärme an die Lösung abgegeben. Die Wärmebilanz dieses Vorgangs kann jedoch von chemischen Reaktionen oder Phasenübergängen (z.B. Verdampfung) beeinflusst werden [Tam88]. Für die Messung der Extinktion E mit der Thermischen Linse erweisen sich diese chemischen Umwandlungen als störend [Dov87]. Die Ausbildung der photothermisch induzierten Linse wird auch durch die Umwandlungsenthalpien der beteiligten Prozesse bestimmt. Daher ist das Einsatzgebiet der Thermischen Linse nicht nur auf die Messung der Extinktion E beschränkt. Ihre Anwendung zur Aufklärung von Reaktionsabläufen wird in der Literatur häufig beschrieben [FUI83, BCPM85, RGB85, GC86, BCG⁺87, TA89, FT91c, GGK91, LK92, SKSO92, RS92].

Für die Anwendung der Thermischen Linse als spurenanalytische Methode erweisen sich nur solche Proben als geeignet, die bei der Einwirkung des Anregungslaserlichts stabil bleiben. Daher werden bei der Behandlung der Wärmebilanzen zur Berechnung der Temperaturverteilung chemische Umwandlungen jeglicher Art ausgeschlossen [FS83, Dov87, Gup92].

Bei der Einwirkung von Licht auf Materie bleibt der Wechselwirkungsmechanismus nicht nur auf die strahlungslose Desaktivierung beschränkt. Die elektromagnetische Strahlung kann darüber hinaus auch durch Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und Streuvorgänge wieder in Form von Licht an die Umgebung abgegeben werden. Bei einer photometrischen Messung würde dieser Anteil an Licht als Extinktion registriert werden. Zur Ausbildung der photothermischen Linse trägt er jedoch nicht bei³. Durch Vergleich der photometrisch und photothermisch ermittelten Extinktionen läßt sich der Anteil an Lichtenergie, der nicht durch strahlungslose Desaktivierung in Form von Wärme in der Lösung verbleibt, errechnen. Damit wird es unter Vernachlässigung von *intersystem crossing* zu Triplett-Zuständen, Ramanstreuung, Anti-Stokesfluoreszenz [KG68], chemischer Reaktionen [Dar71] und der erneuten Absorption der Fluoreszenzstrahlung möglich, die Fluoreszenzquantenausbeute mit der Thermischen Linse zu bestimmen [Dov87, WZP⁺89, LZCL88, CGM90, CG91, Geo93].

³Hierbei wurde angenommen, daß Streu-, Fluoreszenz- oder Phosphoreszenzlicht nicht erneut von der Probe absorbiert werden.

1.2.2 Die Temperaturverteilung

Die durch die Laseranregung bewirkte Temperaturverteilung läßt sich nach R. Gupta und R. Vyas unter bestimmten Voraussetzungen berechnen [VG88]. Das Modell ist in Anhang A.1 umrissen und liefert eine Vorstellung von der Proben temperatur bei der Anwendung der Thermischen Linse [FS83, Dov87, Gup92].

Die berechneten Temperaturverteilungen sind für verschiedene Modulationsfunktionen $f_m(t)$, Strömungsgeschwindigkeiten v_x , die senkrecht auf die optische Achse des Anregungslaserstrahls wirken⁴ (siehe Abbildung 3.2-13 auf Seite 96) und x -Werte in den Abbildungen 1.2-2 und 1.2-3 dargestellt. Die Koordinaten x , y und z werden in Abbildung 1.2-1 eingeführt. Die Modulationsfunktion $f_m(t)$ beschreibt die Anregungslaserstrahlmodulation (mit einem Chopper oder gepulst) und wird in Anhang A.1 erläutert.

Zur Berechnung der Temperaturverläufe wurde in Gleichung A.1-5 für die Ex-tinktion $E = 0,01$ und für den Anregungslaserstrahlradius $W_0 = 100 \mu\text{m}$ gewählt. Für die benötigten kalorischen Daten wurden die Werte für Wasser aus Tabelle 2.1-1 auf Seite 35 eingesetzt [Wea70, Dav92].

In Abbildung 1.2-2 ist der zeitliche Verlauf der Temperaturänderung $\Delta T(0, 0, t)$ im Mittelpunkt der Strahltaile des Anregungslaserstrahls dargestellt. Für die Anregungslaserleistung P wurden $0,15 \text{ W}$ gewählt. Für die Modulationsfunktion $f_m(t)$ (Gleichung A.1-4), die die Anregungslasermodulation beschreibt, wurde ein 'Chopper'-Intervall von $t_0 = 0,4 \text{ s}$ (Chopperfrequenz $2,5 \text{ Hz}$) verwendet.

Der Temperaturanstieg ist mit dem Beginn der ersten Laseranregung bei $t = 0 \text{ s}$ sehr steil, flacht dann allerdings im weiteren Verlauf ab, da der Wärmeabtransport durch Wärmeleitung zunimmt. Nach der Anregungsphase bei $t = 0,2 \text{ s}$ wird der Laserstrahl durch einen Chopper abgeschattet, und die Temperatur sinkt aufgrund der Wärmeleitung. Mit zunehmender Zeit t wird die Temperaturerhöhung $\Delta T(x, y, t)$ immer kleiner und die Triebkraft, die die Wärmeleitung bewirkt, verringert sich. Der Abkühlungsprozeß ist dann so verlangsamt, daß bis zur nachfolgenden Anregungsperiode bei $t = 0,4 \text{ s}$ die Umgebungstemperatur T_0 nicht wieder erreicht werden kann. Zu Beginn der erneuten Anregung ist noch ein Teil der Wärme in der Lösung verblieben. Nach einigen Chopperperioden stellt sich ein Gleichgewicht ein: Der Anteil an Wärme, der mit jeder Anregungsphase in der Lösung photothermisch erzeugt wird, wird durch Leitung wieder an die Umgebung abgegeben. Die zusätzliche Temperaturerhöhung wird als *verbleibende thermische Linse* bezeichnet [SM78, FS79, VG88].

⁴Die realen Strömungsverhältnisse bei den Durchflußexperimenten werden in 3.2 diskutiert.

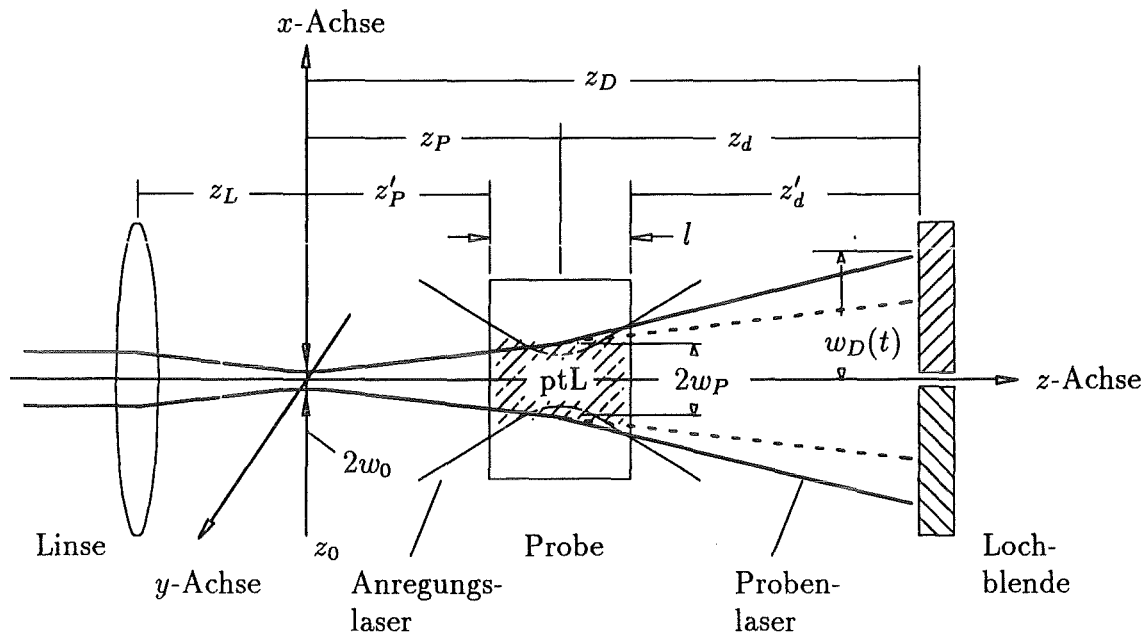


Abb. 1.2-1: Die geometrischen Verhältnisse bei der kollinearen Thermischen Linse zur Definition der Längenangaben und Koordinaten x, y und z .

z_0	Lage der Strahlteile des Probenlaserstrahls.
z_L	Abstand zwischen Linse und Strahlteile des Probenlaserstrahls.
z'_P	Abstand zwischen Vorderseite der Probe und Strahlteile.
z_P	Abstand zwischen Probenmittelpunkt und Strahlteile.
z_D	Abstand zwischen Lochblende und Strahlteile.
z_d	Abstand zwischen Probenmittelpunkt und Lochblende.
z'_d	Abstand zwischen Rückseite der Probe und Lochblende.
l	Schichtdicke der Probe.
w_0	Radius der Strahlteile des Probenlaserstrahls.
w_P	Probenlaserstrahlradius in der Probe.
$w_D(t)$	Probenlaserstrahlradius auf der Lochblende zum Zeitpunkt t .
r_{Lb}	Lochblendenradius.
ptL	Photothermisch induzierte Linse (schraffierter Bereich).
-----	Probenlaserstrahl ohne photothermische Linse.
—————	Probenlaserstrahl mit photothermischer Linse.

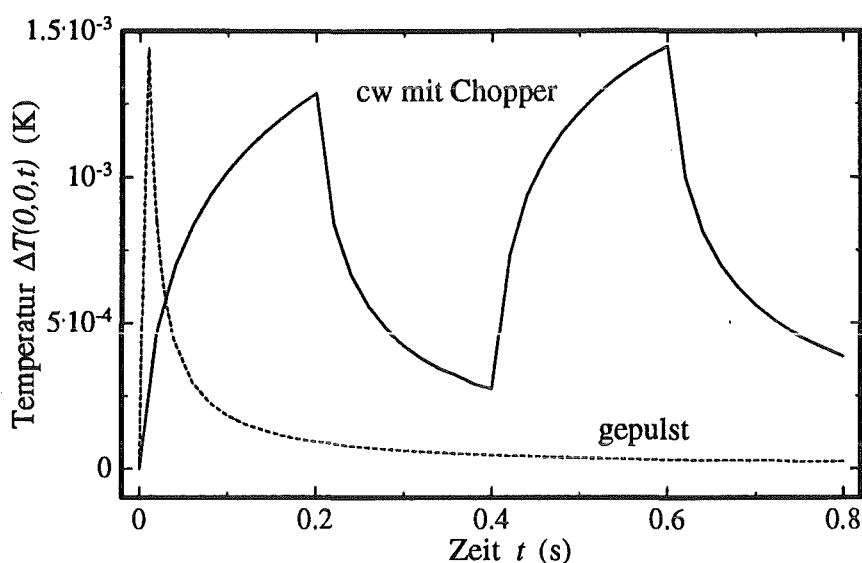


Abb. 1.2-2: Zeitlicher Verlauf der Temperaturänderung entlang der optischen Achse. Die durchgezogene Linie (—) repräsentiert Anregung durch einen mit 2,5 Hz modulierten cw Laser, die gestrichelte Linie (-----) Anregung durch einen 10 ms langen Laserpuls.

Für die Berechnung mit einem gepulsten Anregungssystem wurde für die Modulationsfunktion $f_m(t)$ (Gleichung A.1-3) eine Pulsdauer von $t_0 = 10$ ms und eine Anregungsenergie von $E_0 = 7$ mJ gewählt⁵. Mit der Anregungslasereinwirkung steigt die Temperatur sehr schnell an und nimmt anschließend aufgrund der Wärmeleitung wieder ab. Der Abkühlungsvorgang während der Dunkelphase benötigt wesentlich mehr Zeit als die photothermische Erwärmung während der Anregung. Dieses Verhalten ist im wesentlichen auf die kurze Pulsdauer zurückzuführen. Die Einwirkungszeit des Anregungslasers entspricht nur einem Bruchteil der Zeit, die zum Abtransport der photothermisch erzeugten Wärme durch Wärmeleitung benötigt wird.

In Abbildung 1.2-3 sind berechnete Temperaturverteilungen entlang der x -Achse für verschiedene Anregungszeiten mit einem cw Laser dargestellt. Dem Bild ist zu entnehmen, daß sich das Temperaturprofil durch Wärmeleitung schnell verbreitert. Schon nach 0,3 s übersteigt dessen 'Radius' den Anregungslaserstrahlradius W_0 um etwa das Zweifache. Die durch die Intensitätsverteilung des Anregungslaserstrahls vorgegebene Gaußform spiegelt sich in den Temperaturverteilungen wider und bleibt auch nach längeren Anregungszeiten annähernd erhalten.

Darüber hinaus ist in Abbildung 1.2-3 die Verzerrung des Temperaturprofils

⁵Die Wahl der Pulsdauer ist willkürlich. Eine Verkürzung von t_0 würde das Ergebnis nur unwesentlich verändern und hätte die numerische Berechnung erschwert.

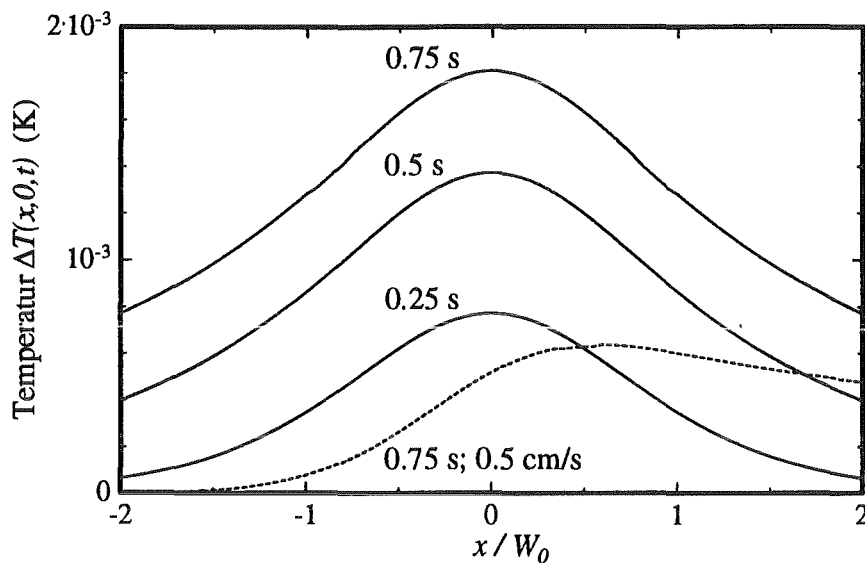


Abb. 1.2-3: Die Temperaturverteilung entlang der auf den Anregungslaserstrahlradius W_0 normierten x -Achse nach $t = 0,25, 0,5$ und $0,75$ s bei cw Laseranregung. Zur Berechnung wurde eine einfache Stufenfunktion für $f_m(t)$ in Gleichung A.1-5 auf Seite 127 eingesetzt. Die Kurven mit durchgezogenen Linien (—) wurden für nicht strömende Lösungen erhalten. Bei der gestrichelten Linie (-----) wurde eine Strömungsgeschwindigkeit von $v_x = 0,5$ cm/s angenommen und für t wurden $0,75$ s gewählt.

durch eine Probenlösung mit einer Strömungsgeschwindigkeit v_x von $0,5$ cm/s entlang der x -Achse dargestellt. Die Strömung wirkt dabei senkrecht zur optischen Achse des Anregungslasers auf die photothermisch induzierte Linse ein (siehe Anhang A.1). Die nach $0,75$ s Anregungszeit erreichte Maximaltemperatur ist deutlich kleiner als die, die nach der gleichen Zeit bei der ungestörten Ausbildung des Temperaturprofils errechnet wurde. Die Abführung der Wärme entlang der Strömungsrichtung x ist gut zu erkennen.

1.2.3 Die Änderung des Brechungsindex und die photothermisch induzierte Linse

Die optischen Eigenschaften der Probe bei Einwirkung eines Anregungslaserstrahls ergeben sich aus der daraus folgenden Änderung des Brechungsindex n mit der Dichte ρ und der Temperatur T . Die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur ist für die Möglichkeit, eine kalorische Messung optisch durchführen zu können, maßgebend [GLM+65, FS83].

Bei Molekulanregung durch Licht und kleiner Extinktion⁶ sowie unter Ausschluß von Phasenübergängen oder der Nähe des kritischen Punktes ergibt sich für den Temperaturkoeffizienten des Brechungsindex dn/dT nach R. L. Sowfford et al. [FS83]:

$$\frac{dn}{dT} = \left(\frac{\partial n}{\partial T} \right)_{\rho} + \left(\frac{\partial n}{\partial \rho} \right) \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right) \quad (\text{Gl. 1.2-1})$$

Das temperaturabhängige Verhalten des Brechungsindex wird überwiegend durch die Änderung der Dichte bewirkt, so daß der Term $(\partial n/\partial T)_{\rho}$ in Gleichung 1.2-1 vernachlässigt werden kann⁷. Für kleine Veränderungen der Temperatur ΔT kann der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex als konstant angesehen werden. Dann kann für die Brechungsindexänderung Δn geschrieben werden:

$$\Delta n = \left(\frac{dn}{dT} \right) \cdot \Delta T. \quad (\text{Gl. 1.2-2})$$

Durch Einsetzen der durch den Anregungsprozeß bewirkten Probenerwärmung $\Delta T(x, y, t)$ (z.B. Gleichung A.1-5) aus Anhang A.1 in 1.2-2 erhält man die zugehörige örtliche und zeitliche Änderung des Brechungsindex $\Delta n(x, y, t)$.

Der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex ist eine Stoffkonstante, die für fast alle Flüssigkeiten negative Werte annimmt [BC77]. So beträgt der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex für Wasser bei 20°C $(dn/dT)_{20^{\circ}\text{C}} = -0,81 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ und für Methanol $(dn/dT)_{20^{\circ}\text{C}} = -3,94 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Im Falle von Wasser ergibt sich mit einer Temperaturerhöhung ΔT von 0,001 K, die bei einer cw Lasereinwirkung von etwa 0,2 s, einem linearen dekadischen Absorptionskoeffizienten a von $0,01 \text{ cm}^{-1}$ sowie mit einem Anregungslaserstrahlradius von $W_0 = 100 \text{ }\mu\text{m}$ und einer Anregungslaserleistung von $P = 0,15 \text{ W}$ entsteht, eine Brechungsindexänderung von $\Delta n = -8,1 \cdot 10^{-8}$.

Eine Besonderheit stellt die Temperaturabhängigkeit des Temperaturkoeffizienten des Brechungsindex von Wasser dar. Bei 4°C nimmt $d\rho/dT$ ein Minimum ein, das Vorzeichen von dn/dT kehrt sich um, und eine Brechungsindexänderung durch Temperaturänderung sollte nicht stattfinden [KN86]. Nach Messungen von F. Somma et al. [ABRS78] wechselt das Vorzeichen von dn/dT erst bei 2°C. Die optischen Eigenschaften der Probe ändern sich in diesem Bereich durch die Laseranregung kaum, so daß Messungen mit der Thermischen Linse nicht möglich sind [FT89a, FT89b, FT91b, Tra91].

Für alle folgenden Überlegungen wird angenommen, daß der Temperaturkoeffizient des Brechungsindex (dn/dT) negativ ist.

⁶Da der Brechungsindex eine ausgeprägte Abhängigkeit von dem Lichtabsorptionsvermögen einer Substanz zeigt, ist es sinnvoll, die Betrachtungen auf schwach absorbierende Proben zu beschränken. [ST91, BW80].

⁷Die Änderung des Brechungsindex läßt sich mit Hilfe der Lorentz-Lorenz Beziehung berechnen. Daraus geht hervor, daß der Brechungsindex vorwiegend von der Dichte abhängt [BW80].

1.2.4 Die Signaldetektion

In Abbildung 1.2-1 ist die geometrische Anordnung der Thermischen Linse schematisch dargestellt. Ein Anregungslaserstrahl erzeugt in der Probe die photothermisch induzierte Linse ptL , die in Abbildung 1.2-1 schraffiert dargestellt ist. Er wird so fokussiert, daß sein Brennfleck in der Probe zu liegen kommt. Sein Radius W_0 ist dort mindestens so groß wie der des Probenlaserstrahls w_P . Der Lichtstrahl des Probenlasers wird durch eine Linse bei z_L fokussiert und seine Strahltaile hat bei z_0 den Radius w_0 . In der Probe z_P hinter der Probenlaserstrahltaile beträgt sein Radius w_P und auf der Lochblende $w_D(t)$.

Zum Zeitpunkt $t \leq 0$ ist die photothermisch induzierte Linse nicht ausgebildet, der Strahlverlauf des Detektionslasers in Abbildung 1.2-1 ist durch die gestrichelte Linie angedeutet. Die Probenlaserleistung, die hinter der Lochblende detektiert werden kann, wird mit $P_D(0)$ bezeichnet. Die Apertur der Lochblende hat den Radius r_{Lb} . Bei $t = 0$ wird der Anregungslaser eingeschaltet. Ab dann wird der Probenlaserstrahl durch die photothermisch induzierte Linse aufgeweitet und hat den Radius $w_D(t)$. Die Probenlaserleistung, die nun von einem Detektor hinter der Lochblende wahrgenommen wird, beträgt $P_D(t)$.

Die entscheidende Meßgröße, die bei der Thermischen Linse ausgewertet wird, ist die Differenz $P_D(t) - P_D(0)$. Durch die Normierung dieses Ausdrucks auf $P_D(0)$ wird das TL-Signal $S(t)$ erhalten [VG88]:

$$S(t) = \frac{P_D(t) - P_D(0)}{P_D(0)}. \quad (Gl. 1.2-3)$$

Über das Prinzip von Fermat kann die Brennweite f der photothermisch induzierten Linse ermittelt werden [GLM⁺65, FS83, VG88, Dov87]. Dadurch wird es möglich, mit Hilfe des ABCD-Gesetzes, das die Abbildung eines Laserstrahls durch eine Linse beschreibt [Yar75, Yar76, Yar89], einen Ausdruck für $S(t)$ in Abhängigkeit von der Temperaturverteilung für die kollineare Thermische Linse anzugeben [VG88] (siehe Anhang A.2).

Zur Demonstration eines typischen Antwortsignals, das bei modulierter cw Anregung von dem Photodetektor hinter der Lochblende erhalten wird, ist in Abbildung 1.2-4 das TL-Signal einer wäßrigen DNOC-Lösung dargestellt. Die Probenlösung wies bei einer Anregungswellenlänge von $\lambda = 363,8$ nm eine Extinktion E von $1,8 \cdot 10^{-3}$ auf. Die Messung wurde mit dem experimentellen Aufbau der cw Nahfeld-Thermischen Linse aus Kapitel 2.1.2.1, Abbildung 2.1-1 angefertigt.

Im oberen Bildteil ist die Modulation des Anregungslasers in Form einer Modulationsfunktion $f_m(t)$ (Gleichung A.1-4) eingetragen. Die Messung begann zum Zeitpunkt $t = 0$ s, und der Anregungslaserstrahl wurde mit einer Chopperfrequenz von 5.2 Hz zerhackt.

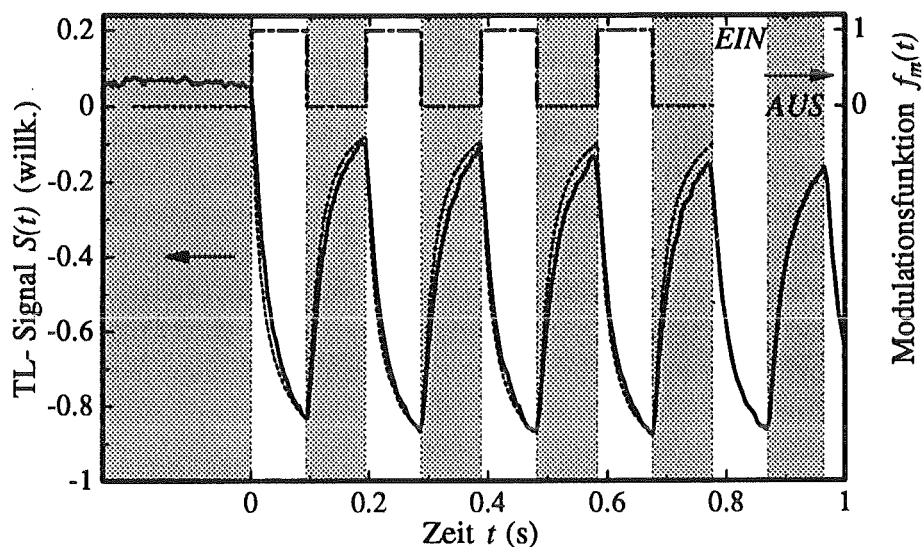


Abb. 1.2-4: Darstellung eines mit der cw NF-TL gemessenen TL-Signals (—). Die Probe bestand aus einer wäßrigen Lösung, die bei der Anregungswellenlänge von 363,8 nm eine Extinktion E von $1,8 \cdot 10^{-3}$ aufwies. Der Anregungslaser wurde bei $t = 0$ s eingeschaltet und mit einer Frequenz von 5,2 Hz moduliert. Die im Bild schattierten Bereiche verdeutlichen die dadurch hervorgerufenen *Dunkelphasen*. Die Anregungslasermodulation wird durch die Modulationsfunktion $f_m(t)$ im oberen Bildteil wiedergegeben (-----). Zum qualitativen Vergleich wurde zusätzlich ein nach dem Modell aus Anhang A.1 und A.2 berechnetes TL-Signal $S(t)$ eingezeichnet (.....).

Zum qualitativen Vergleich ist der berechnete Funktionsverlauf von $S(t)$ mit in Abbildung 1.2-4 aufgenommen. Die kalorischen Daten von Wasser aus Tabelle 2.1-1 wurden in die Gleichung A.2-6 eingesetzt. Der Anregungslaserstrahlradius W_0 wurde mit $150 \mu\text{m}$ so gewählt, daß sich die Zeitkonstante t_c nach Gleichung A.1-6 zu 40 ms berechnete. Da die Form der Funktion $S(t)$ maßgeblich durch t_c festgelegt wird, konnte so eine weitgehende Übereinstimmung von Experiment und Theorie erreicht werden.

Berechnetes und gemessenes TL-Signal wurden linear so skaliert, daß sie zwischen 0 und 1 oszillierten. Die qualitative Übereinstimmung zwischen Modell und Messung ist anhand der Abbildung 1.2-4 zu erkennen.

Bei eingeschaltetem Anregungslaser baut sich die photothermisch induzierte Linse auf; der Probenlaserstrahl wird aufgeweitet und das TL-Signal sinkt. In der sich anschließenden Dunkelphase (schattierter Bereich in Abbildung 1.2-4) wird das Temperaturprofil durch Wärmeleitung und gegebenenfalls Konvektion verbreitert. Die Brennweite der photothermisch induzierten Linse sinkt und würde bei unendlich

langer Dunkelphase den Wert $-\infty$ erreichen. Durch diesen Abbau der photothermisch induzierten Linse nimmt die Aufweitung des Probenlaserstrahls ab, und die Probenlaserleistung $P_D(t)$ hinter der Lochblende nimmt zu. Daher nähert sich das TL-Signal während der Dunkelphase der Nulllinie, wie in Abbildung 1.2-4 zu sehen.

Der Aufbau der auf Seite 11 erläuterten verbleibenden thermischen Linse ist in Abbildung 1.2-4 sowohl an dem berechneten als auch an dem gemessenen TL-Signal deutlich wahrnehmbar: Schon nach der ersten Modulationsperiode bei $t = 0,195$ s erreicht das TL-Signal nicht mehr seinen Ausgangswert, den es bei $t = 0$ s aufwies. Die zusätzliche Aufweitung des Probenlaserstrahls an der verbleibenden thermischen Linse wird durch die unvollständige Abführung der Wärme während der Dunkelphase bewirkt.

1.2.5 Die Beschreibung der optischen Eigenschaften der photothermisch induzierten Linse mittels der Fourier-Optik

Eine allgemeinere Beschreibung der optischen Eigenschaften der photothermisch induzierten Linse ist mit Hilfe der Fourier-Optik möglich [Dov87, PS88, Pow90, WD90].

Da sich die Intensität $I(x, y, z)$ von monochromatischem Licht am Ort x, y, z aus dem Quadrat der komplexen Amplitude des elektrischen Feldes $|U(x, y, z)|^2$ berechnen läßt, ist es möglich, bei Kenntnis der komplexen Amplitude des elektrischen Feldes in der Lochblendenebene $U(x, y, z_D)$ das TL-Signal $S(t)$ nach Gleichung 1.2-3 zu ermitteln [Gas78, MF88, ST91].

Zur Ableitung von $U(x, y, z_D)$ wird zunächst mittels der Gaußschen Strahlenoptik ein Ausdruck für die komplexe Amplitude des elektrischen Feldes in der xy -Ebene bei z'_P ermittelt (siehe Abbildung 1.2-1). Dann wird mit Hilfe einer Linsentransmissionsfunktion, die die ortsabhängige Phasenverschiebung aufgrund des variablen Brechungsindex der photothermischen Linse beschreibt, ein Ausdruck für $U(x, y, z''_P)$ am Lichtaustrittsende der Probe abgeleitet [Pap68, MF88]. z''_P ist der Abstand zwischen Rückseite der Probe und Probenlaserstrahltaile. Der letzte Schritt besteht in der Beschreibung der Fortpflanzung des Lichts durch den freien Raum von der xy -Ebene bei z''_P zur Detektorebene bei z_D , also entlang der Strecke z'_d [ST91].

Von J. F. Power wurde ein Ausdruck für die gepulste, transversale Thermische Linse mit Hilfe der Fourier Optik abgeleitet [Pow90]. Dabei wurde die Gültigkeit der Fresnel-Approximation vorausgesetzt. Die Rechnungen führten zu dem Ergebnis, daß ein Radienverhältnis von Proben- zu Anregungslaserstrahl in der Größenordnung von etwa 10 : 1 bei einem Abstand z'_d von nur wenigen Millimetern zwischen Küvette und Detektorebene zu optimalen TL-Signalen führen sollte. J. F. Power erläuterte, daß sich dann die Lochblende im Nahfeld des Probenlaserstrahls befindet. Im Ge-

gensatz dazu liegt die Detektorebene von Thermischen Linsen, bei denen Proben- und Anregungslaserstrahl etwa den gleichen Radius in der Probe aufweisen und die Lochblende sehr weit von der Probe entfernt ist, im Fernfeld [Dov87, Pow90, WD90]. Bei letztgenannter Anordnung wird, wie bereits ausgeführt, das Intensitätsprofil des Probenlaserstrahls durch die photothermisch induzierte Linse verbreitert. Demgegenüber findet im Nahfeld eine Veränderung der Probenlaserintensitätsverteilung auf der Lochblendenebene statt. Durch die photothermisch induzierte Linse kommt es jedoch ebenfalls zu einer Lichtintensitätsabnahme auf der optischen Achse des Probenlaserstrahls.

Wie im Rahmen dieser Arbeit nachgewiesen werden konnte, entsprechen sich die TL-Signale der Nahfeld-Thermischen Linse (NF-TL) und der Fernfeld-Thermischen Linse (FF-TL). Wird die Lochblende senkrecht zur optischen Achse des Probenlaserstrahls aus dem Probenlaserstrahlmittelpunkt verschoben, kommt es im Falle der Nahfeld-Detektion zu einer Vorzeichenumkehr des Signals. Diese Ergebnisse stimmen mit den Rechnungen von J. F. Power qualitativ überein [Pow90].

Die Möglichkeit, durch Vergrößerung des Strahlradienverhältnisses den Abstand zwischen Probe und Lochblende verringern zu können, wurde genutzt, um die Thermische Linse zu miniaturisieren.

Kapitel 2

Experimentelles

2.1 Beschreibung der Thermischen Linsen

Theoretische Überlegungen haben gezeigt, daß bei der Thermischen Linse die Messung der Aufweitung des Probenlaserstrahls im Nahfeld vorgenommen werden kann (siehe 1.2.5). Diese ungewöhnliche Vorgehensweise eröffnet den Vorteil, daß eine entsprechende Apparatur kleiner ausfallen wird als eine mit Detektion im Fernfeld. Aus diesem Grund war die Nahfeld-Thermische Linse (NF-TL) Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit. Eine Fernfeld-Thermische Linse (FF-TL) wurde lediglich aufgebaut, um die Leistungsfähigkeit beider Systeme vergleichen zu können.

2.1.1 Die Ermittlung der Laserstrahlradien

Für die Entwicklung der Thermischen Linsen war es notwendig, die Laserstrahlradien $W_L(z)$ der verschiedenen Lasertypen in Abhängigkeit vom Ort z und den verwendeten optischen Einrichtungen zu kennen. Für eine durch das Experiment vorgegebene Strahlführung wurde in einem Abstand z von der Laserstrahltaile, der sehr viel größer als die Rayleighlänge z' war, der Laserstrahlradius $W_L(z)$ mit Hilfe von Fotopapier bestimmt. Zwischen der durch Linsen der entsprechenden Thermischen Linse erzeugten Strahltaile und dem Meßort befanden sich keine weiteren optischen Elemente. Es wurde davon ausgegangen, daß die Intensitätsprofile der Laserstrahlen Gaußverteilung aufwiesen. Diese Annahme wurde von den verwendeten cw Lasern gut erfüllt. Die Intensitätsverteilung des gepulsten Laserstrahls wich von der Gaußverteilung stark ab. Trotzdem wurde hier als Näherung ein gaußförmiges Strahlprofil angenommen, das zu einem Fehler bei der Bestimmung des Laserstrahlradius von schätzungsweise 20% führte.

Mit Hilfe der Gleichung [ST91]

$$\theta = \arctan \left(\frac{W_L(z)}{z} \right)$$

ließ sich in beiden Anregungsfällen der Divergenzwinkel θ der Laserstrahlen ermitteln. Durch [ST91]

$$W_{L,0} = \frac{\lambda}{\pi\theta}$$

wurde der Laserstrahltaillenradius $W_{L,0}$ bei der Laserwellenlänge λ berechnet. Der Laserstrahlradius an einem beliebigen Ort z konnte dann durch [ST91]

$$W_L(z) = W_{L,0} \left[1 + \left(\frac{z\lambda}{\pi W_{L,0}^2} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{Gl. 2.1-1})$$

bestimmt werden.

2.1.2 Der cw Argonionenlaser als Anregungslichtquelle

2.1.2.1 Kollineare cw Nahfeld-Thermische Linse

In Abbildung 2.1-1 ist der Aufbau der kollinearen Nahfeld-Thermischen Linse (cw NF-TL) mit einem cw Argonionenlaser (Innova 200-20, Fa. COHERENT) als Anregungslichtquelle dargestellt. Diese Apparatur wurde unter Verwendung der Anregungslaserlinien bei $\lambda = 363,8$ nm und $\lambda = 488$ nm betrieben. Das mit einer Leistung zwischen 150 und 200 mW abgegebene Anregungslaserlicht wurde von einem Chopper moduliert und von einem Linsensystem L2 mit einer Brennweite von $f_{364nm} = 136$ mm in die Probe fokussiert. Die Anregungslaserstrahltaile hatte einen Radius $W_{0(Ar^+)}$ von 100 μm . Die verwendeten Langpaßkantenfilter LF1, LF2 (Fa. LO LASEROPTIK, Deutschland) wiesen für senkrecht polarisiertes Licht bei einem Einfallswinkel von 45° und einer Wellenlänge λ_{ref} von 370 nm ihr maximales Reflexionsvermögen und bei einer Wellenlänge λ_{trans} von 633 nm ihr maximales Transmissionsvermögen auf.

Die vor der Probe installierte Irisblende wurde zusammen mit der Lochblende Lb zum kollinearen, zentrosymmetrischen Justieren der beiden Laserstrahlen genutzt. Hinter der Lochblende Lb wurde der Anregungslaserstrahl durch die Detektionsoptik stark aufgeweitet. Dadurch konnte vermieden werden, daß das Anregungslaserlicht aufgrund seiner hohen Leistung den Langpaßkantenfilter LF2 in seiner Funktion beeinträchtigte. Der Filter diente dort unter anderem der Ausblendung des Argonionenlaserstrahls.

Die dielektrischen Bauteile LF1 und LF2 zum kollinearen, zentrosymmetrischen Einkoppeln der Laserstrahlen transmittierten nur etwa 90 % der Laserleistung bei der Wellenlänge λ_{trans} und reflektierten 85 % bei der Wellenlänge λ_{ref} ¹. Daher war es notwendig, den Photodetektor 1 mit einem Interferenzfilter ($\lambda_{trans} = 633$ nm) und

¹Herstellerangaben

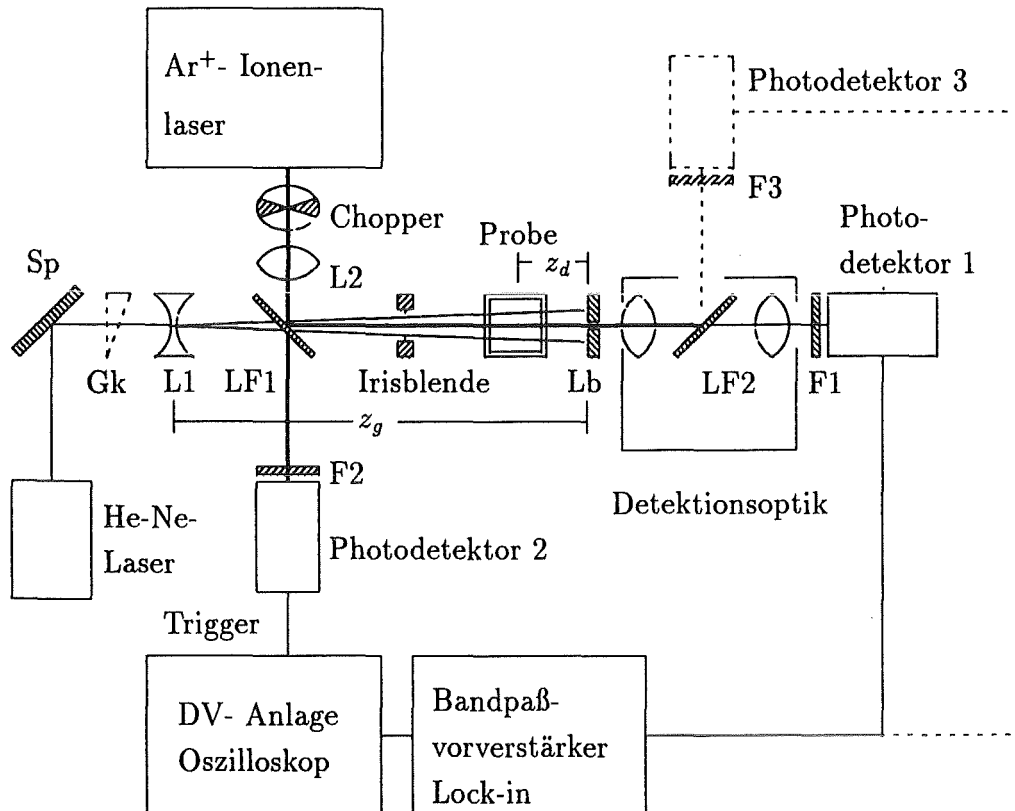


Abb. 2.1-1: Schematische Darstellung der cw NF-TL. Die gestrichelt eingezeichneten Geräte wurden zur Messung der verbleibenden thermischen Linse verwendet.

Sp	Justierspiegel;
Gk	Graukeil;
L1	Aufweitungslinse für He-Ne-Laserstrahl ($f_{633nm} = -20$ mm);
L2	Sammeloptik für den Ar ⁺ -Laserstrahl ($f_{364nm} = 136$ mm);
LF1,LF2	Langpaßkantenfilter;
F1,F3	Absorptionsfilter und Interferenzfilter zum Herausfiltern des Anregungslaserlichtes;
F2	Absorptionsfilter ($\lambda_{trans} = 364$ nm);
Lb	Lochblende;
z_d	Abstand Probenmittelpunkt - Detektorebene;
z_g	Abstand Linse L1 - Detektorebene;
Detektionsoptik	Einheit aus zwei Linsen und dem Langpaßkantenfilter LF2;
Trigger	der Photodetektor 2 triggerte die elektronischen Geräte;
DV-Anlage	Daten-Verarbeitungs-Anlage.

einem Absorptionsfilter mit maximalem Absorptionsvermögen zwischen 300 und 450 nm vor dem Ar^+ -Ionenlaserlicht zu schützen. Die beiden Filter sind in Abbildung 2.1-1 mit F1 markiert.

Durch die Transmission von Anregungslaserlicht durch den Langpaßkantenfilter LF1 konnte der Photodetektor 2 zur Messung der Anregungslaserlichtleistung und zum Triggern der elektronischen Meßwerterfassungsgeräte verwendet werden. Der Filter F2, ein Absorptionsfilter mit maximalem Absorptionsvermögen bei 633 nm, schützte den dahinterliegenden Photodetektor 2 vor Streulicht.

Als Probenlaser wurde ein He-Ne-Laser (Modell 1101P, Fa. UNIPHASE) mit 1 mW Leistung bei einer Wellenlänge von 633 nm eingesetzt. Sein Licht wurde nach dem Umlenken durch einen Justierspiegel Sp von der Linse L1 ($f_{633\text{nm}} = -20$ mm), die 150 mm vor der Probe positioniert war, aufgeweitet. Der He-Ne-Laserstrahlradius w_P in der Probenmitte betrug dadurch 3 mm.

Hinter der Küvette befand sich in einem Abstand z_d von mindestens 11 mm die Lochblende Lb. Die Distanz z'_d vom Probenrand zur Detektorebene betrug 5 mm. Der Durchmesser der Blendenöffnung r_{Lb} wurde mit $600 \mu\text{m}$ so groß gewählt, daß der Anregungslaserstrahl sie ungehindert passieren konnte. Eine photothermische Erwärmung des Randes der Lochblendenöffnung durch Absorption des Anregungslaserlichtes mußte vermieden werden, da es ansonsten an der angrenzenden Luft zu Brechungsindexänderungen gekommen wäre, die das Untergrundsignal der Nahfeld-Thermischen Linse erhöht hätten [AM83, FW91].

Bezüglich des He-Ne-Lasers hatte die Detektionsoptik die Aufgabe, eine möglichst vollständige Ausleuchtung der photosensitiven Fläche vom Photodetektor 1 zu gewährleisten. Außerdem sollte das nicht von der Lochblende Lb zurückgehaltene Probenlaserlicht vollständig auf den Detektor fallen.

Die Probenküvette wurde durch eine Halterung befestigt, die so konstruiert war, daß sich die Küvette in alle Richtungen kippen ließ. Damit war es möglich, einen etwaigen Strahlversatz, der durch die Brechungsindexunterschiede an den Grenzflächen verursacht wurde, durch Änderung der Kippwinkel herauszujustieren. Die verwendeten Küvetten aus Quarzglas (*suprasil I*, Fa. HELIMA) hatten eine Länge von 12,5 mm mit 1,25 mm Wandstärke und eine Schichtdicke von 10 mm. Für die Messungen mit strömenden Lösungen kamen spezielle Durchflußküvetten zum Einsatz (siehe 2.2.1).

Durch die Verwendung der kurzbrennweitigen Aufweitungslinse L1 hatte der He-Ne-Laserstrahl im Vergleich zum Anregungslaserstrahl einen relativ großen Strahlradius in der Probe. Das Radienverhältnis von Proben- zu Anregungslaserstrahl betrug dort $w_{P(\text{HeNe})} : W_{0(\text{Ar}^+)} = 30 : 1$. Nach Joan F. Power und E.D. Salin [Pow90, PS88] kann diese Geometrie dazu genutzt werden, die Lochblende ohne Einbuße an Empfindlichkeit wenige Millimeter hinter der Probe zu positionieren (siehe 1.2.5). Sie führten aus, daß unter diesen Bedingungen die Detektion der Probenlaserstrahlaufweitung im Nahfeld stattfindet. Das von Joan F. Power als optimal berechnete

Strahlradienverhältnis $w_P : W_0$ [Pow90] war um einen Faktor 3 kleiner als das der hier vorgestellten Apparatur. Jedoch bestätigten die Messungen mit der Nahfeld-Thermischen Linse, daß eine derartige Abweichung ohne Qualitätseinbuße möglich war.

Bei der Fernfeld-Thermischen Linse, die sich durch ein Strahlradienverhältnis $w_P : W_0$ kleiner als 1 auszeichnet, sollte sich die Lochblende in einem Abstand von etwa 12 bis 40 cm hinter der Probe befinden [RSSR91]. Realisiert wurden häufig jedoch weit größere Abstände (z.B. $z_d = 200$ cm bei Swofford et al. 1979 [SM78, FS79], $z_d = 200$ cm bei Mauchien et al. 1985 [BDM85], $z_d = 200$ cm bei Tran et al. 1990 [XT90], $z_d = 12$ cm bei Russo et al. 1991 [RSSR91, RSR92], $z_d = 30$ cm bei Dovichi et al. 1992 [WD92]). (Weitere Vergleiche finden sich in Tabelle 3.3-3 auf Seite 113.)

Die gesamte Länge z_g zwischen der Linse L1 und der Lochblende Lb bestimmte die Dimension der Thermischen Linse, soweit die Laser unberücksichtigt blieben. Da sich die Photodetektoren mit der Detektionsoptik klein gestalten ließen und die Fokussieroptik L2 den geometrischen Anforderungen entsprechend gewählt werden konnte, beeinflussten diese Bauteile die Abmessungen der in Abbildung 2.1-1 dargestellten Apparatur nur wenig. Die Distanz z_g betrug im vorliegenden Experiment 16 cm bei einem Abstand von Probenmitte zur Lochblende z_d von 1,1 cm. Die gesamte Länge z_g der cw NF-TL war damit nicht größer als die Aufweitungsdistanzen z_d der in der Literatur dargestellten Thermischen Linsen.

Die Photodetektoren 1 und 3 wurden mit Photodioden (260 S/N, Fa. UDT INSTRUMENTS, USA), die einen spektralen Empfindlichkeitsbereich von 360 bis 1100 nm und eine Detektoroberfläche von 25 mm² aufwiesen, ausgestattet. Sie konnten an ein Optometer (S380, Fa. UDT INSTRUMENTS, USA) angeschlossen werden, das aufgrund seiner werkseitigen Kalibrierung die Messung der Lichtleistung für die jeweils verwendete Wellenlänge ermöglichte. Eine Photodiode (G1115, Fa. HAMAMATSU, Japan) mit einem spektralen Empfindlichkeitsbereich von 300 bis 680 nm und einer photoempfindlichen Fläche von 1,66 mm² wurde für den Photodetektor 2 verwendet.

Messung der mittleren He-Ne-Laserlichtleistung

Mit Hilfe des Photodetektors 3 konnte die gesamte mittlere Lichtleistung des He-Ne-Laserstrahls hinter der Lochblende Lb gemessen werden. Dadurch wurde die Messung der zusätzlichen Aufweitung des Probenlaserstrahls durch die verbleibende thermische Linse möglich. Die dazu notwendigen Einrichtungen sind in Abbildung 2.1-1 gestrichelt dargestellt. Das Entstehen der verbleibenden thermischen Linse wurde in 1.2.2 auf Seite 11 sowie anhand von Abbildung 1.2-4 auf Seite 17 erklärt [FS79, SM78, FS83].

Das Signal der Thermischen Linse ist durch die von dem Chopper vorgegebene

Frequenz charakterisiert. Dieser Signalmodulation ist der Aufbau der verbleibenden thermischen Linse, ein im Vergleich dazu langsamer Prozeß, überlagert. Wird das TL-Signal mit einem Tiefpaßfilter, der eine Sperrfrequenz unterhalb der Modulationsfrequenz aufweist, aufgearbeitet, so enthält das resultierende Signal nur noch den Gleichspannungsanteil des ursprünglichen Eingangssignals. Dieser Gleichspannungsanteil wird durch die mittlere He-Ne-Laserleistung hinter der Lochblende erzeugt und läßt sich durch Verstellen eines Graukeils (in Abbildung 2.1-1 Gk) im Strahlengang des He-Ne-Laserstrahls verändern.

Die verbleibende thermische Linse weitet den Probenlaserstrahl während der Messung ständig auf. Daher führt ihre Anwesenheit zu einer Abnahme der mittleren He-Ne-Laserleistung $\overline{P'_D}$ hinter der Lochblende und ändert damit den Gleichspannungsanteil des Eingangssignals. Gleichzeitig wird $\overline{P'_D}$ um den halben Wert des TL-Signals $\Delta P_D/2 = (P_{Db} - P_{De})/2$ mit der Probenlaserleistung P_{Db} zum Beginn der Anregungsphase und zum Ende der Anregungsphase P_{De} vermindert. Mit der Summe $\overline{P_D} = \overline{P'_D} + \Delta P_D/2$ kann die He-Ne-Laserleistungsabnahme $\overline{P_{D,vtL}}$ hinter der Lochblende durch die verbleibende thermische Linse berechnet werden: $\overline{P_{D,vtL}} = P_D(0) - \overline{P_D}$. $P_D(0)$ ist die Probenlaserleistung hinter der Lochblende zum Zeitpunkt $t = 0$ s, wenn der Anregungslaser noch ausgeschaltet ist. Die korrigierte mittlere Probenlaserleistung ist zu diesem Zeitpunkt $\overline{P_D} = P_D(0)$.

Die Messung der verbleibenden thermischen Linse konnte mit dem Langpaßkantenfilter LF2, der etwa 10 % des Probenlaserlichtes auf den zur Messung des Gleichspannungsanteils verwendeten Photodetektor 3 spiegelte, realisiert werden. Um zu verhindern, daß Licht vom Anregungslaser auf den Detektor 3 fiel, wurde dieser durch einen Interferenzfilter und einen Absorptionsfilter geschützt. Die beiden Filter sind in Abbildung 2.1-1 mit F3 gekennzeichnet.

Die Photodiode des Detektors 3 wurde an einen Strom-Spannungs-Wandler angeschlossen. Dessen Ausgangssignal wurde von einem Vorverstärker aufgenommen und durch einen Tiefpaßfilter mit einer Sperrfrequenz von 0,5 Hz geglättet. Die so erhaltene Gleichspannung des Photodetektors 3 war proportional zu der mittleren He-Ne-Laserleistung hinter der Lochblende Lb.

Um die durch die verbleibende thermische Linse verursachte relative He-Ne-Laser-Leistungsänderung hinter der Lochblende angeben zu können, war das Kalibrieren des Signals vom Photodetektor 3 notwendig. Dazu wurde zwischen dem Spiegel Sp und der Linse L1 ein Graukeil Gk eingebaut, mit dem die He-Ne-Laserintensität verändert werden konnte. Bei ausgeschaltetem Anregungslaser und demontiertem Langpaßkantenfilter LF2 (aus der Detektionsoptik) wurde die He-Ne-Laserleistung mit veränderter Graukeileinstellung vom Photodetektor 1 gemessen. Anschließend wurde der Langpaßkantenfilter LF2 wieder eingebaut und der Spannungswert am Photodetektor 3 bei unveränderter Graukeilposition registriert. Auf diese Weise konnte die Ausgangsspannung des Detektors 3 bezüglich der He-Ne-Laserleistung kalibriert werden.

Mit der beschriebenen Vorgehensweise konnte am Photodetektor 3 die He-Ne-Laserlichtleistung $\overline{P'_D}$ und über den Photodetektor 2 am digitalen Speicheroszilloskop die Leistungsdifferenz $\Delta P_D/2$ ermittelt werden. Im Anschluß an die Messungen wurden $\Delta P_D/2$ und $\overline{P'_D}$ addiert und durch die He-Ne-Laserleistung $P_D(0)$, die bei ausgeschaltetem Anregungslaser (zum Zeitpunkt $t = 0$ s) am Photodetektor 3 erhalten wurde, geteilt.

Die Einrichtungen zur Messung der verbleibenden thermischen Linse konnten wahlweise genutzt werden. Im Regelfall wurde der Photodetektor 3 durch eine Strahlfalle ersetzt.

2.1.2.2 Die cw NF-TL mit Lichtwellenleiteranbindung

Der in Abbildung 2.1-2 dargestellte Aufbau der cw NF-TL ging aus der in 2.1.2.1 vorgestellten Apparatur durch Austausch der Lochblende Lb und der Detektionsoptik (siehe Abbildung 2.1-1) durch einen Stufenindex-Lichtwellenleiter (Typ APC200N, Fa. FIBERGUIDE INDUSTRIES) mit 200 μm Kerndurchmesser hervor. Der Faserkern bestand aus hochreinem Quarzglas, die Ummantelung aus Plastik und der Schutzmantel aus Nylon. Die Abschwächung betrug nach Herstellerangaben 10 db/km bei 633 nm. Die numerische Apertur wurde mit 0,4 angegeben.

Der Lichtwellenleiter wurde auf einen Meter gekürzt und die Enden von der Ummantelung befreit, indem das Nylon in 160°C heißem Propandiol aufgeweicht und anschließend mechanisch abgestreift wurde. Um eine optisch einwandfreie Einkoppeleoberfläche des Lichtleiters zu erhalten, wurden die Enden mit einem Diamantschneider angeritzt und gebrochen.

Die so präparierte Faser wurde auf einer xyz -Verschiebeeinheit hinter der Küvette in den Strahlengang des He-Ne-Lasers eingespannt. Zwischen Lichtwellenleiter und Probe wurde auf einen Filter zum Auskoppeln des Anregungslaserstrahls verzichtet, um eine Erhöhung des Untergrundsignals zu vermeiden. Aufgrund der so gewählten Anordnung gelangte ein Teil des Anregungslaserlichtes über den Lichtwellenleiter zum Photodetektor 1, der daher durch einen Absorptionsfilter mit maximalem Absorptionsvermögen bei $\lambda = 364$ nm und einem Interferenzfilter mit maximalem Transmissionsvermögen bei $\lambda_{trans} = 633$ nm geschützt wurde. Die beiden Filter sind in Abbildung 2.1-2 mit F1 gekennzeichnet.

Die kollineare, zentrosymmetrische Anordnung der Laserstrahlen bedingte, daß der Strahlenmittelpunkt des Anregungslaserstrahles genau auf den Achsmittelpunkt des Lichtwellenleiters an der Einkoppeleseite zu liegen kam. Aufgrund der hohen Lichtleistung des Argonionenlasers (150 - 200 mW) kam es zu einer merklichen Erwärmung des Faserendes und damit zu einer optischen Veränderung der Grenzfläche Lichtwellenleiterkern-Luft. Um diesen störenden Effekt zu minimieren und trotzdem den Abstand z_d möglichst klein halten zu können, wurde die Fokussieroptik L2 gegenüber dem Aufbau ohne Lichtwellenleiteranbindung modifiziert. Durch eine

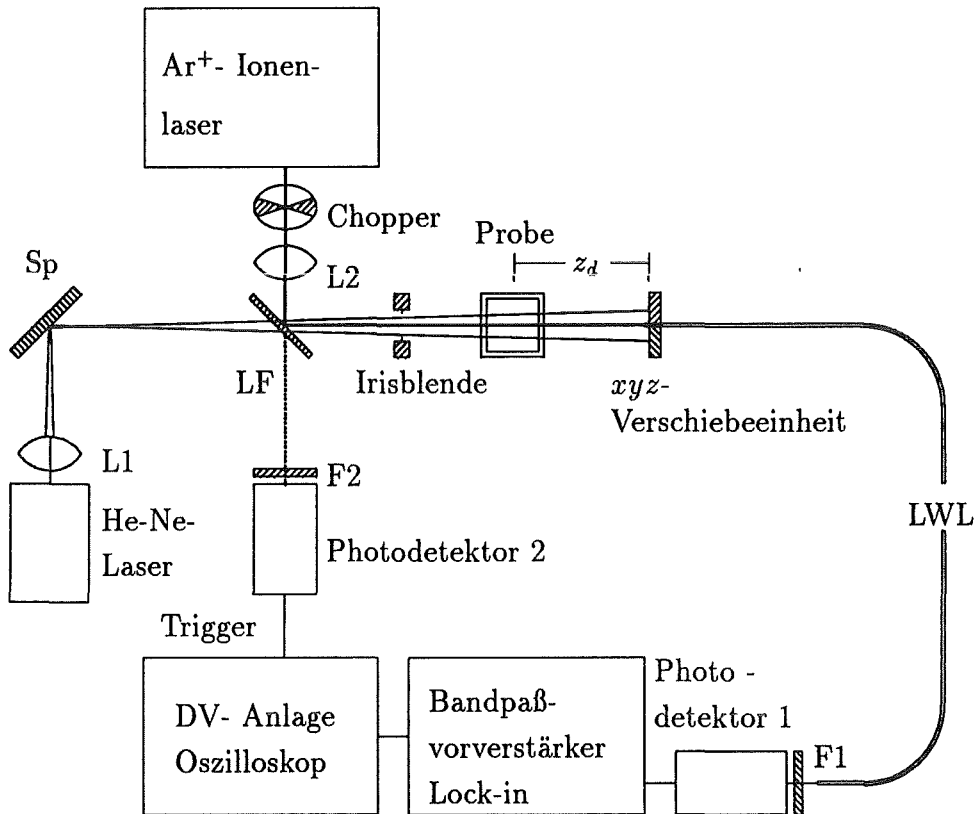


Abb. 2.1-2: Schematische Darstellung der kollinearen cw Nahfeld-Thermischen Linse und cw Fernfeld-Thermischen Linse mit Lichtwellenleiteranbindung. Die cw FF-TL ging aus der cw NF-TL durch Verwendung anderer Linsen L1 und L2 sowie eines wesentlich größeren Abstands zwischen Probe und xyz -Verschiebeeinheit hervor.

Sp	Justierspiegel;
L1	Sammellinse für He-Ne-Laserstrahl ($f_{633nm} = 50$ mm);
L2	Sammeloptik für den Ar^+ -Laserstrahl ($f_{258nm} = -40$ mm und $f_{258nm} = 50$ mm);
LF	Langpaßkantenfilter;
F1	Interferenzfilter ($\lambda_{trans} = 633$ nm)
F2	Absorptionsfilter ($\lambda_{trans} = 364$ nm);
LWL	Lichtwellenleiter;
z_d	Abstand Probenmittelpunkt - Detektorebene;
Trigger	Der Photodetektor 2 triggerte die elektronischen Geräte;
DV-Anlage	Daten-Verarbeitungs-Anlage.

$f_{258nm} = -40$ mm Linse wurde der Anregungslaserstrahl stark aufgeweitet und anschließend durch eine $f_{258nm} = 50$ mm Linse in die Probe fokussiert. Das führte zu einer größeren Aufweitung des Argonionenlaserstrahls hinter der Probe. Der Anregungslaserstrahlradius $W_{(Ar^+)}$ betrug 1,5 cm hinter der Probe und auf der Höhe des Lichtwellenleiters $621 \mu\text{m}$. Mit Hilfe der Gleichung [ST91]

$$\frac{1}{P} \int_0^{r_{LWL}} I(r, z) 2\pi r dr = 1 - \exp\left(-\frac{2r_{LWL}^2}{W_{(Ar^+)}^2(z)}\right) \quad (\text{Gl. 2.1-2})$$

ließ sich der Anteil der Gesamtleistung P des Anregungslaserstrahles mit dem Radius $W_{(Ar^+)}(z)$, der innerhalb des Kerns mit der Fläche πr_{LWL}^2 auf den Lichtwellenleiter in der Entfernung z von der Strahltaile fällt, errechnen. Für die Anregungslaserintensität $I(r, z)$ in Gleichung 2.1-2 wurde ein ideales Gaußprofil angenommen.

Für den geschilderten Fall ergab sich, daß nur 19% der Leistung P auf den Kern des Lichtwellenleiters fielen. Demgegenüber betrug bei der cw NF-TL ohne Lichtwellenleiteranbindung (siehe 2.1.2.1) der Anregungslaserstrahlradius in der Detektorebene $250 \mu\text{m}$; damit wäre unter sonst gleichen Bedingungen der Lichtwellenleiterkern mit 28% der Leistung P des Anregungslasers belastet worden.

Der Durchmesser der Anregungslaserstrahltaile betrug in der Probenmitte $12 \mu\text{m}$. Aufgrund der relativ starken Bündelung des Argonionenlaserstrahls erweiterte sich sein Radius zu den Küvettenrändern hin auf $100 \mu\text{m}$. Im Mittel betrug der Anregungslaserstrahlradius in der Probe damit näherungsweise $50 \mu\text{m}$.

Da die Apertur des Lichtwellenleiters im Vergleich zur Lochblendenöffnung um ein Drittel kleiner ausfiel und der Anregungslaserstrahlradius in der Probe nur halb so groß war wie bei der cw NF-TL ohne Lichtwellenleiteranbindung, bot sich die Verringerung des Probenlaserstrahldurchmessers an. Durch Verwendung einer $f_{633nm} = 50$ mm Linse (L1), die 21 cm vor die Probe positioniert wurde, betrug der He-Ne-Laserstrahlradius in der Probenmitte $w_{P(HeNe)} = 650 \mu\text{m}$.

Die Anbindung der cw NF-TL an einen Lichtwellenleiter vereinfachte die Justierung der Apparatur und bedingte damit eine höhere Flexibilität bei der geometrischen Optimierung. Zudem stellte die Verwendung einer lichtführenden Faser eine geeignete Erweiterung dar, um die Fernkontrolle der Thermischen Linse zu ermöglichen [RSR92, RSSR91, NII87, INI87, Bia86].

2.1.2.3 Kollineare cw Fernfeld-Thermische Linse

Um die Leistungsfähigkeit und Empfindlichkeit der Nahfeld-Detektion der Thermischen Linse mit der konventionellen Detektionsart vergleichen zu können, wurde eine cw Fernfeld-Thermische Linse mit Lichtwellenleiteranbindung aufgebaut. Die Strahlführung wurde im wesentlichen den Arbeiten von R. E. Russo et al. [RSSR91] beziehungsweise Chieu D. Tran et al. [TVF88] entnommen. Eine schematische Darstellung des Aufbaus der cw FF-TL findet sich in Abbildung 2.1-2. Aus ihr geht

hervor, daß sich die apparativen Unterschiede zu der cw NF-TL im wesentlichen auf die Verwendung anderer Linsensysteme sowie eines sehr viel längeren Abstandes zwischen Probe und Detektionsebene beschränkten. Die Lasersysteme sowie die elektronischen Einrichtungen zur Aufzeichnung des TL-Signals waren mit denen der bereits beschriebenen Apparaturen identisch. Für die Anbindung der cw FF-TL an einen Lichtwellenleiter wurde entsprechend den Erläuterungen in 2.1.2.2 verfahren.

Der Probenlaserstrahl wurde durch die Linse L1 ($f_{633nm} = 150$ mm) gebündelt und von dem Justierspiegel Sp auf die Probe gelenkt. Der Abstand z_P zwischen der Strahltaile des He-Ne-Laserstrahls und der Probenmitte betrug 40 mm. Die Rayleighlänge z' war durch die Art der Fokussierung mit der Linse L1 festgelegt und betrug 20 mm. Damit lag die Probe zwei Rayleighlängen hinter der Strahltaile des He-Ne-Laserstrahls. Dieser Abstand wurde von R.E. Russo et al. [RSSR91] sowie Chieu D. Tran et al. [TVF88] als geeignet angesehen. Die demgegenüber in der Literatur diskutierten Werte für die optimale Distanz zwischen Probenlaserstrahltaile und Probe fallen unterschiedlich aus [HW73, FS83, DNW84, CH84b, BDM85, VG88, Dov87]. Nach Gleichung A.2-6 auf Seite 129 wäre ein unendlich großer Abstand am geeignetsten, der in der Praxis jedoch nicht zu realisieren ist.

Der Anregungslaserstrahl wurde durch die Linse L2 ($f_{364nm} = 136$ mm) so gebündelt, daß sein Brennfleck in der Probe zu liegen kam. Der Langpaßkantenfilter diente zum Umlenken des Argonionenlaserstrahls und zum kollinearen, zentrosymmetrischen Einkoppelung des Probenlaserstrahls. Der Anregungslaserstrahlradius betrug in der Probe $W_{0(Ar^+)} = 100$ μ m. Der He-Ne-Laserstrahl hatte dort einen Radius von $w_{P(HeNe)} = 140$ μ m und war damit um das 1,4-fache größer als der des Anregungslaserstrahls. Im Vergleich dazu war bei den Nahfeld-Thermischen Linsen ein Faktor von 10 und mehr gebräuchlich.

Das TL-Signal wurde an der Einkoppelseite des Lichtwellenleiters im Abstand z_d von 58 cm hinter der Probe abgegriffen. Bei der cw NF-TL betrug der Abstand z_d nur 1,5 cm.

Der Radius des Anregungslaserstrahles $W_{(Ar^+)}$ betrug in der Detektorebene 4 mm. Nach Gleichung 2.1-2 wurde der Lichtwellenleiterkern, der einen Radius r_{LWL} von 100 μ m aufwies, mit 0,2% der Gesamtleistung des Anregungslasers belastet. Dadurch wurde die Einkoppelfläche des Lichtwellenleiters nicht beeinträchtigt.

Das von dem Lichtwellenleiter transmittierte Anregungslaserlicht wurde von dem Interferenzfilter F1 mit einer Transmissionswellenlänge λ_{trans} von 633 nm vor dem Photodetektor 1, der zur Aufzeichnung des TL-Signals benutzt wurde, zurückgehalten.

2.1.2.4 Die elektronischen Einrichtungen zur Meßwertaufzeichnung

Die elektronischen Einrichtungen zur Messung und Auswertung des TL-Signals konnten für alle Thermischen Linsen, die mit kontinuierlichem Anregungslaserlicht be-

trieben wurden, in gleicher Weise genutzt werden. Schematische Darstellungen ihrer Einbindung in dem jeweiligen experimentellen Umfeld finden sich in den Abbildungen 2.1-1 und 2.1-2. Die cw NF-TL ohne Lichtwellenleiteranbindung war mit der Einrichtung zur Messung der verbleibenden thermischen Linse um eine Meßmöglichkeit erweitert, deren vollständige Beschreibung sich in 2.1.2.1 befindet.

Die Signale der Photodetektoren 1 und 2 wurden von einem aus mehreren Komponenten bestehenden Bandpaßvorverstärker entgegengenommen und von Lock-in-Verstärkern ausgewertet. Das Referenzsignal für die Lock-in-Verstärker wurde von dem Photodetektor 2 bereitgestellt. Die Referenzfrequenz entsprach damit der Modulationsfrequenz des Choppers für den Anregungslaser [MEC74, Isr81]. Alternativ konnten die durch den Bandpaßvorverstärker aufgearbeiteten Signale von einem Speicheroszilloskop dargestellt und von einer Datenverarbeitungsanlage ausgelesen und weiterverarbeitet werden. Die rechnergestützte Datensammlung und Auswertung wird in 2.3 eingehend beschrieben.

Der Photodiodenstrom der Photodetektoren 1 und 2 wurde von Vorverstärkern (Modell 564, Fa. HMS ELECTRONIC) mit integriertem Strom-Spannungs-Wandler aufgenommen. Ein Tiefpaßfilter (4302, Fa. ITHACO) wurde jeweils zwischen dem Vorverstärker und dem Lock-in-Verstärker geschaltet. Bei Modulationsfrequenzen des Anregungslasers von 1 bis 80 Hz wurde zur Rauschunterdrückung eine Sperrfrequenz von 5 kHz gewählt.

Die Vorverstärker stellten einen Wechselstrom-Eingang mit einer Sperrfrequenz von 0,5 Hz zur Verfügung, so daß die Einheit aus Vorverstärker und Tiefpaßfilter ein Frequenzband von 0,5 - 5000 Hz bereitstellte. In den Darstellungen 2.1-1 sowie 2.1-2 wird dieser Teil als Bandpaßvorverstärker bezeichnet.

Zwei Lock-in-Verstärker (Modell 5206, Fa. EG&G PRINCETON APPLIED RESEARCH), von denen einer mit einer Tieffrequenz-Karte ausgestattet war, wurden zur Signalaufbereitung eingesetzt. Ein Lock-in-Verstärker diente zur Messung der Anregungslaserleistung des durch den Chopper modulierten Argonionenlaserlichtes, das von dem Photodetektor 2 registriert wurde. Durch den zweiten Lock-in-Verstärker wurde das TL-Signal ausgewertet. Als Lock-in-Zeitkonstante wurde der zehnfache Wert der Schwingungsdauer des Choppers gewählt [Isr81].

Über ein digitales Speicheroszilloskop (HM205-3, Fa. HAMEG) konnte der Signalverlauf verfolgt und von einem IBM-kompatiblen Rechner über eine GPIB (*General Purpose Interface Bus*, IEEE488)-Schnittstelle ausgelesen werden.

Ein für die Experimente vom Autor entwickeltes Computerprogramm ermöglichte das Datenauslesen von Lock-in-Verstärker, Speicheroszilloskop und von einem digitalen Multimeter, mit dem die Datensammlung für Temperaturmessungen sowie die Messungen der verbleibenden thermischen Linse über den Photodetektor 3 (siehe Abbildung 2.1-1) möglich wurde. Darüber hinaus diente das Programm der Koordination der Messungen und der Datenauswertung. Ein genauere Beschreibung dieser rechnergesteuerten Meßsignalverarbeitung findet sich in 2.3.3.

2.1.3 Die Thermische Linse mit gepulstem Anregungslasersystem

Die Experimente mit dem gepulsten Anregungssystem wurden am Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL, University of California) im Arbeitskreis von Dr. R. J. Silva und Dr. R. E. Russo durchgeführt.

2.1.3.1 Gepulste, kollineare Nahfeld-Thermische Linse

In Abbildung 2.1-3 ist der Aufbau der gepulsten, kollinearen Nahfeld-Thermischen Linse (gef NF-TL) schematisch dargestellt.

Als Probenlaser wurde ein 1 mW, 633 nm He-Ne-Laser (1101P, Fa. UNIPHASE) eingesetzt. Sein Licht wurde von der Linse L3 ($f_{633nm} = 16$ mm) gebündelt und hinter der Strahlteilerplatte St auf die Probe kollinear und zentrosymmetrisch mit dem Anregungslaserstrahl gelenkt. Die Strahlteilerplatte hatte ein Reflexions- zu Transmissionsverhältnis von 30:70. Der Abstand zwischen der Linse L3 über den Strahlteiler bis zum Probenmittelpunkt betrug 110 mm. Der He-Ne-Laserstrahlradius $w_{P(HeNe)}$ in der Küvettenmitte betrug 2 mm. Drei Zentimeter hinter der Probe wurde das Signal an der Lochblende Lb mit einem Öffnungsradius r_{Lb} von 250 μ m abgegriffen.

Die Strahlteilerplatte St, die die kollineare, zentrosymmetrische Einkoppelung der Laserstrahlen ermöglichte, reflektierte 30% des Anregungslaserlichtes auf den Photodetektor 2, der durch einen Neutralsichtfilter F2 der optischen Dichte D4 vor Überlastung geschützt wurde. Mit Hilfe des Detektors 2 wurde die Energie des Anregungslaserstrahles gemessen.

Eine Quarzküvette (*suprasil I* Quarzglas, Fa. HELMA; siehe 2.1.2.1) wurde auf einen in alle Raumrichtungen kippbaren und drehbaren Halter montiert, um jeglichen Strahlversatz ausgleichen zu können. Die verwendeten Durchflußküvetten werden in 2.2.1 beschrieben.

Als Anregungslasersystem diente ein gepulster Nd-YAG-Laser (Quanta-Ray DCR-4, Fa. SPECTRA-PHYSICS) mit einem Frequenzverdoppler (*second harmonic generation* SHG, PHS1, Fa. SPECTRA-PHYSICS), der einen Farbstofflaser (Quanta-Ray PDL-2, Fa. SPECTRA-PHYSICS) pumpte. Die Wellenlänge des Nd-YAG-Lasers nach der Frequenzverdoppelung betrug 532 nm. Der Farbstofflaser wurde mit Rhodamin 575 in Methanol als Laserfarbstoff betrieben. Damit stand ein Frequenzbereich von 550 bis 585 nm zur Verfügung. Die Laserpulsdauer (t_0) des Systems lag zwischen 5 und 7 ns. Der Anregungslaser wurde mit einer Pulswiederholungsfrequenz von 10 Hz betrieben.

Ein Lichtabschwächer (*Attenuator* 935-10, Fa. NEWPORT) diente zur Einstellung der Anregungslaserenergie. Die gepulste NF-TL wurde mit Energien E_0 von 2,5 mJ/Puls betrieben.

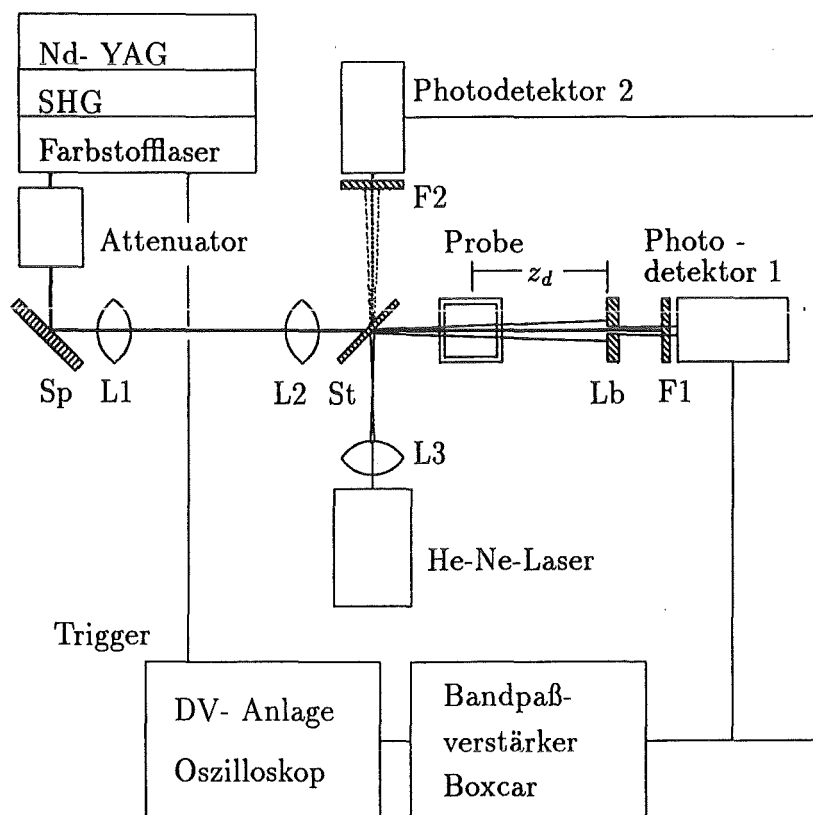


Abb. 2.1-3: Schematische Darstellung der gepulsten kollinearen NF-TL.

Sp	Justierspiegel;
L1	Sammellinse für Anregungslaserstrahl ($f_{258nm} = 200 \text{ mm}$);
L2	Sammellinse für Anregungslaserstrahl ($f_{258nm} = 50 \text{ mm}$);
L3	Sammellinse für He-Ne-Laserstrahl ($f_{633nm} = 16 \text{ mm}$);
St	Strahlteiler ($30_{Reflektion} : 70_{Transmission}$);
F1	Interferenzfilter ($\lambda_{trans} = 633 \text{ nm}$) und Absorptionsfilter für $\lambda = 575 \text{ nm}$;
F2	Neutralsichtfilter;
Lb	Lochblende;
z_d	Abstand Probenmittelpunkt - Detektorebene;
Trigger	Der Triggerausgang des Nd-YAG-Laser triggerte die elektronischen Geräte;
Nd-YAG	Nd-YAG-Laser;
SHG	Second Harmonic Generator;
DV-Anlage	Daten-Verarbeitungs-Anlage;
Attenuator	Lichtabschwächer.

Das Farbstofflaserlicht wurde nach einem Spiegel Sp von den Linsen L1 $f_{258nm} = 200$ mm und L2 $f_{258nm} = 50$ mm über den Strahlteiler St in die Probe fokussiert. Die Strahlteilerplatte St (Fa. NEWPORT) war mit einem dielektrischen Substrat beschichtet, das nach Herstellerangaben mit Laserlichtintensitäten bis zu 1 GW/cm^2 belastet werden konnte. Die kompakte Bauweise der gepulsten NF-TL ließ es nicht zu, den Strahlteiler in einem größeren Abstand zur Anregungslaserstrahltaile als 8 cm zu installieren. Daher war es aufgrund der hohen Pulsenergien nötig, die Brennweiten der Linsen (L1, L2) und ihren Abstand so zu wählen, daß der Anregungslaserstrahlradius zur Vermeidung einer Beschädigung des Strahlteilers St genügend groß wurde. Dazu wurde der kritische Radius des Anregungslaserstrahles, der einen noch zerstörungsfreien Einsatz des Strahlteilers St gewährleisten sollte, abgeschätzt. Mit einer Pulslänge von 5 ns und einer Anregungsenergie von $E_0 = 2,5 \text{ mJ/Puls}$ ergibt sich eine durchschnittliche Leistung von 50 MW während der Dauer eines Pulses. Unter der Annahme einer Gaußverteilung der Farbstofflaserintensität, die im Maximum 1 GW/cm^2 beträgt, ergibt sich für den kritischen Laserstrahlradius ein Wert von $180 \mu\text{m}$. Daher wurde der Farbstofflaserstrahlradius mit $540 \mu\text{m}$ so groß gewählt, daß die maximale Intensität mit $0,1 \text{ GW/cm}^2$ am Strahlteiler nur ein Zehntel der höchst zulässigen betrug. Realisiert wurde diese Strahlführung, indem die Linse L1 in einem Abstand von 64 cm vor die Linse L2 gestellt wurde, die wiederum 13,5 cm von der Probe entfernt war.

Drei Zentimeter hinter der Probe wurde die Lochblende Lb mit einem Radius der Blendenöffnung von $r_{Lb} = 250 \mu\text{m}$ aufgestellt. Der Anregungslaserstrahlradius betrug dort $230 \mu\text{m}$, so daß nach Gleichung 2.1-2 etwa 10% der Anregungslaserleistung von der schwarz lackierten Lochblende absorbiert wurden. Das entsprach pro Puls einer Energie von annähernd 0,2 mJ. Wärmeübergang vom Lochblendenöffnungsrand an die Umgebungsluft und die damit verbundene Brechungsindexänderung im Strahlengang des Probenlasers bewirkten eine Vergrößerung des Untergrundsignals [AM83]. Eine Lösung des Problems durch Vergrößern der Blendenöffnung schied aus, da dann das TL-Signal zu klein geworden wäre.

Der Photodetektor 1 wurde durch einen Interferenzfilter ($\lambda_{trans} = 633 \text{ nm}$) und einen Absorptionsfilter mit maximalem Absorptionsvermögen bei $\lambda = 575 \text{ nm}$ vor dem Anregungslaserlicht geschützt. Die beiden Filter sind in Abbildung 2.1-3 mit F1 gekennzeichnet. Für den Photodetektor 1 wurde eine Photodiode (G1115, Fa. HAMAMATSU) mit einem spektralen Empfindlichkeitsbereich von 300 bis 680 nm und einer photoempfindlichen Fläche von $1,66 \text{ mm}^2$ verwendet. Im Photodetektor 2 kam eine Silizium-Avalanche-Photodiode (C30872E, Fa. GENERAL ELECTRIC)² mit einem spektralen Empfindlichkeitsbereich von 400 bis 1150 nm, einer photoempfindlichen Fläche von 3 mm^2 und einer Ansprechzeit von 2 ns zum Einsatz. Mit der

²Avalanche-Photodioden nutzen den *Avalanche-Effekt* (Lawinen-Durchbruch-Effekt) aus, um den Photostrom bis zu einem 200-fachen zu vergrößern [Ren81].

Avalanche-Diode war es möglich, das Zeitprofil der 5 bis 7 ns langen Anregungslaserpulse zu erfassen.

Probleme mit der kollinearen Anordnung aufgrund der hohen Pulsenergien

Aufgrund der hohen Lichtintensität des Anregungslaserlichts kam es an allen optischen Bauteilen, die zur Strahlführung des Farbstofflaserstrahls verwendet wurden, zu einer merklichen photothermischen Erwärmung. Sowohl in Festkörpern wie dem Strahlteiler oder den Küvettenwänden als auch an der die optischen Bauteile umgebenden Luft zum Beispiel an der Lochblende bildeten sich aufgrund der Temperaturänderungen photothermisch induzierte 'Linsen' aus. Bei jenen Bauteilen, die zur Strahlführung beider Laser Verwendung fanden, überlagerten diese photothermischen Effekte das von dem Analyten hervorgerufene TL-Signal.

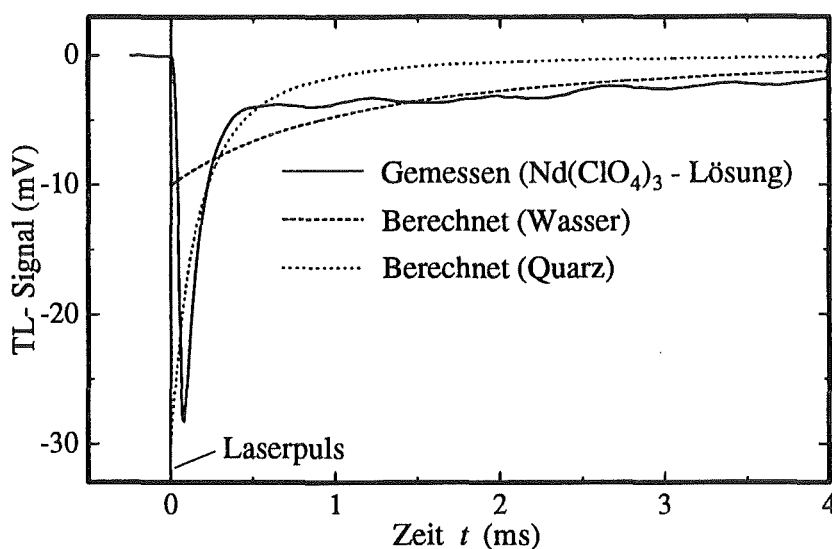


Abb. 2.1-4: Vergleich von gemessenen und berechneten TL-Signalen bei der gepulsten kollinearen NF-TL.

Das mit einer $1 \cdot 10^{-4}$ mol/l enthaltenden $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung aufgenommene Photodetektorsignal ist als durchgezogene Linie — eingetragen. Die Anregungslaserwellenlänge betrug 575 nm.

Das mit den kalorischen Daten für Wasser und einem Anregungslaserstrahlradius von $W_{(\text{Dye})} = 50 \mu\text{m}$ berechnete Signal ist als gestrichelte Linie - - - - - eingezeichnet.

Außerdem wurde das mit den thermischen Daten für Quarzglas und einem Anregungslaserstrahlradius von $W_{(\text{Dye})} = 100 \mu\text{m}$ ermittelte Signal als gepunktete Linie eingetragen.

Um eine Vorstellung von den Einzelbeiträgen des TL-Signals zu erhalten, wurde eine abschätzende Modellrechnung durchgeführt. Dabei wurde vereinfachend angenommen, daß sich das TL-Signal nur aus zwei Anteilen zusammensetzt: zum einem aus dem photothermischen Signal, das von den Küvettenwänden herrührt, zum anderen aus dem von der Probenlösung hervorgerufenen. Die Einzelbeiträge wurden berechnet und in Abbildung 2.1-4 zusammen mit einem gemessenen Kurvenverlauf zum Vergleich eingetragen. Für die Darstellung der Messung wurde das TL-Signal einer Lösung gewählt, die nur eine Extinktion von $6,7 \cdot 10^{-4}$ bei einer Anregungswellenlänge von 575 nm aufwies. Damit ließ sich der unerwünscht hohe Untergrundanteil am Meßsignal deutlich erkennen.

Als Grundlage zur Berechnung der TL-Signale wurde die Gleichung A.2-8 auf Seite 130 herangezogen [VG88, Dov87]. Darin wurde der Ausdruck

$$\frac{18,424aE_0Iz_P}{\pi\rho CW_{(Dye)}^4} \left(\frac{dn}{dT} \right) \cdot k_{Gerat} = C_1$$

mit der Gerätekonstanten k_{Gerat} in mV zu einer Konstanten C_1 zusammengezogen. Nachdem die in Gleichung A.2-8 auftretende Zeitkonstante t_c ermittelt wurde, konnte die Konstante C_1 durch Anpassung der Funktion

$$S(t) \cdot k_{Gerat} = C_1 \cdot \left(1 + \frac{2t}{t_c} \right)^{-2}$$

an das gemessene TL-Signal $TL_S(t)$ erhalten werden. Zur Berechnung der Zeitkonstanten (t_c) für die Küvettenwand (Quarz) und die Probenlösung (Wasser) wurden die Daten aus Tabelle 2.1-1 in Gleichung A.1-6 auf Seite 127 eingesetzt.

		Quarz (Küvettenwand)	Wasser (Probenlösung)
Wärmeleitfähigkeit κ	(W/(cm K))	0,085	0,00595
Wärmekapazität C_V	(J/(cm ³ K))	2,084	4,18
Dichte ρ	g/cm ³	2,51	1,0
Zeitkonstante t_c	(s)	$6,1 \cdot 10^{-4}$	$4,4 \cdot 10^{-3}$
Farbstofflaserradius $W_{(Dye)}$	(cm)	0,01	0,005

Tabelle 2.1-1: Daten für Wasser und Quarz zur Berechnung des TL-Signals der gepulsten kollinearen NF-TL. [Wea70, Dav92].

Die Farbstofflaserstrahltaile lag in der Probenmitte in der wäßrigen $Nd(ClO_4)_3$ -Lösung. Zu den Küvettenwänden hin weitete sich der Anregungslaserstrahlradius um das Doppelte auf (siehe Tabelle 2.1-1).

Die Geschwindigkeit, mit der das TL-Signal nach der gepulsten Anregung abklingt, wird durch die Zeitkonstante t_c bestimmt. Aufgrund der um einen Faktor 14 größeren Wärmeleitfähigkeit des Quarzes und seiner kleineren Wärmekapazität ist die Zeitkonstante t_c der Küvettenwand kleiner als die der wäßrigen Lösung. Der Abbau der photothermisch induzierten Linse im Quarzglas wird daher schneller erfolgen als in der $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung.

Anhand von Abbildung 2.1-4 lassen sich die verschiedenen Anteile, aus denen das gemessene TL-Signal zusammengesetzt ist, durch einen Vergleich mit den berechneten Daten herausfinden. Der Darstellung ist zu entnehmen, daß der schnelle Abbau des TL-Signals während der ersten 0,4 ms durch die in der Küvettenwand entstandene photothermische Linse bewirkt wurde. Der sich anschließende, langsamere Ausgleichsprozeß wurde vorwiegend von der wäßrigen $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung bestimmt.

Die Kombination der beiden berechneten Kurven gab den Verlauf des gemessenen TL-Signals nur angenähert wieder. Für eine korrekte Beschreibung müßte die Absorption des Anregungslaserlichtes auf der Lochblende und in der Strahlteilerplatte mitberücksichtigt werden. Da jedoch allein der nachgewiesene Einfluß der Bauelemente auf das TL-Signal von erheblicher Bedeutung war, schien eine detailliertere Beschreibung nicht notwendig. Vielmehr zwang das hohe Untergrundsignal, nach einem alternativen Aufbau zu suchen. Die gekreuzte Thermische Linse, bei der sich Anregungs- und Probenlaserstrahl im rechten Winkel zueinander in der Probe schneiden, umgeht die geschilderten Probleme. Allerdings verkürzt sich dann die Wechselwirkungsstrecke l um ein Vielfaches, wodurch die Empfindlichkeit abnimmt. Eine Lösung der Schwierigkeiten wurde mit einer gepulsten Nahfeld-Thermischen Linse, deren Laserstrahlen sich im spitzen Winkel schneiden, gefunden.

2.1.3.2 Gepulste NF-TL mit im spitzen Winkel gekreuzten Laserstrahlen

Die im vorhergehenden Abschnitt geschilderten Probleme bei der gepulsten, kollinearen Thermischen Linse konnten durch Kreuzen der Laserstrahlen vermieden werden. Bei einem derartigen Aufbau wurde die Strahlführung der Laserstrahls unabhängig voneinander realisiert. Nur in der Probe selbst kam es zur gewünschten Überlagerung. Eine Erhöhung des Untergrundsignals durch photothermische Effekte in den optischen Bauteilen konnte vermieden werden.

Nachteilig wirkte sich die Verringerung der Wechselwirkungsstrecke l beim Kreuzen von Proben- und Anregungslaserstrahl aus, da dadurch das TL-Signal kleiner wurde [FS79]. Nach Gleichung A.2-6 in Anhang A.2 ist die Abnahme des Signals $S(t)$ der Thermischen Linse direkt proportional zu l . Diese Linearität wurde jedoch nur für die kollineare Anordnung abgeleitet, beim Kreuzen der Laserstrahlen geht sie verloren. Trotzdem stellt die Annahme, daß Proportionalität zwischen den beiden Größen besteht, für die vereinfachenden Überlegungen in diesem Abschnitt eine brauchbare Näherung dar. Die Wechselwirkungsstrecke l und damit das TL-Signal

konnten vergrößert werden, indem der Winkel α , den die beiden Laserstrahlen einschlossen, so klein wie technisch möglich gehalten wurde [EB89] (siehe Abbildung 2.1-6).

In Abbildung 2.1-5 ist der Aufbau der gekreuzten gepulsten Nahfeld-Thermischen Linse dargestellt. Die Lasersysteme, die Photodetektoren und die elektronischen Datenerfassungssysteme entsprachen denen der gepulsten, kollinearen Nahfeld-Thermischen Linse (siehe 2.1.3.1).

Der He-Ne-Laserstrahl wurde von der Linse L2 $f_{633nm} = 33$ mm gebündelt und durch einen Umlenkspiegel Sp auf die Probe gerichtet. Der Abstand zwischen Spiegel und Küvette betrug 65 mm und der zwischen Spiegel und Linse (L2) 35 mm. Hinter der Probe wurde anstelle einer Lochblende in einem Abstand von mindestens 2,5 mm ein Lichtwellenleiter verwendet, der an einer xyz -Verschiebeeinheit befestigt war. Es wurden Fasern mit 100, 200, 400 und 600 μm Kerndurchmesser eingesetzt (Typen: APC100N, APC200N, APC400N, APC600N; Fa. FIBERGUIDE INDUSTRIES). Die Lichtwellenleiter entsprachen denen, die bei der cw NF-TL mit Lichtwellenleiteranbindung aus 2.1.2.2 Verwendung fanden, und wurden nach dem dort beschriebenen Verfahren präpariert. Das TL-Signal wurde von dem Photodetektor 1 hinter einem Interferenzfilter ($\lambda_{trans} = 633$ nm) am Lichtaustrittsende des Lichtwellenleiters registriert.

Der Farbstofflaserstrahl wurde durch die Linse L1 ($f_{254nm} = 125$ mm) so gebündelt, daß sein Brennfleck 5 mm vor der Probe lag. Dieser Abstand erwies sich bei den durchgeführten Experimenten als günstig. Hinter der Probe konnte die Farbstofflaserenergie mit dem Photodetektor 2, der durch einen Neutraldichtefilter F1 der optischen Dichte D5 vor Überlastung geschützt wurde, gemessen werden.

Der Probenlaserstrahlradius $w_{P(HeNe)}$ betrug in der Probenmitte 940 μm und der des Anregungslaserstrahls $W_{(Dye)} = 90$ μm . Das Verhältnis der beiden Radien lag damit bei 10:1 und entsprach dem von J.F. Power [Pow90] empfohlenen (siehe 1.2.5).

Es wurde versucht, mit den apparativ zur Verfügung stehenden Mitteln einen möglichst kleinen Winkel α zwischen Anregungs- und Probenlaserstrahl zu verwirklichen. Der Winkel α ließ sich nur solange reduzieren, bis entweder die xyz -Verschiebeeinheit oder der Spiegel Sp in den Strahlengang des Anregungslasers gelangten (siehe Abbildung 2.1-5). Daher wurde eine Linse mit langer Brennweite zum Fokussieren des Anregungslaserstrahls eingesetzt, so daß sein Durchmesser über die Strecke vom Spiegel Sp bis zur xyz -Verschiebeeinheit klein blieb. Aus diesem Grund wurde auch der Farbstofflaserbrennfleck in die Mitte zwischen Spiegel und Verschiebeeinheit und nicht wie üblich ins Probenzentrum gelegt. Des weiteren war der Umlenkspiegel Sp wie in Abbildung 2.1-5 angedeutet zu der einen Seite hin schräg angeschnitten. Für die Befestigung der lichtführenden Faser an die xyz -Verschiebeeinheit wurde ein Klemmhalter eingesetzt, der zu der Seite, an der der Anregungslaserstrahl vorbeiführte, mit dem Lichtwellenleiter abschloß. Auf diese Weise konnte der Winkel

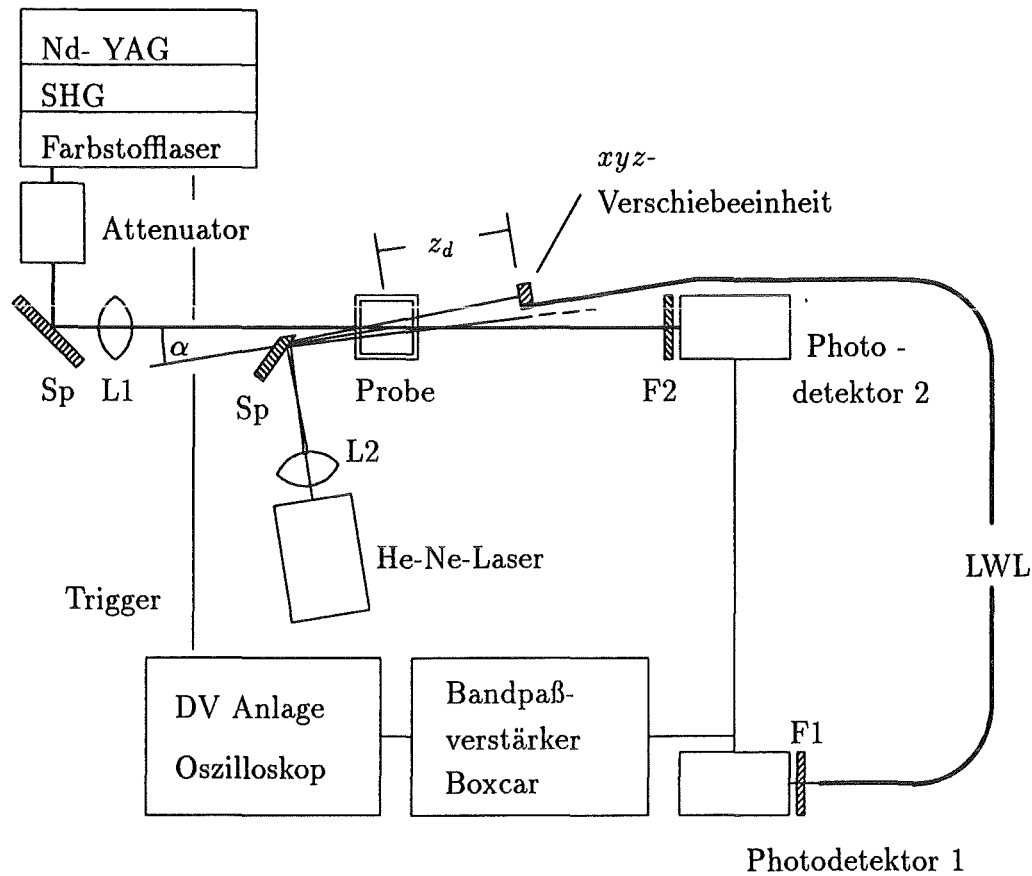


Abb. 2.1-5: Schematische Darstellung der gepulsten NF-TL mit $\alpha = 5,1^\circ$ gekreuzten Laserstrahlen.

Sp	Justierspiegel;
L1	Sammellinse für Anregungslaserstrahl ($f_{258nm} = 125 \text{ mm}$);
L2	Sammellinse für He-Ne-Laserstrahl ($f_{633nm} = 33 \text{ mm}$);
F1	Interferenzfilter ($\lambda_{trans} = 633 \text{ nm}$);
F2	Neutraldichtefilter;
z_d	Abstand Probenmittelpunkt- Lichtwellenleiter;
α	Winkel zwischen Anregungslaserstrahl und Probenlaserstrahl;
Trigger	Der Triggerausgang des Nd-YAG-Laser triggerte die elektronischen Geräte;
LWL	Lichtwellenleiter;
Nd-YAG	Nd-YAG-Laser;
SHG	Second Harmonic Generator;
DV-Anlage	Daten-Verarbeitungs-Anlage;
Attenuator	Lichtabschwächer.

α , den die beiden Laserstrahlen einschlossen, auf $5,1^\circ$ reduziert werden.

Eine Vorstellung von der Größenordnung der Wechselwirkungsstrecke l zwischen He-Ne-Laser und photothermischer Linse läßt sich über ein einfaches Modell gewinnen [EB89]. Unter den Annahmen, daß die photothermisch induzierte Linse die Geometrie eines zylindrischen Stabes hat und daß die Überschneidung der optischen Achse (z -Achse) des He-Ne-Laserstrahls mit dem Anregungslaserstrahl gleich der Wechselwirkungsstrecke l ist, wird für l nach Abbildung 2.1-6 erhalten:

$$l = \frac{2 \cdot W_{(Dye)}}{\sin(\alpha)} \quad (\text{Gl. 2.1-3})$$

Dabei wurde angenommen, daß der Durchmesser der photothermisch induzierten Linse gleich dem Durchmesser des Anregungslaserstrahls ist.

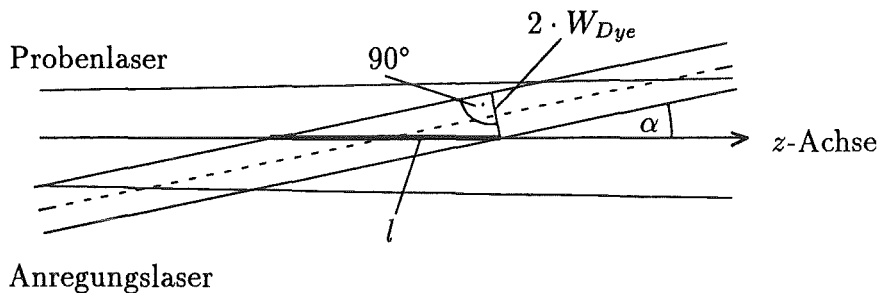


Abb. 2.1-6: Schematische Darstellung der Überschneidung von Proben- und Anregungslaserstrahl bei der gekreuzten Thermischen Linse.

Mit $W_{(Dye)} = 90 \mu\text{m}$ und $\alpha = 5,1^\circ$ ergibt sich nach Gleichung 2.1-3 eine Wechselwirkungsstrecke l von 2 mm. Damit ist l nur um einen Faktor 5 kleiner als bei der kollinearen, gepulsten NF-TL. Einfacher zu realisieren wäre die transversale, gepulste Thermische Linse, bei der der Winkel $\alpha = 90^\circ$ beträgt, und die in der Literatur eingehend beschrieben ist [NWD84, CH84a, NBD87, LJW92]. Allerdings würde sich bei dieser Anordnung bei einem Anregungslaserstrahlradius $W_{(Dye)}$ von $90 \mu\text{m}$ die Wechselwirkungsstrecke l um einen Faktor 56 gegenüber der kollinearen Thermischen Linse verringern.

Die gepulste NF-TL, bei der die Laserstrahlen in einem spitzen Winkel zueinander gekreuzt wurden, zeichnete sich durch eine kompakte Bauweise mit nur wenigen optischen Komponenten aus. Das Untergrundsignal konnte im Vergleich zur kollinearen Anordnung bei gleichzeitiger Optimierung der Wechselwirkungsstrecke l reduziert werden. Die Anwendung eines Lichtwellenleiters vereinfachte das Justieren der Apparatur und ermöglichte zudem die Messung der Ortsabhängigkeit des TL-Signals (siehe 3.1.3).

Problematisch war die praktische Verwirklichung der korrekten Überschneidung der beiden Laserstrahlen. So mußte eine Reihe von geometrischen Faktoren zum Justieren der Apparatur gleichzeitig beachtet werden:

- Die optischen Achsen von Anregungs- und Probenlaserstrahl sollten sich in der Mitte der Probe schneiden. Das erwies sich als schwierig, da gleichzeitig versucht wurde, den kleinstmöglichen Winkel α zwischen den beiden Laserstrahlen einzuhalten.
- Die Apertur des Lichtwellenleiters mußte ebenfalls auf der optischen Achse des Probenlaserstrahls liegen.
- Der Umlenkspiegel S_p sollte weder den Strahlengang des Anregungslaserlichts kreuzen, noch mit seiner Kante bis in den Reflexionsbereich des He-Ne-Laserstrahls auf der Spiegeloberfläche reichen. Trotzdem mußte er beweglich bleiben, um den Probenlaserstrahl justieren zu können. Außerdem wurde versucht, den Ort, an dem der He-Ne-Laserstrahl auf den Spiegel S_p traf, so nahe wie möglich an die Spiegelkante zum Anregungslaserstrahl hin zu legen, um den Winkel α klein zu halten.

Damit erwies sich der Justieraufwand bei der gekreuzten gepulsten NF-TL als wesentlich größer als bei den anderen beschriebenen Thermischen Linsen.

2.1.3.3 Die elektronischen Einrichtungen zur Meßwertaufzeichnung

Die elektronischen Einrichtungen zur Messung und Auswertung des TL-Signals konnten für alle Thermischen Linsen, die mit gepulstem Anregungslaserlicht betrieben wurden, in gleicher Weise genutzt werden. Schematische Darstellungen ihrer Einbindung in den jeweiligen experimentellen Aufbau finden sich in den Abbildungen 2.1-3 und 2.1-5.

Die Signale der Photodetektoren 1 und 2 wurden von einem Bandpaßvorverstärker entgegengenommen und von Boxcar-Verstärkern ausgewertet. Das Auslösesignal für den Boxcar-Verstärker wurde von dem Triggerausgang des Nd-YAG-Lasers bereitgestellt. Ein digitales Speicheroszilloskop ermöglichte die Darstellung der TL-Signale und der Tore, die am Boxcar-Verstärker eingestellt wurden [MEC74]. Die rechnergestützte Datensammlung und Auswertung wird in 2.3 beschrieben.

Der Photodetektor 1 wurde an einen Bandpaßvorverstärker für Photodioden (116, Fa. EG&G) mit einem Frequenzbereich von 0-1 MHz angeschlossen. Das Frequenzband wurde entsprechend den jeweiligen experimentellen Bedingungen gewählt. Zur Darstellung der Signalform auf dem Speicheroszilloskop wurde ein Frequenzbereich von 0,5 bis 500 kHz und für die Auswertung mit dem Boxcar-Integrator ein Bereich von 1 kHz bis 1MHz eingestellt. Für den Boxcar-Verstärker wurde das TL-Signal mit einem *Shape*-Verstärker (572 Fa. ORTEC EG&G) aufgearbeitet. Seine

Anstiegszeit wurde auf $10 \mu\text{s}$ eingestellt, wodurch das Untergrundrauschen minimiert werden konnte.

Der Photodetektor 2, der eine Anstiegszeit von 2 ns aufwies und damit für die zeitliche Erfassung des Farbstofflaserpulses geeignet war, wurde direkt an einen Boxcar-Verstärker angeschlossen.

Die Boxcar-Verstärker (SR250, Fa. STANFORD RESEARCH SYSTEM SRS) waren mit Zeitverzögerungselektroniken (*Delay-Generatoren*) ausgestattet, die es ermöglichen, die Verzögerungszeit t_{delay} des vom Nd-YAG-Laser gelieferten Triggerzeitpunktes für die Boxcar-Tore einzustellen. Innerhalb der Zeitfenster t_{gate} , die durch die Weite der Boxcar-Tore vorgegeben waren, wurden die Photodetektorsignale ausgewertet.

Zur Aufarbeitung des TL-Signals mit dem Boxcar-Verstärker wurde bei der gekreuzten NF-TL eine Verzögerungszeit von $t_{\text{delay(HeNe)}} = 183 \mu\text{s}$ und ein Zeitfenster von $t_{\text{gate(HeNe)}} = 15 \mu\text{s}$ eingestellt. Bei der kollinearen NF-TL wurde für $t_{\text{delay(HeNe)}} = 128 \mu\text{s}$ und für $t_{\text{gate(HeNe)}} = 15 \mu\text{s}$ gewählt. Zur Auswertung des Farbstofflaser Signals vom Photodetektor 2 wurde für alle gepulsten Experimente eine Verzögerungszeit von $t_{\text{delay(Dye)}} = 0,02 \mu\text{s}$ und eine Torweite von $t_{\text{gate(Dye)}} = 0,009 \mu\text{s}$ genutzt.

Durch den kurzen Laserpuls hoher Energie wurde in der Probenlösung ein Druckpuls erzeugt. Dieser induzierte Resonanzschwingungen in der Probenküvette [PT81, Ade92]. Diese Schwingungen hatten auf das Boxcar-Signal kaum einen Einfluß, da sie nach einer Verzögerungszeit von $t_{\text{delay(HeNe)}} = 128 \mu\text{s}$ weitgehend abgeklungen waren [Ade92] und sie zudem durch den *Shape*-Verstärker unterdrückt wurden.

Die Entstehung des Brechungsindexprofils durch die Ausdehnung der Probe nach und während der Lasererwärmung bei einer Schallgeschwindigkeit in Wasser von $v_{\text{H}_2\text{O},25^\circ\text{C}} = 1497 \text{ m/s}$ war bei einem Anregungslaserstrahlradius von $100 \mu\text{m}$ um schätzungsweise 3 Größenordnung kürzer als die Verzögerungszeit $t_{\text{delay(HeNe)}}$ bis zum Meßzeitpunkt des Boxcar-Verstärkers und brauchte daher nicht berücksichtigt zu werden. Ein Begründung für den 'späten' Meßzeitpunkt findet sich in 3.1.3.1.

2.2 Aufbauten zur Messung mit strömenden Medien

2.2.1 Durchflußapparatur

Die cw NF-TL wurde zu einem Detektor für die Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (HPLC) weiterentwickelt (siehe 2.2.2). Zur Realisierung dieses Vorhabens waren im Vorfeld Messungen über das prinzipielle Verhalten des TL-Signals bei erzwungener Konvektion notwendig. Dabei wurde auch das Verhalten der gepul-

sten NF-TL mit gekreuzten Laserstrahlen auf ihre Eignung als Analysengerät von fließenden Medien getestet.

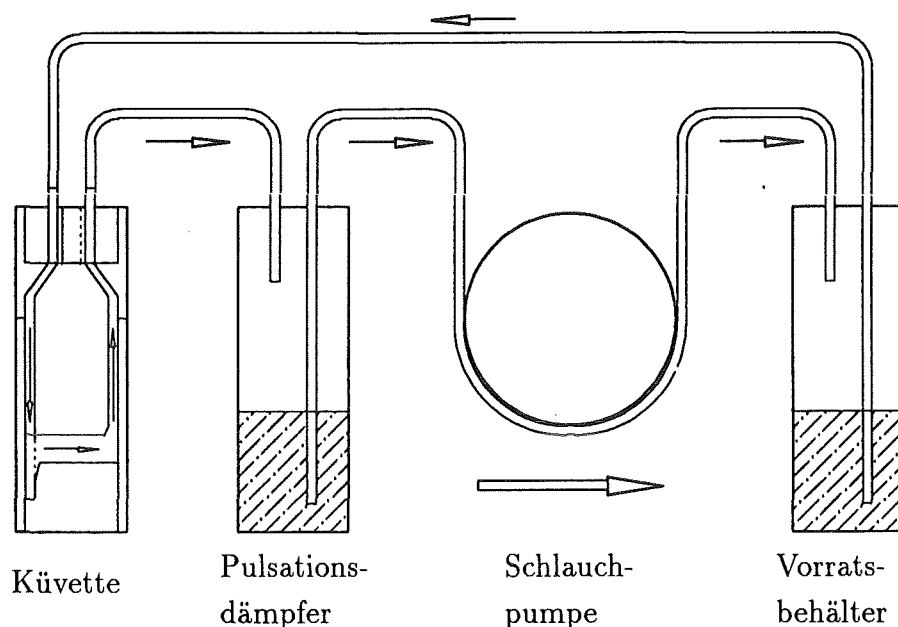


Abb. 2.2-1: Schematische Darstellung der Durchflußapparatur.

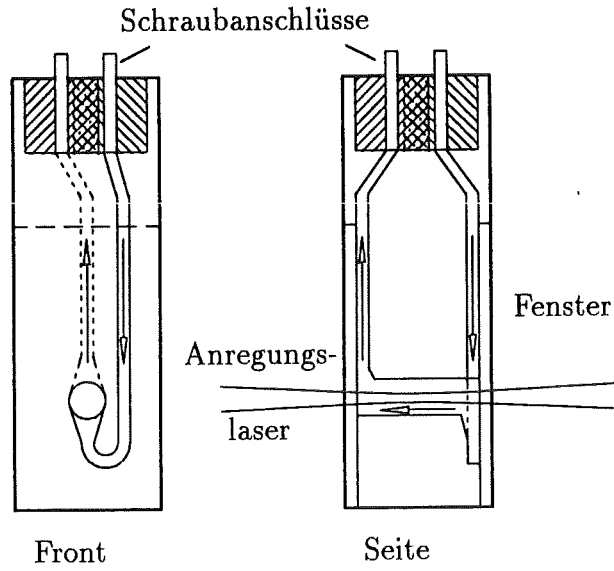
Zu diesem Zweck wurde die in Abbildung 2.2-1 dargestellte Apparatur entwickelt. Eine Schlauchpumpe (VP-CA-4, Fa. ISMATEC) saugte die Analytlösung über einen Pulsationsdämpfer und eine Durchflußküvette aus dem Vorratsbehälter.

Wurde mit dem Aufsetzen einer Rolle der Schlauchpumpe, die die Probenflüssigkeit im Schlauch weiterförderte, die Strömungsgeschwindigkeit kurzfristig erhöht, so war die damit verbundene relative Volumenänderung³ des Gasraumes in dem Dämpfer klein. Zusammen mit der leichten Expansionsfähigkeit der Luft war die Druckänderung im Behälter gering. Der Unterdruck, durch den die Lösung aus dem Vorratsbehälter gesogen wurde, und somit auch die Strömungsgeschwindigkeit in der Küvette blieben fast konstant. Die experimentelle Notwendigkeit des Pulsationsdämpfers wird aus Abbildung 2.2-3 deutlich, die das gemessene Signalverhalten mit und ohne Pulsationsdämpfer zeigt.

Die Strömungsgeschwindigkeit wurde vor dem jeweiligen Experiment ermittelt, indem bei gegebener Pumpeneinstellung mit Hilfe eines volumetrischen Meßgefäßes die Fördermenge pro Zeiteinheit gemessen wurde.

³Volumenvergrößerung zu Gesamtvolumen

a)



b)

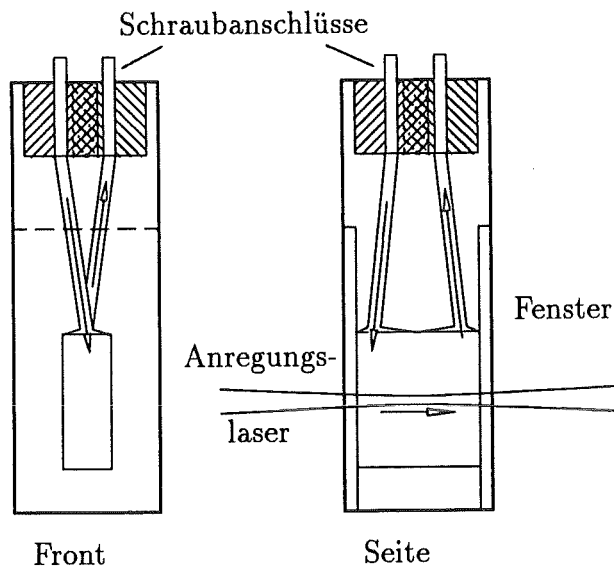


Abb. 2.2-2: Darstellung der Durchflußküvetten.

- a) Küvette mit zylindrischem Probenvolumen.
- b) Küvette mit kubischem Probenvolumen.

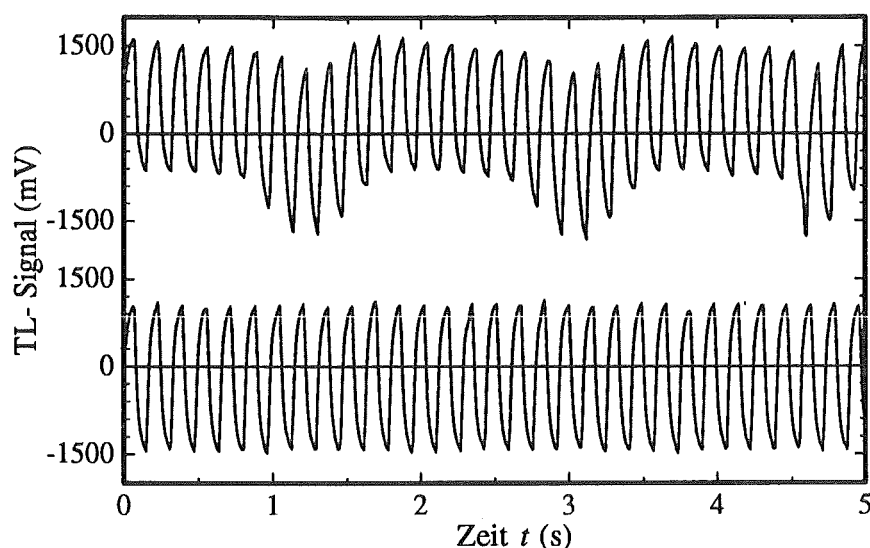


Abb. 2.2-3: TL-Signal der cw NF-TL mit und ohne Pulsationsdämpfung.
 Obere Kurve: 6 Hz Chopperfrequenz ohne Pulsationsdämpfer.
 Untere Kurve: 6,1 Hz Chopperfrequenz mit Pulsationsdämpfer.
 Die $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Konzentration betrug bei beiden Experimenten 0,0027 mol/l
 und die mittlere Durchflußgeschwindigkeit $\dot{V} = 2$ ml/min.

Die Durchflußküvetten mit einer Schichtdicke von 10 mm wurden von der Firma HELLMA bezogen. Es wurden Typen mit zylindrischen Probenräumen von 1 mm (178.713-QS) sowie 3 mm (178.710-QS) Durchmesser eingesetzt (siehe Abbildung 2.2-2a). Sie hatten Probenvolumina von $8 \mu\text{l}$ beziehungsweise $80 \mu\text{l}$. Die Fenster waren aus Quarzglas (Suprasil I) gefertigt. Des weiteren wurde ein Modell mit kubischem Probenraum, der ein Probenvolumen von $450 \mu\text{l}$, eine Lichtöffnung von 11×4 mm und eine Schichtdicke von 10 mm aufwies, verwendet (186.000-QS) (siehe Abbildung 2.2-2b). Die Küvetten wurden auf einen Kipphalter montiert, der es ermöglichte, die Proben in alle Raumrichtungen zu verschieben, um den Analysenraum in den Strahlengang der Laser zu bringen.

Bei der cw NF-TL war der Radius des Küvettenprobenraumes mit zylinderförmigem Detektionsvolumen mit 0,5 mm beziehungsweise 1,5 mm kleiner als der Probenlaserstrahlradius mit 3 mm. Es zeigte sich, daß die cw NF-TL mit diesen Durchflußküvetten trotzdem einwandfrei arbeitete.

2.2.2 HPLC mit der cw NF-TL als Detektor

In Abbildung 2.2-4 ist der Aufbau der isokratisch (d.h. mit konstanter Fließmittelzusammensetzung) arbeitenden HPLC-Anlage mit der cw NF-TL als Detektor dargestellt [Sch91, SFA93, Mey92].

Von einem Lösungsmittelreservoir floß der Eluent durch eine Luftblasenfalle (Fritte) zur Pumpe, wurde durch das Injektionsventil mit Probenschleife zur Vor- und Trennsäule gepumpt und gelangte hinter der cw NF-TL in ein Auffanggefäß.

Es wurde eine HPLC-Pumpe (300B, Fa. GYNKOTEK) mit Pulsationsdämpfer (PP-1, Fa. GYNKOTEK) verwendet. Das Probenaufgabeventil (Injektionsventil, Modell 220) wurde von der Firma NEGRETTI & ZAMBRA (GB) gefertigt. Die Probenschleife hatte ein Aufgabevolumen von 50 μl . Zum Transport des Eluenten wurden Edelstahlkapillaren mit 200 μm Innendurchmesser und 1 mm Außendurchmesser eingesetzt. Als Trennsäulen für die Ionenpaarumkehrphasen-Chromatographie [Ung89] wurden Lichrocart 100 RP-18 (5 μm), 25 \times 4 mm, als Vorsäule und Lichrospher 100 RP-18 (5 μm), 250 \times 4 mm, von der Firma MERCK eingesetzt.

Für den Anschluß an die cw NF-TL wurde die Durchflußküvette mit zylindrischem Probenvolumen und 1 mm Innendurchmesser modifiziert. Die Kapillare, die von der Trennsäule wegführte, wurde in die Einlauföffnung der Küvette gesteckt und verklebt. Das Kapillarende schloß mit dem Probenraum ab (siehe Abbildung 2.2-5). Auf diese Weise wurden größere Totvolumina vermieden und die Verbreiterung der Substanzpeaks durch Rückvermischung zurückgedrängt. Aus demselben Grund wurde die Kapillarlänge zwischen Trennsäule und Detektor so kurz wie technisch möglich gehalten.

Die Anbindung der Fernfeld-Thermischen Linse an die HPLC wurde in der Literatur beschrieben [Tra92, DZNB87]. Jedoch wurden dort gekreuzte Anordnungen [ND87, NBD87, NHD85, KS87] oder Einstrahl-Experimente [LH81, SY86] bevorzugt, da das Detektionsvolumen bei diesen Aufbauten bis auf den Subpicoliterbereich reduziert werden konnte [Dov88, ND86]⁴. Um die kollineare, empfindlichere Anordnung realisieren zu können, wurde bei dem hier beschriebenen Experiment mit 8 μl ein relativ großer Probenraum in Kauf genommen. Außerdem konnte durch die Nahfeld-Anordnung der HPLC-TL-Detektor miniaturisiert werden. Eine konventionelle kollineare FF-TL mit langer Aufweitungsstrecke als HPLC-Detektor wird bei M.D. Morris [Mor83] beschrieben.

⁴Der Probenraum war bei diesen Experimenten mit 200 μl größer. Als Detektionsvolumen wurde lediglich der Raum betrachtet, in dem sich Anregungs- und Probenlaserstrahl überlappten.

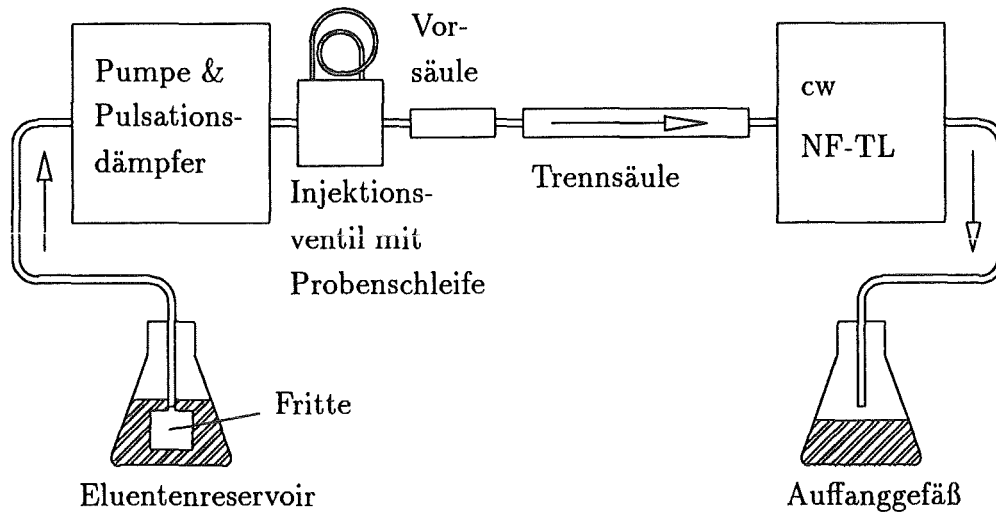


Abb. 2.2-4: Schematische Darstellung der HPLC mit der cw NF-TL aus 2.1.2.1 als Detektor.

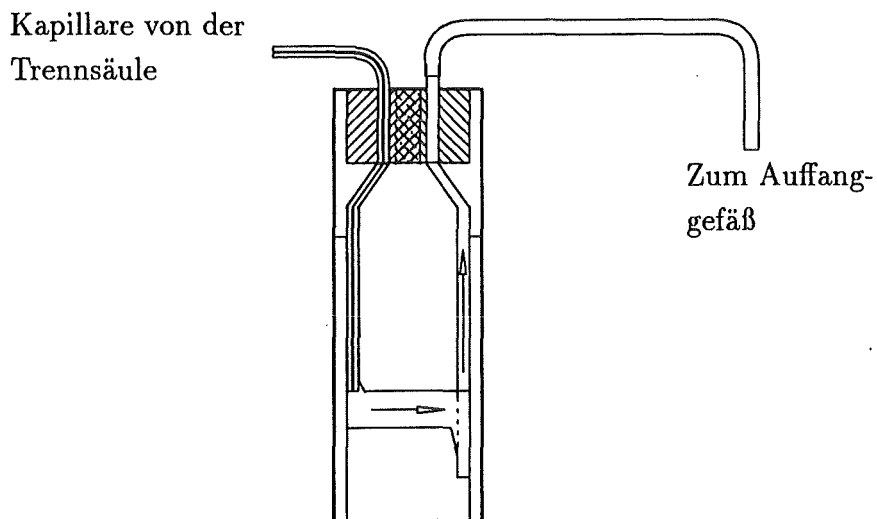


Abb. 2.2-5: Die für die cw NF-TL bei der HPLC verwendete Durchflußküvette. Die Modifikation der Durchflußküvette durch die Einführung der HPLC-Kapillare bis an den Probenraum wird verdeutlicht.

2.3 Auswertung

Die technischen Einrichtungen zur Auswertung und Erfassung des TL-Signals für die verschiedenen TL-Konfigurationen wurden in 2.1.2.4 und 2.1.3.3 beschrieben. Anschließend erfolgte die rechnergestützte Weiterverarbeitung. Für die Experimente mit den cw Thermischen Linsen wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Pascal-Programm entwickelt, das es ermöglichte, die Daten aller Meßgeräte auszulesen, den Versuchsablauf zu steuern und die Auswertung vorzunehmen. Über die GPIB-Schnittstelle wurden das Speicheroszilloskop, die Lock-in-Verstärker, das digitale Multimeter sowie das optische Leistungsmeßgerät ausgelesen. Die gespeicherten Daten konnten anschließend durch unterschiedliche Algorithmen ausgewertet werden.

Für die gepulsten Experimente stand ein Basic-Programm zur Verfügung, das die Boxcar-Verstärker-Daten über einen AD-Wandler auslas⁵.

2.3.1 Einführung

Zur Vereinheitlichung der Benennung der Meßdaten und -signale wurden für alle Auswertegeräte und TL-Konfigurationen gleiche Bezeichnungen gewählt:

- Die TL-Signale der Photodetektoren 1 wurden mit $TL_S(t)$ und die gemessenen Anregungslaserenergien von den Photodetektoren 2 mit $E_S(t)$ bezeichnet. Sie wurden von den digitalen Speicheroszilloskopen ausgelesen und zur Verfügung gestellt.
- Die einzelnen Meßpunkte, die aus den TL-Signalen von den Lock-in-Verstärkern oder den Boxcar-Verstärkern erhalten wurden, erhielten die Bezeichnung TL_{MP} .
- Die arithmetischen Mittelwerte aus einer Anzahl von N Meßpunkten TL_{MP} einer Meßserie wurden zu den Meßwerten TL_{MW} .
- Wurde aus einer Meßserie von N Meßpunkten ein bestimmter Meßpunkt betrachtet, so wurde er durch Angabe eines Index i gekennzeichnet: $TL_{MP,i}$.

Von dem TL-Signal $TL_S(t)$ konnten durch verschiedene numerische Verfahren Meßdaten erhalten werden, die ebenfalls mit den vereinheitlichten Bezeichnungen versehen wurden. So lieferten die direkte Auswertung, die Schnelle Fourier Transformation und die Regressionsrechnung N Meßpunkte TL_{MP} , die über das arithmetische Mittel zum Meßwert TL_{MW} zusammengefaßt werden konnten.

⁵Das Programm war eine Entwicklung des Arbeitskreises Dr. R. J. Silva und Dr. R. E. Russo vom Lawrence Livermore National Laboratory (University of California) und wurde mir freundlicherweise zur Verfügung gestellt.

Die Standardabweichung σ der Meßpunkte TL_{MP} vom Meßwert TL_{MW} wurde als Rauschen des entsprechenden Auswertegerätes bezeichnet. Wurde mit dem reinen Lösungsmittel als Probe gemessen, so wurde das Rauschen der damit erhaltenen Meßwerte TL_{MW}^u als Untergrundrauschen bezeichnet.

Durch Subtraktion der Untergrundmeßwerte von den Meßwerten ($TL_{MW} - TL_{MW}^u$) wurden die Messungen untergrundkorrigiert.

2.3.2 Analoge Verfahren zur Meßwernerfassung

2.3.2.1 Lock-in-Verstärker

Das entwickelte Programm las N Meßpunktpaare bestehend aus Ausgangsspannung U_L und Phase φ vom Lock-in-Verstärker mit dem TL-Signal als Eingangssignal aus [Mea83]. Die Zeit zwischen den einzelnen Meßpunktpaaren konnte frei gewählt werden. Für die Zeitkonstante des Lock-in-Verstärkers wurde der annähernd zehnfache Wert der Schwingungsdauer des Choppers eingestellt. Damit ergab sich als sinnvolles Ausleseintervall etwa das Zwanzigfache der Schwingungsdauer beziehungsweise Zweifache der Lock-in-Zeitkonstante.

Bei einer Chopperfrequenz von 5 Hz wurde eine Lock-in-Zeitkonstante von 3 s benutzt. Das Ausleseintervall dauerte dann rund 6 s, und bei einer Sammlung von 30 Meßpunktpaaren betrug die Zeit zur Ermittlung eines Meßwertpaares 3 Minuten.

Bei den TL-Messungen mit Lock-in-Verstärkern wurde ausschließlich die Ausgangsspannung U_L , die proportional zur Extinktion der Probenlösung war, verwendet.

Aus den Lock-in-Meßpunkten $TL_{MP}^{U_L}$ wurde durch Bildung des arithmetischen Mittels der Lock-in-Meßwert $TL_{MW}^{U_L}$ gewonnen. Das jeweilige Rauschen σ wurde mit der mittleren quadratischen Abweichung vom Lock-in-Meßwert $TL_{MW}^{U_L}$ gleichgesetzt. Bei der Aufnahme einer Konzentrationsreihe beziehungsweise der Ermittlung der Kalibrierfunktion der cw Thermischen Linse konnte aus dem Rauschen σ und den Lock-in-Meßwerten $TL_{MW}^{U_L}$ die Nachweisgrenze c_g in mol/l ermittelt werden (siehe 3.3).

Mit einem zweiten Lock-in-Verstärker wurde über den Photodetektor 2 die Anregungslaserleistung gemessen. Ausgelesen wurde die Ausgangsspannung U_L , die in einem Vorexperiment kalibriert wurde. Die einzelnen Lock-in-Meßpunkte $TL_{MP}^{U_L}$ aus dem TL-Signal konnten so auf die Anregungslaserleistung normiert werden. Es zeigte sich jedoch, daß aufgrund der hohen Leistungsstabilität des zur Verfügung stehenden Argonionenlasers die Normierung zu keiner wesentlichen Verbesserung der Ergebnisse führte.

2.3.2.2 Boxcar-Verstärker

Mit dem Boxcar-Verstärker ergaben sich zwei Verfahren zur Ermittlung des Meßwertes aus den gepulsten TL-Messungen.

Die erste Möglichkeit bestand im Auslesen der Boxcar-Meßpunkte TL_{MP}^B nach einer Anzahl N_A von Pulsen des Anregungslasers: Der Boxcar-Verstärker mittelte analog über die N_A Einzelereignisse und stellte diesen Mittelwert als Boxcar-Meßpunkt TL_{MP}^B zur Verfügung. Um statistische Aussagen treffen zu können, war es möglich, N Boxcar-Meßpunkte TL_{MP}^B mit dem Rechner zu erfassen. Das Zeitintervall zwischen dem Auslesen der Boxcar-Meßpunkte wurde aus dem Kehrwert der Pulswiederholungsfrequenz multipliziert mit der Anzahl N_A ermittelt.

Für eine Pulswiederholungsfrequenz von 10 Hz, einer Mittelungsanzahl N_A des Boxcar-Verstärkers von 300 Punkten und $N = 30$ ausgelesene Boxcar-Meßpunkte ergab sich für einen Boxcar-Meßwert TL_{MW}^B eine Meßzeit von 15 Minuten.

Die einzelnen Boxcar-Meßpunkte wurden mit Hilfe eines zweiten Boxcar-Verstärkers, der an den Photodetektor 2 angeschlossen war, auf die Energie normiert. Im Falle der gepulsten Messungen konnte die Normierung nicht vernachlässigt werden, da die Energiefluktuationen von Puls zu Puls zu hoch waren. Die Energienormierung berücksichtigte jedoch nicht die einzelnen Abweichungen der Anregungslaserenergien von Puls zu Puls, da die Schwankungen über den Mittelwert der Energiemessungen korrigiert wurden. Durch diese Vorgehensweise wurde die Korrektur ungenau.

Um den Einzelfluktuationen Rechnung tragen zu können, konnte der Computer in einem zweiten Verfahren die Einzelereignisse am Boxcar-Verstärker auslesen. Dabei wurde die analoge Mittelung ausgeschaltet. Diese Methode wurde zur Messung mit der gepulsten Thermischen Linse bevorzugt.

Der Boxcar-Meßpunkt, der von dem TL-Signal erhalten wurde, wurde durch den entsprechenden Wert der Energiemessung geteilt. Das Zeitintervall zwischen den einzelnen Boxcar-Meßpunkten TL_{MP}^B war umgekehrt proportional zur Pulswiederholungsfrequenz.

Bei $N = 300$ Boxcar-Meßpunkten und einer Pulswiederholungsrate von 0,1 s berechnete sich die Meßzeit zu 0,5 Minuten. Das arithmetische Mittel der Boxcar-Meßpunkte ergab den Boxcar-Meßwert TL_{MW}^B , und die mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert wurde mit dem Rauschen des Boxcar-Verstärkers gleichgesetzt.

2.3.3 Numerische Auswertung für die Thermische Linse mit cw Anregung

Durch das Auslesen des digitalen Zweikanalspeicheroszilloskops mit einem Computer konnte das TL-Signal $TL_S(t)$ einer numerischen Auswertung zugänglich gemacht werden. Das Pascal-Programm war in der Lage, den Auslesevorgang mehrere

Male hintereinander auszuführen, ohne die vorherigen Oszilloskopdaten verwerfen zu müssen. So konnte das TL-Signal über einen längeren Zeitraum verfolgt werden. Das Verfahren erlaubte, den Auslesevorgang mit dem Speicheroszilloskop zu synchronisieren: Mit dem Triggern des Oszilloskops wurde das Auslesen eingeleitet. Die Datenübertragung über die GPIB-Schnittstelle benötigte so viel Zeit, daß Ausleseraten unter einer Sekunde pro Oszilloskopbild nicht möglich waren.

Die vertikale Auflösung des Oszilloskops pro Kanal betrug 2048 Punkte, die horizontale 256. Bei einer Chopperfrequenz von 5 Hz konnten pro Schwingungsdauer bei einer Zeiteinstellung des Oszilloskops von 100 ms/Skaleneinteilung beziehungsweise 1 s/Bild 409 Punkte mit einem Abstand von 490 μ s erfaßt werden. Die Datenerfassungsrate genügte somit den experimentellen Anforderungen.

Im ersten Kanal des Oszilloskops wurde die Ausgangsspannung des Photodetektors 1, also das TL-Signal $TL_S(t)$, dargestellt. Der zweite Kanal registrierte das Ausgangssignal des Photodetektors 2, also den modulierten Anregungslaserstrahl. Das Signal des Detektors 2 entsprach der Energiemodulation $E \cdot f_m(t) \cdot k_{Geraet}$ mit der Anregungslaserenergie E und der Gerätekonstante k_{Geraet} in mV/J und wurde mit Energie-Signal $E_S(t)$ bezeichnet⁶.

2.3.3.1 Die direkte Ermittlung des Meßwertes aus dem TL-Signal

Für schwach absorbierende Proben kann die Probenlaserleistung $P_D(t)$ hinter der Lochblende vor dem Einsetzen der Anregungsphase ($P_D(0) = const$) für alle Messungen und Proben als konstant angesehen werden. Die Differenz $\Delta P(t_e) = P_D(0) - P_D(t_e)$ multipliziert mit einer gerätespezifischen Konstanten k_{Geraet} läßt sich damit als Meßpunkt ($\Delta P(t_e) \cdot k_{Geraet} = TL_{MP}^\Delta(t_e)$) verwenden. Der Zeitpunkt t_e stellt den Meßzeitpunkt während der Laseranregung dar. Die Summe über alle Differenzen $\Delta P(t_e) \cdot k_{Geraet}$ für eine konstante Zeit t_e nach der Anregung dividiert durch deren Anzahl N kann als Meßwert (TL_{MW}^Δ) Verwendung finden.

Aus den Oszilloskopdaten mit modulierter cw-Anregung war die Leistungsdifferenz $\Delta P(t_e) \cdot k_{Geraet}$ aufgrund der verbleibenden thermischen Linse nicht zugänglich. Ermittelt wurde statt dessen die Differenz aus dem TL-Signal zu Beginn einer Anregungsphase ($TL_S(t_{n,b})$) und dem TL-Signal am Ende einer Anregungsphase ($TL_S(t_{n,e})$):

$$\Delta TL_S = TL_S(t_{n,b}) - TL_S(t_{n,e}). \quad (Gl. 2.3-1)$$

Die ganze Zahl n numeriert die Chopperintervalle. Die ersten 10 Intervalle wurden nicht berücksichtigt, da die Ausbildung der verbleibenden thermischen Linse abgewartet wurde.

⁶Der Begriff Energie wurde gewählt, da der Verlauf von $E_S(t)$ proportional der Energie des Anregungslaserstrahls zum Zeitpunkt t war.

Das Programm arbeitete mit einem *numerischen Trigger*, der den Verlauf des als Oszilloskopdatensatz gespeicherten, modulierten Anregungslasersignals $E_S(t)$ (von Photodetektor 2) als Auslösesignal verwendete. Dadurch wurde der Differenzbildungsprozeß mit der Chopperfrequenz synchronisiert beziehungsweise die Zeitpunkte $t_{n,b}$ und $t_{n,e}$ konnten ermittelt werden. Das Verfahren war damit definitionsgemäß phasensensitiv [Mea83]. Als Werte für $TL_S(t_{n,b})$ und $TL_S(t_{n,e})$ wurden alle Meßpunkte in einem Bereich von $t_{n,b} \pm 0,5\Delta t$ beziehungsweise $t_{n,e} \pm 0,5\Delta t$ mit $\Delta t = 1/(20 \cdot t_0)$ und der Schwingungsdauer des Choppers t_0 als arithmetisches Mittel zusammengefaßt. Dadurch konnte vermieden werden, daß kurzfristige Schwankungen bei der Differenzbildung überbewertet wurden. Bei 409 Punkten pro Chopperintervall und 205 Punkten pro Anregungsphase ergab sich, daß über je 20 Punkte $TL_S(t_{n,b})$ und $TL_S(t_{n,e})$ gemittelt wurde.

Die so erhaltenen N Meßpunkte wurden zum Meßwert zusammengefaßt, und das Rauschen wurde aus der mittleren quadratischen Abweichung vom Mittelwert berechnet.

2.3.3.2 Schnelle Fourier Transformation

Die Fouriertransformation der Funktion $S(t)$ lautet $\mathcal{F}S(t) = F(\nu)^7$ mit der Frequenz ν und dem Operator \mathcal{F} der Fourier Transformation. Die Funktion $F(\nu)$ kann als Gewichtsfunktion bei der *Summierung*, also der Integration über alle harmonischen Schwingungen mit den Frequenzen von $-\infty$ bis $+\infty$ zur Bildung von $S(t)$ betrachtet werden:

$$S(t) = \int_{-\infty}^{\infty} F(\nu) \exp(j2\pi\nu t) dt. \quad (\text{Gl. 2.3-2})$$

Gleichung 2.3-2 stellt die inverse Fourier Transformation mit $j = \sqrt{-1}$ dar.

Wird die Thermische Linse mit einem modulierten cw Laser betrieben, dessen Chopperfrequenz ν_{Ch} ist, so sollte der Funktionswert von $F(\nu_{Ch})$ nach Gleichung 2.3-2 den Sinusanteil des TL-Signals bei ν_{Ch} repräsentieren. Wird das TL-Signal $S(t)$ durch Rauschen überlagert, findet das im Funktionswert $F(\nu_{Ch})$ nur dann Eingang, wenn das Rauschen einen Anteil bei der Frequenz ν_{Ch} aufweist.

Zur Bildung der diskreten Fouriertransformierten $F(\nu_i)$ des gemessenen TL-Signals $TL_S(t_i)$ mit i als i -ten Punkt von insgesamt n Abtastwerten wurde die Schnelle Fourier Transformation (Fast Fourier Transformation FFT) nach dem *split-radix*-Algorithmus zur Basis 2 durchgeführt [Boo80, Bri89]. Die Anzahl n der diskreten Punkte, die bei einem FFT-Algorithmus zur Basis 2 Verwendung fanden, mußte der Bedingung $n = 2^m$ mit m einer ganzen, positiven Zahl gehorchen.

⁷Für die Transformation von dem Zeitraum in den Frequenzraum wird das Argument der Exponentialfunktion mit negativem Vorzeichen versehen, was der technischen Definition der Fourier Transformation entspricht.

Das Programm ermöglichte die Auswahl der Potenzen m von 2 bis 11 und beliebiger Startzeiten innerhalb der Meßdauer, um die zu transformierenden Zeitdaten aus den Oszilloskopdatensätzen herauszukopieren. Die Zeitdaten wurden durch Multiplikation mit einer *Hanning Fensterfunktion* beziehungsweise einer *Zeitbegrenzungsfunktion* nach Hanning ($f_H(t) = 0,5 - 0,5 \cos(2\pi t/t_0)$ mit der Fensterlänge t_0) für die Transformation vorbereitet, um sogenannte *Leckeffekte* zu vermeiden [Bri89]. Aus dem erhaltenen Frequenzspektrum wurden die Amplituden nach $|F(\nu_i)| = \sqrt{\text{Real}(F(\nu_i))^2 + \text{Imaginär}(F(\nu_i))^2}$ gebildet. Anschließend wurde die Fouriertransformierte $|F(\nu_{Ch})|$ bei der Chopperfrequenz ν_{Ch} als Meßpunkt TL_{MP}^{FFT} gespeichert. Die Prozedur wurde mit jedem ausgelesenen Oszilloskopdatensatz wiederholt, und das arithmetische Mittel der Meßpunkte wurde dem Meßwert TL_{MW}^{FFT} gleichgesetzt. Das Rauschen wurde aus der mittleren quadratischen Abweichung des Meßwertes errechnet.

Das Verfahren lieferte nur dann geeignete Meßpunkte, wenn die Chopperfrequenz ν_{Ch} einem Vielfachen der kleinsten, im Frequenzspektrum darstellbaren Frequenz ν_1 gleich. Andernfalls lag die Chopperfrequenz zwischen zwei diskreten Punkten im FFT-Spektrum. Die Ermittlung eines Meßpunktes wurde dort ungenau.

Die Datensätze wurden mit einer Oszilloskopeinstellung von 0,5 s/Skaleneinteilung, also 5 s/Bild ausgelesen. Der kleinste, zeitliche Abstand von Oszilloskopdatenpunkt zu Oszilloskopdatenpunkt betrug damit $\Delta t = 2,4414 \cdot 10^{-3}$ s. Die Frequenz der diskreten Fouriertransformation errechnete sich aus [Bri89] $\nu_i = (i - n/2)/(n \cdot dt)$. Mit $n = 1024$ Punkte und $i = 513$ betrug die kleinste, im Fourierspektrum darstellbare Frequenz 0,4 Hz, und alle weiteren Frequenzen waren Vielfache von 0,4 Hz.

Um die Auswertung mit der Fouriertransformation sinnvoll zu gestalten, wurde die Thermische Linse mit einer Chopperfrequenz von $\nu_{Ch} = 5,2$ Hz, dem Dreizehnfachen von 0,4 Hz, betrieben. Insgesamt wurden so $2,5 \text{ s} \cdot 5,2 \text{ Hz} = 13$ Intervalle des Choppers durch ein Fourierspektrum berücksichtigt.

2.3.3.3 Meßwertermittlung durch Regressionsrechnung

Durch die Anpassung der Gleichung A.2-7 auf Seite 130 an das TL-Signal $TL_S(t)$ sollte neben der Ermittlung der Extinktion $E = a \cdot l$ auch die Errechnung der charakteristischen Zeit t_c möglich sein. Eine Anpassung von $S(t)$ an $TL_S(t)$ ist jedoch nicht unproblematisch, da $S(t)$ nichtlinear vom Anpassungsparameter t_c abhängt. Es erwies sich daher als vorteilhaft, die Gleichung A.2-7 auf Seite 130 für die Regressionsrechnung zu vereinfachen.

Zunächst wurden alle linearen Konstanten zur Konstanten k_1 zusammengefaßt:

$$k_1(\kappa^{-1}, E) = \frac{2,303EPz_p}{\pi \kappa W_0^2} \left(\frac{dn}{dT} \right) \cdot P_D(0) \cdot k_{Geraet}. \quad (\text{Gl. 2.3-3})$$

Dabei wurde $S(t)$ mit der Probenlaserleistung $P_D(0)$ multipliziert, die hinter der

Lochblende zum Zeitpunkt $t = 0$ für alle Experimente als konstant angesehen werden konnte. Die Konstante $k_{Ger\ddot{a}et}$ in mV/W stellt den linearen Zusammenhang zwischen $S(t) \cdot P_D(0)$ und dem TL-Signal $TL_S(t)$ her. Der Parameter $k_1(\kappa^{-1}, E)$ mit den Einheiten mV hängt umgekehrt proportional von der Wärmeleitfähigkeit κ und proportional von der Extinktion $E = a \cdot l$ ab.

Bei den Durchflußexperimenten stellten sich undefinierte Strömungsverhältnisse im Probenraum der Durchflußküvetten ein, so daß eine einfache Analyse entsprechend den Ableitungen zur Gleichung A.2-6 auf Seite 129 nicht möglich erschien (siehe 3.2). Um dennoch Rückschlüsse auf die Strömungsgeschwindigkeit ziehen zu können, wurde angenommen, daß sich durch den konvektiven Abtransport der Wärme die effektive Wärmeleitfähigkeit κ_{eff} vergrößert, die hier anstelle der Wärmeleitfähigkeit κ tritt [DH81a]. Die Konvektion wurde somit als ein die Wärmeleitung beschleunigender Prozeß betrachtet, eine Modellvorstellung, die lediglich praktisch-technischen Wert hat.

Damit wurde $k_1(\kappa^{-1}, E)$ zu $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$, und die effektive Zeitkonstante $t_{c,eff}$ berechnet sich nach Gleichung A.1-6 auf Seite 127 zu:

$$t_{c,eff} = \frac{W^2 \rho C}{4 \kappa_{eff}}. \quad (Gl. 2.3-4)$$

Als weitere Konstante wurde zur Vereinfachung von Gleichung A.2-8 eingeführt:

$$k_2 = \frac{t_{c,eff}}{2}. \quad (Gl. 2.3-5)$$

Damit sollte es möglich sein, das TL-Signal $S'(t)$ für den Einschaltvorgang von $t = 0$ s bis zu einer beliebigen Zeit t durch die Funktion

$$S'(t) = k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E) \left(1 + \frac{k_2}{t}\right)^{-1} + k_3 \quad (Gl. 2.3-6)$$

mit den Anpassungsparametern $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$, k_2 und k_3 an $TL_S(t)$ anzupassen. $S'(t)$ berechnete sich aus $S(t) \cdot P_D(0) \cdot k_{Ger\ddot{a}et} + k_3$, worin die Konstante k_3 in mV einen beliebigen gerätebedingten Offset berücksichtigt. Da das Photodiodensignal an einen Wechselstromeingang angeschlossen war, konnte ein Spannungsoffset (DCBias) gewählt werden, durch den die Konstante k_3 überflüssig wurde.

Mit Hilfe der Gleichung 2.3-5 kann aus k_2 die effektive Zeitkonstante $t_{c,eff}$ berechnet werden. Kalibriert man $t_{c,eff}$ gegen die Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} , ist es möglich, diese bei unbekanntem Verhältnissen zu bestimmen.

Ist die wahre Zeitkonstante t_c bekannt, kann aus weiteren Messungen mit $k_2 = t_{c,eff}/2$ unter Verwendung von Gleichung 2.3-4 die effektive Wärmeleitfähigkeit κ_{eff} errechnet werden. Wird κ_{eff} in Gleichung 2.3-3 eingesetzt und ist $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ kalibriert, läßt sich der lineare, dekadische Absorptionkoeffizient und damit die Konzentration neben der Strömungsgeschwindigkeit \dot{V} , der effektiven Zeitkonstanten $t_{c,eff}$ und der effektiven Wärmeleitfähigkeit κ_{eff} ermitteln.

Um die Schwierigkeiten zu vermeiden, die bei einer nichtlinearen Regression auftreten, erwies es sich als geschickt, die Gleichung 2.3-6 zu linearisieren⁸,

$$\frac{1}{S'(t)} = \frac{1}{k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)} + \left(\frac{k_2}{k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)} \right) \cdot \frac{1}{t}, \quad (\text{Gl. 2.3-7})$$

worin die Parameter $1/k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ und $k_2/k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ durch lineare Regression beim Anpassen von $1/S'(t)$ an $1/TL_S(t)$ ermittelt wurden.

Die bisherigen Überlegungen bezogen sich auf den folgenden einmaligen Vorgang: Der Anregungslaser wird zum Zeitpunkt $t = 0$ eingeschaltet. Das TL-Signal wird vom Oszilloskop aufgezeichnet und vom Computer ausgelesen. Anschließend wird der Anpassungs-Algorithmus zur Auswertung der Oszilloskopdaten eingesetzt.

Probleme ergaben sich jedoch mit einem periodisch modulierten TL-Signal, wie es durch die Verwendung eines Choppers für den Anregungslaserstrahl erzeugt wurde. Der Auswertalgorithmus mußte daher die wiederholte Erzeugung der photothermischen Anregung mit jeder Anregungsphase berücksichtigen und wurde entsprechend geändert.

Bei dieser Erweiterung wurde davon ausgegangen, daß sich mit jeder Anregungsphase innerhalb einer Chopperperiode das TL-Signal vollkommen neu aufbaute und sich der Regressionsalgorithmus jedesmal neu anwenden ließ. Diese Näherung ignorierte die verbleibende thermische Linse und war nur für kleine Extinktionen gültig. Bei stärker strömenden Medien entwickelte sich die verbleibende thermische Linse nicht, so daß sich mit jeder Anregungsphase die photothermisch induzierte Linse neu aufbaute und die Anwendung des erweiterten Anpassungsalgorithmus möglich war.

Es stellte sich damit die Aufgabe, für jedes Chopperintervall das TL-Signal $TL_S(t)$ der Anregungsphase zu finden, um daran die Funktion $S'(t)$ anzupassen und die Konstanten $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ und k_2 zu ermitteln. Dazu wurde das periodische Stufensignal des Anregungslaserstrahls $E_S(t)$ als numerischer Trigger eingesetzt. Die $TL_S(t)$ -Daten wurden so vom Einschaltzeitpunkt des Anregungslasers bis zum Einsetzen der Dunkelphase für die Errechnung der Konstanten $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ und k_2 bereitgestellt. Dadurch wurde die Regressionsrechnung mit der Chopperfrequenz synchronisiert. Das Verfahren war damit definitionsgemäß phasensensitiv [Mea83].

Bei einer Chopperfrequenz von 5 Hz und einer Meßdauer von einer Minute ergaben sich je $N = 300$ Einzelwerte für die beiden Konstanten $1/k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ und $k_2/k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$. Aus ihnen konnten je 300 Meßpunkte für die effektive charakteristische Zeit und die Konstante $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ gewonnen werden. Deren arithmetisches Mittel wurde als Meßwert für $t_{c,eff}$ beziehungsweise für $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ gespeichert.

⁸Nichtlineare Regressionsalgorithmen sind iterative Näherungsverfahren; lineare Prozeduren führen zu echten Lösungen [Sch88].

Die Qualität eines Chromatogramms der HPLC hängt unter anderem von der Zeitaufösung ab, mit der die Meßpunkte erfaßt wurden. Für die Datenauswertung mit den gespeicherten Oszilloskopdaten eines HPLC-Experiments konnte daher das Zeitintervall ausgewählt werden, in dem die mit dem Regressionsalgorithmus berechneten Konstanten $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ zur Bildung eines Meßpunktes zusammengefaßt wurden. Die Auswertung mit der Anpassungsprozedur ermöglichte so, die zeitliche Auflösung der Chromatogramme im Nachhinein festzulegen. Die kürzeste Zeit, die zwischen zwei Meßpunkten eingestellt werden konnte, war durch die Länge einer Chopperperiode festgelegt. Bei 30 Hz konnte alle 33 ms ein Wertepaar von $t_{c,eff}$ und $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ errechnet werden.

Die Wahl einer hohen zeitlichen Auflösung bedingte jedoch eine starke Abnahme der Meßgenauigkeit, denn insbesondere bei sehr kleinen Extinktionen konnte das Rauschen die Größenordnung des TL-Signals erreichen. Daher war es notwendig, mehrere Intervalle zu einem Meßpunkt zusammenzufassen, um eine gewisse statistische Sicherheit zu gewinnen.

Darüber hinaus wurden zwei Verfahren eingesetzt, um vor allem bei Messungen der *Basislinie*⁹ des Chromatogramms zu verlässlichen Extinktionswerten zu gelangen. Um Punkt- zu Punkt-Fluktuationen zu verringern, wurde das Signal $TL_S(t)$ vor der Regression durch gewichtete 3-Punkte-Konvolution geglättet. Das aus wählbar vielen Anregungsintervallen erhaltene geglättete TL-Signal konnte anschließend wie bei einem Transientenrecorder zu 'einem' Intervall durch Mittelung zusammengefaßt werden.

Darüber hinaus wurde ein 'Ausreißertest' durchgeführt. Dabei fanden zwei Kriterien Beachtung:

Zunächst wurde die mittlere quadratische Abweichung der Meßpunkte von der angepaßten Funktion $S'(t)$ in Prozent ermittelt. Überschritt dieser Wert 50 %, wurde getestet, ob der aktuelle Konstantensatz von $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ und k_2 um mehr als einen frei wählbaren Prozentsatz von dem zuletzt errechneten abwich. Waren beide Kriterien erfüllt, wurden die Werte verworfen und mit dem folgenden (zusammengefaßten) Chopperintervall weitergerechnet.

⁹Der Teil eines Chromatogramms, bei dem ausschließlich die Meßgröße des reinen Eluenten aufgezeichnet wurde.

2.4 Reagenzien

2.4.1 2,4-Dinitro-o-kresol (DNOC)

Für die Messungen mit der Thermischen Linse wurde ein Pestizid aus der Gruppe der Alkyl-dinitrophenole verwendet. Die alkylierten Dinitrophenole zeichnen sich durch eine intensive und breite Absorptionsbande bei 370 nm in Wasser bei neutralem pH-Wert aus, die sich mit der verwendeten Anregungslaserwellenlänge deckte. Die auch ausreichend wasserlöslichen Pestizide, eigneten sie sich zur exemplarischen Messung mit der NF-TL. Für die Experimente mit der Thermischen Linse wurde das Methylderivat gewählt.

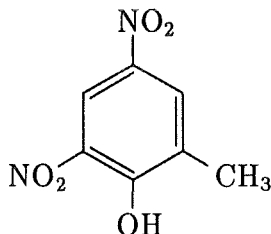


Abb. 2.4-1: 2-Methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC).

2-Methyl-4,6-dinitrophenol, auch 2,4-Dinitro-o-kresol (dinitro-o-cresol, DNOC) genannt, ist das älteste, synthetische Insektizid: Antinonin® der Farbenfabriken Bayer 1892 (siehe Abbildung 2.4-1). Es ist wirksam gegen Nonnenraupen im Forst und wurde gegen zahlreiche andere Insekten, speziell gegen deren überwinterte Stadien (Eier und Larven), angewandt. Infolge der pflanzenschädigenden Wirkung kann es fast ausschließlich im Winter und im Vorblütenstadium benutzt werden. Als Herbizid wurde es erst sehr viel später (1934) herangezogen.

DNOC war als erstes organische Herbizid Verkaufsprodukt vieler Firmen. Nach einer Zeit großer Bedeutung ging seine Verwendung als typisches Kontaktherbizid (Ätzmittel) wegen einiger Nachteile in der Anwendung zurück (Gelbfärbung mit Hautaffinität, zu hohe Giftigkeit für Mensch und Tier, speziell Bienen). In jüngerer Zeit gewann DNOC als Ergänzungsherbizid für einige durch Wuchsstoffherbizide schwer bekämpfbare Pflanzen, die sich stark vermehrt hatten, an Bedeutung [WE70, SU70, TF86]. In Deutschland ist der Einsatz von DNOC inzwischen verboten.

Chemisch verhält sich DNOC wie eine Säure mit einem $pK_s^{25^\circ\text{C}}$ -Wert von 4,46-4,47 nach spektralphotometrischer Untersuchung [CG78, Rob67]. Das Säure-Basegleichgewicht beruht auf der Abspaltung des Protons der Hydroxylgruppe am DNOC. In Abbildung 2.4-2 sind die Absorptionsspektren von wässrigen $2,7 \cdot 10^{-6}$ mol/l DNOC-Lösungen bei pH-Werten zwischen 1 und 12 zu sehen. Zwei isobestische Punkte bei 336 nm und 466 nm und zwei Absorptionsmaxima bei 272 nm und 372 nm sind erkennbar.

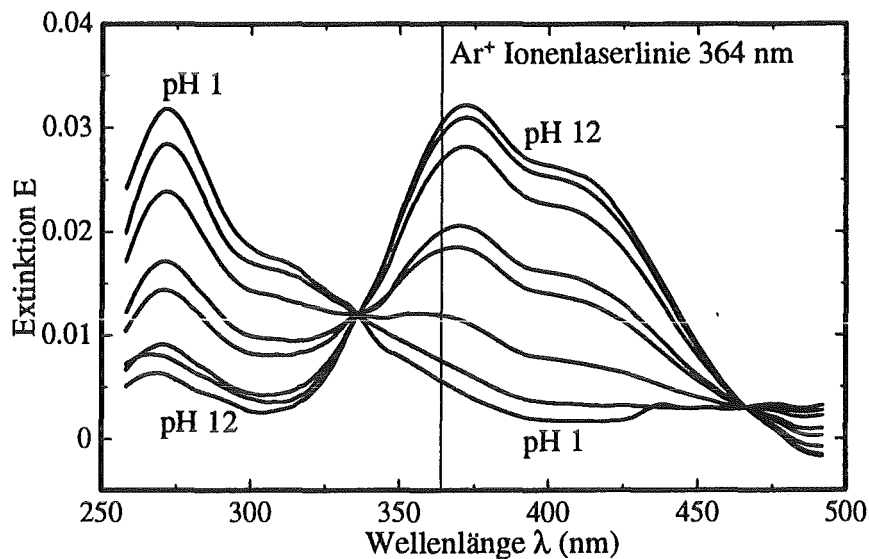


Abb. 2.4-2: Absorptionsspektren von $2,7 \cdot 10^{-6}$ mol/l DNOC in Wasser bei pH 1, 2,5, 3,8, 4,5, 4,7, 6, 7 und 12. Das Spektrum von DNOC mit pH 12 hat sein Extinktionsmaximum bei 372 nm und mit pH 1 bei 272 nm. Die durchgezogene vertikale Linie bei $\lambda_{\text{Anregung}} = 363,8$ nm repräsentiert die benutzte Anregungswellenlänge des Argonionenlasers für die Thermische Linse.

Die elektronischen Übergänge des DNOC lassen sich ausgehend von der aromatischen Elektronenstruktur des Benzols erklären. Durch die Derivatisierung des Benzols mit einer elektronenschiebenden (-OH) und einer elektronenziehenden Gruppe (-NO₂) in para-Stellung kommt es zu einer Symmetrierniedrigung der Elektronenkonfiguration. Des Weiteren kann es zur Ausbildung eines *intramolekularen Charge-Transfers* kommen. Damit verbunden ist eine Vergrößerung des Chromophors, die Absorptionsbanden der $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge des Benzols verändern ihre Struktur und werden zu größeren Wellenlängen hin verschoben. Die Anwesenheit weiterer Substituenten führt zu einer Verstärkung dieser Effekte [HMZ84, Kor39, AFS71].

Die Deprotonierung der substituierten *p*-Nitrophenole verstärkt die Ausbildung *intramolekularer Charge-Transfer* Prozesse und damit die Vergrößerung des Chromophors. Es kommt zu einer weiteren Verschiebung der Banden zu größeren Wellenlängen [Kor41]. In den Absorptionsspektren des DNOC (Abbildung 2.4-2) ist dieser Effekt, hervorgerufen durch eine Änderung des pH-Wertes, deutlich wahrzunehmen.

Für die Stammlösung wurde 2-Methyl-4,6-dinitrophenol (98%, Fa. MERCK-SCHUCHARDT) in deionisiertem, doppelt destilliertem Wasser gelöst. Anschließend wurde mit Hilfe eines pH-Meters (Modell 654, Fa. METROHM GMBH & Co), das mit einer Glaselektrode ausgestattet war, der pH-Wert der wässrigen DNOC-Lösung

ermittelt und gegebenenfalls auf pH 6 korrigiert.

Für die Konzentrationsreihen wurde die Stammlösung mit deionisiertem, doppelt destilliertem Wasser, das 10^{-6} mol/l HCl aus 0,1 molarer HCl (Fa. MERCK-SCHUCHARDT) enthielt, verdünnt. Anschließend wurden die Lösungen auf ihren pH-Wert kontrolliert. Der spektralphotometrisch gemessene molare dekadische Extinktionskoeffizient bei 364 nm von DNOC in wäßriger Lösung betrug $\epsilon_{DNOC,pH6}^{364} = 1 \cdot 10^4$ l/(mol cm).

2.4.2 Er(ClO₄)₃ und Nd(ClO₄)₃

Die elektronischen paritätsverbotenen inneren f-f Übergänge der Lanthaniden führen zu einer Reihe schwacher, schmalbandiger Absorptionsmaxima im UV/Vis. Die 4f-Elektronen werden durch die äußeren 6s-, 5s- und 5p-Elektronenschalen gegen Einflüsse durch die chemische Umgebung abgeschirmt. Aufgrund ihrer Stabilität und der weitgehenden Unabhängigkeit der Absorptionsbanden von Lösungsmittel- oder pH-Gleichgewichten eignen sich die sauren Lösungen zu Vergleichs- und Kalibriermessungen. Zudem sind die UV/Vis-Spektren gut dokumentiert und die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten für verschiedene Wellenlängen referiert [BK56].

Für die gepulsten Messungen wurde dreiwertiges Neodym gewählt, das bei 575 nm eine Absorptionsbande mit $\epsilon_{Nd^{3+}}^{575} = 6,7$ l/(mol cm) aufwies (Abbildung 2.4-4). Dreiwertiges Erbium eignete sich für die Messungen mit cw Laseranregung bei 488 nm und 363,8 nm (Abbildung 2.4-3). Die molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten wurden spektralphotometrisch zu $\epsilon_{Er^{3+}}^{488} = 2,3$ l/(mol cm) und $\epsilon_{Er^{3+}}^{364} = 3,9$ l/(mol cm) ermittelt.

Zum Ansatz der Stammlösungen wurden Erbiumperchlorat (Er(ClO₄)₃ · 6H₂O, 99,9 %, Fa. JOHNSON MATTHEY GMBH) sowie Neodymperchlorat (Nd(ClO₄)₃ · 6H₂O, 99,9 %, Fa. JOHNSON MATTHEY GMBH) in 0,05 molarer Perchlorsäurelösung gelöst. Dazu wurde 70 %ige Perchlorsäure (p.a., Fa. MERCK-SCHUCHARDT) auf 0,05 mol/l mit deionisiertem, bidestilliertem Wasser verdünnt. Zur Aufstellung von Konzentrationsreihen wurden die Stammlösungen mit 0,05 molarer Perchlorsäure verdünnt.

2.4.3 Reagenzien für die HPLC

Zur Stofftrennung mit der HPLC wurden Analyten gewählt, die eine vergleichbare und ausreichende Extinktion bei der Anregungswellenlänge von 363,8 nm aufwiesen. Es wurden 2-Methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC, siehe 2.4.1 und Abbildung 2.4-1) und 2,4-Dinitrophenol (DNP) (98 %, Fa. MERCK-SCHUCHARDT) verwendet.

Die Ionenpaarchromatographie eignet sich für die Trennung leicht ionisierbarer Substanzen, wie sie die Dinitrophenole darstellen. Wie den Absorptionsspek-

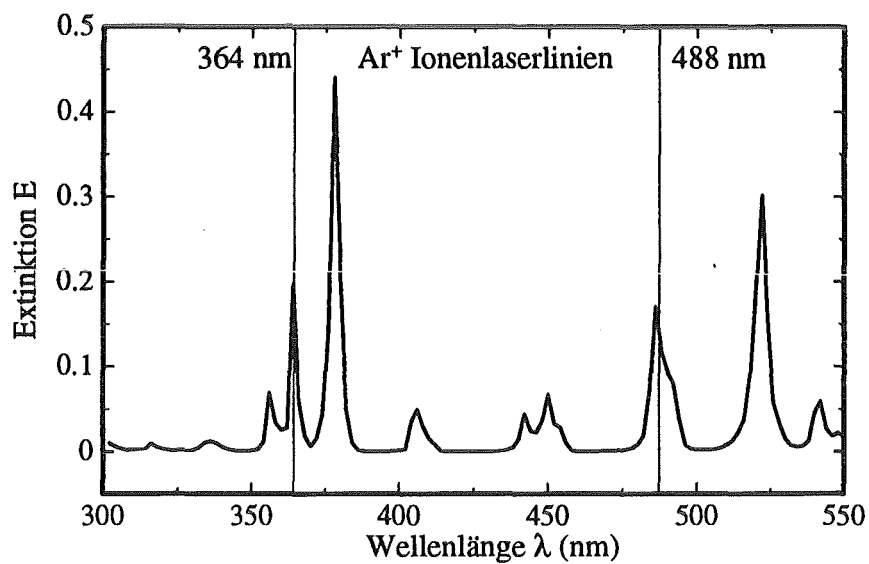


Abb. 2.4-3: Absorptionsspektrum von einer $5 \cdot 10^{-2}$ mol/l $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung. Die vertikalen Linien entsprechen Anregungslaserlinien, die in den TL-Experimenten verwendet wurden.

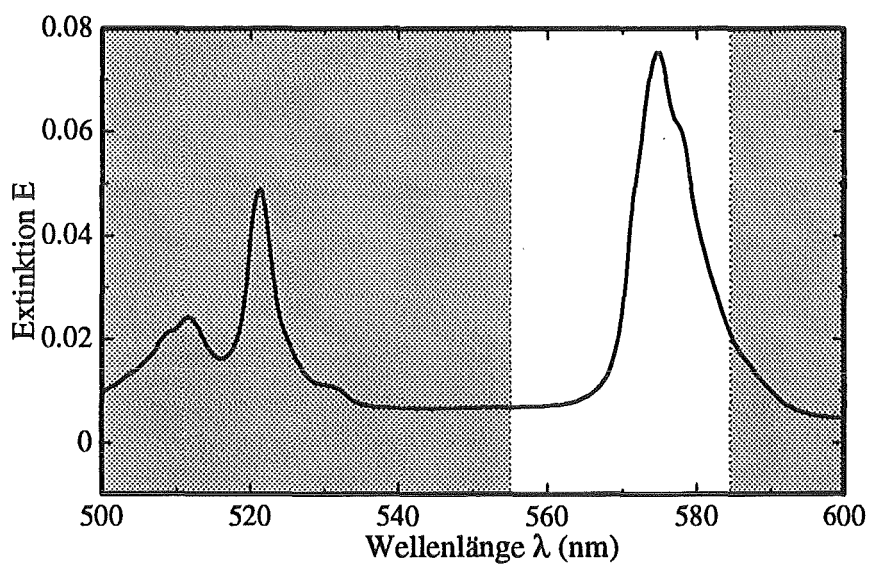


Abb. 2.4-4: Absorptionsspektrum von einer $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung. Der nicht schattierte Bereich entspricht etwa dem Wellenlängenbereich, der mit dem Farbstofflaser und dem Laserfarbstoff Rhodamin 575 durchgestimmt werden konnte.

tren (Abbildung 2.4-2) zu entnehmen ist, liegt DNOC im neutralen pH-Bereich fast vollständig dissoziiert vor. Dasselbe gilt für das DNP. Die Dinitrophenole lassen sich mit Hexadecyltrimethylammoniumbromid (Cetrimid) (0,2 g/l) als Ionenpaarreagenz und Phosphatpuffer (0,006 M PO_4^{3-} , pH 7) in einer Methanol-Wasser Mischung (75 Vol.% Methanol) als Eluent trennen [RBWW81, RWW81, WW83, Sch91, SFA93].

Spektralphotometrische Untersuchungen von DNOC und DNP im Eluenten ergaben für die Anregungswellenlänge des TL-Detektors bei 364 nm einen molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten von $\epsilon_{DNOC}^{364} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ l}/(\text{mol cm})$ und von $\epsilon_{DNP}^{364} = 1,1 \cdot 10^4 \text{ l}/(\text{mol cm})$. Die Extinktion des reinen Lösungsmittels konnte bei 364 nm nicht wahrgenommen werden.

Kapitel 3

Versuchsergebnisse

3.1 Die apparativen Einflußparameter

Da die Nahfeld-Thermischen Linsen Neuentwicklungen waren, mußten die Betriebsparameter für die nachfolgenden analytischen Messungen festgelegt werden. Dazu wurden die Abhängigkeiten des TL-Signals von den entsprechenden regelbaren Größen ermittelt und interpretiert. Die Auswahl der Betriebsparameter erfolgte unter den Gesichtspunkten der Miniaturisierung, des Betriebs der Apparatur im Nahfeld und der Verbesserung der Empfindlichkeit. Des weiteren erfolgten Messungen, die der Weiterentwicklung der cw NF-TL für die Anbindung an die HPLC-Apparatur dienten.

3.1.1 Die Energie- und Leistungsabhängigkeit des TL-Signals

Die Abhängigkeit der Boxcar-Meßwerte von der Anregungslaserenergie wurde mit der gepulsten gekreuzten NF-TL gemessen; Untersuchungen zur Leistungsabhängigkeit erfolgten mit der cw NF-TL. Nach den Gleichungen A.2-7 und A.2-8 wurde in beiden Fällen ein linearer Zusammenhang erwartet. Bei ausgeschalteten Anregungslasersystemen konnte sich kein TL-Signal ausbilden. Die bei Laseranregung erhaltenen Meßwerte lagen daher auf Geraden, die den Nullpunkt schnitten. Die Leistungs- und Energieabhängigkeiten wurden bei verschiedenen Extinktionen gemessen, indem die DNOC- beziehungsweise $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ -Konzentrationen der wäßrigen Probelösungen geändert wurden. Die Wahl des Analyten war dabei willkürlich, da mit diesen Experimenten lediglich sichergestellt werden sollte, daß die lineare Abhängigkeit des TL-Meßwertes über einen weiten Extinktionsbereich gültig blieb.

cw NF-TL

Für die Messungen der Abhängigkeit der Lock-in-Meßwerte TL_{MW}^{UL} von der Argonionenlaserleistung wurden die Signale der Photodetektoren 1 und 2 mit Lock-in-Verstärkern ausgewertet (siehe Abbildung 2.1-1 auf Seite 22). Der Detektor 1 wurde zur Aufzeichnung des TL-Signals verwendet, der Detektor 2 zur Messung der Anregungslaserleistung. Eine eingehende Beschreibung der Apparatur wird in 2.1.2.1 vorgenommen.

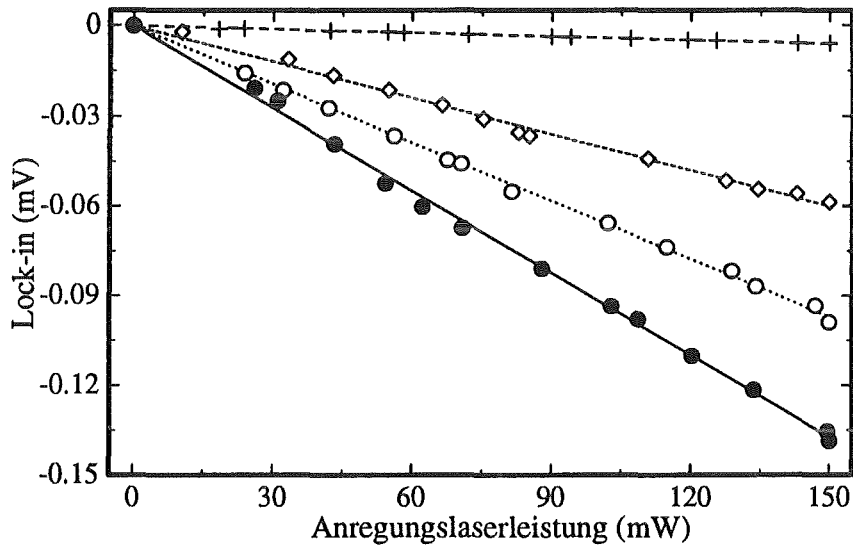


Abb. 3.1-1: Messung der Anregungslaserleistungsabhängigkeit der Lock-in-Meßwerte TL_{MW}^{UL} bei der cw NF-TL.

Konzentration	homogene	
DNOC	Regression	Meßwerte
$1,8 \cdot 10^{-7}$ mol/l :	—————	●
$1,3 \cdot 10^{-7}$ mol/l :	○
$8,8 \cdot 10^{-8}$ mol/l :	- · - · - · -	◇
Untergrund :	- - - - -	+

Im Vorfeld der Messungen wurde der Lock-in-Meßwert des Photodetektors 2 auf die Argonionenlaserleistung kalibriert. Die eigentlichen Versuche wurden bei einer Chopperfrequenz von 5,2 Hz durchgeführt. Die Anregungslaserwellenlänge betrug 363,8 nm. Es wurden drei verschiedene DNOC-Konzentrationen neben dem reinem Lösungsmittel verwendet. Die Ergebnisse sind zusammen mit den dazugehörigen Regressionsgeraden in Abbildung 3.1-1 dargestellt.

Die Messungen wiesen die erwartete lineare Abhängigkeit von der Anregungsla-

serleistung auf. Die Streuung der Meßwerte um die Regressionsgeraden war auf die Meßunsicherheit bei der Ermittlung der Anregungslaserleistung zurückzuführen.

Bei der Messung der Leistung des Anregungslasers mußte ein hohes Untergrundsignal berücksichtigt werden, das die Meßgenauigkeit beeinträchtigte. Neben dem eigentlichen Laserlicht wurde das Signal des Photodetektors 2 von dem sogenannten *Plasmaleuchten* des Argonionenlasers beeinflusst. Zur Ausbildung der photothermisch induzierten Linse trug dieser Effekt nicht bei, weshalb sein Anteil von dem Lock-in-Meßwert der Anregungslaserleistung abgezogen werden mußte.

Das Zustandekommen des Plasmaleuchtens war auf die für einen Argonionenlaser schwache Laserlinie von 363,8 nm zurückzuführen. Um den Laser bei dieser Wellenlänge zu 'zünden', war ein hoher Entladungsstrom in der Laserröhre notwendig, der das besagte Leuchten erzeugte.

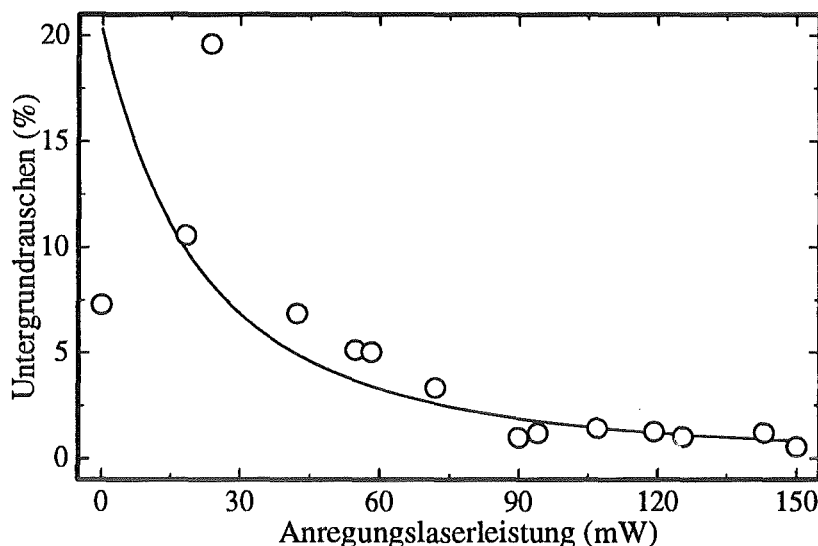


Abb. 3.1-2: Das prozentuale Rauschen des Lock-in-Verstärkers bei Messungen mit dem reinen Lösungsmittel gegen die Anregungslaserleistung bei der cw NF-TL. Die Linie charakterisiert den Verlauf der Meßreihe.

In Abbildung 3.1-2 ist das Rauschen des Lock-in-Verstärkers bei Messung mit dem reinen Lösungsmittel gegen die Laserleistung aufgetragen. Es ist eine Zunahme des prozentualen Untergrundrauschens bei kleinen Anregungslaserleistungen zu erkennen.

Die Nachweisgrenze wurde als die Konzentration definiert, deren Meßwert um das Dreifache über dem Untergrundrauschen lag (siehe 3.3.1) [Fas78]. Daher konnten die Messungen des Untergrundrauschens zur Abschätzung der Empfindlichkeit der cw NF-TL in Abhängigkeit der Anregungslaserleistung herangezogen werden.

Es zeigte sich, daß bei einer Reduzierung der Argonionenlaserleistung von 150 mW auf 90 mW das prozentuale Untergrundrauschen nur unwesentlich zunahm. Daher sollten Messungen bis hinab zu dieser Leistung mit keiner Verschlechterung der Nachweisgrenze verbunden sein, da daß Verhältnis von Rauschen zu Laserleistung fast konstant blieb. Bei Anregungslaserleistungen unterhalb 90 mW nahm das prozentuale Rauschen exponentiell zu; die Nachweisgrenzen vergrößerten sich daher entsprechend schnell.

Gepulste NF-TL

Zur Messung der Abhängigkeit der Boxcar-Meßwerte von der Anregungslaserenergie wurde die gepulste gekreuzte NF-TL verwendet. Die Messungen der Farbstofflaserenergie und des TL-Signals wurden in 2.1.3.2 und 2.1.3.3 beschrieben.

Im Vorfeld der Experimente wurde das Ausgangssignal des zur Energiemessung eingesetzten Boxcar-Verstärkers auf die Energie pro Anregungslaserpuls kalibriert. Die Versuche wurden mit zwei verschiedenen perchlorsauren $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösungen durchgeführt. Die Messungen mit der gepulsten Nahfeld-Thermischen Linse wiesen

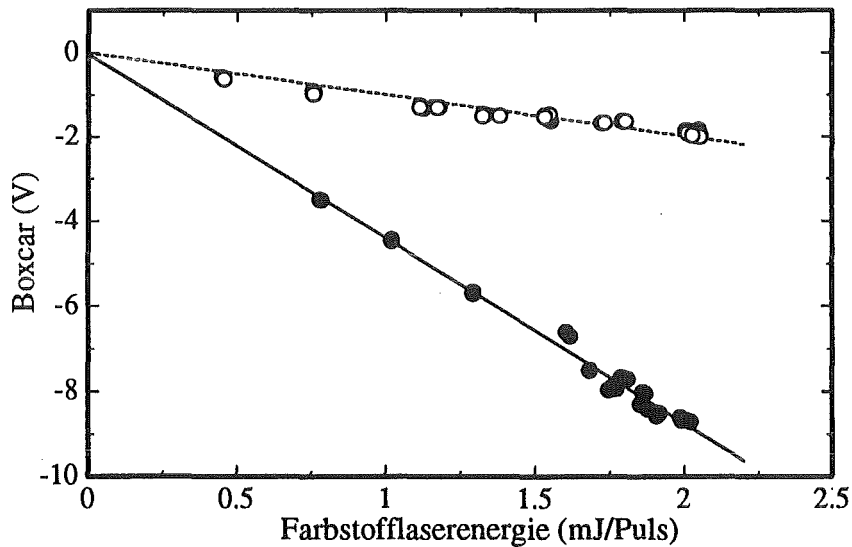


Abb. 3.1-3: Messung der Anregungslaserenergieabhängigkeit der Boxcar-Meßwerte TL_{MW}^B bei der gekreuzten gepulsten NF-TL.

Konzentration	homogene	
$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$	Regression	Meßwerte
$5 \cdot 10^{-4}$ mol/l	: ———	•
$5 \cdot 10^{-5}$ mol/l	: - - - - -	o

die nach Gleichung A.2-8 erwartete Linearität zwischen Anregungslaserenergie pro Puls E_0 und Boxcar-Meßwert auf. In Abbildung 3.1-3 sind die Meßwerte zusammen mit den Regressionsgeraden eingetragen.

Die Streuung der Boxcar-Meßwerte um die Regressionsgeraden war nicht ausschließlich auf eine ungenaue Erfassung der TL-Signale oder einer unpräzise Messung der Energie zurückzuführen. Es zeigte sich, daß die unzureichende Punktstabilität des Farbstofflasers die Meßwertschwankungen mitverursachte. Aufgrund der unterschiedlichen Lage des Anregungslaserstrahls mit jedem Puls wurde die photothermisch induzierte Linse ständig an einem anderen Ort in der Probe gebildet. Dadurch wurde die Gesamtgeometrie, die durch die beiden Laserstrahlen und den Lichtwellenleiter festgelegt war, mit jedem Anregungsprozeß verändert. Die Boxcar-Meßwerte wurden schon bei einer Ortsverschiebung der photothermisch induzierten Linse um wenige μm beeinflusst (siehe 3.1.3). Diese geometrischen Einflüsse konnten aus technischen Gründen bei der Messung der Anregungslaserenergie nicht berücksichtigt werden, so daß die Meßwerte im Diagramm 3.1-3 von den Regressionsgeraden abwichen.

Bei einer Farbstofflaserenergie von 1,5 mJ/Puls streuten die Boxcar-Meßpunkte um bis zu 0,3 mJ pro Anregungslaserpuls. Daher war eine Normierung der Meßpunkte auf die Energie im Falle der gepulsten Messungen notwendig.

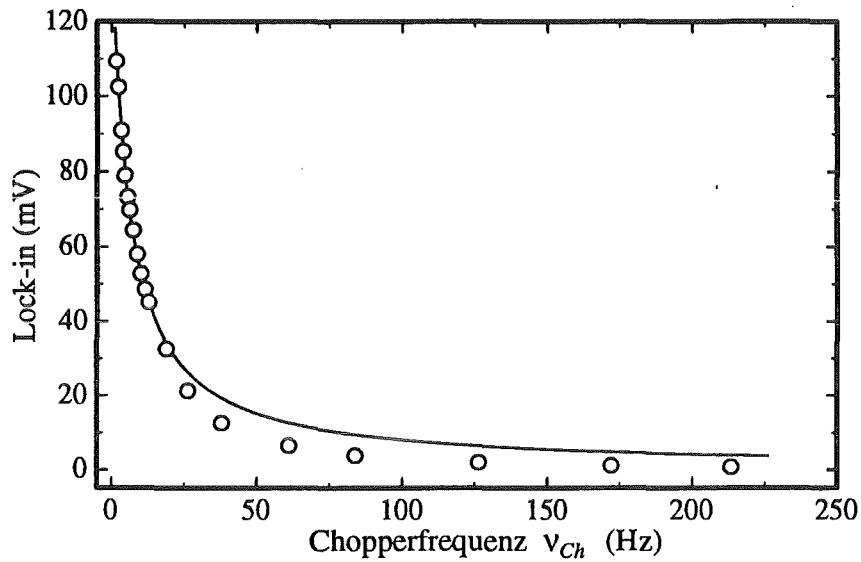
3.1.2 Die Modulationsfrequenz

Die Modulationsfrequenz ν_{Ch} beeinflusste die Intensität und das Rauschen der Ausgangsspannung des Lock-in-Verstärkers bei der cw NF-TL; ν_{Ch} wurde daher über einen Bereich von 0,9 bis 213 Hz geändert und die zugehörigen Lock-in-Meßwerte aufgezeichnet (siehe Abbildung 3.1-4a). Die DNOC-Konzentration der eingesetzten Lösung betrug bei diesem Experiment $1,3 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Die Lock-in-Meßwerte TL_{MW}^{UL} wiesen eine exponentielle Abnahme mit der Modulationsfrequenz auf, und oberhalb von 100 Hz verschwand das TL-Signal nahezu.

Zudem wurde das Rauschen der Ausgangsspannung des Lock-in-Verstärkers ermittelt, wodurch eine geeignete Modulationsfrequenz für die Messung der Extinktion ausgewählt werden konnte. Die Ergebnisse werden im Unterabschnitt 3.1.2.2 vorgestellt.

Komplizierter stellte sich die TL-Signalabhängigkeit von der Chopperfrequenz bei gleichzeitiger Änderung der Strömungsgeschwindigkeit dar. Die Verhältnisse werden in 3.2.6 diskutiert.

a)



b)

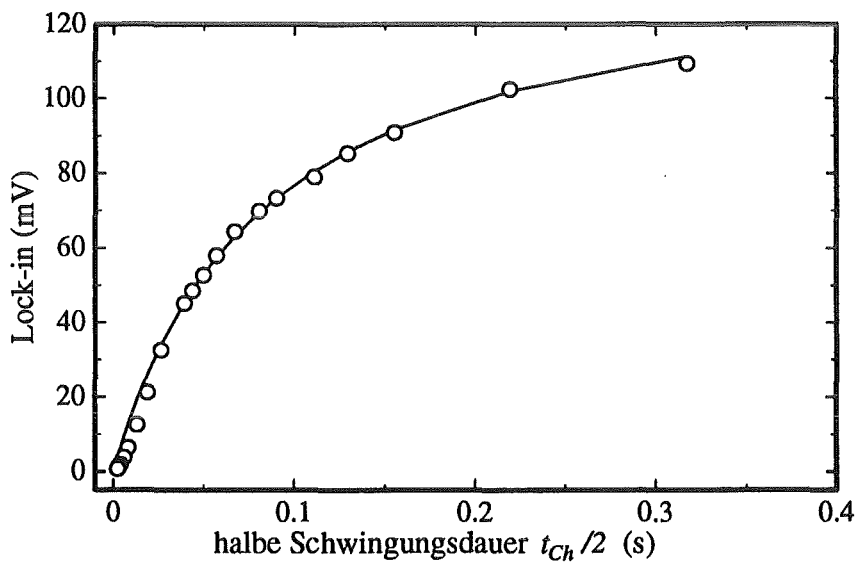


Abb. 3.1-4: Abhängigkeit der Lock-in-Meßwerte von der Chopperfrequenz ν_{Ch} (Bild a) beziehungsweise der halben Schwingungsdauer $1/(2\nu_{Ch}) = t_{Ch}/2$ (Bild b). Die DNOC-Konzentration betrug $1,3 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Die durchgezogenen Linien wurden durch Anpassung der Gleichung 2.3-6 an die Meßwerte TL_{MW}^U gewonnen.

3.1.2.1 Die Abhängigkeit der Lock-in-Meßwerte von der Modulationsfrequenz

Die Beschreibung und Interpretation der Abhängigkeit der Lock-in-Meßwerte TL_{MW}^{UL} von der Modulationsfrequenz ν_{Ch} ließ sich anhand des TL-Signals durchführen:

In Abbildung 3.1-5 ist das TL-Signal für drei verschiedene Modulationsfrequenzen dargestellt. Zur direkten Ermittlung eines Meßpunktes ΔTL_S aus dem TL-Signal wurde die Differenz aus dem Minimum am Ende und dem Maximum am Beginn der Anregungsphase gebildet. Die Vorgehensweise bei der Berechnung der ΔTL_S -Werte wird anhand der Abbildung 3.1-5 verdeutlicht. Diese Meßwerte sanken mit wachsender Modulationsfrequenz entlang der Kurve des TL-Signals, das sich während der Anregungsphase ausbildete. Da die Lock-in-Meßwerte TL_{MW}^{UL} proportional zu den ΔTL_S -Werten waren [Mea83], ergab ihre Auftragung gegen den Kehrwert der doppelten Chopperfrequenz $t_{Ch}/2 = (2 \cdot \nu_{Ch})^{-1}$ einen ähnlichen Verlauf wie das TL-Signal während des Aufbaus der photothermisch induzierten Linse (Abbildung 3.1-4a).

Beim Auftragen der Lock-in-Meßwerte gegen die Schwingungsdauer t_{Ch} würde sich ein verzerrtes Bild ergeben; die Zeitabstände zwischen den Meßwerten wären um den Faktor 2 gestreckt, da die Schwingungsdauer auch die Dunkelphase beinhaltet.

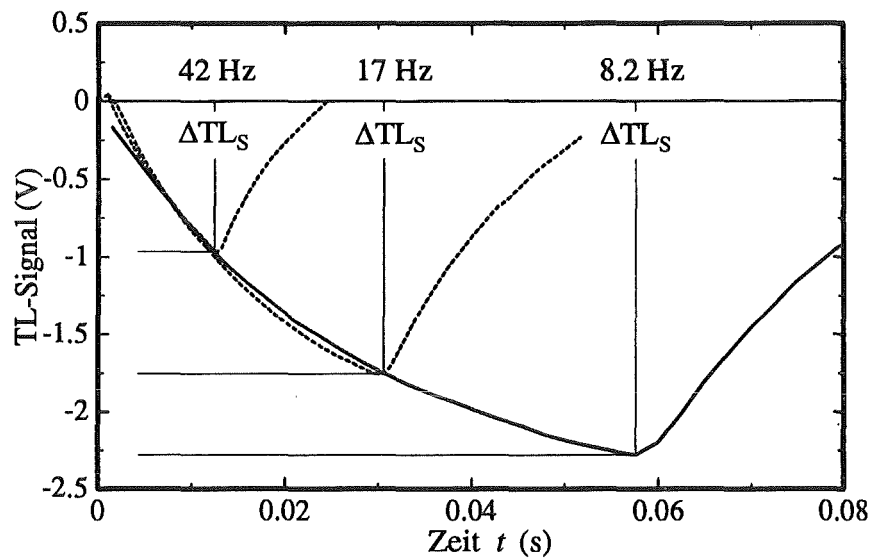


Abb. 3.1-5: Abhängigkeit des TL-Signals von der Chopperfrequenz. Das Küvettenvolumen betrug $80 \mu\text{l}$, die $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Konzentration $0,0053 \text{ mol/l}$ und die Anregungswellenlänge 488 nm .

Das direkte Signal ΔTL_S wurde aus der Differenz des TL-Signals vom Ende und vom Beginn der Anregungsphase ermittelt.

Die Messung der Abhängigkeit des TL-Signals von der Modulationsfrequenz mit dem Lock-in-Verstärker spiegelte das vorgestellte Modell hinreichend wieder: In Abbildung 3.1-4b sind die Lock-in-Meßwerte gegen die halbe Schwingungsdauer $t_{Ch}/2$ aufgetragen¹. Die durchgezogene Linie wurde durch Anpassen der Parameter k_1 und k_2 aus Gleichung 2.3-6 berechnet. Da die Regressionfunktion eigentlich zum Anpassen des TL-Signals $TL_S(t)$ abgeleitet wurde, verdeutlicht die Übereinstimmung mit den Lock-in-Meßwerten die Gültigkeit der Modellvorstellung.

In Abbildung 3.1-4a sind die Lock-in-Meßwerte gegen die Chopperfrequenz aufgetragen. Die durchgezogene Linie, die mit der Regressionsfunktion 2.3-6 berechnet wurde, wich bei hohen Frequenzen von den Meßwerten ab. Der Frequenzbereich von 50 Hz bis 213 Hz transformierte sich in Abbildung 3.1-4b zu Anregungszeiten $t_{Ch}/2$ in der Nähe des Nullpunktes zwischen 0 und 0,04 s. In dieser Darstellung waren daher die Abweichungen zwischen den Lock-in-Meßwerten und der Regressionsfunktion kaum zu erkennen.

Wie in 2.3.3.3 ausgeführt wurde, ließ sich aus dem Regressionsparameter k_2 die Zeitkonstante t_c berechnen. Für die hier vorgestellten Experimente wurde eine charakteristische Zeit t_c von 164 ms erhalten. Bei einem Durchmesser des Anregungslaserstrahls von 200 μm in der Probe und einer Temperaturleitfähigkeit β für Wasser von 0,00142 cm^2/s ergab sich für die Zeitkonstante nach Gleichung A.1-6 ein Wert von 18 ms. Der über die Frequenzabhängigkeit erhaltene Wert war um einen Faktor 9 größer. Die Abweichungen wiesen auf den Einfluß der verbleibenden thermischen Linse (siehe 3.2.9) sowie eine mögliche Verzerrung der Meßwerte durch die Wiedergabecharakteristik des Lock-in-Verstärkers hin.

3.1.2.2 Meßwertstreuung in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz

In Abbildung 3.1-6 ist die Abhängigkeit des Rauschens von der Chopperfrequenz dargestellt. Zudem wurde die Lock-in-Auswertung (siehe 2.3.2.1) mit der direkten Auswertung (siehe 2.3.3.1) verglichen. Die eingezeichneten Kurven wurden durch Anpassung eines Polynoms zweiter Ordnung erhalten.

Aus den Regressionspolynomen ließen sich die Modulationsfrequenzen berechnen, bei denen das prozentuale Rauschen ein Minimum aufwies. Für die Lock-in-Auswertung ergab sich eine Frequenz von 6,5 Hz und für die direkte Auswertung von 4,2 Hz. Die besten Meßergebnisse konnten demnach in einem Frequenzbereich des Modulators zwischen 3 und 7 Hz erwartet werden.

Das Rauschen des Lock-in-Verstärkers zeigte über einen weiten Frequenzbereich nur eine kleine Abhängigkeit von der Chopperfrequenz. Bei der direkten Auswertung konnte eine exponentielle Zunahme des prozentualen Rauschens ab einer Modulationsfrequenz von 6 Hz festgestellt werden. Die Daten der Abbildung 3.1-6 zeigten die

¹Die Vorzeichenumkehr in Abbildung 3.1-4b wurde durch den Lock-in-Verstärker verursacht.

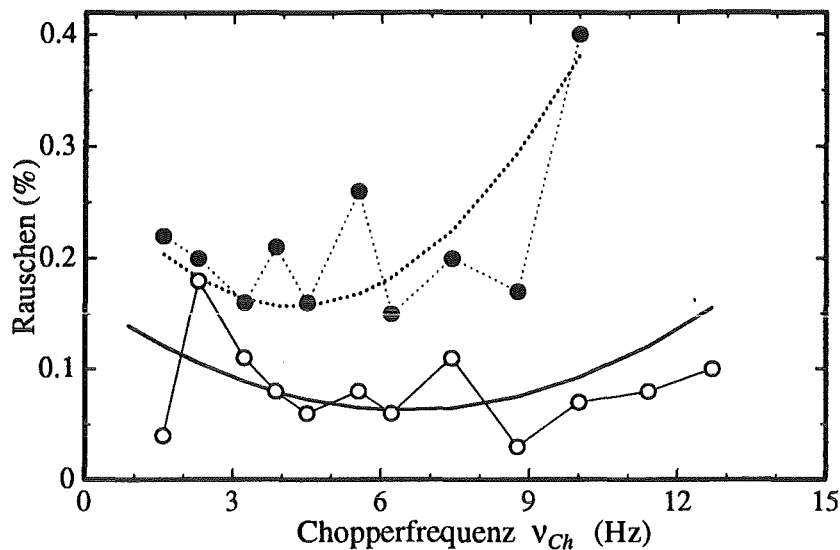


Abb. 3.1-6: Das prozentuale Rauschen des TL-Signals mit verschiedenen Auswertungsmethoden in Abhängigkeit von der Chopperfrequenz ν_{Ch} .

	Rauschen Lock-in	quadratische Ausgleichsfunktion
Aus der direkten Auswertung:	●
Aus den Lock-in-Meßwerten:	○	———

Überlegenheit der Meßdatensammlung mit Hilfe des Lock-in-Verstärkers gegenüber der direkten Auswertung.

3.1.3 Ortsabhängigkeit des TL-Signals bei der gepulsten gekreuzten NF-TL

Bei der gepulsten NF-TL mit gekreuzten Laserstrahlen wurde ein Lichtwellenleiter (LWL) anstelle der Lochblende verwendet. Das Ende der optischen Faser, an dem das TL-Signal abgegriffen wurde, ließ sich mittels einer xyz -Verschiebeeinheit in alle Raumrichtungen bewegen (siehe Abbildung 2.1-5 auf Seite 38). Aufgrund dieser Konstruktion war es möglich, das TL-Signal in Abhängigkeit vom Detektionsort zu vermessen.

Mit den Ortskoordinaten x_d , y_d und z'_d wurde die Lage des Lichtwellenleiterzentrums an der Einkoppelseite festgelegt. Die Definitionen der Abstände x_d , y_d und z'_d werden anhand der Abbildungen 3.1-7 und 3.1-8 verdeutlicht. Bei $x_d = 0 \mu\text{m}$ und $y_d = 0 \mu\text{m}$ lag das Lichtwellenleiterende auf der optischen Achse (der z -Achse) des He-Ne-Laserstrahls. In dieser Position wurden normalerweise die Messungen mit

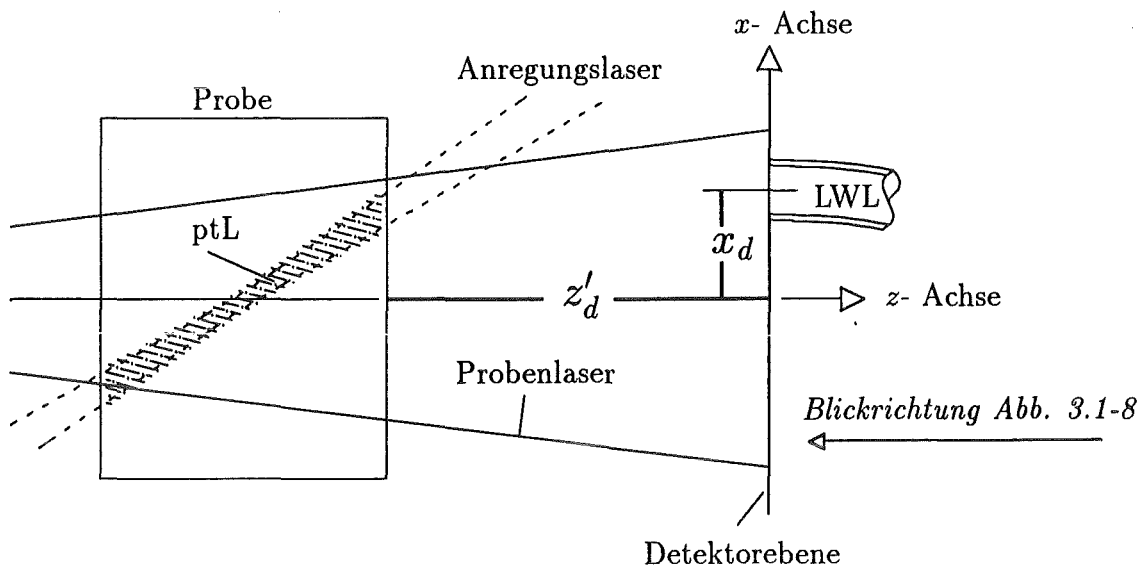


Abb. 3.1-7: Schematische Darstellung der gekreuzten TL in der xz -Ebene zur Definition Ortskoordinaten x_d und z'_d des Lichtwellenleiters (LWL).

- ptL photothermische Linse (schraffierte Fläche);
 z'_d Abstand Küvettenwand - Detektorebene;
 x_d Abstand z -Achse - LWL-Zentrum entlang x -Achse.

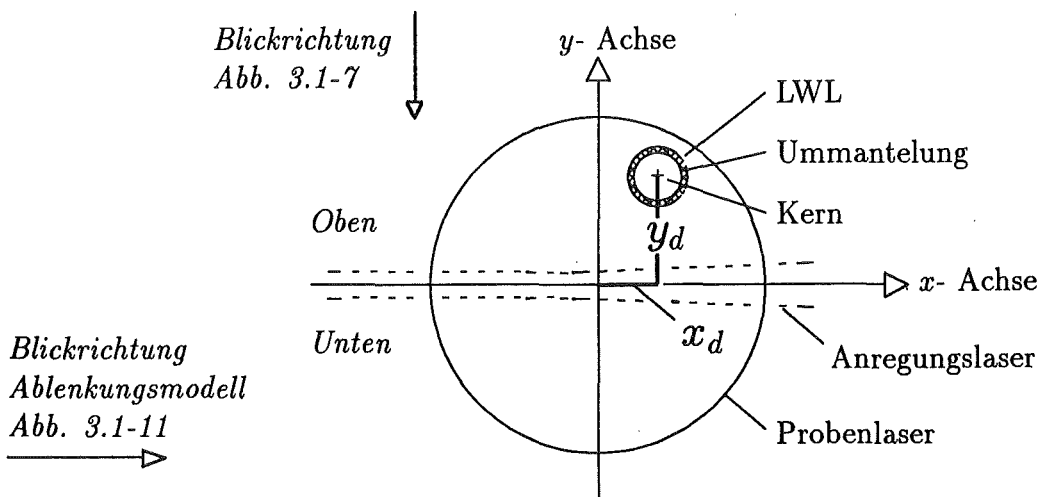


Abb. 3.1-8: Schematische Darstellung der gekreuzten TL in der xy -Ebene zur Definition der Ortskoordinaten x_d und y_d des Lichtwellenleiters (LWL).

- y_d Abstand z -Achse - LWL-Zentrum entlang y -Achse;
 x_d Abstand z -Achse - LWL-Zentrum entlang x -Achse.

der gepulsten gekreuzten NF-TL durchgeführt.

Der Lichtwellenleiter wurde in einem Experiment entlang der x -Achse bewegt. Der Abstand z'_d zwischen der Küvettenwand und der Detektorebene betrug dabei 8 mm. Das Einkoppelende der Lichtleitfaser befand sich dabei immer in einer Höhe mit dem Anregungslaserstrahl und dem Probenlaserstrahl. Über fast den gesamten He-Ne-Laserstrahlradius von $x_d = \pm 950 \mu\text{m}$ konnte daher ein TL-Signal registriert werden (siehe Abbildung 3.1-9). Je mehr der Lichtwellenleiter aus dem Zentrum bei $x_d = 0 \mu\text{m}$ herausbewegt wurde, desto mehr nahm die Intensität des Probenlaserstrahls mit zunehmendem x_d ab. Dadurch verringerte sich das TL-Signal. In Abbildung 3.1-9 ist die entsprechende Meßreihe entlang der Abstände x_d dargestellt. Das Minimum der Boxcar-Meßwerte lag erwartungsgemäß im Maximum der He-Ne-Laserstrahlintensität, also bei $x_d = 0 \mu\text{m}$. Am Rande des Probenlaserstrahlradius konnte das TL-Signal nicht mehr registriert werden. Die Asymmetrie der Meßreihe entlang der x -Achse wurde durch die unterschiedlichen Abstände zwischen der photothermisch induzierten Linse und dem Lichtwellenleiterende verursacht. Der Abbildung 3.1-7 war zu entnehmen, daß mit zunehmenden x_d -Werten die Distanzen zwischen LWL und ptL kleiner wurden.

Eine weitere Messung wurde entlang der y -Achse bei einem Abstand z'_d von 8 mm durchgeführt. Dabei schnitt der Lichtwellenleiter an der Position $x_d = 0 \mu\text{m}$ und $y_d = 0 \mu\text{m}$ den durch die photothermische Linse beeinflussten Bereich des He-Ne-Laserstrahls. Dementsprechend weist die in Abbildung 3.1-10 dargestellte Meßreihe im Zentrum bei $x_d = 0 \mu\text{m}$ und $y_d = 0 \mu\text{m}$ ein Minimum auf, das mit römisch II bezeichnet wurde. Oberhalb und unterhalb der x -Achse konnte je ein Maximum gemessen werden (I und III in Abbildung 3.1-10).

Das Zustandekommen der beiden Maxima I und III ließ sich mittels eines Modells zur Beschreibung der Probenlaserstrahlen erklären. Darin wurde nicht die Probenlaserstrahlaufweitung in Betracht gezogen, sondern die Ablenkung der einzelnen Strahlen des He-Ne-Lasers [Sel87a].

In Abbildung 3.1-11 wurden die einzelnen Probenlaserstrahlen und ihre Ablenkungen an der photothermisch induzierten Linse in der yz -Ebene verdeutlicht. Zur besseren Orientierung wurde die Blickrichtung, aus der die Abbildung erstellt wurde, in die Zeichnung 3.1-8 eingetragen.

Die Grundlage zur Beschreibung der Ablenkung der Probenlaserstrahlen an der photothermisch induzierten Linse wird bei R. Gupta et al. beschrieben [Gup92]. Danach ist der Ablenkungswinkel ϕ_y in der yz -Ebene eines Strahles dann am größten, wenn der Brechungsindexgradient ($\partial n / \partial y$) einen Extremwert erreicht. Im Zentrum der photothermischen Linse befand sich das Temperaturmaximum. Die Ableitung der Temperaturänderung ΔT nach dem Ort y war dort Null und damit nach Gleichung 1.2-2 auch der Brechungsindexgradient ($\partial n / \partial y$). Die He-Ne-Laserstrahlen auf der z -Achse wurden daher nicht abgelenkt.

Der Abbildung 1.2-3 ist zu entnehmen, daß die größte Änderung der Tempera-

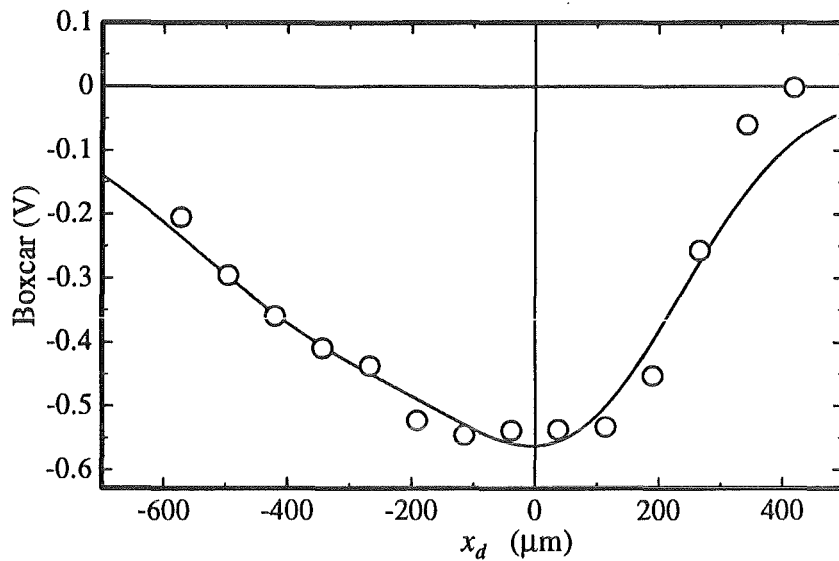


Abb. 3.1-9: Abhängigkeit der Boxcar-Meßwerte von dem Abstand x_d bei $y_d = 0 \mu\text{m}$, ermittelt mit der gekreuzten gepulsten NF-TL. Die durchgezogene Linie verbindet die Meßpunkte.

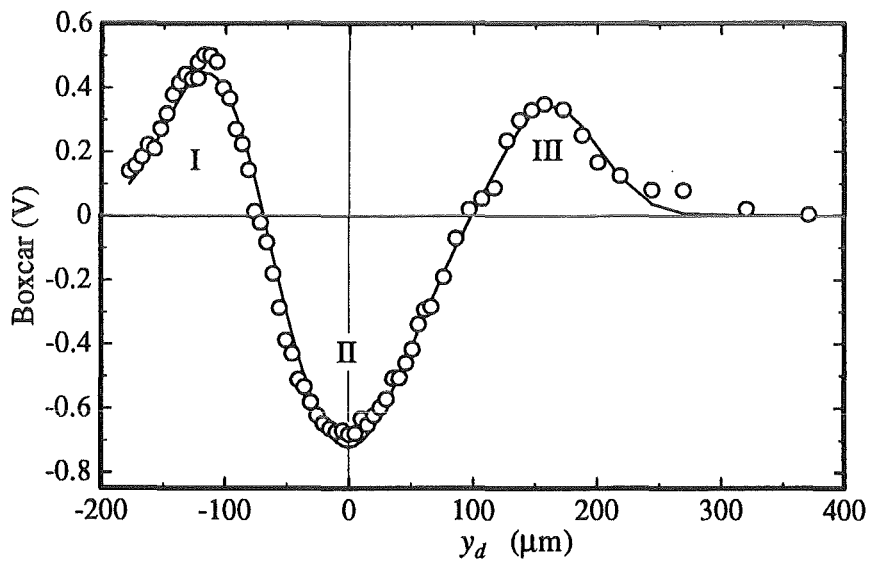


Abb. 3.1-10: Abhängigkeit der Boxcar-Meßwerte von dem Abstand y_d bei $x_d = 0 \mu\text{m}$, ermittelt mit der gekreuzten gepulsten NF-TL. Die Extremwerte wurden von I bis III durchnummeriert. Die durchgezogene Linie wurde mit der Anpassungsfunktion $f_{fit}(y)$ berechnet (siehe Anhang A.3.)

Beide Meßreihen wurden mit einer perchlorsauren Lösung, die $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$ $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ enthielt, aufgenommen.

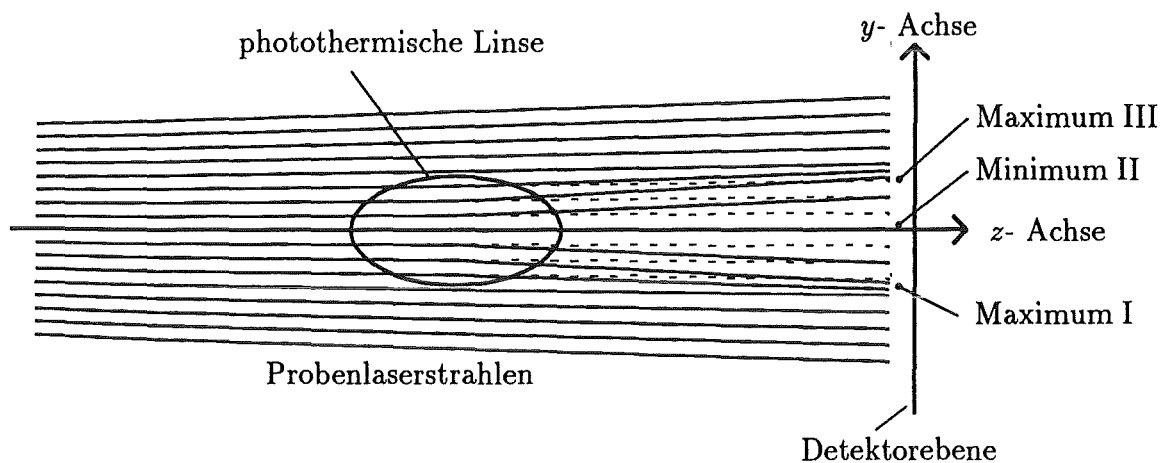


Abb. 3.1-11: Schematisiertes Schnittbild zur Darstellung der einzelnen Strahlen des Probenlasers um die Intensitätsverteilung entlang der y -Achse in der Detektorebene zu erklären [Sel87a].

- : He-Ne-Laserstrahlen *mit* Ablenkung durch die photothermische Linse;
- : He-Ne-Laserstrahlen *ohne* Ablenkung durch die photothermische Linse.

tur ΔT mit dem Ort zu den Rändern der photothermischen Linse hin auftraten. Dort wurden die Probenlaserstrahlen am stärksten abgelenkt. Die Abbildung 3.1-11 veranschaulicht diesen Zusammenhang.

In der Detektorebene kam es durch die Ablenkung zu Bereichen, in denen eine 'Sammlung' der Probenlaserstrahlen eintrat. In Abbildung 3.1-11 wurden diese Gebiete mit Maximum I und Maximum II gekennzeichnet. Hier hatte die Probenlaserstrahlintensität auf der Detektorebene zugenommen. Daher wurden dort auch positive Boxcar-Meßwerte registriert, die in Abbildung 3.1-10 entsprechend der Abbildung 3.1-11 markiert wurden. Im Minimum II wurde die Probenlaserstrahlauflösung registriert, die sich auch mit dem vorgestellten Ablenkungsmodell erklären ließ.

3.1.3.1 Die Zeitabhängigkeit des TL-Signals bei der gepulsten gekreuzten NF-TL

Wie der Abbildung 3.1-12 zu entnehmen ist, stimmten das nach Gleichung A.2-8 berechnete und das gemessene TL-Signal der gepulsten gekreuzten NF-TL nicht überein. Durch Überlegungen, die auf Ergebnisse des vorhergehenden Abschnitts zurückgehen, konnte eine Erklärung für die Abweichung zwischen Theorie und Praxis gefunden werden:

Je kleiner der Durchmesser der photothermisch induzierten Linse ausgebildet war, desto kleiner war der Abstand zwischen den beiden Maxima I und III (siehe Abbildung 3.1-11 und 3.1-10). Zum Zeitpunkt der gepulsten Laseranregung bildete sich die Temperaturverteilung mit dem kleinsten Durchmesser aus. Anschließend kam es durch Wärmeleitung zu einer Verbreiterung des Temperaturprofils und damit zur Ausweitung der photothermischen Linse. Die Maxima der Boxcar-Meßwerte entlang der y -Achse 'wanderten' daher nach der gepulsten Anregung auseinander.

In Abbildung 3.1-13 wurden dieses Auseinanderdriften und die Verbreiterung der Maxima mit fortschreitender Zeit dargestellt. Die Kurven wurden aus der Anwendung der Regressionsfunktion $f_{fit}(y)$ auf die Meßreihe, die in Abbildung 3.1-10 dargestellt ist, gewonnen. Dazu wurde angenommen, daß die Ausbreitung der photothermisch induzierten Linse durch einfaches Strecken und Stauchen der Funktion $f_{fit}(y)$ repräsentiert werden konnte, und daß das Integral von $-\infty$ bis $+\infty$ über die gedehnten Regressionsfunktionen konstant blieb (siehe Anhang A.3). Für die mittels Boxcar-Verstärker gewonnenen Meßwerte wurde zudem Proportionalität zur He-Ne-Laserlichtintensitätsverteilung auf der Detektorebene bei Anwesenheit der photothermischen Linse angenommen.

Die gestauchte Kurve wurde in Abbildung 3.1-13 so zusammengezogen, daß die Maxima etwa im Abstand des Anregungslaserstrahlradius von $90 \mu\text{m}$ vom Mittelpunkt entfernt waren. Es wurde angenommen, daß die Verteilung der Probenlaserintensität dieses Profil zum Zeitpunkt $t = 0$ ms nach dem Anregungslaserpuls aufwies. Wenig später verbreiterte sich die photothermisch induzierte Linse durch thermische Leitung. Die Maxima wanderten aus dem 'Sichtbereich' des Lichtwellenleiters heraus, wie es durch den stärker gestreckten Kurvenverlauf in Abbildung 3.1-13 dargestellt ist.

In Abbildung 3.1-13 ist der Bereich hell gekennzeichnet, über den der Lichtwellenleiter mit $200 \mu\text{m}$ Kerndurchmesser das TL-Signal abgriff. Das Bereichsintegral der Funktion $f_{fit}(y)$ über der Kreisfläche des Lichtwellenleiterkerns war proportional zu der Lichtleistung, die vom Photodetektor zur Aufzeichnung des TL-Signals registriert wurde. Die entsprechende Berechnung ergab, daß bei der gestreckten Kurve die Lichtenergie um 150 % größer war als die der gestauchten (zur Vorgehensweise bei der Berechnung siehe Anhang A.3). Als Folge wurde anstelle des erwarteten Abklingens des TL-Signals durch thermische Leitung ein weiterer Anstieg auf 150 %

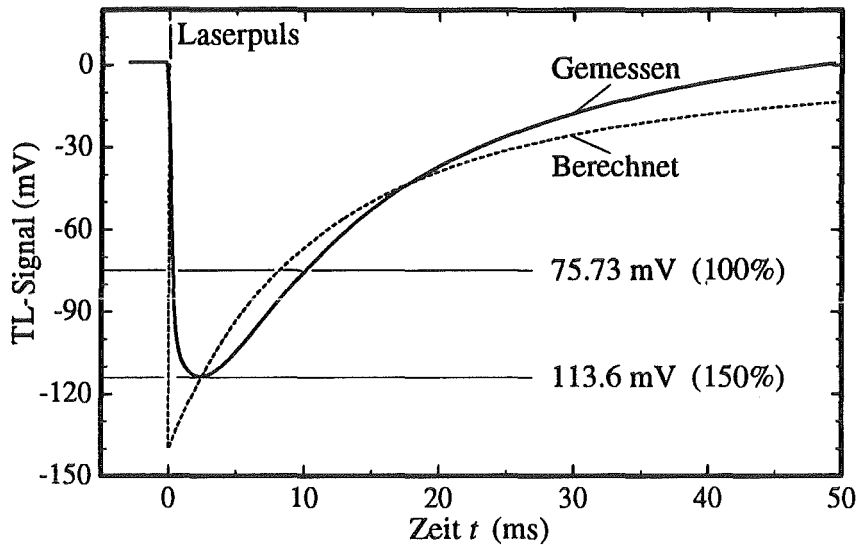


Abb. 3.1-12: Darstellung des TL-Signals $TL_S(t)$ einer $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l $Nd(ClO_4)_3$ -Lösung mit der gepulsten gekreuzten cw NF-TL (—) sowie eines berechneten TL-Signals $S(t)$ unter Verwendung der thermischen Daten für Wasser (·····). Die Berechnung erfolgte nach Gleichung A.2-8.

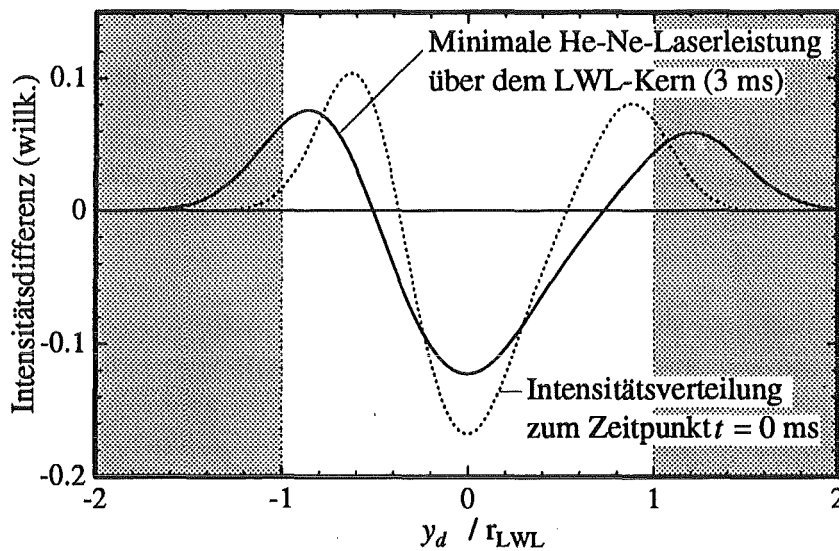


Abb. 3.1-13: Intensitätsveränderung des Probenlaserlichtes auf der Detektorebene, verursacht durch die photothermisch induzierte Linse. Der nicht schraffierte Bereich in der Abbildung deutet den Durchmesser des Lichtwellenleiterkerns an. Die Intensitätsverteilung ist gegen den durch den Lichtwellenleiterradius r_{LWL} geteilten Abstand y_d aufgetragen.

bis zum Zeitpunkt $t = 3$ ms bei der Messung registriert (siehe Abbildung 3.1-12).

3.1.3.2 Abstand zwischen Lichtwellenleiter und Küvettenwand

Der Abstand z'_d zwischen Küvette und der Einkopffläche des Lichtwellenleiters als Einflußparameter auf die Boxcar-Meßwerte war für die Realisierung einer möglichst kleinen Geometrie von Interesse. Gemessen wurde die Abhängigkeit mit der gepulsten gekreuzten NF-TL.

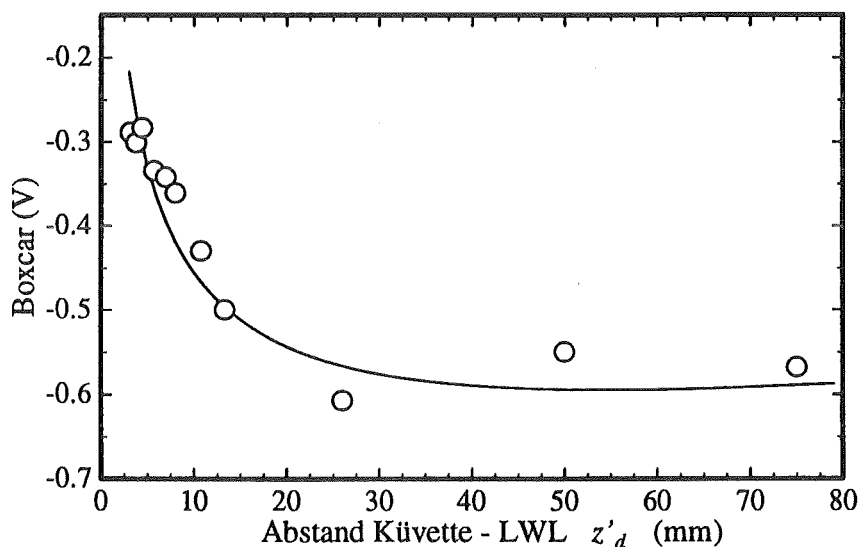


Abb. 3.1-14: Abhängigkeit der Boxcar-Meßwerte vom Abstand z'_d zwischen Küvette und dem LWL, ermittelt mit der gepulsten gekreuzten NF-TL. Die $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ -Konzentration der perchlorsauren Lösung betrug $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l. Die Linie charakterisiert den Verlauf der Meßreihe.

Die in Abbildung 3.1-14 dargestellte Meßreihe wies für Abstände z'_d von 20 bis 80 mm konstante Boxcar-Meßwerte um -0,57 V auf. Mit kleiner werdendem Abstand näherte sich die Meßreihe der Nulllinie. Bei einer Verringerung der Distanz von 20 auf 8 mm zwischen Küvettenwand und Lichtwellenleiterende nahmen die Meßwerte um 0,15 V zu. Das entsprach einer Verschlechterung des Meßsignals von knapp 30 %.

Diese Einbuße an Qualität konnte für Messungen mit der gepulsten gekreuzten NF-TL hingenommen werden, wenn es auf die Realisierung einer möglichst kleinen Apparatur ankam. Selbst bei einer Vergrößerung des Abstands z'_d auf 20 mm war die Aufweitungsdistanz noch relativ klein (siehe 2.1.2.1).

3.1.4 Der Kerndurchmesser der Lichtwellenleiter als Einflußparameter

Bei der gepulsten NF-TL mit gekreuzten Laserstrahlen war es möglich, Lichtwellenleiter mit unterschiedlichen Kerndurchmessern $D_{core} = 2 \cdot r_{LWL}$ zu verwenden. Daher konnten die Boxcar-Meßwerte und das Rauschen des Boxcarsignals in Abhängigkeit von dem Durchmesser des Lichtwellenleiterkerns gemessen werden. Für die Messungen wurde eine $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung verwendet. Der Abstand zwischen der Einkopplfläche des Lichtwellenleiters und der Küvette betrug 8 mm.

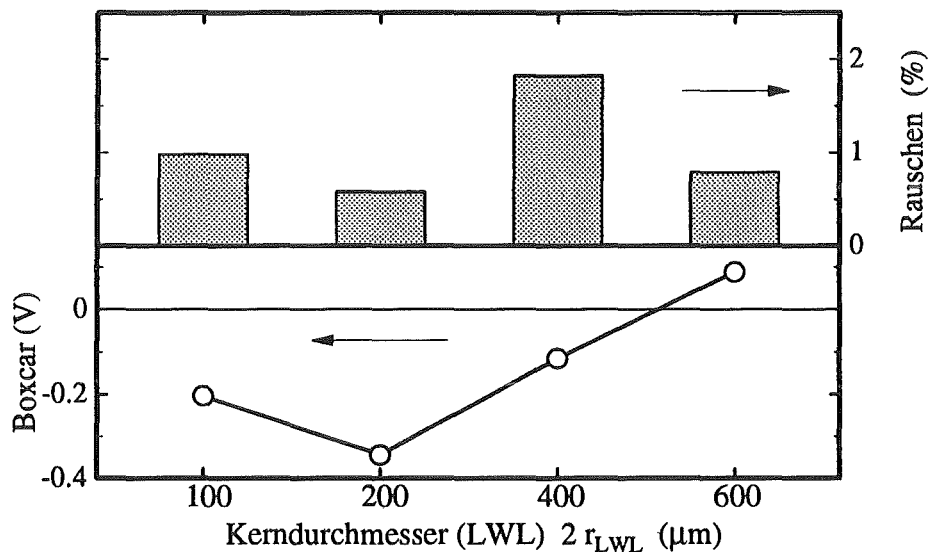


Abb. 3.1-15: Die Boxcar-Meßwerte einer $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung und das prozentuale Rauschen des Boxcar-Verstärker-Signals in Abhängigkeit von dem Kerndurchmesser des Lichtwellenleiters bei der gekreuzten gepulsten NF-TL. Im oberen Bildteil ist das Rauschen in % aufgetragen, im unteren sind die dazugehörigen Boxcar-Meßwerte dargestellt.

Die Boxcar-Meßwerte zeigten bei einem Durchmesser von $200 \mu\text{m}$ ein Minimum (siehe Abbildung 3.1-15). Bei $100 \mu\text{m}$ und $400 \mu\text{m}$ fielen die Meßwerte zur Nulllinie hin ab. Der Boxcar-Meßwert, der mit dem größten Lichtwellenleiterdurchmesser ermittelt wurde, wies trotz Untergrundkorrektur eine Vorzeichenumkehr auf. Dieses Verhalten war auf die Umkehrung des TL-Signals oberhalb und unterhalb der xz -Ebene zurückzuführen. Ein Vergleich mit Abbildung 3.1-10 und 3.1-13 verdeutlichte, daß der Lichtwellenleiter mit einem Durchmesser von $600 \mu\text{m}$ die beiden Maxima (I, II) voll erfaßte. Die durch die photothermisch induzierte Linse verursachte Probenlaserleistungsänderung, die vom Photodetektor wahrgenommen wurde, entsprach daher einer Leistungszunahme; die Boxcar-Meßwerte wurden positiv.

Die von dem Photodetektor registrierte Leistungsänderung ΔP_D , die durch die photothermische Linse verursacht wurde, hing prozentual von der Probenlaserleistung $P_D(0)$ ab, die bei ungestörter Probe den Lichtwellenleiter passierte. Eine Reduzierung des Kerndurchmessers führte zu einer Verringerung der He-Ne-Laserleistung, die zum Detektor gelangte. Damit verbunden war eine Abnahme der Leistungsänderung ΔP_D und infolgedessen eine Abschwächung der Boxcar-Meßwerte.

Die Darstellung des prozentualen Rauschens in Abbildung 3.1-15 ermöglichte die Auswahl des für die Messungen mit der gepulsten NF-TL geeignetsten Lichtwellenleiters. Die besten Ergebnisse konnten demnach mit der optischen Faser, die einen Kerndurchmesser von 200 μm aufwies, erwartet werden.

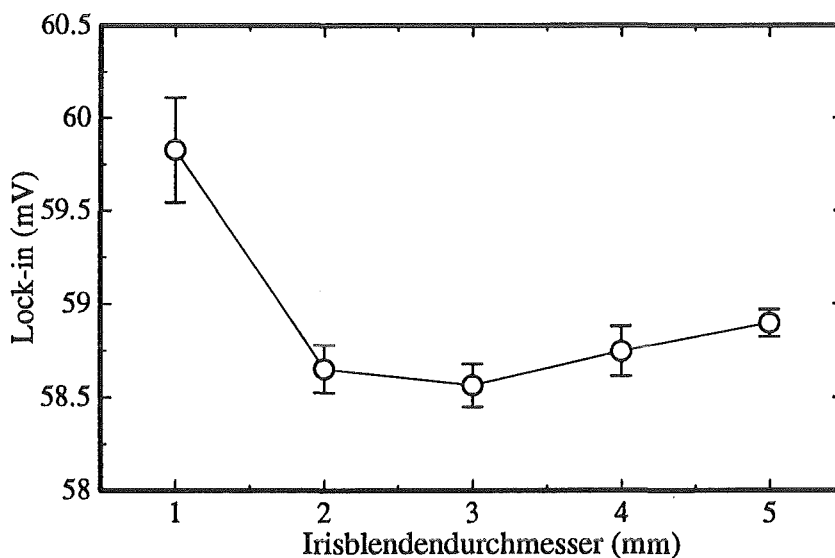


Abb. 3.1-16: Die Lock-in-Meßwerte der cw NF-TL bei simulierter Variation der Probenraumlichtöffnung. Die DNOC-Konzentration betrug bei diesem Experiment $1,3 \cdot 10^{-7}$ mol/l.

3.1.5 Die Apertur der Küvette als Einflußgröße

Für die Verwendung der cw NF-TL als HPLC-Detektor wurde eine Durchflußküvette mit 8 μl Probenraumvolumen verwendet, deren Lichtöffnung (Apertur) bei einem Durchmesser von 1 mm um 0,27 cm^2 kleiner war als der Lichtfleck des Probenlaserstrahls beim Eintritt in die Probe. Durch diese Anordnung wurde ein Teil des Probenlaserstrahllichts auf seinem Weg durch die Durchflußküvette abgeschattet und konnte nicht mehr zur Detektorebene gelangen. Es war daher von Bedeutung abzuschätzen, inwieweit eine derartige Abdunklung das TL-Signal beeinträchtigte. Zu diesem Zweck wurde in die Apparatur eine Küvette mit den Innenmaßen $10 \times 10 \times 47$

mm eingesetzt und die Irisblende vor der Probe zur Simulation der Lichtöffnung des Probenraums verwendet (siehe Abbildung 2.1-1 auf Seite 22). Zur Messung wurde eine wäßrige Lösung, die $1,3 \cdot 10^{-7}$ mol/l DNOC enthielt, eingesetzt.

Die Lock-in-Meßwerte wiesen nur eine geringe Abhängigkeit von dem Irisblendendurchmesser auf (siehe Abbildung 3.1-16). Erst bei einem Durchmesser von 1 mm wich der Meßwert mit 1,7 % vom Mittelwert ab. Die Anbindung der cw NF-TL an die HPLC wurde mit einer Durchflußküvette realisiert, deren Lichtöffnungsdurchmesser ebenfalls 1 mm betrug.

Die Standardabweichung nahm mit kleiner werdendem Irisblendendurchmesser zu. Die Empfindlichkeit der Apparatur nahm daher bei Verwendung von Küvetten mit kleineren Lichtöffnungen ab. Jedoch waren Messungen mit Küvetten, deren Probenraumdurchmesser nur 1 mm ($8 \mu\text{l}$ Probenraum) betrug, möglich, wie durch die HPLC-Meßreihen nachgewiesen werden konnte (siehe 3.4).

3.2 Die Thermische Linse im Durchflußbetrieb

3.2.1 Einführung

Folgender Abschnitt beschäftigt sich mit der erzwungenen Konvektion als Einflußparameter auf das TL-Signal. Die in diesem Zusammenhang durchgeführten Untersuchungen fanden dabei vorwiegend in Hinblick auf die Verwendung der Thermischen Linse als HPLC-Detektor statt. Darüber hinaus konnten die Experimente einen Eindruck von der Anwendbarkeit der NF-TL bei starken Strömungen vermitteln.

Für die Messungen wurden kommerzielle Küvettentypen verwendet, die sich für den Anschluß an die HPLC-Anlage als geeignet erwiesen (siehe Abbildung 2.2-2 auf Seite 43). Aufgrund der komplizierten Strömungsverhältnisse in diesen Durchflußküvetten war es notwendig, die Messungen unter verschiedenen Gesichtspunkten durchzuführen. Die folgenden Einflußgrößen wurden in Zusammenhang mit der Durchflußgeschwindigkeit untersucht:

- die Probenkammergeometrie und -größe (3.2.3 und 3.2.4),
- die verbleibende thermische Linse (3.2.3.1),
- die Analytkonzentration (3.2.5),
- die Chopperfrequenz bei den cw Experimenten (3.2.6) und
- die Art der Anregung (gepulst oder cw) (3.2.7).

Mit Ausnahme der Messung der verbleibenden thermischen Linse und dem direkten Vergleich verschiedener Küvettentypen wurden ähnliche Experimente in der Literatur behandelt [DH81a, DNW84, ST85b, NB85, WD85c, NB86, GM89, SARRER⁺90, Del91, SAGACRR92, CFG93, KFA94a]. Die hier angeführten Durchflußmessungen waren jedoch notwendig, um den Einfluß von strömenden Medien auch bei der Nahfeld-Detektion zu erfassen.

Im Anschluß an diese Untersuchungen wurde das Regressionsverfahren aus 2.3.3.3 zur gleichzeitigen Auswertung von Strömungsgeschwindigkeit und Extinktion bei cw Anregung mit der Durchflußapparatur erprobt.

Das eigentliche Ziel der Durchflußmessungen, die Anbindung an die HPLC-Anlage, ist in 3.4 beschrieben.

Für die Durchflußmessungen mit der cw NF-TL wurde die in 2.1.2.1 beschriebene und in Abbildung 2.1-1 auf Seite 22 dargestellte Apparatur verwendet. Für die gepulsten Messungen kam die gekreuzte, gepulste NF-TL aus 2.1.3.2 zum Einsatz, die auf Seite 38 schematisch wiedergegeben ist.

3.2.2 Die Abhängigkeit des TL-Signals von der Durchflußgeschwindigkeit

Die Abbildungen 3.2-1 und 3.2-2 verdeutlichen den Einfluß der Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} auf das TL-Signal bei gepulster- und cw-Anregung. In beiden Fällen wird der 'Wärmeaustrag' aus dem Detektionsvolumen durch die erzwungene Konvektion ersichtlich.

Dieser 'Wärmeaustrag' läßt sich ganz allgemein darstellen: Durch den Probenkammerzulauf strömt Lösung der Umgebungstemperatur T_0 in den Probenraum, erwärmt sich dort durch die Laseranregung und fließt dann mit erhöhter Temperatur über den Auslaß ab. Bei diesem Prozeß wird photothermisch erzeugte Wärme abgeführt. Je größer die Durchflußgeschwindigkeit, desto mehr Wärme wird der photothermisch induzierten Linse pro Zeiteinheit entzogen [DH81a, ST85b, DNW84, VG88, Gup92] (siehe auch Abbildung 3.2-12).

In Abbildung 3.2-1 ist der gemessene Einfluß der Volumenströmungsgeschwindigkeit auf das TL-Signal bei cw Anregung dargestellt. Die Abnahme des gemessenen TL-Signals aufgrund der Wärmeabführung durch die Strömung ist zu erkennen. Gleichzeitig änderte sich die Signalf orm bei der sich aufbauenden photothermischen Linse: Der Wärmeabtransport machte sich mit zunehmender Dauer der Laseranregung immer deutlicher bemerkbar. Bei starker Strömung bildete sich eine Art Sättigungsbereich aus, in dem das TL-Signal konstant blieb. Dann bestand ein Gleichgewicht zwischen der photothermisch erzeugten und der durch Strömung abtransportierten Wärme, das TL-Signal änderte sich nicht mehr.

Während der Dunkelphase wurde der Abbau der photothermisch induzierten Linse durch die erzwungene Konvektion beschleunigt. Die Abklinggeschwindigkeit des TL-Signals nahm mit wachsender Strömungsgeschwindigkeit zu, und der Zeitpunkt, an dem die Wärme vollkommen durch Konvektion abtransportiert worden war, trat früher ein.

Bemerkenswert ist der Verlauf der gemessenen TL-Signale bei Änderung der Durchflußgeschwindigkeit von 0 über 2 bis zu 4 ml/min (siehe Abbildung 3.2-1). Bei der kleinen Erhöhung der Volumenströmungsgeschwindigkeit von 0 auf 2 ml/min bildete sich zum Ende der Anregungsphase das TL-Signal stärker aus. Nach den bislang vorgestellten Überlegungen sollte bei zunehmender Konvektion der Wärmeabtransport beschleunigt werden und zu einer Abnahme des TL-Signals führen. Erst bei einer Steigerung der Durchflußgeschwindigkeit ab 2 ml/min stellte sich die erwartete Abhängigkeit ein. Ursache dieser Beobachtungen waren die komplizierten Strömungsverhältnisse in der Küvette.

Die Strömungsbedingungen bei den Experimenten mit gepulster Anregung entsprachen denen mit cw Laseranregung, da dieselben Küvettentypen eingesetzt wurden. Die Abhängigkeit der TL-Signale von der Volumenströmungsgeschwindigkeit

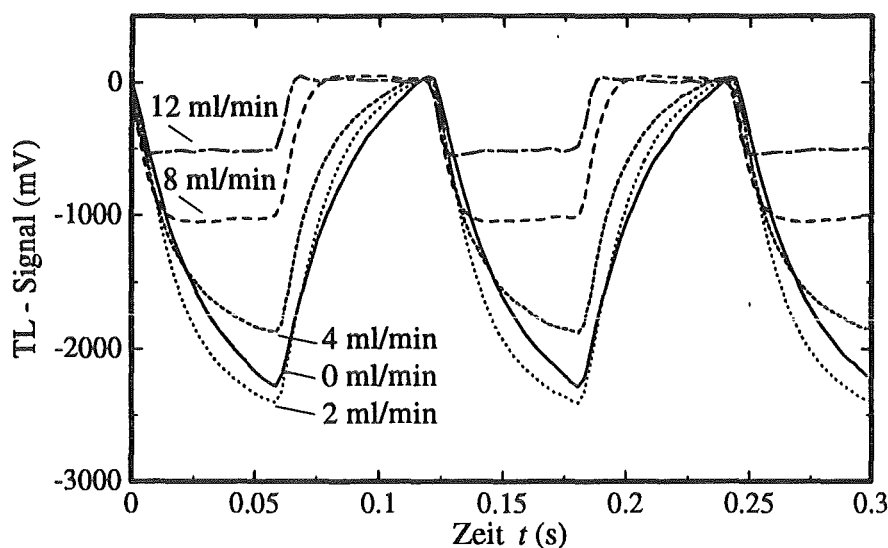


Abb. 3.2-1: Das TL-Signal in Abhängigkeit von der Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} . Die Chopperfrequenz betrug 8,2 Hz, die $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Konzentration 0,0025 mol/l. Gemessen wurde mit einer Küvette mit $8 \mu\text{l}$ zylindrischem Probenvolumen.

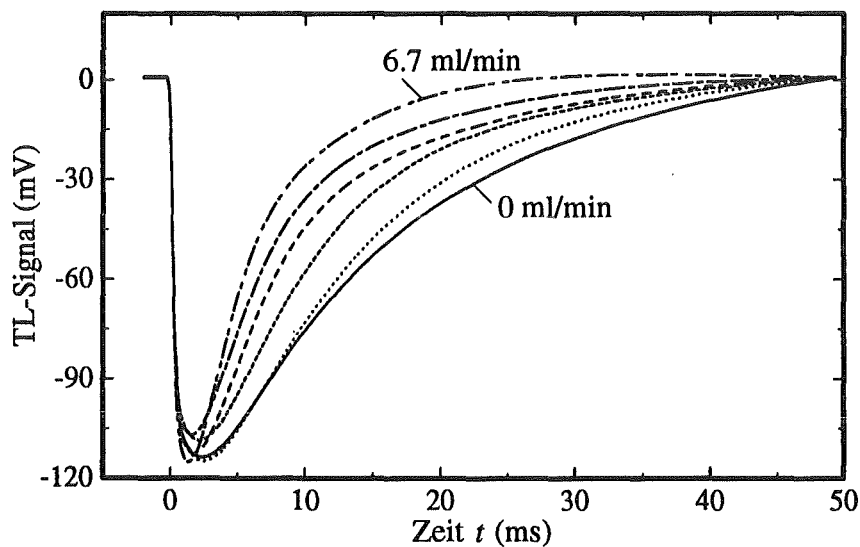


Abb. 3.2-2: TL-Signal der gekreuzten gepulsten NF-TL in Abhängigkeit von der Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} . Die $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ -Konzentration betrug $4 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Gemessen wurde mit einer Küvette mit $80 \mu\text{l}$ zylindrischem Probenvolumen.

Es wurde bei folgenden Strömungsgeschwindigkeit \dot{V} gemessen:

——— 0 ml/min; 1,7 ml/min; 2,5 ml/min;
- - - - 4,2 ml/min;	- · - · - 5,0 ml/min;	- · - · - 6,7 ml/min.

\dot{V} ist in Abbildung 3.2-2 dargestellt. Die Messungen wurden mit der gekreuzten gepulsten NF-TL aus 2.1.3.2 durchgeführt.

Der Anregungslaserpuls erzeugte binnen weniger Nanosekunden die photothermisch induzierte Linse und damit eine schnelle Aufweitung des Probenlaserstrahls. Dadurch nahm das TL-Signal ab dem Zeitpunkt $t = 0$ ms stark ab. Anschließend verteilte sich das Temperaturprofil durch Wärmeleitung und natürliche Konvektion, wodurch das TL-Signal nach etwa 50 ms wieder auf seinen Startwert zurückfiel. Fand zusätzlich Konvektion statt, so wurde die Wärme schneller als nur durch Wärmeleitung und natürliche Konvektion abtransportiert; das TL-Signal erreichte zu einem früheren Zeitpunkt die Nulllinie. Je schneller die Lösung durch die Küvette strömte, desto schneller wurde die durch den Laserpuls in der Lösung erzeugte Wärme abtransportiert. Die Relaxationszeit des TL-Signals verkürzte sich zusehends [NB86].

Ein wesentlicher Unterschied zwischen der gepulsten und der kontinuierlichen Laseranregung war die Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit des TL-Signals während der Anregungsphase. Aufgrund der kurzen Anregungszeit bei der gepulsten Thermischen Linse wurde der Aufbau des TL-Signals durch Konvektion kaum beeinflusst. Die langen Anregungsphasen bei der cw Laseranregung führten demgegenüber zu einer starken Abhängigkeit des TL-Signals von der Strömungsgeschwindigkeit [Dov87].

3.2.3 Lock-in-Meßwerte der cw NF-TL bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit

Für die Untersuchungen der cw NF-TL bei 5,2 Hz in strömenden Medien wurde zunächst mit unterschiedlichen Durchflußküvettentypen gearbeitet, um Geometrie- und Dimensionseinflüsse verifizieren zu können. Gleichzeitig wurden die Experimente bei unterschiedlichen Analytkonzentrationen durchgeführt.

In Abbildung 3.2-3 sind Meßreihen mit unterschiedlichen $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Konzentrationen und Strömungsgeschwindigkeiten dargestellt, die in einer Küvette mit kubischen Probenvolumen von 450 μl erhalten wurden. Deutlich zu erkennen ist die Abnahme der Lock-in-Meßwerte mit der Strömungsgeschwindigkeit durch den schnelleren Abtransport der photothermisch erzeugten Wärme aus dem Probenraum.

Die Reduzierung der $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Konzentration führte ebenfalls zu einer Abnahme der Lock-in-Meßwerte bei konstanter Volumenströmungsgeschwindigkeit. Die Kurven in Abbildung 3.2-3 verlaufen daher mit zunehmender Durchflußgeschwindigkeit flacher.

Die Verläufe der Meßreihen, die mit der Küvette mit zylindrischem Probenvolumen von 80 μl erhalten wurden, wiesen ähnliche Abhängigkeiten auf (Abbildung 3.2-3 und Abbildung 3.2-4). Allerdings traten dort bei 1,8 ml/min Meßwertmaxima auf, die mit den kubischen Küvetten nicht gemessen werden konnten. Ein Vergleich

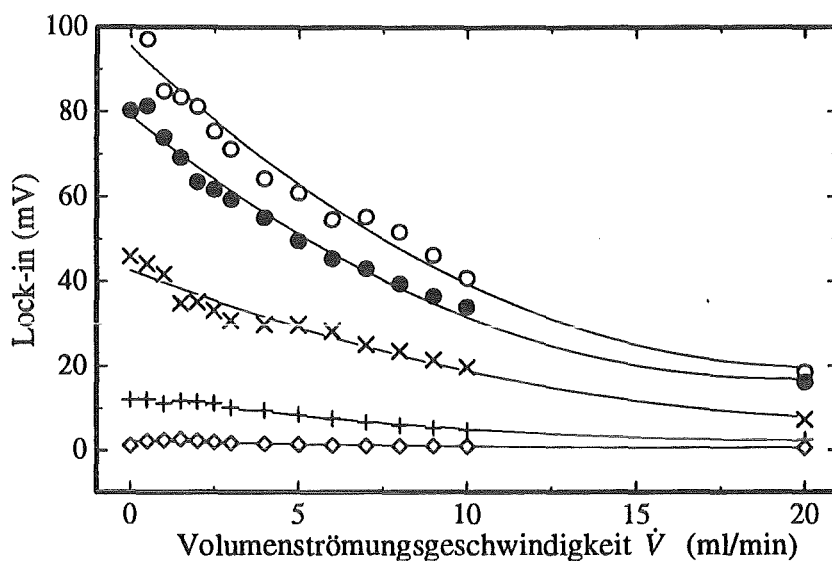


Abb. 3.2-3: Lock-in-Meßwerte der cw NF-TL in Abhängigkeit von der Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} und der $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Konzentration. Verwendet wurde eine Küvette mit kubischem Probenvolumen von $V = 450 \mu\text{l}$. Die Chopperfrequenz betrug 5,2 Hz. Die Linien charakterisieren den Verlauf der Meßreihen.

○ $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; ● $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; × $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$;
 + $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; ◇ Lösungsmittel.

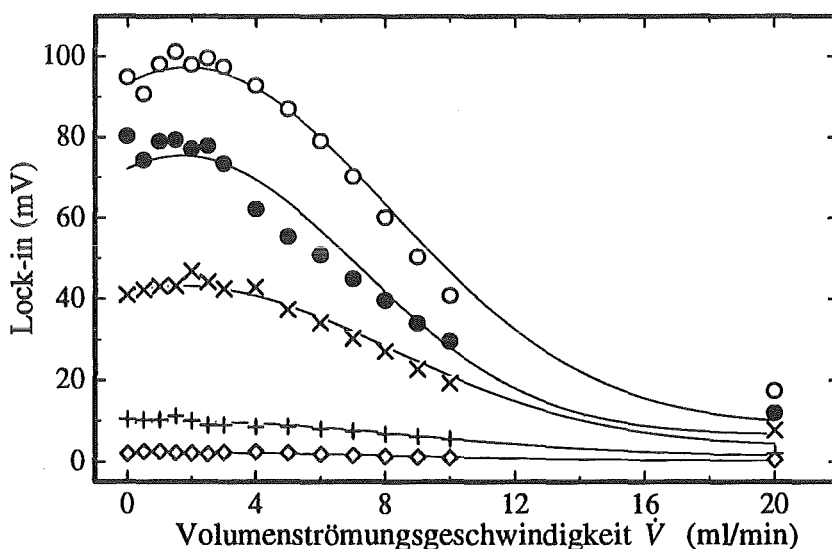


Abb. 3.2-4: Meßwerte der cw NF-TL in Abhängigkeit von der Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} und der $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Konzentration. Verwendet wurde eine Küvette mit zylindrischem Probenvolumen von $V = 80 \mu\text{l}$. Die Chopperfrequenz betrug 5,2 Hz. Die Linien charakterisieren den Verlauf der Meßreihen.

○ $2,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; ● $1,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$; × $1 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$;
 + $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$; ◇ Lösungsmittel.

der Lock-in-Meßwerte mit dem TL-Signal (siehe Abbildung 3.2-1) zeigt das übereinstimmende Auftreten einer Signalverstärkung bei einem Wechsel der Volumenströmungsgeschwindigkeiten von 0 über 2 zu 4 ml/min. Diese deutliche Verstärkung der TL-Meßwerte bei Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit in kleinen Durchflußküvetten wurde von N. Delorme [Del91] ebenfalls gemessen.

3.2.3.1 Qualitative Betrachtungen zum Einfluß der verbleibenden thermischen Linse

Eine Erklärung zur Ausbildung der Lock-in-Meßwertmaxima bei $\dot{V} \approx 2$ ml/min in Abbildung 3.2-4 läßt sich nur schlüssig vornehmen, wenn mehrere Teilaspekte berücksichtigt werden. So kann es zur Ablenkung des Probenlaserstrahls durch Strömung kommen, die verbleibende thermische Linse wird in besonderem Maße von der Konvektion beeinflusst, und die Dimension des Probenraums spielt eine Rolle. In diesem Abschnitt soll vorwiegend der Einfluß der verbleibenden thermischen Linse auf die Durchflußexperimente beschrieben werden.

Die in 1.2.2 beschriebene verbleibende thermische Linse führt zu einer ständigen Aufweitung des Probenlaserstrahls auf der Detektorebene (siehe Abbildung 1.2-4). Die Messung der (korrigierten) mittleren He-Ne-Laserleistung $\overline{P_D}$ hinter der Lochblende mit der in 2.1.2.1 dargestellten Einrichtung ermöglichte die Wahrnehmung dieser zusätzlichen Probenlaserstrahlaufweitung durch die verbleibende thermische Linse. Die aus der Strahlaufweitung resultierende mittlere Probenlaserleistungsabnahme $\overline{P_{D,vtL}}$ kann durch $\overline{P_{D,vtL}} = P_D(0) - \overline{P_D}$ berechnet werden. $P_D(0)$ ist die Probenlaserleistung hinter der Lochblende zum Zeitpunkt $t = 0$ s, wenn der Anregungslaser noch ausgeschaltet ist. Die korrigierte mittlere Probenlaserleistung ist zu diesem Zeitpunkt $\overline{P_D} = P_D(0)$.

In Abbildung 3.2-5 ist die Abnahme der mittleren He-Ne-Laserleistung hinter der Lochblende $\overline{P_D}$ normiert auf die Probenlaserleistung $P_D(0)$ bei ausgeschaltetem Anregungslaser in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit V dargestellt. Gemessen wurde mit einer Durchflußküvette mit zylindrischer Probenkammer, die ein Probenvolumen von $V = 80 \mu\text{l}$ aufwies, und mit einer $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Konzentration von 0.0025 mol/l. Bei ausgeschaltetem Anregungslaser wurde $\overline{P_D}/P_D(0)$ zu eins.

Die Probenlaserstrahlaufweitung durch die verbleibende thermischen Linse beziehungsweise die entsprechende Zunahme von $\overline{P_D}/P_D(0)$ in einem Geschwindigkeitsbereich zwischen 0 und 4 ml/min ist deutlich wahrzunehmen. In demselben Geschwindigkeitsbereich lagen auch die in Abbildung 3.2-4 zu erkennenden Meßwertmaxima.

Die Abhängigkeit der Lock-in-Meßwerte von der verbleibenden thermischen Linse läßt sich wie folgt erklären:

Eine Normierung des mit dem Photodetektor 2 gemessenen TL-Signals auf die He-

Ne-Laserleistung $P_{Db} \approx \overline{P_D}$ zu Beginn der Anregungsphase wurde nicht durchgeführt. Eine derartige Normierung hätte aufgrund der Definition des TL-Signals $S(t) = (P_D(t) - P_D(0))/P_D(0)$ (Gleichung 1.2-3) durchgeführt werden können. Mit $S(t) \approx S(t)' = P_{De} - P_{Db}/P_{Db}$ wurden die Lock-in-Meßwerte TL_{MW}^{UL} mit der Gerätekonstanten $k_{Lock-in}$ und der He-Ne-Laserleistung P_{De} am Ende der Anregungsphase proportional zu $\overline{P_D}$ und $S(t)'$:

$$TL_{MW}^{UL} = P_{De} - P_{Db} \cdot k_{Lock-in} \approx S(t)' \cdot \overline{P_D} \cdot k_{Lock-in}. \quad (\text{Gl. 3.2-1})$$

In der Gleichung 3.2-1 wurde $S(t)$ durch $S(t)'$ mit $P_{Db} \approx P_D(0)$ und $P_{De} = P_D(t)$ aus der Definitionsgleichung des TL-Signals ersetzt. $S(t)'$ sollte näherungsweise unabhängig von der He-Ne-Laserleistung $\overline{P_D}$ sein [Gup92]. Der Lock-in-Meßwert TL_{MW}^{UL} ist dann entsprechend der Gleichung 3.2-1 proportional abhängig von $\overline{P_D}$. Nach 2.1.2.1 ist $\overline{P_D}$ die Probenlaserleistung hinter der Lochblende, die bei alleiniger Anwesenheit der verbleibenden thermischen Linse entsteht. Folglich muß der Lock-in-Meßwert TL_{MW}^{UL} von der Existenz der verbleibenden thermischen Linse abhängen.

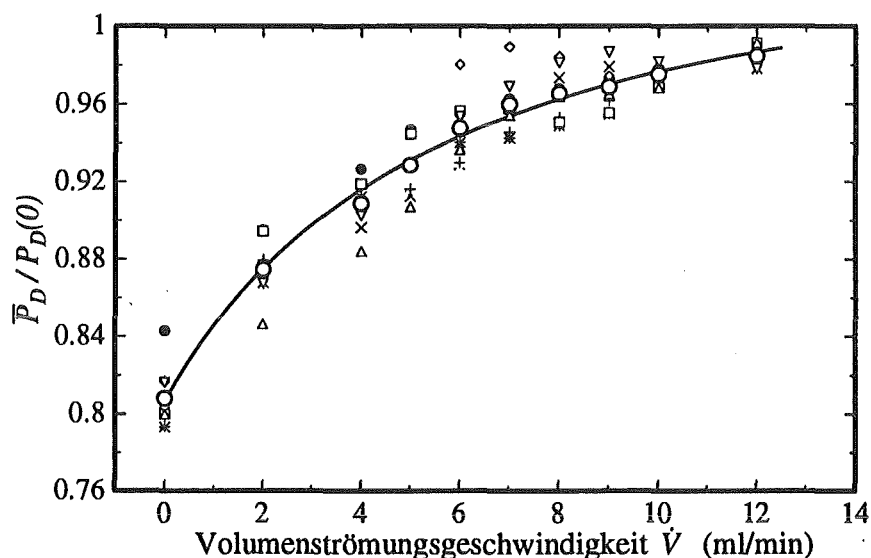


Abb. 3.2-5: Messungen zur Änderung der mittleren Probenlaserleistung $\overline{P_D}$ hinter der Lochblende bei unterschiedlichen Chopperfrequenzen und mit steigender Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} . $P_D(0)$ ist die Probenlaserleistung bei ausgeschaltetem Anregungslaser. Verwendet wurde eine Küvette mit zylindrischer Probenkammer und einem Probenvolumen von $V = 80 \mu\text{l}$, die $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Konzentration betrug 0.0025 mol/l .

- 8,2 Hz; ◊ 13,4 Hz; × 17,1 Hz; + 22 Hz;
- * 26 Hz; □ 41,8 Hz; △ 58,5 Hz; ▽ 71,9 Hz;
- Mittelwert aus allen Chopperfrequenzen.

$\overline{P_D}/P_D(0)$ stieg nun im Falle der zylindrischen Küvetten bei einer Änderung der Volumenströmungsgeschwindigkeit von 0 auf 2 ml/min stärker an, als das TL-Signal $S(t)'$ abnahm. Unter diesen Bedingungen nahm der Lock-in-Meßwert TL_{MW}^{UL} zu, da das Produkt $S(t)' \cdot \overline{P_D}$ stieg. Erst ab 4 ml/min war die verbleibende thermische Linse so stark abgebaut, daß eine Erhöhung der mittleren He-Ne-Laserleistung $\overline{P_D}$ durch Verändern der Durchflußgeschwindigkeit kaum noch eintrat. Der Lock-in-Meßwert nahm mit der Volumenströmungsgeschwindigkeit ab.

Anhand der Abbildung 3.2-5 ist zu erkennen, daß die mittlere He-Ne-Laserleistung $\overline{P_D}$ bezogen auf $P_D(0)$ von 0 auf 2 ml/min um $\sim 7\%$ zunahm. In diesem Strömungsbereich war eine Verstärkung der Lock-in-Meßwerte wahrzunehmen. Bei einer Erhöhung der Durchflußgeschwindigkeit von 2 auf 4 ml/min steigerte sich $\overline{P_D}$ nur noch um $\sim 4\%$, der Lock-in-Meßwert nahm ab.

Der gleiche Effekt war bei den Küvetten mit dem großen kubischen Probenvolumen nicht meßbar (siehe Abbildung 3.2-3). Offensichtlich stieg die mittlere Probenlaserleistung $\overline{P_D}$ bei einer Änderung über den zur Verfügung stehenden Durchflußgeschwindigkeitsbereich von 0 auf 20 ml/min langsamer an, als das TL-Signal $S(t)'$ abnahm. Ein Meßwertmaximum bei Änderung der Durchflußgeschwindigkeit konnte daher bei diesem Küvettentyp nicht registriert werden.

Die Ergebnisse dieses Abschnittes legten nahe, die Leistungsdifferenz $P_{De} - P_{Db}$ oder den Lock-in-Meßwert TL_{MW}^{UL} grundsätzlich auf die mittlere He-Ne-Laserleistung $\overline{P_D}$ zu normieren. Dafür war jedoch das in 2.1.2.1 geschilderte Verfahren zur Ermittlung von $\overline{P_D}$ zu ungenau.

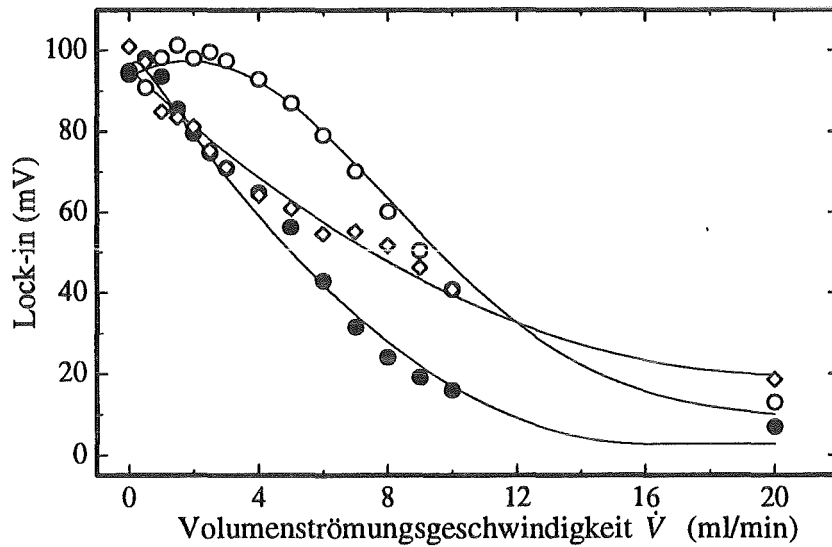
Der Messung der mittleren He-Ne-Laserleistung $\overline{P_D}/P_D(0)$ ist zu entnehmen (siehe Abbildung 3.2-5), daß der Aufbau der verbleibenden thermischen Linse unabhängig von der gewählten Chopperfrequenz war. Die im zeitlichen Mittel in der Lösung photothermisch erzeugte Wärme hing nicht von der Länge der einzelnen Anregungsphasen ab, sondern nur von der gesamten Einwirkzeit des Anregungsstrahls. Diese war zwangsläufig unabhängig von der Chopperfrequenz.

3.2.4 Vergleich zwischen verschiedenen Küvettentypen

In Abbildung 3.2-6 sind die Verhältnisse für drei verschiedene Küvetten mit unterschiedlich großen Probenvolumina dargestellt. Eine Beschreibung der Durchflußküvetten findet sich in 2.2.1. Die Küvette mit der kleinsten Probenkammer weist ein Maximum der Lock-in-Meßwerte schon zwischen 0,5 bis 1 ml/min auf, während der nächst größere Typ erst bei 1,8 bis 2 ml/min ein Meßwertmaximum zeigt. Bei der kubischen Küvette ist lediglich eine Abnahme der Lock-in-Meßwerte mit der Volumenströmungsgeschwindigkeit zu erkennen (siehe auch Abbildung 3.2-3).

Wird die Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} durch die Fläche der Küvettenapertur F_{Ka} dividiert, ergibt sich die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{v} . Sie ist

a)



b)

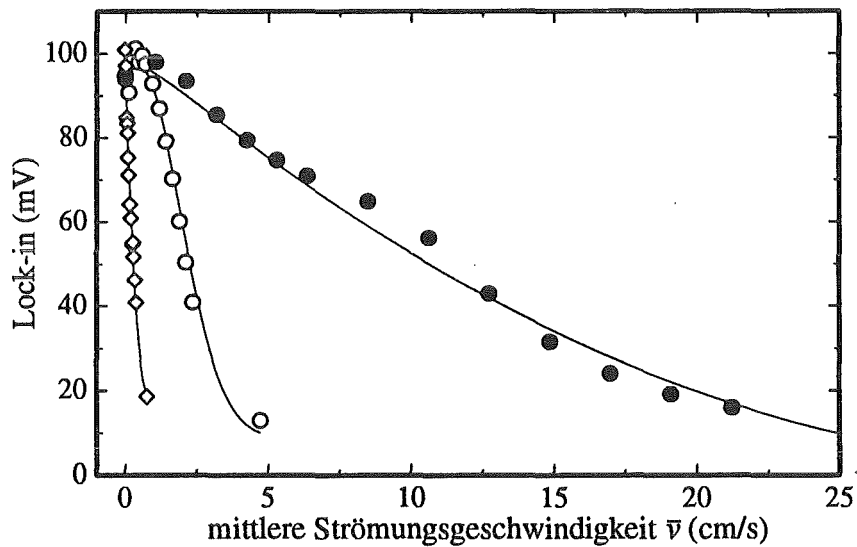


Abb. 3.2-6: Lock-in-Meßwerte der cw NF-TL in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit unter Verwendung verschiedener Durchflußküvetten.

Küvetten mit zylindrischem Probenvolumen:

- 1 mm und ○ 3 mm Probenkammerdurchmesser.
 - ◇ Küvette mit kubischem Probenvolumen; 4 mm Breite, 11 mm Höhe.
- Die Linien charakterisieren den Verlauf der Meßreihen.

a) Lock-in-Meßwert gegen die Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} ;

b) Lock-in-Meßwert gegen die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{v} .

umso kleiner, je größer die Lichtöffnung F_{Ka} der Küvette ist.

In Abbildung 3.2-6 sind die Lock-in-Meßwerte der verschiedenen Küvetten gegen die mittlere Strömungsgeschwindigkeit aufgetragen. Die Meßreihe für die Probenkammer mit dem größten Volumen wies eine steile Abnahme der Meßwerte mit Erhöhung der Geschwindigkeit \bar{v} auf. Nicht mehr so ausgeprägt setzte sich die starke Abhängigkeit bei der Küvette mit dem nächst kleineren Probenvolumen fort. Am wenigsten beeinflußt wurden die Lock-in-Meßwerte aus der Meßreihe mit der kleinsten Probenkammer.

Wäre die Störung der photothermischen Linse durch Konvektion in allen drei Küvettentypen von einem vergleichbaren Wärmetransportmechanismus verursacht worden, so hätte die Abhängigkeit der Lock-in-Meßwerte von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit \bar{v} in allen Fällen ähnlich sein müssen. Die Abbildungen 3.2-6a und 3.2-6b verdeutlichen aber, daß weder die Meßwertabhängigkeit von der Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} , noch die von der mittleren Strömungsgeschwindigkeit \bar{v} auf einen vergleichbaren Wärmeverteilungsmechanismus hinweisen.

3.2.5 Konzentrationsabhängigkeit

Für den praktischen Einsatz der cw NF-TL als HPLC-Detektor ist es wesentlich, die Konzentrationsabhängigkeit der Lock-in-Meßwerte zu ermitteln. Es zeigte sich, daß das TL-Signal bei jeder Volumenströmungsgeschwindigkeit linear abhängig von der Analytkonzentration war.

In Abbildung 3.2-7 sind für einige Durchflußgeschwindigkeiten untergrundkorrigierte Kalibriergeraden und Lock-in-Meßwerte eingetragen. Bei Änderung der Strömungsgeschwindigkeit von 0 bis 3 ml/min änderten sich die Steigungen der Kalibrierkurven für die Küvette mit 80 μ l Probenvolumen nur wenig. Ein Vergleich mit Abbildung 3.2-4 zeigt, daß die Lock-in-Meßwerte in diesem Bereich praktisch unabhängig von der Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} waren.

3.2.6 Gegenseitige Beeinflussung von Chopperfrequenz und Durchflußgeschwindigkeit bei den TL-Experimenten

Um ein von der Strömungsgeschwindigkeit unabhängiges Signal zu erhalten, lag es nahe, höhere Chopperfrequenzen zu wählen, denn der Einfluß der Durchflußgeschwindigkeit auf das TL-Signal sank mit abnehmender Dauer von Anregungs- und Dunkelphase.

Daher stellte sich die Frage, ob sich durch Erhöhung der Chopperfrequenz Messungen mit der cw NF-TL realisieren lassen, die über einen weiten Bereich unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit und empfindlich gegenüber der Analyt-

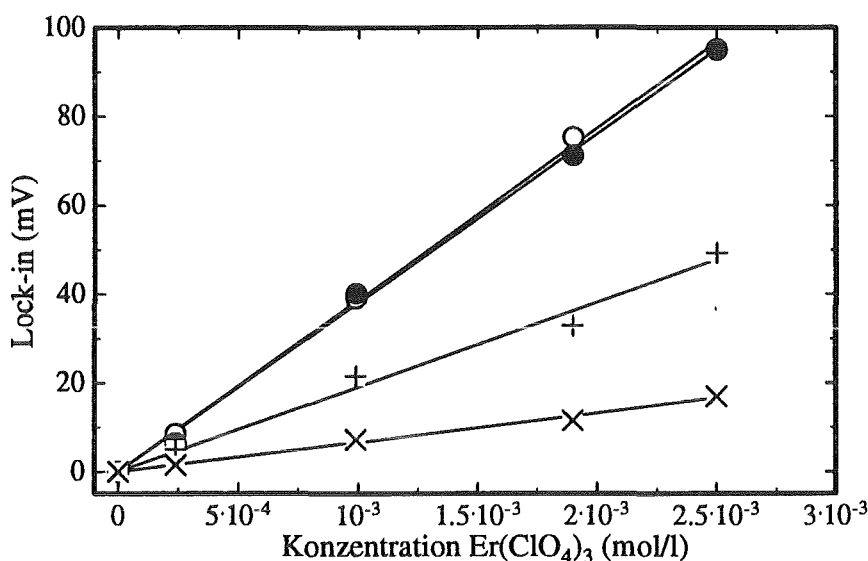


Abb. 3.2-7: Kalibriergeraden für die cw NF-TL bei verschiedenen Durchflußgeschwindigkeiten, gemessen mit einer Küvette mit zylindrischem Probenvolumen von $80 \mu\text{l}$.

- | | |
|-------------------------|--------------------------|
| ○ $\dot{V} = 0$ ml/min; | ● $\dot{V} = 3$ ml/min; |
| + $\dot{V} = 9$ ml/min; | × $\dot{V} = 20$ ml/min. |

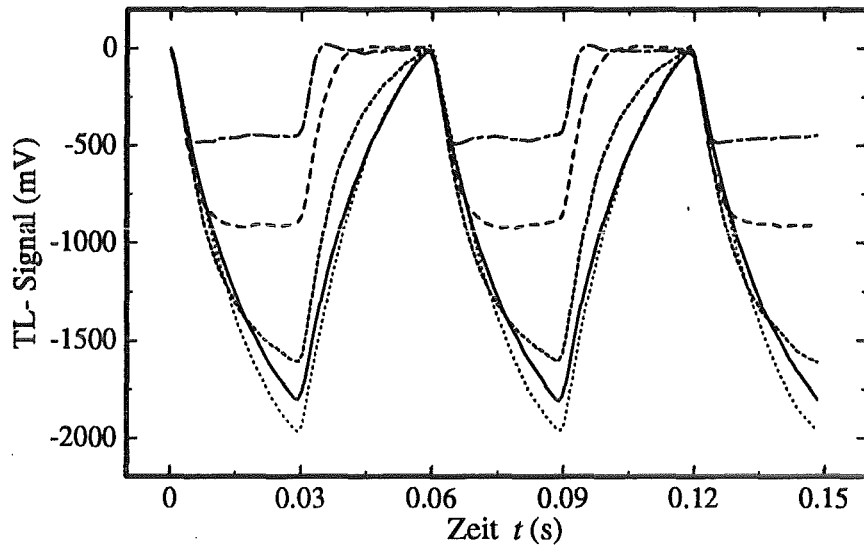
konzentration sind.

In Abbildung 3.2-8 wurden die TL-Signale bei verschiedenen Volumenströmungsgeschwindigkeiten und Chopperfrequenzen miteinander verglichen. Die TL-Signale bei Modulationsfrequenzen von 71,9 Hz (dargestellt in Abbildung 3.2-8b) blieben bis zu einer Strömungsgeschwindigkeit von 8 ml/min fast unverändert, während bei einer Frequenz von 17,1 Hz (dargestellt in Abbildung 3.2-8a) selbst eine kleine Strömung zu einer Beeinflussung des Signalverlaufs führte.

Anhand der Abbildung 3.2-8b läßt sich eine Anomalie des TL-Signals bei einer Strömungsgeschwindigkeit von 12 ml/min erkennen. Die Aufweitung des Probenlaserstrahls mit Beginn der Anregungsphase fand wesentlich schneller statt als bei kleineren Strömungsgeschwindigkeiten. Zudem bildete sich nach ungefähr 0,005 s während der Anregungslaserstrahleinwirkung ein Maximum aus. Auch das Abklingverhalten des TL-Signals unterschied sich deutlich von dem bei kleineren Durchflußgeschwindigkeiten gemessenen.

In Abbildung 3.2-9 sind die Lock-in-Meßwerte gegen die Durchflußgeschwindigkeit \dot{V} für verschiedene Chopperfrequenzen aufgetragen. Erwartungsgemäß sanken die Meßwerte mit steigender Modulationsfrequenz, und die Abhängigkeit von der

a) 17,1 Hz



b) 71,9 Hz

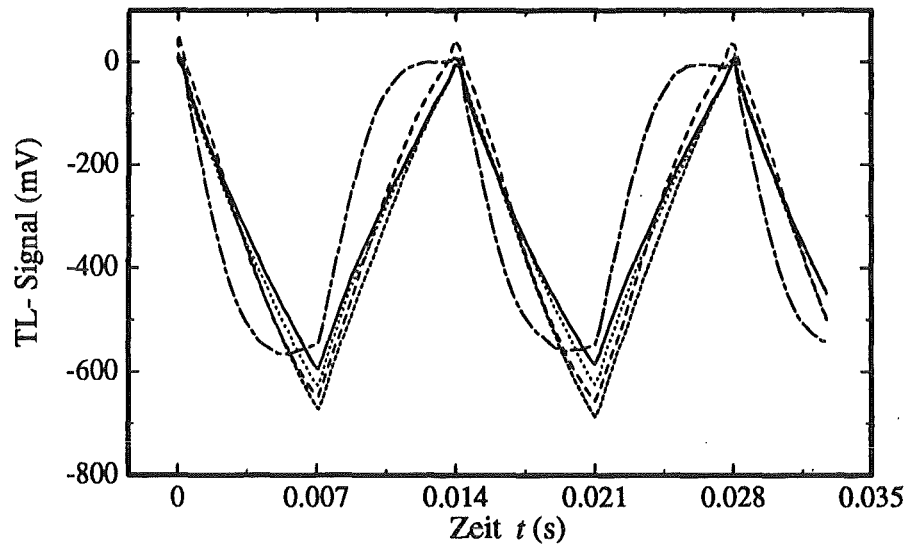


Abb. 3.2-8: Abhängigkeit des TL-Signals $TL_S(t)$ von der Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} . Das Probenvolumen betrug $8 \mu\text{l}$. Die Chopperfrequenz betrug in a) 17,1 Hz und in b) 71,9 Hz.

— $\dot{V} = 0 \text{ ml/min}$; $\dot{V} = 2 \text{ ml/min}$; - - - - - $\dot{V} = 4 \text{ ml/min}$;
 - · - · - $\dot{V} = 8 \text{ ml/min}$; - - - - - $\dot{V} = 12 \text{ ml/min}$.

Strömungsgeschwindigkeit verringerte sich. Die Maxima in der Kurvenschar entsprachen denen in Abbildung 3.2-4, die dort bereits diskutiert wurden.

Der Abbildung 3.2-9 kann entnommen werden, daß die Lock-in-Meßwerte bei einer Frequenz des Choppers von 26 Hz in einem Bereich von 0 bis 5 ml/min konstant blieben und ab 58,5 Hz über den gesamten Meßbereich keine Abhängigkeit mehr von der Durchflußgeschwindigkeit aufwiesen.

In Abbildung 3.2-10 ist das Rauschen des Lock-in-Verstärkers gegen die Volumenstromgeschwindigkeit \dot{V} aufgetragen. Die Meßreihen wiesen für alle Modulationsfrequenzen einen ähnlichen Verlauf auf. Bei kleinen Durchflußgeschwindigkeiten blieb das Rauschen verhältnismäßig gering, erst ab Strömungsgeschwindigkeiten von 5-6 ml/min nahm die Standardabweichung σ merklich zu. Da mit höheren Flüssigkeitsdurchsätzen die Apparaturvibrationen, zum Beispiel durch die Pumpe, zunahmen und das TL-Signal deutlich abnahm (siehe Abbildung 3.2-9), stieg das relative Rauschen σ an.

Bei Modulationsfrequenzen oberhalb von 50 Hz änderten sich die Gegebenheiten. Dort zeigten die TL-Signale eine geringere Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit, weshalb auch die Standardabweichung nicht im gleichen Maße zunahm wie bei kleineren Chopperfrequenzen.

Für die Auswahl einer bestimmten Modulationsfrequenz bei einem TL-Experiment war die Problemstellung ausschlaggebend: Wurde mit einer kleinen, konstanten Strömungsgeschwindigkeit gearbeitet und war eine präzise Messung der Extinktion vorgesehen, so waren Chopperfrequenzen unterhalb von 20 Hz geeignet. Höhere Modulationsfrequenzen schieden aus, da bei diesen die Steigungen der Kalibrierkurven bei unverändert großem Rauschen kleiner wurden (siehe Abbildung 3.2-7). Dadurch sank die Empfindlichkeit der Messung der Extinktion. War mit sich stark ändernden oder hohen Strömungsgeschwindigkeiten zu rechnen, erwiesen sich größere Chopperfrequenzen als geeignet, da dann der Lock-in-Meßwert unabhängig von Geschwindigkeitsschwankungen der Probenlösung wurde.

3.2.7 Boxcar-Meßwerte der gepulsten NF-TL bei Variation der Strömungsgeschwindigkeit

Bei der Auswertung der gepulsten Experimente mit dem Boxcar-Verstärker wurde ein sogenannter *Shape*-Verstärker zur Rauschunterdrückung verwendet (siehe 2.1.3.3). Dieses Gerät verstärkte nur jene Anteile des TL-Signals, die Anstiegszeiten bei 10 ms aufwiesen. Der Abbildung 3.2-2 ist zu entnehmen, daß unter diesen Bedingungen nur die schnelle Bildung der photothermisch induzierten Linse innerhalb der ersten Mikrosekunden verstärkt wurde. Veränderungen in der Temperaturverteilung, die mit dieser Geschwindigkeit verliefen, blieben von dem um Größenordnungen langsameren Wärmeabtransport durch Konvektion unbeeinflusst. Folglich

sollten die Boxcar-Meßwerte bei der gepulsten Anregung keine Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit zeigen. Die gepulste NF-TL schien daher bei Durchflußmessungen eine Alternative zur cw NF-TL zu sein [NB86].

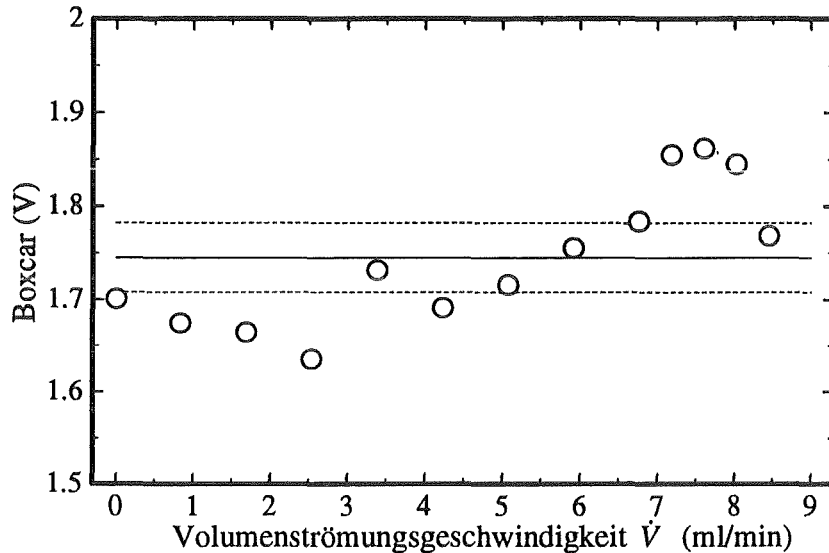


Abb. 3.2-11: Die Boxcar-Meßwerte der gepulsten gekreuzten NF-TL in Abhängigkeit von der Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} . Das Küvettenvolumen betrug $80 \mu\text{l}$ und die $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ -Konzentration $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$. Die durchgezogene Linie repräsentiert den Mittelwert aus allen Boxcar-Meßwerten. Die gestrichelten Linien wurden aus dem Mittelwert der Standardabweichungen aller Meßwerte erhalten.

In Abbildung 3.2-11 sind die Boxcar-Meßwerte der gekreuzten gepulsten NF-TL gegen die Volumenströmungsgeschwindigkeit aufgetragen. Es zeigte sich, daß die Abhängigkeit der Meßwerte von der Strömungsgeschwindigkeit klein war. Allerdings wiesen die Meßreihen bei $2,5 \text{ ml/min}$ und bei $7,5 \text{ ml/min}$ schwach ausgeprägte Extremwerte auf. Durch Wiederholung der Messungen konnten diese Abweichungen vom Mittelwert reproduziert werden.

Da die Streuung der Boxcar-Meßwerte um den in Abbildung 3.2-11 dargestellten Mittelwert selbst bei schnell strömenden Lösungen annähernd in der Größenordnung des Signalrauschens lag, war die gepulste NF-TL für Messungen bei hohen oder wechselnden Strömungsgeschwindigkeiten eher geeignet als die cw NF-TL. Allerdings relativierte sich dieser Vorzug bei sehr kleinem konstanten Probendurchsatz: Bei Volumenströmungsgeschwindigkeiten unterhalb von 3 ml/min , wie sie bei der HPLC verwendet werden, blieben die Lock-in-Meßwerte bei der cw TL annähernd konstant. Aufgrund ihrer höheren Empfindlichkeit war die cw NF-TL als Detektor für die HPLC der gepulsten NF-TL zu bevorzugen.

3.2.8 Qualitative Interpretation der Durchflußexperimente

Die Störung der photothermisch induzierten Linse durch die Strömung der Probenlösung in den Durchflußexperimenten ist sehr komplex. Um eine annähernd vollständige Beschreibung der Strömungsverhältnisse in den verwendeten Durchflußküvetten erhalten zu können, wäre die Lösung von mindestens drei Differentialgleichungen notwendig (Kontinuitätsgleichung, Navier-Stokes Gleichung, allgemeine Wärmeleitungsgleichung [LL91]). Aufgrund der komplizierten Geometrien der Probenkammern ist dies jedoch nahezu unmöglich. Es war daher notwendig, sich mit einfachen Näherungen und qualitativen Vergleichen zur Erklärung der Effekte, die bei den Messungen mit der Thermischen Linse im Durchfluß auftraten, zu behelfen.

Einige allgemeine Aussagen über die Strömungsverhältnisse ließen sich anhand der Abbildungen 3.2-12 ableiten. Bei den Küvetten mit zylindrischem Probenvolumen trat die strömende Flüssigkeit von unten in die Probenkammer ein und verließ sie am Auslauf wieder. Die Hauptrichtung der Strömung führte daher axial von einem Küvettenfenster zum Gegenüberliegenden. Des weiteren bildeten sich Abrißwirbel an der Kante zwischen dem Probenraumzulauf und dem Probenraum aufgrund der dort herrschenden Strömungsgeschwindigkeitsdifferenzen [Hun64, DH81a]. Diese Wirbel wurden mit der axial verlaufenden Strömung über den Probenraum verteilt. Innerhalb der Probenkammer trugen somit zwei wesentliche Komponenten zur Ausbildung des Strömungsprofils bei: eine axiale und eine turbulente.

Ein Entscheidungskriterium zur Beurteilung der Strömung während der Durchflußexperimente als turbulent oder laminar stellt die Reynoldssche Kenngröße $Re = 4\dot{V}/(\pi d \cdot \nu)$ dar [VM87]. Für den hier behandelten Fall wurde sie ausgehend von der Rohrgeometrie der Durchflußkammern mit einer Durchflußgeschwindigkeit von $\dot{V} = 0,17 \text{ cm}^3/\text{s}$ (10,2 ml/min) und einem Probenkammerdurchmesser von $d = 0,1 \text{ cm}$ berechnet. Für die kinematische Viskosität des Wassers wurde $\nu_{20^\circ\text{C}} = 1,01 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$ verwendet, womit sich ein Wert für Re von 214 ergab. In Rohren gilt für den Umschlag von laminarer in turbulente Strömung ein Bereich von 1000 bis 2300. Da die berechnete Kenngröße kleiner war, sollten die Strömungsverhältnisse selbst bei den eingesetzten relativ hohen Strömungsgeschwindigkeiten von $\dot{V} = 0,17 \text{ cm}^3/\text{s}$ laminar sein. Im Falle der hier verwendeten Durchflußküvetten lag jedoch keine reine Rohrgeometrie vor; die Kanten an der Einlaufstelle zum Probenraum führten schon bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten zu Abrißwirbeln (siehe Abbildung 3.2-12).

Bei der Küvette mit kubischem Probenraum verlief ebenfalls eine Hauptkomponente der Strömung vom Zulauf zum Ablauf parallel zur optischen Achse (siehe Abbildung 2.2-2b). Auch hier entstanden Abrißwirbel an den Kanten von der Einlaufstelle zur Probenkammer. Zudem bildeten sich laut Hersteller (HELLMA) zwischen Zu- und Auslauf sogenannte 'Kurzschlußströme' aus, durch die der Hauptanteil der Flüssigkeitsmenge transportiert wurde, ohne zu einem wesentlichen Flüssigkeitsaustausch innerhalb der Probenkammer beizutragen. Folglich wichen die Strömungs-

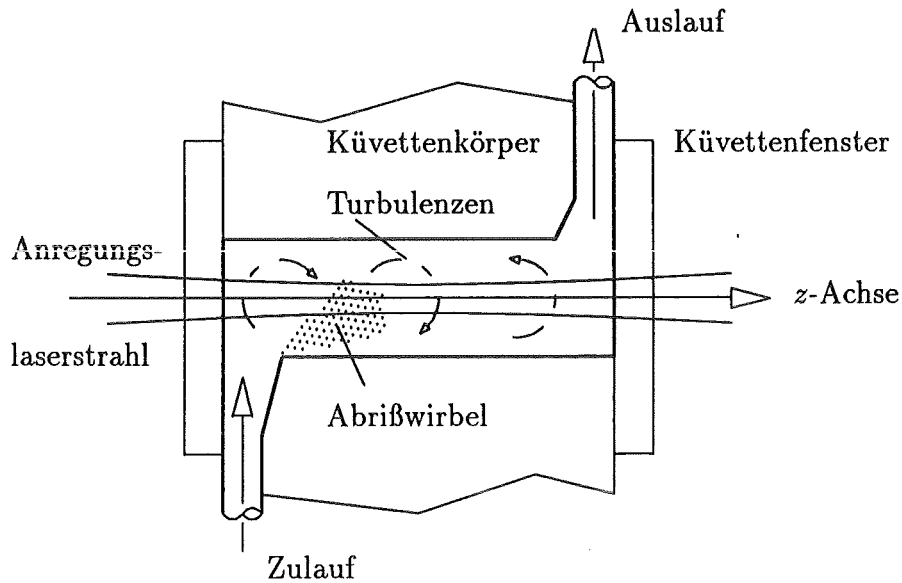


Abb. 3.2-12: Vereinfachte Darstellung der Strömungsverhältnisse in den Durchflußküvetten mit zylindrischem Probenvolumen (siehe Abbildung 2.2-2a) [DH81a].

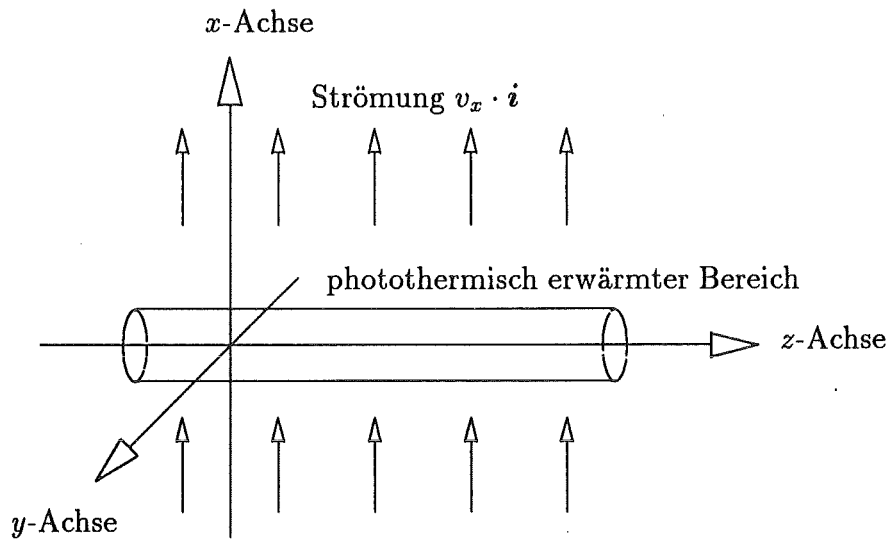


Abb. 3.2-13: Darstellung des Koordinatensystems zur Modellbeschreibung des TL-Signals. Zudem ist die Richtung der idealisierten Strömung $v = v_x \cdot i$ durch die kurzen Pfeile angedeutet. (i Einheitsvektor in x -Richtung.)

verhältnisse in den Küvetten mit kubischen und zylindrischen Probenräumen voneinander ab. Das Verhalten der Lock-in-Meßwerte bei Änderung der Durchflußgeschwindigkeit bestätigte die starke Abhängigkeit von den jeweils verwendeten Probenkammergeometrien (siehe Abbildung 3.2-6).

Zur qualitativen Erklärung des TL-Signal-Verlaufs (siehe Abbildung 3.2-1) kann ein Vergleich des von R. Gupta et al. entwickelten und in Anhang A.1 sowie A.2 dargestellten Modells zur Beschreibung des TL-Signals ($S(t)$) beitragen [VG88]. Dieser Betrachtung liegt das in Abbildung 3.2-13 dargestellte Koordinatensystem zugrunde. Dem Modell zufolge wirkt die Strömung nur senkrecht auf die photothermisch induzierte Linse ein und hat überall die gleiche Geschwindigkeit v_x . Der zugehörige 'Probenraum' ist in die x - und y -Richtungen unendlich ausgedehnt. Wandeffekte werden ausgeschlossen. Trotz der Vereinfachungen erwies sich diese Vorgehensweise zur Beschreibung des TL-Signals bei Verwendung von dem Modell entsprechenden Durchflußküvetten als sehr leistungsfähig, wie Messungen von N. J. Dovichi et al. und R. Gupta et al. zeigten [DNW84, WD85b, WD85a, WD86, RVG86, VMNG88].

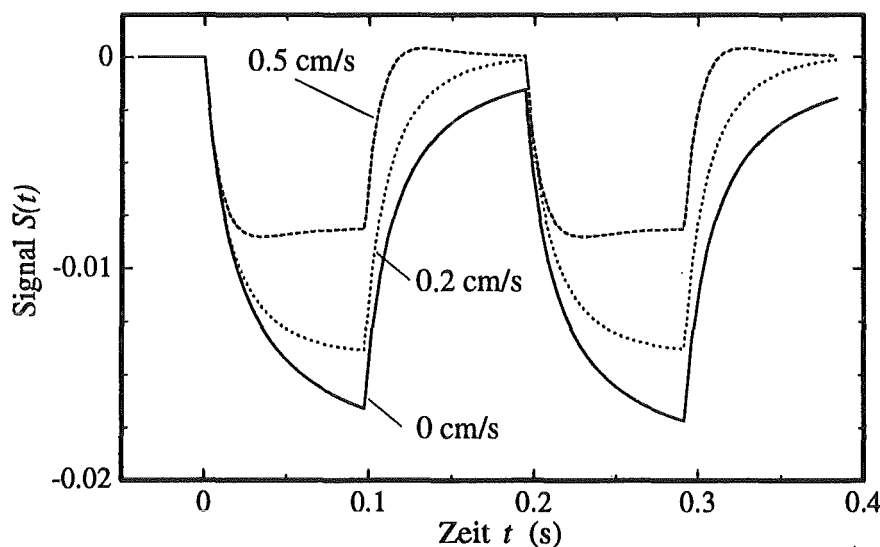


Abb. 3.2-14: Darstellung des Signals $S(t)$ in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit v_x berechnet mit Gleichung A.2-6. Für $f_m(t)$ wurde eine periodische Stufenfunktion mit einer Frequenz von 5,2 Hz eingesetzt.

Die unter diesen Annahmen nach Gleichung A.2-6 berechneten TL-Signale $S(x, y, t)$ mit $x = 0$ cm und $y = 0$ cm sind in Abbildung 3.2-14 dargestellt. Für die Modulationsfunktion $f_m(t)$ wurde die periodische Stufenfunktion aus Gleichung A.1-4 eingesetzt. Für den Anregungslaserstrahlradius W_0 wurden $100 \mu\text{m}$ und für die kalorischen Größen wurden die in Tabelle 2.1-1 auf Seite 35 für Wasser auf-

geführten Daten verwendet. Für die Extinktion $E = a \cdot l$ wurde ein Wert von $5 \cdot 10^{-4}$ bei einer Anregungslaserleistung P von 150 mW mit einem Temperaturkoeffizienten des Brechungsindex von $(dn/dT)_{20^\circ\text{C},\text{H}_2\text{O}} = -0,81 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ in Gleichung A.2-6 eingesetzt.

Da sich das Modell zur Beschreibung des Einflusses auf die photothermisch induzierte Linse von den realen Bedingungen deutlich unterscheidet (vergleiche Abbildung 3.2-12 mit Abbildung 3.2-13), können die Rechnungen nur in Bezug auf die folgenden drei Punkte zu einer Klärung der Verhältnisse beitragen:

1. Der Austrag der photothermisch erzeugten Wärme aus dem Detektionsvolumen durch den Probenfluß wird dargestellt.
2. Eine Beschreibung des Einflusses der Strömung auf die verbleibende thermische Linse ist möglich.
3. Senkrecht auf die photothermische Linse einwirkende Strömungskomponenten können festgestellt werden.

Zu 1): Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit nimmt das TL-Signal durch den Abtransport von Wärme aus dem Detektionsvolumen ab. Der bei den Experimenten zu beobachtende 'Sättigungsbereich', bei dem sich das TL-Signal während einer Phase aufgrund sehr hoher Durchflußgeschwindigkeiten \dot{V} nicht mehr änderte (siehe Abbildung 3.2-1), ist bei den berechneten Signalen ebenfalls zu erkennen.

Zu 2): Der Abbildung 3.2-14 ist zu entnehmen, daß schon bei einer leichten Steigerung der Strömungsgeschwindigkeit v_x von 0 auf 0,2 cm/s das TL-Signal während der Dunkelphasen auf 0 zurückgeht. Daraus läßt sich schließen, daß es ab dieser Geschwindigkeit rechnerisch nicht mehr zur Ausbildung der verbleibenden thermischen Linse kommt. Bei den Experimenten kann davon ausgegangen werden, daß die wachsende Störung der verbleibenden thermischen Linse durch den zunehmenden Probenfluß ebenfalls eintritt (siehe 3.2.3.1).

Zu 3): Der Abbildung 3.2-14 ist weiter zu entnehmen, daß es bei einer Strömungsgeschwindigkeit von $v_x = 0,5 \text{ cm/s}$ während der Anregungsphasen zur Ausbildung von TL-Signal-Minima (nach $t = 0,3 \text{ s}$ das erste) und während der Dunkelphasen zur Ausbildung von TL-Signal-Maxima kommt. Nach den Ausführungen von N. J. Dovichi et al. lassen sich diese Extremwerte mit Hilfe der Theorie auf die seitliche Anströmung der photothermisch induzierten Linse zurückführen² [DNW84, WD85b, WD85a, WD86]. Die bei den Experimenten mit Durchflußgeschwindigkeiten von $\dot{V} = 12 \text{ ml/min}$ (das entspricht einer mittleren Geschwindigkeit von $\bar{v} = 21 \text{ cm/s}$) ebenfalls auftretenden Extremwerte (siehe Abbildung 3.2-8b) können als Hinweis auf senkrecht auf die optische Achse einwirkende Strömungskomponenten bei den zylindrischen Küvettentypen gewertet werden.

²Mit Hilfe der Gleichung A.2-5 läßt sich dieser Zusammenhang zeigen.

3.2.9 Gleichzeitige Ermittlung von Extinktion und Strömungsgeschwindigkeit durch Regressionsrechnung

Mit Hilfe des in 2.3.3.3 vorgestellten Regressionsalgorithmus sollte es möglich sein, zwei voneinander unabhängige Einflußgrößen gleichzeitig messen zu können. Als Beispiel wurde die gleichzeitige Messung der Durchflußgeschwindigkeit \dot{V} und der Extinktion E gewählt, da diese Meßgrößen Schwerpunkte der Arbeit bildeten.

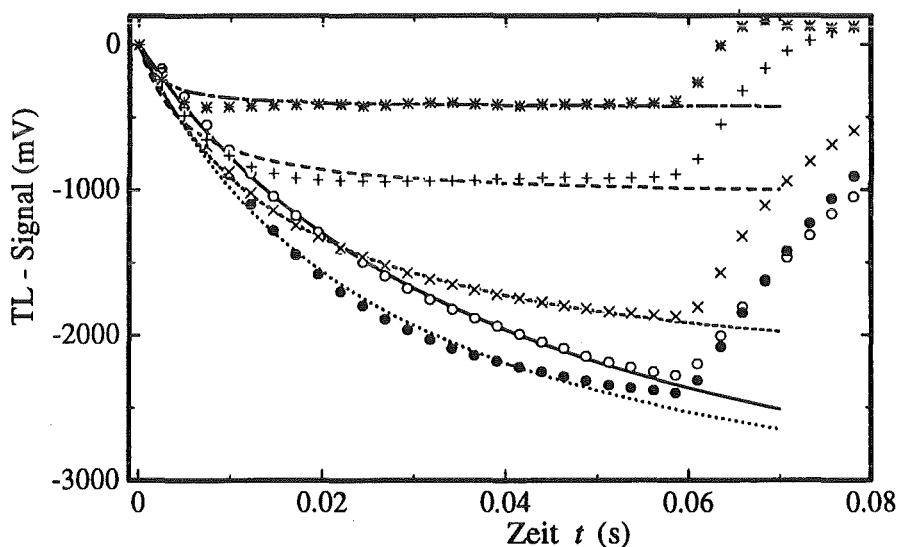


Abb. 3.2-15: Regressionsfunktionen und Messungen im Vergleich bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten. Gemessen wurde mit einer Lösung, die 0,0025 mol/l $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ enthielt; die Chopperfrequenz betrug 8,2 Hz.

Meßpunkt	Fit	$k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$	$t_{c,eff}$	\dot{V}
o	————	-4009 mV	83 ms	0 ml/min;
•	-3668 mV	54 ms	2 ml/min;
x	-----	-2450 mV	33 ms	4 ml/min;
+	- - - - -	-1072 mV	9,8 ms	8 ml/min;
*	- - - - -	-439 mV	4 ms	12 ml/min.

Die Güte des Regressionsalgorithmus kann der Abbildung 3.2-15 entnommen werden. Die mit den Anpassungsparametern berechneten Kurven zeigten eine hinreichende Übereinstimmung mit den gemessenen TL-Signalen bei verschiedenen Volumenströmungsgeschwindigkeiten \dot{V} . Der Legende von Abbildung 3.2-15 können die für die verschiedenen Durchflußgeschwindigkeiten berechneten charakteristischen Zeitkonstanten $t_{c,eff}$ und Anpassungsparameter $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ entnommen werden.

Bemerkenswert war die Abnahme sowohl der charakteristischen Zeitkonstanten

als auch des Anpassungsparameters $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ mit Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit von 0 auf 2 ml/min: Einerseits stieg in diesem Bereich das TL-Signal an, andererseits änderte sich sein Verlauf aufgrund des zunehmenden Abtransportes der photothermisch erzeugten Wärme. Damit sollte die effektive Wärmeleitfähigkeit κ_{eff} steigen und nach Gleichung 2.3-3 und 2.3-4 sowohl der Anpassungsparameter $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ als auch die Zeitkonstante $t_{c,eff}$ sinken. Die errechneten Anpassungsparameter wiesen die entsprechenden Abhängigkeiten auf. Der Regressionsalgorithmus erwies sich damit nicht nur sensibel gegenüber der Größe, sondern auch gegenüber der Form des TL-Signals und entsprach damit den Erwartungen (siehe auch 3.2.1).

Mit der effektiven Wärmeleitfähigkeit κ_{eff} und der effektiven Zeitkonstante $t_{c,eff}$ konnte der Anregungslaserstrahlradius W in der Probe mit Gleichung 2.3-4 ermittelt werden. Um die effektive Wärmeleitfähigkeit κ_{eff} zu erhalten, wurden zunächst das Regressionsverfahren auf eine Messung die mit nicht strömender Probenlösung durchgeführt wurde angewendet. Unter diesen Bedingungen gehen die effektiven Größen in die wahren Größen für das Lösungsmittel über. Daher konnte für die effektive Wärmeleitfähigkeit κ_{eff} der Wert der Wärmeleitfähigkeit von Wasser ($\kappa = 0,00595 \text{ W}/(\text{cm K})$) verwendet werden. Mit Gleichung 2.3-4 ergab sich für den Anregungslaserstrahl ein Radius von $218 \mu\text{m}$ in der Probe. Der auf diese Weise ermittelte Wert war doppelt so groß wie der direkt gemessene. Die Abweichung ließ sich auf die beim Betrieb der cw TL ausbildende verbleibende thermische Linse zurückführen. Durch die ständig in der Lösung photothermisch erzeugte Wärme und deren Verteilung durch thermische Leitung hatte sich ein flacheres und breiteres Temperaturprofil ausgebildet. Dadurch verhielt sich die photothermisch induzierte Linse so, als wäre ein breiterer Anregungslaserstrahl als in Wirklichkeit verwendet worden.

Die effektive Zeitkonstante $t_{c,eff}$ sollte nach Gleichung 2.3-4 unabhängig von der Extinktion E sein, während der Anpassungsparameter $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ nach Gleichung 2.3-3 linear mit E abnehmen sollte³. Der Zusammenhang wurde mit der HPLC-Anlage ohne Verwendung von Trenn- und Vorsäule überprüft (siehe Abbildung 2.2-4 auf Seite 46). Über das Aufgabeventil wurde die DNOC-Konzentration von 0 bis $1,4 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$ in einer gepufferten Methanol-Wasser Mischung (75 Vol.% Methanol) geändert und dabei das TL-Signal aufgezeichnet und durch den Regressionsalgorithmus ausgewertet. Die Extinktion E wechselte unter diesen Bedingungen von der reinen Lösungsmittelsextinktion von 0,0001 bis zu Werten von 0,02 bei der größten DNOC-Konzentration.

Bei diesem Experiment wurde die Strömungsgeschwindigkeit konstant auf 0,7 ml/min gehalten, und die Chopperfrequenz wurde auf 26 Hz eingestellt. In Abbildung 3.2-17 wurde zur Veranschaulichung die aus den Anpassungsparametern berechnete Kurve mit der zugehörigen Meßkurve verglichen. In Abbildung 3.2-16

³ dn/dT ist negativ.

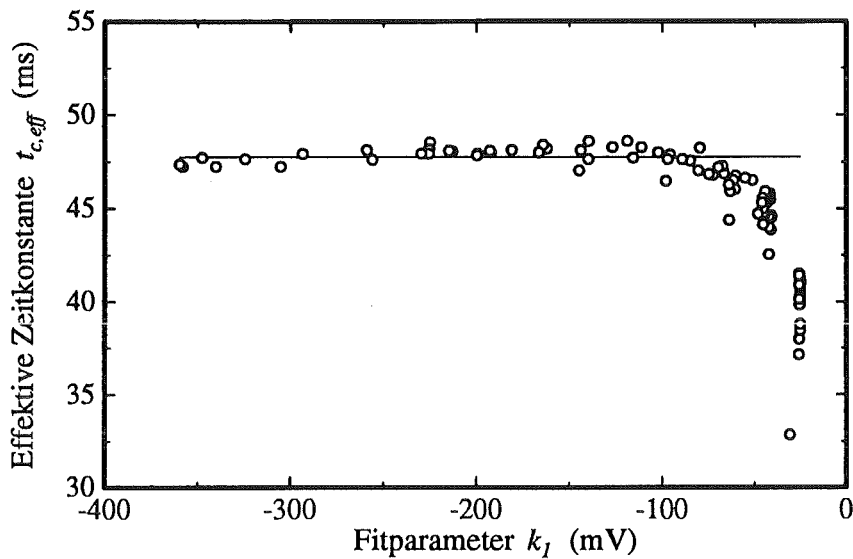


Abb. 3.2-16: Die Abhängigkeit der effektiven charakteristischen Zeit $t_{c,eff}$ von dem Anpassungsparameter $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 0,7 ml/min. Die DNOC-Konzentration wurde von 0 bis $1,4 \cdot 10^{-6}$ mol/l geändert. Die durchgezogene Linie stellt den Mittelwert der $t_{c,eff}$ -Werte zwischen -100 und -400 mV dar.

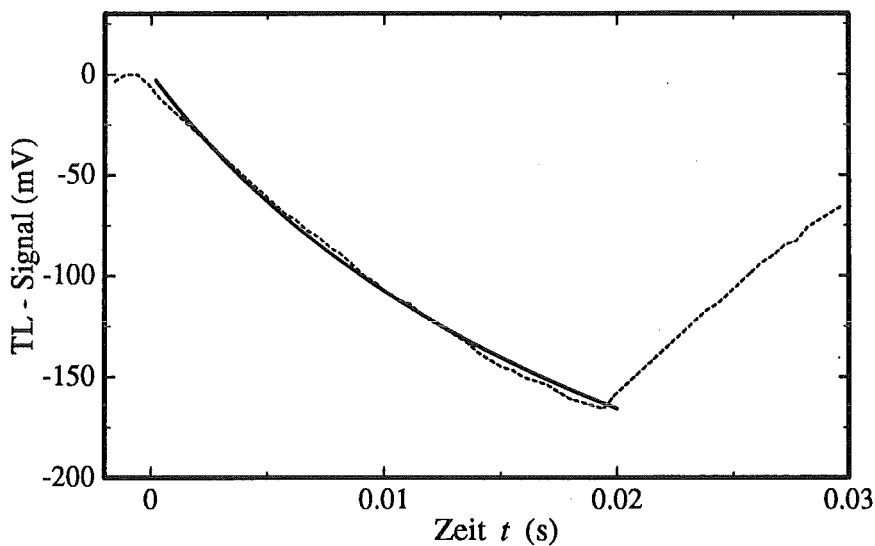


Abb. 3.2-17: Vergleich der Regressionsfunktion (durchgezogene Linie —) mit dem gemessenen TL-Signal (gestrichelte Linie - - -). Die DNOC-Konzentration betrug $1,4 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Für t_c wurden 47 ms und für $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ -360 mV in Gleichung 2.3-6 eingesetzt.

Die Daten beider Bilder entstammen denselben Messungen und Rechnungen.

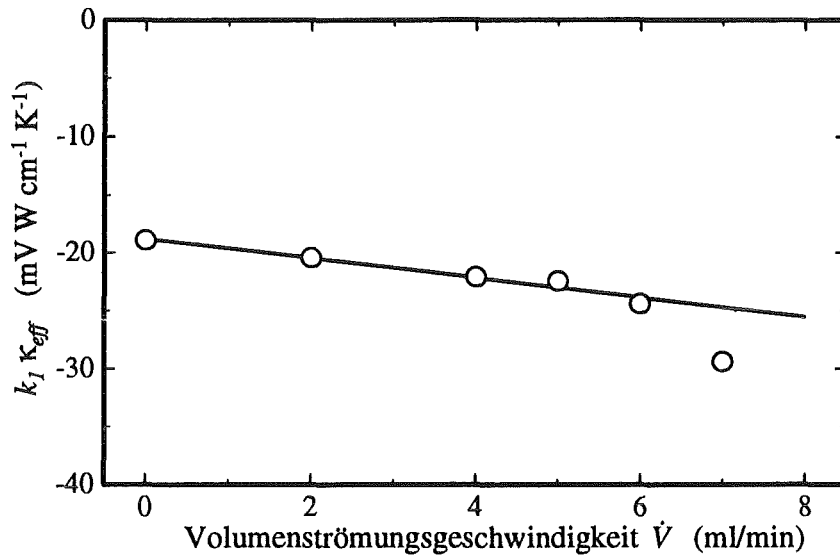


Abb. 3.2-18: Abhängigkeit des Anpassungsparameters $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ von der Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} . Der Anpassungsparameter $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ wurde mit der effektiven Wärmeleitfähigkeit κ_{eff} , die nach Gleichung 2.3-4 aus $t_{c,eff}$ erhalten wurde, multipliziert. Die Gerade wurde durch lineare Regression über einen Geschwindigkeitsbereich von 0 bis 6 ml/min erhalten. Die $Er(ClO_4)_3$ -Konzentration betrug 0,0025 mol/l.

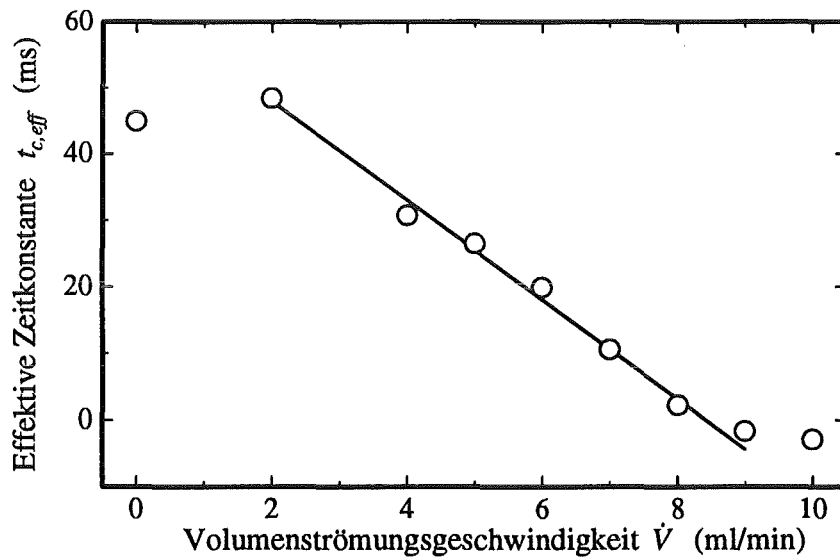


Abb. 3.2-19: Abhängigkeit der Zeitkonstanten $t_{c,eff}$ von der Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} . Die Gerade wurde durch lineare Regression über einen Geschwindigkeitsbereich von 2 bis 9 ml/min erhalten. Die $Er(ClO_4)_3$ -Konzentration betrug 0,0025 mol/l.

ist die Zeitkonstante $t_{c,eff}$ gegen den Anpassungsparameter $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ aufgetragen. $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ änderte sich von -30 mV bei der kleinsten Konzentration bis zu -360 mV bei der größten Extinktion. Unterhalb von $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E) = -100$ mV erwies sich die effektive Zeitkonstante wie erwartet unabhängig von dem Anpassungsparameter $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ und damit von der Extinktion E . Oberhalb -100 mV zeigte sich eine deutliche Abhängigkeit von der Konzentration c und eine Zunahme der Meßunsicherheit, was auf den kleiner werdenden Signal-Rausch-Abstand zurückzuführen war.

Mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit sollte sich die effektive Wärmeleitfähigkeit vergrößern und umgekehrt proportional dazu die effektive Zeitkonstante $t_{c,eff}$ verkleinern. Wird aus dem über den Regressionsalgorithmus ermittelten Wert für $t_{c,eff}$ die effektive Wärmeleitfähigkeit κ_{eff} berechnet und mit dem Anpassungsparameter $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ multipliziert, so sollte dieses Produkt nach Gleichung 2.3-3 unabhängig von der Durchflußgeschwindigkeit sein.

Zur Überprüfung der Annahmen wurde mit Hilfe der Durchflußapparatur die Volumenströmungsgeschwindigkeit \dot{V} variiert, und die Anpassungsparameter konnten über den Regressionsalgorithmus ermittelt werden. Für diese Experimente wurde eine wäßrige $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung mit einer Konzentration von 0,0025 mol/l bei einer Chopperfrequenz von 25 Hz verwendet. Aus den Daten für reines Wasser und den Meßergebnissen bei stehender Lösung konnte nach Gleichung 2.3-4 der scheinbare Anregungslaserstrahlradius W zu 160 μm errechnet werden. Dadurch war es möglich, für alle Strömungsgeschwindigkeiten die effektive Wärmeleitfähigkeit zu ermitteln und mit dem Anpassungsparameter $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ zu multiplizieren.

Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 3.2-18 und 3.2-19 dargestellt. Die effektive Zeitkonstante wies die gewünschte lineare Abhängigkeit von der Volumenströmungsgeschwindigkeit in einem Bereich von 2 ml/min bis zu 9 ml/min auf. Hingegen war das Produkt $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E) \cdot \kappa_{eff}$ nicht unabhängig von der Durchflußgeschwindigkeit, womit die Messungen von den bei der Ableitung der Regressionsprozedur gewonnenen Ergebnissen abwich und damit den theoretisch erhaltenen Ergebnissen nicht entsprachen. Möglicherweise hing diese Erscheinung mit dem Abbau der verbleibenden thermischen Linse bei zunehmender Strömungsgeschwindigkeit zusammen, da dieser Effekt bei der Ableitung des Regressionsalgorithmus unberücksichtigt blieb. Wird die Regressionsgerade in Abbildung 3.2-18 als Kalibrierkurve verwendet, ist eine Messung der Extinktion neben der Strömungsgeschwindigkeit trotzdem möglich.

Die lineare Abhängigkeit des Anpassungsparameters $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ von der Konzentration wurde im Zusammenhang mit den Messungen an der HPLC-Anlage bei der DNP-DNOC Trennung verifiziert (siehe 2.2.2). Der Abbildung 3.4-2 auf Seite 117 sowie der Tabelle 3.4-1 auf Seite 115 sind die Meßergebnisse zu entnehmen.

Die Experimente zeigten, daß die gleichzeitige Messung der Strömungsgeschwindigkeit und der Extinktion nach der Aufstellung entsprechender Kalibrierkurven

möglich ist. Bei den vorgestellten Versuchen mit einer Chopperfrequenz von 25-26 Hz sollte die Durchflußgeschwindigkeit in einem Bereich von 2-6 ml/min variieren und die Extinktion größer als $E = 5 \cdot 10^{-4}$ sein, um beide Größen unabhängig voneinander messen zu können. Allerdings erwies sich die Ermittlung einer Größe bei konstanthalten der zweiter Größe als genauer. Aufgrund der Tatsache, daß sowohl die Anpassungsparameter $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ und k_2 als auch das Produkt $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E) \cdot \kappa_{eff}$ von der effektiven Wärmeleitfähigkeit abhängig waren, stieg die Meßunsicherheit bei gleichzeitiger Änderung von Durchflußgeschwindigkeit \dot{V} und Analytkonzentration c .

3.3 Die Nachweisgrenze als Beurteilungskriterium

3.3.1 Die Definition der Nachweisgrenze

Ein Kriterium zur Beurteilung unterschiedlicher TL-Aufbauten und verschiedener Versuchsbedingungen stellte die noch sicher zu detektierende Konzentration eines Analyten dar. [Dov88, CFG93]⁴. Diese Konzentration wurde dann mit der Nachweisgrenze des entsprechenden Gerätes gleichgesetzt. Um einen sinnvollen Vergleich durchführen zu können war es wesentlich, eine für alle Konfigurationen gültige Definition zu finden.

Es wurde vorausgesetzt, daß die TL-Experimente das Lambert-Beersche Gesetz weitgehend befolgten [GLM⁺65]. Daraus ergab sich der Zusammenhang $TL_{MW} = k_{Geraet} \cdot \epsilon c$ mit der Gerätekosten k_{Geraet} in mV cm, dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ in 1/(mol cm) und der Konzentration c in mol/l, der für alle Versuche gültig war. Im Gegensatz zum Lambert-Beerschen Gesetz ging die Probenlänge l nicht in die obige Beziehung ein [FS83, FS79, Yar75, Wei80, DZNB87]. Die in Gleichung A.2-6 auf Seite 129 hergeleitete Linearität zwischen $S(t)$ und der Probenlänge l beruhte auf der Annahme, daß der Brechungsindexgradient in der Probe parallel zur z -Achse konstant blieb. Bei den in diesem Kapitel vorgestellten Überlegungen war die Beibehaltung dieser Restriktion überflüssig.

Die Nachweisgrenze c_g ließ sich folgendermaßen berechnen [Tay88, Fas78]:

$$\frac{3\sigma_u}{m} = c_g. \quad (Gl. 3.3-1)$$

Darin ist σ_u die Untergrundvarianz und m die Steigung aus der Kalibrierfunktion ($TL_{MW} = m \cdot c$) mit der Konzentration c in mol/l [Sch92].

Die Grenzkonzentration c_g war jene Konzentration des Analyten, bei der seine Anwesenheit in der Probenlösung bei gleichbleibenden Versuchsbedingungen zu

⁴Auch *limits of detection* LOD

99,74 % fehlerfrei detektiert werden konnte [Sch92] beziehungsweise bei der sein Signal die dreifache Höhe des Untergrundrauschens σ_u aufwies.

Bei den vorliegenden Experimenten wurde die Untergrundvarianz σ_u nach

$$\frac{\sum_{i=1}^N (TL_{MW}^u - TL_{MP,i}^u)^2}{N} \equiv \sigma_u \quad (\text{Gl. 3.3-2})$$

ermittelt⁵. In Gleichung 3.3-2 stellt $TL_{MP,i}^u$ den i -ten Meßpunkt von N Messungen mit dem reinen Lösungsmittel und TL_{MW}^u das arithmetische Mittel aller N Lösungsmittelmessungen dar.

Die Ermittlung der Meßwerte TL_{MW} mit den unterschiedlichen apparativen und numerischen Verfahren erfolgte entsprechend 2.3. Die Steigung der Kalibrierfunktion m wurde durch homogene Regression nach Untergrundkorrektur erhalten. Bei Kenntnis des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ des Analyten ließ sich der lineare dekadische Absorptionskoeffizient $a = \epsilon \cdot c$ berechnen. Für den Vergleich der Nachweisgrenzen c_g von Analyten, die mit unterschiedlichen molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon_{Analyt,\lambda}$ erhalten wurden, eignete sich der lineare dekadische Absorptionskoeffizient $a_g = \epsilon_{Analyt,\lambda} \cdot c_g$. Die Güte der Kalibriergeraden ließ sich mit dem linearen Korrelationskoeffizienten $korr$ abschätzen [Tay88].

3.3.2 Auswahl des optimalen Auswerteverfahrens zur Bestimmung der Nachweisgrenze

In der Literatur wurden für die Datenauswertung mit der Thermischen Linse verschiedene numerische Verfahren zur Minimierung des Rauschens und damit zur Sensitivitätssteigerung gegenüber analogen Techniken erwähnt. Während bei Einstrahl-Thermischen Linsen die numerischen Verfahren beziehungsweise die direkte Auswertung des TL-Signals die gängigen Auswertemethoden sind [LH81], stellt sich bei Zweistrahl-Experimenten eher eine Konkurrenzsituation dar [FS83, DH81b, MII82, MII81]: Die analoge Datenauswertung über Lock-in- oder Boxcar-Verstärker kann gegenüber numerischen Verfahren mit deutlich geringerem Aufwand betrieben werden. Andererseits wurde bei K. Miyaishi et al. [MII81] berichtet, daß numerische Verfahren der gerätebezogenen Auswertung bezüglich der Rauschminimierung überlegen sein können.

Unter den in 2.3 vorgestellten Methoden zur Ermittlung eines Meßwertes TL_{MW} wurde die analoge Lock-in-Technik mit der direkten Auswertung des TL-Signals (ΔTL_S) und dem FFT-Verfahren verglichen. Ein Leistungsvergleich des Regressions-Verfahrens mit der Lock-in-Technik wurde unter den Bedingungen der Detektion an

⁵Nach dieser Definition wurde die mittlere quadratische Abweichung vom Mittelwert als Untergrundvarianz gewählt.

einer HPLC-Apparatur vorgenommen (siehe 3.4). Da der Schwerpunkt der numerischen Anpassungsprozedur weniger auf eine Verbesserung der Sensitivität als vielmehr auf die gleichzeitige Messung zweier Parameter abzielte, war ihre Verwendung unter anderen Voraussetzungen günstiger.

	Lock-in	$\Delta T L_S$	FFT
c_g (mol/l)	$8 \cdot 10^{-10}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-9}$
a_g (cm ⁻¹)	$8 \cdot 10^{-6}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$
<i>korr</i>	0,9998	0,9993	0,9997

Tabelle 3.3-1: Vergleich der Nachweisgrenzen von unterschiedlichen Auswerteverfahren. Die Meßdaten wurden mit wäßrigen DNOC-Lösungen beim pH 6 gewonnen.

Als Qualitätskriterien wurden die Nachweisgrenze c_g und der lineare Korrelationskoeffizient *korr* herangezogen. Ausgewertet wurden Daten, die mit der cw NF-TL gewonnen wurden. In Tabelle 3.3-1 sind die Nachweisgrenzen der drei Auswerteverfahren sowie deren Korrelationskoeffizienten aufgelistet; zum besseren Vergleich wurden auch die dazugehörigen linearen dekadischen Absorptionskoeffizienten a_g aufgeführt. Alle Ergebnisse wurden mit derselben Konzentrationsmeßreihe gewonnen, da das Programm die Auswertung der Lock-in- sowie der Oszilloskopdaten in einem Schritt erlaubte. Die Ergebnisse waren dadurch direkt vergleichbar. In Abbildung 3.4-2 auf Seite 117 ist exemplarisch die Kalibrierkurve der Auswertung mit dem Lock-in-Verstärker doppeltlogarithmisch dargestellt.

Die beiden frequenzsensitiven Methoden der FFT- sowie der Lock-in-Technik wiesen nahezu gleiche Empfindlichkeiten auf; in beiden Fällen bestimmte die vom Chopper vorgegebene Frequenz die Auswertung. Der geringe Unterschied zwischen den beiden aufgeführten Nachweisgrenzen lag in der ungenaueren Spannungsermittlung durch das digitale Speicheroszilloskop sowie in dem numerischen Fehler bei der Bildung des FFT-Spektrums begründet:

- Die Zeitdarstellung moderner Speicheroszilloskope wird mit hoher Genauigkeit und sehr kleinem Fehler bewerkstelligt. Die Präzision der Abbildung des zugehörigen Spannungswertes bleibt demgegenüber um Größenordnungen zurück; ein Speicheroszilloskop ist eher als *Zeit-*, denn als *Spannungsmessinstrument* anzusehen.
- Trotz der Verwendung von Gleitkommazahlen mit einer Genauigkeit von 15 bis 16 Dezimalstellen (8 Bytes Speicherplatz; Wertebereich von $5,0 \cdot 10^{-324}$ bis $1,7 \cdot 10^{308}$ [Bor91]) bleibt bei 45 058 Gleitkommaoperationen, die zur Bildung des FFT-Spektrums bei 1024 Punkten notwendig sind, ein merklicher numerischer Fehler nicht aus [Ber68].

Die direkte Auswertung durch Differenzbildung war gegenüber der FFT- beziehungsweise Lock-in-Technik nicht in der Lage, Rauschfrequenzen außerhalb der Chopperfrequenz herauszumitteln. Es war bemerkenswert, daß die hier erhaltene Nachweisgrenze gegenüber dem Lock-in-Verfahren nur um einen Faktor von 4,5 schlechter ausfiel.

Als Konsequenz des angeführten Vergleichs wurden fast alle mit der cw NF-TL durchgeführten Messungen mit dem Lock-in-Verstärker durchgeführt.

3.3.3 Die Nachweisgrenzen im Vergleich

Die für unterschiedliche Anordnungen und Konfigurationen ermittelten Nachweisgrenzen sind in Tabelle 3.3-2 aufgelistet. Die zugehörigen Kalibrierkurven sind in den Abbildungen 3.3-1 bis 3.3-4 dargestellt.

3.3.3.1 Die konventionelle Spektralphotometrie als Konkurrenzverfahren

Mit einem UV/Vis-NIR-Gitterspektralphotometer (Cary 2400, Fa. VARIAN) ließen sich in einem Wellenlängenbereich von 300 nm bis 500 nm bei einer spektralen Bandbreite von 1 nm Extinktionen bis zu $E = 5 \cdot 10^{-4}$ messen. Neuentwickelte Geräte der Firma HEWLETT PACKARD, die mit einem Diodenarray ausgestattet waren, erreichten nach Herstellerangaben ebenfalls eine Extinktion von $5 \cdot 10^{-4}$ bei einer spektralen Bandbreite von 1 nm [Oeh93].

Ein Vergleich mit den in Tabelle 3.3-2 aufgelisteten Nachweisgrenzen zeigt, daß die cw NF-TL den aufgeführten UV/Vis-Spektrometern um einen Faktor von mindestens 10 überlegen war. Mit einem sicher zu ermittelnden linearen dekadischen Absorptionskoeffizienten von $a_{g,DNOC}^{364nm} = 8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ bei einer Küvettschichtdicke von 1 cm konnten mit der cw NF-TL Extinktionen von $8 \cdot 10^{-6}$ gemessen werden. Damit war die Empfindlichkeit der konventionellen Spektralphotometrie um einen Faktor von 63 unterlegen. Zudem betrug die spektrale Bandbreite des Argonionenlasers der cw NF-TL nach Herstellerangaben bei 363,8 nm nur $2 \cdot 10^{-3}$ nm [Coh87] und war damit 500 mal kleiner als die des UV/Vis-Gitterspektrometers bei den Vergleichsmessungen. Mit der kleinsten wählbaren spektralen Auflösung des Cary-Spektralphotometers von 0,04 nm ließen sich nur noch Extinktionen von $5 \cdot 10^{-2}$ messen.

Da spektrale Bandbreiten kleiner als 10 GHz ($4 \cdot 10^{-3}$ nm) bei 364 nm mit herkömmlichen Lichtquellen kaum zu realisieren sind, ist das spektrale Auflösungsvermögen laserspektroskopischer Untersuchungsmethoden den Verfahren mit Weißlichtquellen überlegen [Win84].

3.3.3.2 Die TL-Konfigurationen im Vergleich

Für einen Vergleich der verschiedenen TL-Aufbauten bot sich eine Gegenüberstellung der gepulsten kollinearen NF-TL mit der kollinearen cw NF-TL an, um die unterschiedlichen Anregungslichtquellen auf ihre Eignung für die Nahfeld-Detektion hin zu beurteilen. Es war sinnvoll, die Diskussion auf die Untersuchungen von $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösungen bei $\lambda = 488 \text{ nm}$ und $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösungen bei $\lambda = 575 \text{ nm}$ zu beschränken, um ähnliche Anregungswellenlängen und ein vergleichbares Absorptionsverhalten der jeweiligen Analyten zu gewährleisten (siehe Tabelle 3.3-2 sowie Abbildung 3.3-4 und Abbildung 3.3-2).

TL- Typ		Nd^{3+}	Er^{3+}	Er^{3+}	DNOC, pH6
		$\lambda = 575 \text{ nm}$	$\lambda = 488 \text{ nm}$	$\lambda = 363,8 \text{ nm}$	$\lambda = 363,8 \text{ nm}$
cw NF-TL	$c_g(\text{mol/l})$	—	$2 \cdot 10^{-6} \text{ }^a$	$5 \cdot 10^{-6} \text{ }^b$	$8 \cdot 10^{-10}$
	$a_g(\text{cm}^{-1})$	—	$5 \cdot 10^{-6}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-6}$
	<i>korr</i>	—	0,999994	0,996	0,9998
cw FF-TL	$c_g(\text{mol/l})$	—	$2 \cdot 10^{-6} \text{ }^a$	—	—
	$a_g(\text{cm}^{-1})$	—	$5 \cdot 10^{-6}$	—	—
	<i>korr</i>	—	0,999998	—	—
kollineare gepulste NF-TL	$c_g(\text{mol/l})$	$6 \cdot 10^{-6}$	—	—	—
	$a_g(\text{cm}^{-1})$	$5 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
	<i>korr</i>	0,998	—	—	—
gekreuzte gepulste NF-TL	$c_g(\text{mol/l})$	$3 \cdot 10^{-6} \text{ }^a$	—	—	—
	$a_g(\text{cm}^{-1})$	$2 \cdot 10^{-5}$	—	—	—
	<i>korr</i>	0,9995	—	—	—

^a Anstelle einer Lochblende wurde ein Lichtwellenleiter eingesetzt.

^b Bei diesem Experiment betrug das Probenvolumen nur $80 \mu\text{l}$ (siehe 2.2.1).

Tabelle 3.3-2: Vergleichende Darstellung der Nachweisgrenzen bezüglich ihrer Methoden.

Die Ursachen der um eine Zehnerpotenz besseren Nachweisgrenze der cw NF-TL lassen sich über einen Vergleich der Anregungslaserenergie pro Puls E_0 mit der Anregungslaserenergie pro Chopperintervall E_C erklären. Die Messungen mit kontinuierlichem Laserlicht wurden bei 200 mW Laserleistung und 6 Hz durchgeführt, womit sich für $E_C = 33 \text{ mJ/Chopperintervall}$ ergab. Die Anregungslaserenergie pro Puls E_0 betrug $2,5 \text{ mJ/Puls}$. Dieser Unterschied in den normierten Anregungsenergien erklärte die Abweichungen in den Nachweisgrenzen der beiden Nahfeld-Thermischen Linsen ausreichend.

Es muß erwähnt werden, daß für das gepulste System zunächst eine höhere Empfindlichkeit erwartet wurde, da bei Anregungsquellen mit Pulsdauern von 10 ns Konvektions- und Vibrationseinflüsse nicht wahrgenommen werden konnten. Die

gepulste Methode sollte aufgrund dieser Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses kleinere Nachweisgrenzen aufweisen.

Als Ursache für den schlechteren Signal-Rausch-Abstand war die unzureichende Punktstabilität des gepulsten Farbstofflasers anzusehen. Aufgrund der individuellen Justierungen und der Verwendung verschiedener Farbstofflösungen jedes Systems ließen sich vom Hersteller keine Angaben über diesen Parameter erhalten. Jedoch lieferte die gemessene Energieabhängigkeit der Boxcar-Meßwerte TL_{MW}^B einen Hinweis auf die Richtigkeit der Annahme. Abbildung 3.1-3 auf Seite 64 macht deutlich, daß die Streuung der Meßwerte um die durch homogene Regression erhaltene Geraden hoch war. Diese Abweichungen lassen sich mit der kleinen Punktstabilität des Farbstofflasers erklären. Da die Boxcar-Meßwerte der Konzentrationsreihe lediglich auf die Energie normiert wurden, ging das Rauschen durch eine von Puls zu Puls veränderte Lage des Anregungslaserstrahls ungemindert in die Messung ein. Durch die Ermittlung der Signalabhängigkeit von der Raumposition des LWL konnte im Falle der gekreuzten gepulsten NF-TL gezeigt werden, daß eine Änderung des Ortes von nur wenigen μm eine meßbare Signaländerung bewirkte (Abbildung 3.1-10 auf Seite 72). Aufgrund der unzureichenden Punktstabilität des Anregungslasersystems fand eine Ortsvariation im Raum statt, die somit zu einem stärkeren Untergrundrauschen führte.

Daneben bewirkten die in 2.1.3.1 diskutierten Verhältnisse ein unverhältnismäßig starkes Rauschen bei der gepulsten kollinearen NF-TL: Die hohe Lichtintensität des Anregungslaserstrahls führte zur Ausbildung photothermisch erzeugter Brechungsindexänderungen in den für beide Laserstrahlen eingesetzten optischen Bauteilen. Durch diese Veränderungen an Interferenzfilter, Lochblende und Strahlteiler wurde der Probenlaserstrahl beeinflusst, was zu einem Anstieg des Untergrundsignals führte (Abbildung 2.1-4 auf Seite 34). Da das durch die Lichtabsorption in der Probe verursachte TL-Signal bei sehr geringen Konzentrationen ($c_{\text{Nd}^{3+}} < 10^{-4} \text{ mol/l}$) kleiner war als das durch Wechselwirkung des Anregungslaserstrahls mit optischen Bauteilen erzeugte, erhöhte sich das Untergrundrauschen; die Nachweisgrenze verschlechterte sich.

Aufgrund der unerwünschten photothermischen Effekte bei der kollinearen gepulsten NF-TL wurde die gekreuzte Version entwickelt (2.1.3.2, Abbildung 2.1-5 auf Seite 38), mit der eine um den Faktor 2 verbesserte Nachweisgrenze erhalten wurde. Die Verkleinerung der Wechselwirkungsstrecke von 10 mm auf etwa 2 mm (zur geometrischen Ableitung dieses Wertes siehe 2.1.3.2 und Abbildung 2.1-6 auf Seite 39) bewirkte eine Abnahme des Boxcar-Meßwertes TL_{MW}^B um etwa ein Viertel. Somit ließ sich errechnen, daß das Untergrundrauschen durch den gekreuzten Aufbau gegenüber der kollinearen Strahlführung um annähernd 90 % gesenkt werden konnte.

Schließlich ist zu berücksichtigen, daß Wasser nach Messungen von Patel und

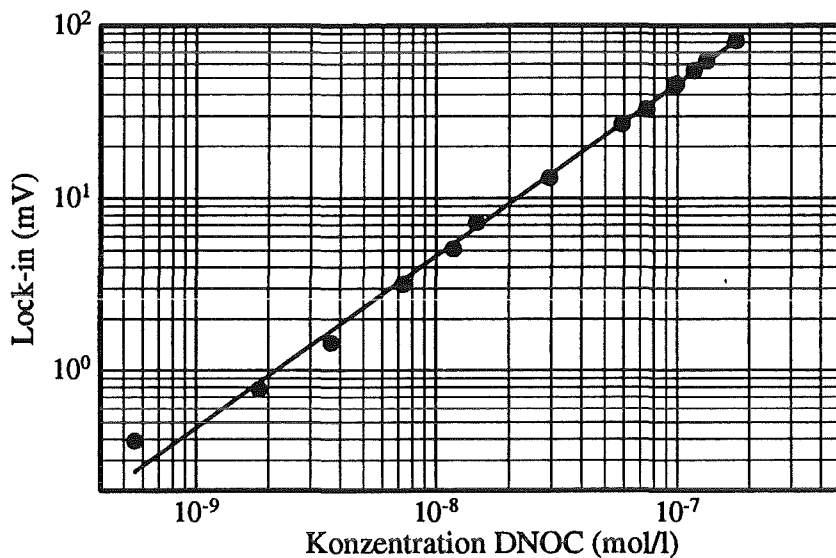


Abb. 3.3-1: Konzentrationsreihe von DNO bei pH 6 mit der cw NF-TL bei einer Anregungslaserwellenlänge von $\lambda = 363,8$ nm und einer Laserleistung von 150 mW.

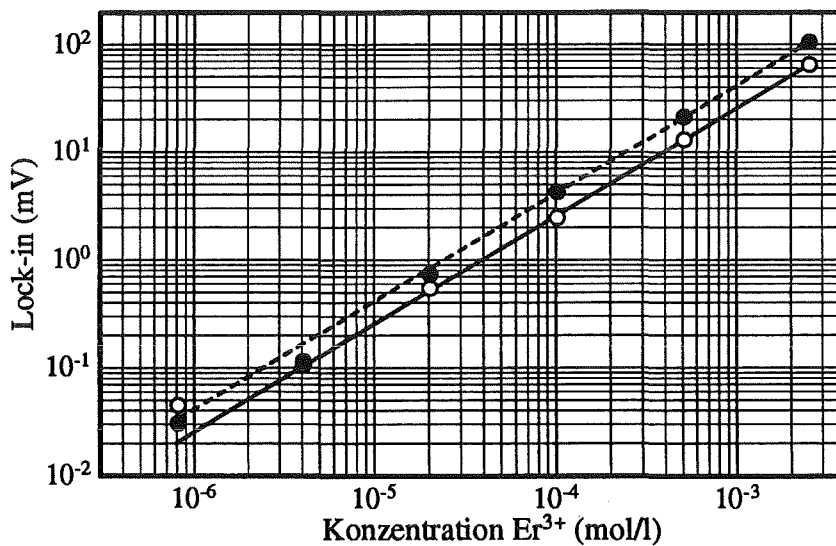


Abb. 3.3-2: Konzentrationsreihe von $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ in wässriger 0,05 n HClO_4 -Lösung mit der cw TL bei einer Anregungslaserwellenlänge von $\lambda = 488$ nm und einer Laserleistung von 200 mW.

○ ——— : Fernfeld- TL; ● - - - - - : Nahfeld- TL.

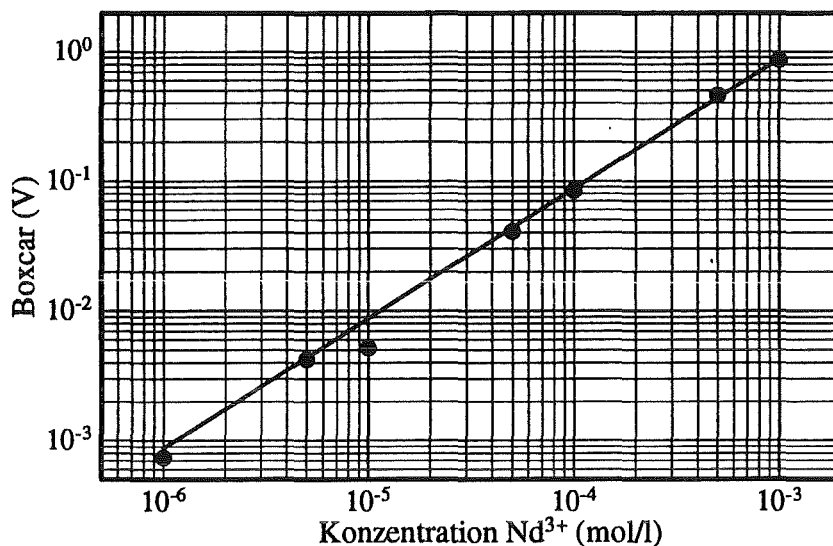


Abb. 3.3-3: Konzentrationsreihe von $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ in wässriger 0,1 n HClO_4 -Lösung mit der $5,1^\circ$ gekreuzten gepulsten NF-TL bei einer Anregungslaserwellenlänge von $\lambda = 575$ nm und einer Laserenergie von 2,75 mJ/Puls.

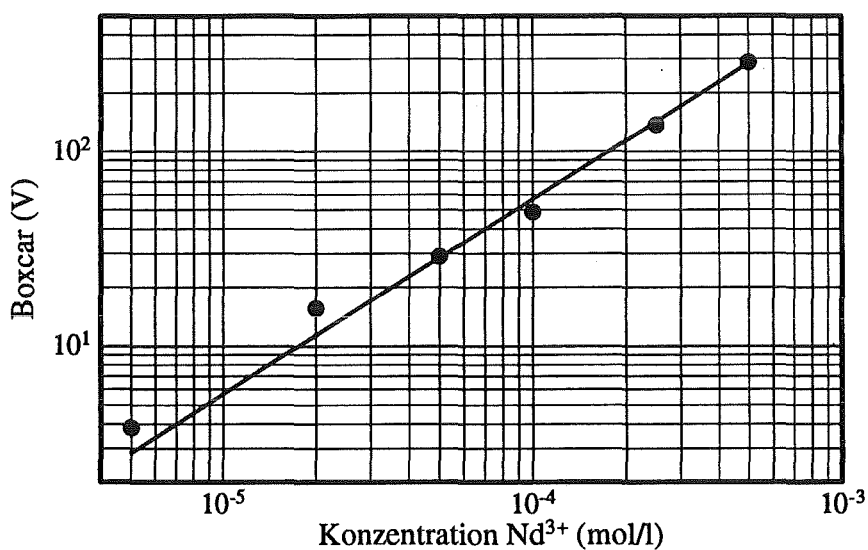


Abb. 3.3-4: Konzentrationsreihe von $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ in wässriger 0,1 n HClO_4 -Lösung mit der kollinearen, gepulsten NF-TL bei einer Anregungslaserwellenlänge von $\lambda = 575$ nm und einer Laserenergie von 2,75 mJ/Puls.

Tam bei 575 nm mit $a_{H_2O}^{575} = 8,05 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ eine um etwa 4,3 mal höhere lineare dekadische Absorption als bei 488 nm mit $a_{H_2O}^{488} = 1,86 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ aufweist [PT81, TYMO80]. Das dadurch verursachte höhere Untergrundsignal bei den Messungen mit der gepulsten gekreuzten NF-TL führte ebenfalls zu einer Erhöhung des linearen dekadischen Absorptionskoeffizienten a_g gegenüber den Erbiummessungen mit der cw NF-TL.

3.3.3.3 Literaturvergleich

In Tabelle 3.3-3 sind ausgewählte Thermische Linsen dargestellt, die in Bezug auf ihre Nachweisgrenzen a_g miteinander verglichen werden. Bei der Auswahl der Literaturzitate wurde Wert darauf gelegt, daß die Messungen in wäßrigen Lösungen durchgeführt worden waren. Eine Ausnahme stellt die Arbeit von J. R. Whinnery et al. [HW73] dar, bei der mit Tetrachlorkohlenstoff gearbeitet wurde. Die Beschränkung auf Wasser als Lösungsmittel hat einen plausiblen Grund: Die verschiedenen Lösungsmittel weisen unterschiedliche kalorische Daten auf und beeinflussen das TL-Signal maßgebend [HW73, Dov87]. So sollte der Wechsel von Wasser (20°C) auf Tetrachlorkohlenstoff bei sonst gleichen Bedingungen und gleicher Extinktion eine Verstärkung des TL-Signals um den Faktor 24 zur Folge haben [Dov87]. Daraus läßt sich abschätzen, daß die Nachweisgrenze, die von J. R. Whinnery et al. in Tetrachlorkohlenstoff angegeben wurde, mit Wasser als Lösungsmittel (20°C) um etwa eine Größenordnung schlechter ausfallen würde [HW73]. Die Daten wurden aus historischen Gründen in die Tabelle 3.3-3 aufgenommen.

Die Nachweisgrenzen a_g werden von der Anregungslaserleistung P oder -energie E_0 , der TL-Konfiguration (gepulst, gekreuzt, cw, kollinear) und der Aufweitungsstrecke z'_d beeinflußt. Diese Einflußparameter sind daher zur besseren Orientierung in Tabelle 3.3-3 mitaufgelistet.

Die Nachweisgrenzen neuerer Arbeiten liegen in einem Bereich zwischen $5 \cdot 10^{-7}$ und $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Eine Ausnahme bilden Messungen von R. J. Silva et al. [RSSR91, RSR92]. Die von dieser Arbeitsgruppe angegebenen Ergebnisse fallen weniger empfindlich aus, da zum einen ein an einen Lichtwellenleiter gekoppelter Diodenlaser mit relativ kleiner Ausgangsleistung eingesetzt wurde und zum anderen die Aufweitungsstrecke z'_d nur 12 cm betrug.

Die mit der hier vorgestellten cw NF-TL ermittelten Nachweisgrenzen (siehe auch Tabelle 3.3-2) liegen im Rahmen der in der Literatur gefundenen Werte. Gegenüber den anderen Arbeiten konnte jedoch die Aufweitungsstrecke z'_d mit nur 5 mm deutlich verkürzt werden.

Gute Ergebnisse wurden mit der gepulsten, kollinearen TL von N. Omenetto et al. erzielt [OCR+87]. Mit der gepulsten NF-TL im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich, bis in einen Bereich von $a_g = 5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ zu messen. Als Hauptursache dafür können die Schwierigkeiten beim Auskoppeln des Anregungslaserlichtes

Literaturzitat	Nachweisgrenze a_g	Anregungslaser	TL-Konfiguration
J.R. Whinnery et al. ^a [HW73]	$5,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	$\lambda = 632,8 \text{ nm}$ $P = 10 \text{ mW}$	cw, ($z'_d = 4,5 \text{ m}$) Einstrahl
N. J. Dovichi et al. ^b [DH81b, DH80]	$4,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-5}$	$\lambda = 514,5 \text{ nm}$ $P = 160 \text{ mW}$	cw, ($z'_d = 5 \text{ m}$) Einstrahl
N. J. Dovich et al. ^b [NWD84]	$4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$	$\lambda = 441,5 \text{ nm}$ $P = 4 \text{ mW}$	gekreuzte TL
N. Ishibashi et al. ^c [NII85]	$\sim 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$\lambda = 823,9 \text{ nm}$ $P = 10 \text{ mW}$	kollineare TL
E. Bialkowski ^d [NB86]	$E = 4,7 \cdot 10^{-3}$	$\lambda = 337,1 \text{ nm}$ $E_0 = 20 \mu\text{J/Puls}$	gepulste, gekreuzte TL
N. Delorme et al. ^e [BD87]	$3 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$	$\lambda = 575 \text{ nm}$ $P < 500 \text{ mW}$	cw, ($z'_d = 2,5 \text{ m}$) kollineare TL
N. Omenetto et al. ^f [OCR ⁺ 87]	$5 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$	$\lambda = 448 \text{ nm}$ $E_0 = 2,8 \text{ mJ/Puls}$	gepulste, ($z'_d \approx 3 \text{ m}$) kollineare TL
P. Mauchien [MDBM88]	$1,2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	$\lambda = 576 \text{ nm}$	cw, ($z'_d = 2,3 \text{ m}$) kollineare TL
N. Omenetto et al. ^g [RRACS ⁺ 88]	$5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	$\lambda = 514 \text{ nm}$ $P = 100 \text{ mW}$	cw, ($z'_d = 4 \text{ m}$) kollineare TL
R. J. Silva et al. ^h [RSSR91, RSR92]	$8,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$\lambda = 794,6 \text{ nm}$ $P = 10 \text{ mW}$	cw, ($z'_d = 12 \text{ cm}$) kollineare TL
J. Georges et al. ⁱ [CFG93]	$1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$	$\lambda = 514 \text{ nm}$ $P = 20 \text{ mW}$	cw, kollineare TL
NF-TL; vorliegende Arbeit ^j	$8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$	$\lambda = 363,8 \text{ nm}$ $P = 150 \text{ mW}$	cw, ($z'_d = 0,5 \text{ cm}$) kollineare TL
B. Bohnert ^k [Boh92]	$2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$	$\lambda = 363,8 \text{ nm}$ $P = 100 \text{ mW}$	cw, ($z_{abl} = 1,5 \text{ m}$) gekreuzte PDS

^a CCl₄ als absorbierende Flüssigkeit, 5 cm Zellenlänge.

^b CoCl₂ in Wasser.

^c Phosphor über Heteropolyblau-Methode in Wasser.

^d 2-Mercaptopyridine in Wasser.

^e Untergrundkorrektur durch Zwei-Zellen-TL-Signal-Kompensation.

^f UO₂²⁺ in Wasser.

^g Verschiedene einwertige und zweiwertige Metallionen in Wasser.

^h Diodenlaser als Anregungslichtquelle mit LWL-Anbindung.

ⁱ Terbium mit 4-(2-Pyridylazo)resorcinol in Wasser.

^j DNOC in Wasser; NF-TL.

^k DNOC in Wasser; photothermische Ablenkungsspektroskopie mit Ablenkungsstrecke z_{abl} .

Tabelle 3.3-3: Literaturvergleich verschiedener Thermischer Linsen mit Wasser als Lösungsmittel und Nd³⁺ als Analyten.

auf einer Strecke von wenigen Zentimetern zwischen Küvette und Lochblende angesehen werden. Im Falle der Thermischen Linse von N. Omenetto et al. wurde der Anregungslaserstrahl vor der Lochblende so stark aufgeweitet, daß er problemlos herausgefiltert werden konnte. Ermöglicht wurde die Aufweitung durch den dort langen optischen Weg (~ 3 m) zwischen Probe und Detektorebene.

Ein der Thermischen Linse ähnliches Verfahren ist die photothermische Ablenkungsspektroskopie PDS. Sie ist mit einer Messung von B. Bohnert ebenfalls in der Tabelle 3.3-3 aufgeführt [Boh92]. Da die gleichen Substanzen (DNOC in Wasser) und Lasersysteme verwendet wurden, lassen sich PDS- und cw NF-TL-Ergebnisse gut miteinander vergleichen. Die Nachweisgrenzen unterscheiden sich dabei nur unwesentlich. Die Ablenkungsstrecke zwischen der Küvette und dem positionsempfindlichen Detektor z_{abl} war bei der gekreuzten PDS jedoch deutlich länger als die Aufweitungstrecke bei der cw NF-TL. In zwei weiterführenden Experimenten mit der PDS wurde die Ablenkungsstrecke auf 25 cm gekürzt. Bei diesem Abstand verschlechterte sich die Nachweisgrenze der gekreuzten Anordnung um einen Faktor von ~ 10 . Durch kollineare Strahlführung konnte, bedingt durch die längere Wechselwirkungsstrecke zwischen Anregungs- und Probenlaserstrahl, wieder eine Nachweisgrenze von $\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ erreicht werden [Boh92].

In Untersuchungen von Q. E. Khuen wurden weitere Modifikationen dieser PDS vorgenommen, um auch kolloidale Lösungen messen zu können. Die dabei erreichte Nachweisgrenze betrug bei cw Anregung $a_g = 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ ($z_{abl} = 15$ cm) und lag damit im Rahmen der für diese Verfahren erwarteten Empfindlichkeit [Khu94].

3.4 Die cw NF-TL als HPLC-Detektor

Die cw NF-TL wurde als Detektor für die HPLC an einer einfachen 2,4-Dinitrophenol (DNP) — 2-Methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC) — Trennung erprobt. Die verwendeten Chemikalien wurden in 2.4.3 und die HPLC-Apparatur in 3.4 beschrieben. Als Anregungslaserwellenlänge wurde 363,8 nm verwendet.

In Abbildung 3.4-1 sind die mit der cw NF-TL erhaltenen Chromatogramme abgebildet. Zum Verständnis der Abbildungen sind die Begriffe der Retentionszeit t_R sowie der Totzeit t_T nützlich: Die Retentionszeit t_R entspricht der Zeit von der Injektion bis zum Durchbruch des Peakmaximums einer Probensubstanz. Aus den Chromatogrammen läßt sich für DNP eine Retentionszeit von 6,2 min und für DNOC von 7,1 min entnehmen. Die Totzeit t_T ist die Zeit, die der Eluent oder eine nicht verzögerte Substanz (z. B. das Lösungsmittel, in dem die Probe gelöst ist) vom Zeitpunkt der Injektion bis zum Durchbruch des Peakmaximums benötigt. Bei den vorgestellten Messungen lag t_T bei 3,3 min.

Zur Auswertung der Chromatogramme und Aufstellung der Kalibriergeraden wurden die Peakhöhen für den jeweiligen Substanzpeak ermittelt und gegen die Kon-

		DNP	DNOC
cw NF-TL Lock-in	c_g (mol/l)	$4 \cdot 10^{-9}$	$3,5 \cdot 10^{-9}$
	a_g (cm ⁻¹)	$4,4 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$
	<i>korr</i>	0,9974	0,9984
	n_A (pmol)	0,2	0,18
cw NF-TL Regression	c_g (mol/l)	$8,7 \cdot 10^{-9}$	$7,5 \cdot 10^{-9}$
	a_g (cm ⁻¹)	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
	<i>korr</i>	0,9978	0,9990
	n_A (pmol)	0,44	0,38
UV- Detektor [Sch91]	c_g (mol/l)	$7,6 \cdot 10^{-8}$	$4,3 \cdot 10^{-8}$
	a_g (cm ⁻¹)	$8,3 \cdot 10^{-4}$	$6,5 \cdot 10^{-4}$
	<i>korr</i>	0,9998	0,9951
	n_A (pmol)	3,8	2,2
LIPAS [Ade92] Boxcaraverager	c_g (mol/l)	$4,5 \cdot 10^{-8}$	$3,3 \cdot 10^{-8}$
	a_g (cm ⁻¹)	$5 \cdot 10^{-4}$	$4,9 \cdot 10^{-4}$
	n_A (pmol)	2,3	1,7

Tabelle 3.4-1: Nachweisgrenzen c_g , linearer dekadischer Absorptionskoeffizient a_g , linearer Korrelationskoeffizient *korr* und Aufgabemenge n_A mit verschiedenen Auswerteverfahren und Detektortypen bei der DNP-DNOC-Trennung mit der HPLC.

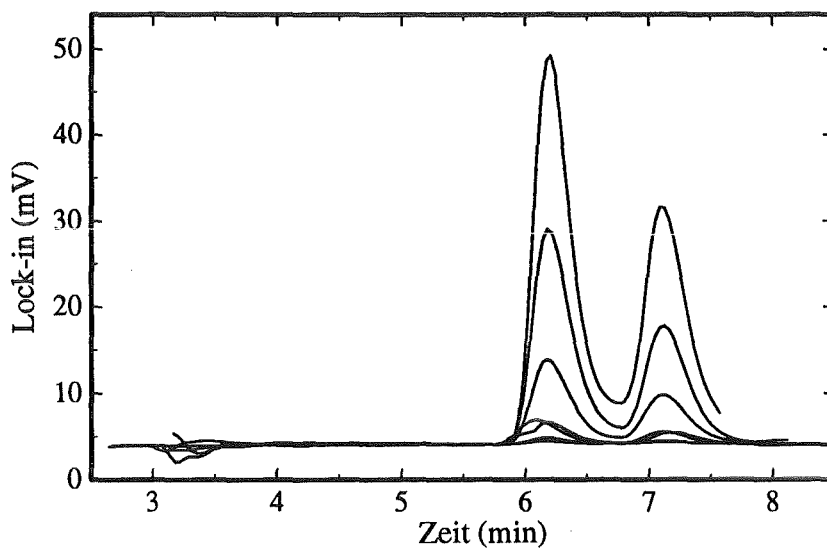
zentration aufgetragen (siehe Abbildung 3.4-2). Als Peakhöhe wurde die Differenz aus TL-Meßwert im Peakmaximum und TL-Meßwert des reinen Eluenten definiert. Die so ermittelten Ergebnisse waren untergrundkorrigiert.

Die Meßwerte aus den Chromatogrammen wurden gegen die jeweils injizierten Aufgabekonzentrationen der Probensubstanz aufgetragen. Die in der Probenzelle detektierte Analytkonzentration war durch Rückvermischungsprozesse kleiner, als die Aufgabekonzentration zum Startzeitpunkt der chromatographischen Trennung.

Zur Ermittlung der Nachweisgrenze c_g nach Gleichung 3.3-1 auf Seite 104 wurde für das Untergrundrauschen σ_u die mittlere quadratische Abweichung vom Untergrundsignal (der Basislinie) verwendet und für die Steigung m die Steigung der Kalibriergeraden aus homogener Regression eingesetzt. Zur Berechnung der Nachweisgrenze c_g konnte die Gleichung 3.3-1 jedoch nicht verwendet werden, da sie nur für Einzelmessungen definiert wurde. Bei Messungen von Peakhöhen sollte nach IUPAC [Fas78] die Nachweisgrenze um den sechsfachen Wert über dem Untergrundrauschen liegen. Daher wurde für die HPLC-Messungen der Faktor 3 durch den Faktor 6 in Gleichung 3.3-1 ausgetauscht.

In Tabelle 3.4-1 wurden die so erhaltenen Nachweisgrenzen c_g zusammen mit dem linearen Korrelationskoeffizienten *korr* und dem zugehörigen linearen dekadi-

a)



b)

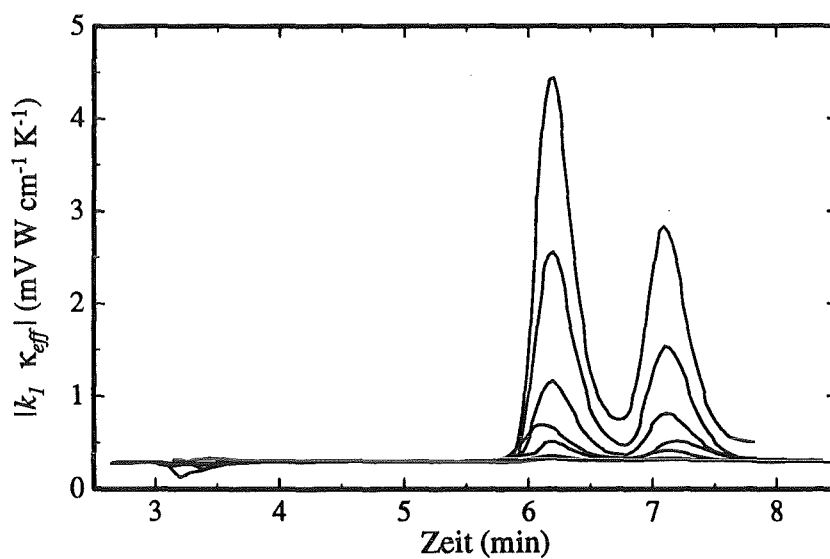
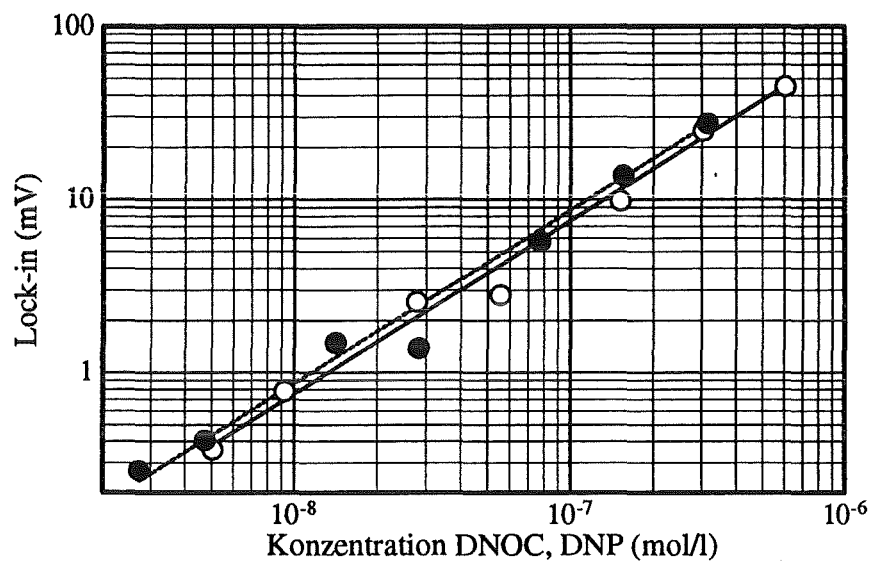


Abb. 3.4-1: Chromatogramme der DNP - DNOC Trennung mit der HPLC. Die Konzentrationen von DNP betragen 5,1, 9,2, 28, 56, 150, 300, 610 nmol/l und die von DNOC 2,7, 4,7, 14, 28, 78, 160, 320 nmol/l. Die Retentionszeit t_R betrug 6,2 min für DNP und 7,1 min für DNOC. Die Totzeit t_T lag bei 3,3 min.

a) Auswertung mit dem Lock-in-Verstärker.

b) Auswertung über den Regressionsalgorithmus.

a)



b)

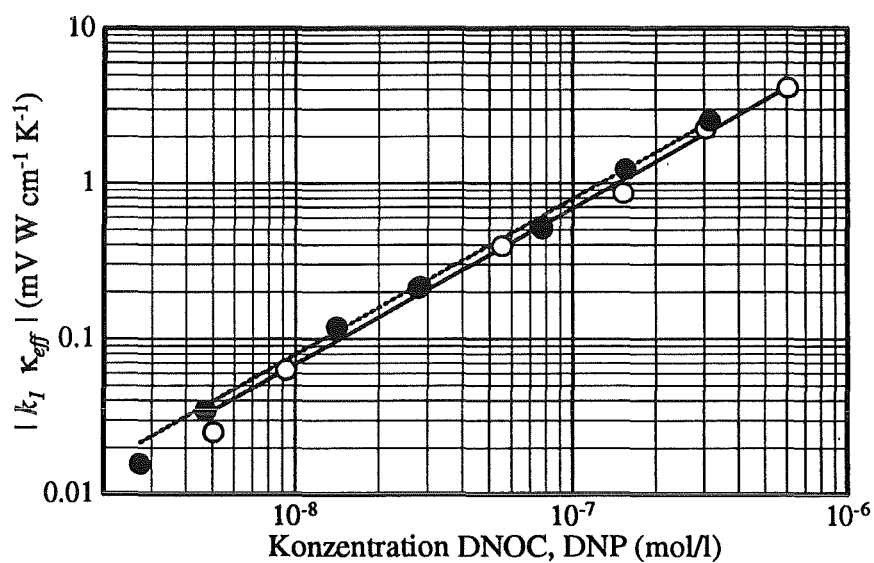


Abb. 3.4-2: Kalibriergeraden aus den Chromatogrammen der DNP - DNOC Trennung.

a) Auswertung mit dem Lock-in-Verstärker.

b) Auswertung über den Regressions- Algorithmus.

•, — : DNP; ○, - - - : DNOC.

schen Absorptionskoeffizienten a_g aufgelistet. Die Aufgabemenge n_A wurde aus dem Produkt der Aufgabekonzentration c_g mit dem Probenschleifenvolumen ($50 \mu\text{l}$) erhalten. Außerdem wurden zu Vergleichszwecken Daten, die von A. Schikarski [Sch91] unter den gleichen Bedingungen mit einem UV-Spektralphotometer (BT 3030, Fa. BIOTRONIC) als HPLC-Detektor erhalten wurden, in die Tabelle mit aufgenommen. Das Probenvolumen dieses Detektors betrug ebenfalls $8 \mu\text{l}$.

Vergleichbare Messungen mit der Laserinduzierten Photoakustischen Spektroskopie (LIPAS), einem anderem photothermischen Verfahren [Ros80], wurden von K. Adelhelm mit derselben HPLC-Anlage und denselben Chemikalien durchgeführt [Ade92]. Die LIPAS wurde von C.K.N. Patel und A.C. Tam [PT81] als empfindliche analytische Methode angegeben und deshalb zur Gegenüberstellung herangezogen. Die Probenzelle hatte ein Probenvolumen von $2,3 \text{ ml}$, und die Anregungslaserwellenlänge betrug 370 nm .

Während die Nachweisgrenzen c_g von UV- und LIPAS-Detektion in der gleichen Größenordnung lagen, erwies sich die cw NF-TL um eine Zehnerpotenz empfindlicher.

Mit der cw NF-TL konnte mit einer ruhenden, wäßrigen DNOC-Lösung eine Nachweisgrenze c_g von $8 \cdot 10^{-10} \text{ mol/l}$ erreicht werden (siehe Tabelle 3.3-1 auf Seite 106). Bei der HPLC-Detektion wurde eine um einen Faktor 6 schlechtere Nachweisgrenze von $3,5 \cdot 10^{-9} \text{ mol/l}$ erhalten. Dies ist bemerkenswert, da die thermischen Eigenschaften des verwendeten HPLC-Eluenten theoretisch eine Erhöhung des TL-Signals um fast eine Größenordnung bewirken sollten [Dov87]. Als Ursache für die in der Praxis auftretende geringere Empfindlichkeit konnte einerseits die Verstärkung des Rauschens durch den Lösungsmittelfluß und andererseits die Rückvermischung der Proben in den Säulen und Kapillaren angesehen werden. Außerdem wies der Eluent mit einer Extinktion von $1 \cdot 10^{-4}$ ein relativ hohes Untergrundsignal auf.

Das in 2.3.3 vorgestellte Regressions-Verfahren ist nicht nur im Hinblick auf eine Verbesserung der Nachweisgrenzen interessant. Es bietet für die Detektion während einer chromatographischen Trennung den Vorteil, einen weiteren Parameter messen zu können, der unter Umständen als sinnvolles Korrekturglied Verwendung finden kann (siehe 3.2.9). So erweist sich die Detektion mit der cw NF-TL bei der Verwendung von wechselnden Lösungsmittelgemischen bei der HPLC als problematisch. Die Änderung der Eluentenzusammensetzung ist mit einer Änderung der thermischen Eigenschaften der Lösung verbunden (z.B. von dn/dT und von der Wärmeleitfähigkeit κ). Nach Gleichung A.2-6 ändert sich damit das TL-Signal. Durch die Anwendung der Regressionsprozedur könnte die Eluentenänderung detektiert und das TL-Signal entsprechend korrigiert werden.

Daneben besteht die Möglichkeit, Schwankungen der Durchflußgeschwindigkeit während der Aufzeichnung eines Chromatogramms zu erkennen und die dadurch hervorgerufenen Beeinträchtigungen der Konzentrationsmessungen aufzufangen.

Bei den in Tabelle 3.4-1 und den in Abbildungen 3.4-1b und 3.4-2b vorgestellten Konzentrationsmessungen mit der HPLC wurde die Qualität des Regressionsalgorithmus überprüft. Diese Experimente stellten sicher, daß die Regressionsprozedur zur Auswertung geeignet war und eine Weiterentwicklung sinnvoll ist.

Mit diesem Verfahren wurde eine um den Faktor 2 schlechtere Nachweisgrenze als bei der Lock-in-Auswertung erhalten. Bemerkenswert war jedoch die bessere Korrelation zwischen den Meßwerten und der Regressionsgeraden bei der Anwendung des Anpassungsverfahrens. Die Korrelationskoeffizienten bestätigten in diesem Punkt die Überlegenheit der Regressionsprozedur. Als Grund dafür schieden statistische Schwankungen aus, da die Aufzeichnung der Oszilloskopdaten gleichzeitig mit der Aufzeichnung der Lock-in-Werte durchgeführt wurde.

Die Regressionsmethode eignete sich als Auswerteverfahren für die NF-TL als HPLC-Detektor. Für die routinemäßige Erstellung eines Chromatogramms war jedoch die Lock-in-Technik zu bevorzugen. Allerdings kann das Regressions-Verfahren unter schwierigeren Verhältnissen (wechselnde Eluentenzusammensetzung, nicht konstante Strömungsgeschwindigkeiten) der Methode mit dem Lock-in-Verstärker überlegen sein.

Die Messungen belegten, daß die cw NF-TL als HPLC-Detektor geeignet ist. Der Vergleich mit einem spektralphotometrischen Detektor und mit der sensitiven photothermischen Methode der LIPAS zeigte, daß die cw NF-TL diesen Verfahren überlegen war. Die kommerziell verfügbaren Detektortypen (Diodenarray, Fluoreszenzmessungen) decken einen breiten Bereich für die Bedürfnisse der HPLC ab. Jedoch sollte die cw NF-TL mit ihrem kleinem Detektionsvolumen, bei nicht fluoreszierenden Substanzen und hoher geforderter Empfindlichkeit, als Alternative zur Photometrie in Betracht gezogen werden.

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die gepulste sowie die cw Nahfeld-Thermische Linse aufgebaut und weiterentwickelt. Die Miniaturisierung beider Systeme wurde vorangetrieben, ohne daß die Nachweisgrenze gegenüber größeren Geräten litt. Zur weiteren Optimierung der entwickelten Apparaturen wurden ausführliche Meßreihen vorgenommen, die es ermöglichten, die Zusammenhänge zwischen den Einflußparametern der Thermischen Linse detailreich aufzuzeigen.

Mit der erfolgreichen Durchführung der Signaldetektion im Nahfeld des Probenlaserstrahls war eine wichtige Voraussetzung zur Miniaturisierung der Thermischen Linse geschaffen worden. Mit dieser Anordnung konnte die die Gerätedimension bestimmende Aufweitungsstrecke um weit mehr als das Zehnfache gegenüber den in der Literatur beschriebenen Geräten reduziert werden. So wurde eine cw NF-TL mit einem Abstand zwischen Probe und Detektor von nur noch 5 mm realisiert, mit der Extinktionen von $8 \cdot 10^{-6}$ im nahen UV-Bereich gemessen werden konnten. Eine zu Vergleichszwecken aufgebaute konventionelle cw Fernfeld-Thermische Linse wies demgegenüber eine Aufweitungsstrecke von 580 mm auf. Die Gegenüberstellung beider Anordnungen zeigte, daß die Anwendung der Nahfeld-Detektion zu keiner Verschlechterung der Nachweisgrenzen führte. Durch einen Vergleich mit einem leistungsfähigen, konventionellen Spektralphotometer, mit dem Extinktionen von $5 \cdot 10^{-4}$ gemessen wurden, konnte die Meßempfindlichkeit der cw NF-TL ebenfalls unter Beweis gestellt werden.

Die Verwendung eines gepulsten Anregungslasersystems bei der kollinearen Nahfeld-Thermischen Linse führte zu keiner weiteren Verbesserung der Nachweisgrenze. Die Ursache dafür lag in den hohen Pulsenergien, die die Handhabung der kollinearen Laserstrahlführung problematisch machten. Es wurde versucht, den Schwierigkeiten durch eine gekreuzte Anordnung von Anregungs- und Probenlaserlicht entgegenzuwirken. Dabei schnitten sich die Strahlen in der Probe im spitzen Winkel, um die Wechselwirkungsstrecke zwischen photothermischer Linse und Probenlaserstrahl zu vergrößern und damit die Sensitivität weiter zu verbessern. Diese Änderung der experimentellen Anordnung erhöhte die Meßgenauigkeit der gepulsten Thermischen Linse deutlich, die Leistungsfähigkeit der cw NF-TL konnte jedoch nicht ganz erreicht werden.

Neben dem Kriterium der Nachweisgrenze konnte der Einfluß von Anregungslaserleistung und Chopperfrequenz verifiziert und interpretiert werden. Auch die Messung komplexerer Zusammenhänge wurde erfolgreich durchgeführt: So konnten weitreichende Vorstellungen über die Abhängigkeit des TL-Signals von der jeweiligen Geometrie der Thermischen Linse gewonnen werden. Sie ermöglichten es, Effekte zu erklären, die mit den allgemeinen Modellvorstellungen zur Thermischen Linse nicht in Einklang zu bringen waren. Ein derartiges Problem stellte das unerwartete Antwortsignal bei der gekreuzten gepulsten NF-TL auf einen Anregungslaserpuls dar. Mit Hilfe der Messungen zur Geometrieabhängigkeit konnte ein plausibles Erklärungsmuster entwickelt werden.

Um die NF-TL auch bei fließenden Probenlösungen als Detektorsystem verwenden zu können, wurden Messungen zum Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf das TL-Signal vorgenommen. Es konnte ein Bild von dem Wechselgefüge aus Modulationsfrequenz des Choppers, der Durchflußgeschwindigkeit und der Kuvettengeometrie im Falle der cw NF-TL gewonnen werden. Es zeigte sich, daß das TL-Signal bei der Anregung mit kontinuierlicher Lichtquelle von der Fließgeschwindigkeit der Probe abhängig war. Zudem erwies sich die Probenraumgeometrie als wichtiger Einflußparameter. Bei konstanter Durchflußgeschwindigkeit war dennoch eine reproduzierbare Messung der Extinktion möglich. Die Empfindlichkeit verschlechterte sich ab einer Strömungsgeschwindigkeit von 2 bis 4 ml/min unabhängig von der verwendeten Probenraumgeometrie und Größe.

Zwei Wege wurden beschritten, um die Abhängigkeit des TL-Signals von der Durchflußgeschwindigkeit zu reduzieren: Zunächst wurde die Modulationsfrequenz bei der cw NF-TL erhöht, so daß sich die Anregungszeiten verkürzten und der Einfluß der Konvektion zurückgedrängt werden konnte. Außerdem wurde die gepulste Anregung bei der NF-TL zur Messung an strömenden Proben eingesetzt und auf ihre Eignung hin überprüft. Beide Vorgehensweisen erwiesen sich als geeignet, um die Abhängigkeit des TL-Signals von der Strömungsgeschwindigkeit zu unterdrücken. Die Erhöhung der Modulationsfrequenz führte jedoch zu einer Abnahme der Empfindlichkeit der cw NF-TL.

Für Strömungsgeschwindigkeiten, die 4 ml/min überschritten oder die sich während der Messung änderten, erwies sich die gepulste NF-TL als geeigneter. In dem darunterliegenden Bereich von 0 bis 4 ml/min konnte die cw NF-TL selbst bei kleineren Modulationsfrequenzen von nur 20 Hz durch ihre hohe Qualität bestechen und wurde deshalb für die Anbindung an die HPLC ausgewählt.

An die Durchflußuntersuchungen schloß sich die Applikation der cw NF-TL als Detektor für die HPLC an. Die Messungen wurden erfolgreich durchgeführt, und die Thermische Linse zeichnete sich durch eine Empfindlichkeit aus, die denen anderer HPLC-Detektoren überlegen war. So war es möglich, eine Aufgabemenge von 180 fmol des Pestizids DNOC nach der Trennung durch die HPLC einwandfrei zu detektieren. Zudem konnten qualitativ hochwertige Chromatogramme, nicht zuletzt

aufgrund des kleinen Probenraumvolumens von nur 8 μl , erhalten werden.

Die entwickelten numerischen Auswerteverfahren erwiesen sich für die Messung mit der Thermischen Linse als geeignet. Während die direkte Ermittlung des Meßwertes aus dem TL-Signal und die Auswertung durch die Schnelle Fourier Transformation der Lock-in-Detektion unterlegen waren, kann die Regressionsmethode durch ihre Vielseitigkeit als Ergänzung zu den analogen Techniken gesehen werden.

Die Regressionsprozedur lieferte pro Messung zwei interpretierbare Ergebnisse und ermöglichte damit die gleichzeitige Erfassung zweier voneinander unabhängiger Größen. In der vorliegenden Arbeit wurde der Einfluß der Strömungsgeschwindigkeit auf das TL-Signal untersucht und daher als Beispiel für den Einsatz der Regressions-Auswertung herangezogen. Die gleichzeitige Messung von Extinktion und Durchflußgeschwindigkeit konnte mit diesem Verfahren erfolgreich durchgeführt werden.

Die Akzeptanz der Thermischen Linse als analytisches Meßinstrument hängt maßgeblich von ihrer weiteren Miniaturisierung bei gleichzeitig einfachem und wirkungsvollem Aufbau ab. Bei der Verkleinerung spielt nicht nur die Optimierung der Laserstrahlführung eine Rolle; auch die Anregungslichtquelle muß mitberücksichtigt werden. Es wird darauf ankommen, kleine, leistungsfähige Anregungslaser zu finden oder aber die Trennung des Detektorkopfes, der eigentlichen Thermischen Linse, via Lichtwellenleiter von der Anregungslaserlichtquelle zu ermöglichen.

Des weiteren ist eine durchstimmbare Anregungslichtquelle sinnvoll, um Absorptionsspektren mit der Thermischen Linse aufnehmen zu können. Die Verwendung von Farbstofflasern stellt in diesem Zusammenhang eine nur unzureichende Lösung dar, da der verfügbare Wellenlängenbereich mit einem Farbstoff zu schmal ist. Jedoch zeichnet sich die Möglichkeit ab, mit Hilfe sogenannter OPO-Laser⁶ einen breiteren Spektralbereich nutzen zu können [Hig92].

Die vorliegende Arbeit hat sich vorwiegend mit der Verbesserung und Verkleinerung des Detektorkopfes beschäftigt. Die experimentellen Ergebnisse lassen den Schluß zu, daß die Grenze der Thermischen Linse unter den zur Verfügung stehenden Rahmenbedingungen nahezu erreicht wurde. Auch Variationen im Aufbau wie der Wechsel von der Fernfeld- zur Nahfeld-Detektion oder die Verwendung einer gekreuzten Strahlführung haben gezeigt, daß eine weitere Verbesserung der Nachweisgrenze durch die Weiterentwicklung des Detektorkopfes nur schwerlich möglich ist. Es kann daher davon ausgegangen werden, daß die Zukunft dieses Verfahrens nicht zuletzt von der Verfügbarkeit kleiner, durchstimmbarer Anregungslichtquellen und rauscharmer Probenlichtquellen abhängt.

⁶Optical parametric oscillators

Anhang

A.1 Die Temperaturverteilung

Die folgenden Überlegungen sollen dazu führen, eine Gleichung zur Beschreibung der räumlichen und zeitlichen Änderung der Temperatur in der Probe durch die photothermische Erwärmung mit dem Anregungslaser zu erhalten. Ausgangspunkt zur Lösung dieses Problems ist die Wärmeleitungsgleichung, eine Differentialgleichung, die die Wärme in einem infinitesimalen Volumenelement in der Probenlösung bilanziert. Zu ihrer Aufstellung kann von Überlegungen ausgegangen werden, die denen der allgemeinen Wärmebilanzierung von chemischen-technischen Reaktoren entsprechen [FF82].

Die Wärmeleitungsgleichung wird hier in kartesischen Koordinaten angegeben (siehe Abbildung 3.2-13). Für die Beschreibung der photothermisch induzierten Linse wird die z -Achse des Koordinatensystems auf die optische Achse des Anregungslaserstrahls gelegt. Die Abhängigkeit der Temperaturverteilung entlang der z -Achse findet keine Berücksichtigung, da angenommen wird, daß sich die Temperatur nur entlang der x - und y -Achse ändert [GLM⁺65, SKT82, FS83, CH84b, RVG86, Dov87].

Die Wärmeleitungsgleichung A.1-1 setzt sich aus der *Fourierschen Gleichung* (Ausdruck A) und einem *Wärmequellterm* (Ausdruck C) zusammen. Um eine Vorstellung von der Wirkung einer strömenden Probe zu erhalten und einen qualitativen Vergleich mit den Experimenten im Durchfluß zu ermöglichen, wird zusätzlich Strömung der Geschwindigkeit v_x entlang der x -Koordinate eingeführt, die zum Ausdruck B führt. Die z - und die y -Komponenten der Strömung v sollen nicht auftreten ($v \nabla \Delta T(x, y, t) \equiv v_x (\partial \Delta T(x, y, t) / \partial x)$; $v_y (\partial \Delta T(x, y, t) / \partial y) = 0$ und $v_z (\partial \Delta T(x, y, t) / \partial z) = 0$ mit der Temperaturänderung $\Delta T(x, y, t)$). Die Strömungsrichtung steht dann senkrecht auf der z -Achse, der optischen Achse des Anregungslaserstrahls. Die Strömungsgeschwindigkeit wird so definiert, daß sie für alle Koordinatenwerte x , y , z und t innerhalb der Probe den gleichen, konstanten Wert annimmt.

Die Aufstellung der Wärmeleitungsgleichung A.1-1 erfolgte unter folgenden Be-

dingungen [LL91]:

- Die Probenflüssigkeit soll inkompressibel sein. Zur Einhaltung dieser Voraussetzung müssen weitere Annahmen gemacht werden:
 - Die Strömungsgeschwindigkeit (v_x) ist klein gegenüber der Schallgeschwindigkeit der Probenflüssigkeit. (Bei der Strömung entstehende Druck- beziehungsweise Dichteänderungen werden vernachlässigt)
 - Der Druck in der Probe wird als konstant angesehen.
 - Die Temperaturänderungen ($\Delta T(x, y, t)$) sind so klein, daß die damit verbundenen Dichteänderungen bei der Behandlung der Wärmeleitungsgleichung vernachlässigbar sind⁷.
- Der Einfluß der Schwerkraft wird ignoriert (keine freie Konvektion).
- Die spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck C , die Dichte ρ , die dynamische Zähigkeit η und die Wärmeleitfähigkeit κ sollen zeitlich und räumlich konstant bleiben und damit nicht von der Temperatur abhängen.
- Die Temperaturdifferenzen ($\Delta T(x, y, t)$) sollen im Rahmen der bereits aufgestellten Annahmen so groß sein, daß die Temperaturänderungen aufgrund der Energiedissipation durch innere Reibung vernachlässigt werden können. (Die von der Zähigkeit abhängigen Terme bleiben unberücksichtigt.)

Die hier behandelte Wärmeleitungsgleichung lautet damit

$$\underbrace{\frac{\partial \Delta T(x, y, t)}{\partial t}}_A = \beta \nabla^2 \Delta T(x, y, t) - v_x \underbrace{\frac{\partial \Delta T(x, y, t)}{\partial x}}_B + \underbrace{\frac{Q(x, y, t)}{C\rho}}_C \quad (\text{Gl. A.1-1})$$

und wurde in ähnlicher Form von R. Gupta et al. für die photothermischen Verfahren eingeführt [Sel85, RVG86, Gup88, Gup92]. Sie enthält die photothermisch bewirkte Temperaturänderung $\Delta T(x, y, t)$ in Grad Kelvin mit der Zeit t in Sekunden. $\Delta T(x, y, t)$ ist definiert als die Differenz aus der Temperatur $T(x, y, t)$ und der Umgebungstemperatur T_0 : $\Delta T(x, y, t) = T(x, y, t) - T_0$. Des weiteren enthält die Gleichung A.1-1 die Temperaturleitfähigkeit β (cm^2/s), die als der Quotient aus der Wärmeleitfähigkeit κ ($\text{J}/(\text{cmKs})$) und der Wärmekapazität je Volumeneinheit C_V ($\text{J}/(\text{cm}^3\text{K})$) definiert ist: $\beta = \kappa/C_V$. Die Wärmekapazität pro Volumeneinheit C_V kann aus dem Produkt aus spezifischer Wärmekapazität bei konstantem Druck C ($\text{J}/(\text{gK})$) und der Dichte ρ (g/cm^3) erhalten werden. Der Wärmequellterm $Q(x, y, t)$

⁷Diese Annahme wird, nachdem die Wärmeleitungsgleichung gelöst wurde, wieder aufgehoben.

(J/(cm³s)) gibt die Wärme pro Zeit- und Volumeneinheit an, die zum Zeitpunkt t und am Ort x, y an die Probe durch strahlungslose Desaktivierung abgegeben wird.

Das Modell zur Beschreibung der Temperaturverteilung und damit die Lösung der Wärmeleitungsgleichung A.1-1 geht auf Vorstellungen von R. Gupta et al. sowie N. Dovichi et al. zurück [CJ59, VG88, Gup92, WD85b, Dov87]⁸. Bei den hier folgenden Ableitungen wird vorwiegend auf die Überlegungen von R. Gupta et al. zurückgegriffen [VG88]. Die mathematischen Ableitungen von N. J. Dovichi et al. weichen davon ab, obwohl dieselben Modellvorstellungen mit den gleichen Annahmen zugrunde liegen. Die Ergebnisse beider Arbeitskreise unterscheiden sich jedoch nur unwesentlich voneinander. In der hier vorgestellten Abhandlung wird das Modell um eine Modulationsfunktion f_m zur allgemeineren Beschreibung der Lasereinwirkung erweitert. $f_m(t)$ wurde aus dem Bestreben, einen für alle Arten der Laseranregung gültigen Ausdruck für die photothermisch induzierte Linse ableiten zu können, eingeführt. Die bislang in der Literatur angegebenen Ausdrücke unterscheiden sich demgegenüber durch die explizite Angabe eines dem jeweiligen Anregungsverfahren entsprechenden Wärmequellterms. [GLM⁺65, WD85c, WD85b, WD85a, WD86, RVG86, VG88, Gup92].

Die Lösung der Wärmeleitungsgleichung A.1-1 liefert die Temperaturänderung $\Delta T(x, y, t)$ und damit die zeitliche und örtliche Temperaturverteilung in der Probe [VG88]. Die Gleichung A.1-1 kann nur unter Einhaltung der folgenden Annahmen angewendet beziehungsweise gelöst werden [WD90]:

- Das Intensitätsprofil $I(x, y, t)$ des Anregungslaserstrahls läßt sich durch eine Gaußfunktion beschreiben. Er operiert dann in der transversal elektro-magnetischen Grundmode, der TEM₀₀-Mode [Win84].
- Der Radius des Anregungslaserstrahls bleibt über die ganze Probe konstant. Er entspricht dem Strahltaillenradius W_0 . Mit dieser Annahme wird die Aufweitung des Anregungslaserstrahls durch die photothermisch induzierte Linse vernachlässigt, außerdem bleibt seine Divergenz unberücksichtigt. Die Anregungslaserstrahlverjüngung und -aufweitung zur Strahltaille hin und von ihr weg werden vernachlässigt. Daraus folgt, daß die Probe sehr viel schmaler als die Tiefe des Fokus des Anregungslaserstrahls sein muß [ST91].
- Die Extinktion E befolgt das Lambert-Beersche Gesetz $E = l \cdot a$ mit der Wechselwirkungstrecke l und dem linearen dekadischen Absorptionskoeffizienten a .

⁸Das Modell beschreibt eher eine schwach lichtabsorbierende unendlich ausgedehnte homogene Feststoffplatte der Dicke l , die mit konstanter Geschwindigkeit v_x ohne Richtungsänderung senkrecht zum Anregungslaserstrahl bewegt wird.

Die gesamte absorbierte Energie wird durch strahlungslose Desaktivierungsprozesse in Form von Wärme an die Umgebung abgegeben. Außerdem ist die Extinktion E der Probe so klein, daß die Intensität des Anregungslaserlichtes nur um einen unbedeutenden Prozentsatz abgeschwächt wird. Dadurch kann ihre Änderung entlang der Probe durch Lichtabsorption vernachlässigt werden.

- Neben der Wärmeleitfähigkeit κ , der Dichte ρ , und der spezifischen Wärmekapazität C hängt auch die Extinktion E nicht von der durch den Anregungsprozeß bewirkten Temperaturänderung ab. Diese Näherung gilt nur für Proben, die eine schwache Extinktion aufweisen, da dann die Änderung der Temperatur durch das Anregungslicht klein bleibt.
- Die Probe ist in der xy -Ebene unendlich ausgedehnt und vollkommen homogen. Wandeffekte werden nicht berücksichtigt.

Aus dem Produkt von linearem Absorptionskoeffizienten a' und der durch Gauß-Verteilung ausgezeichneten Anregungslaserstrahlintensität $I(x, y, t)$ ergibt sich der Wärmequellterm. Der lineare Absorptionskoeffizient a' entspricht dem linearen dekadischen Absorptionskoeffizienten a multipliziert mit dem natürlichen Logarithmus aus 10.

$$Q(x, y, t) = a' \cdot I(x, y, t) = \frac{2 \cdot 2,303aP}{\pi W_0^2} \left[\exp \left(\frac{-2(x^2 + y^2)}{W_0^2} \right) \right] \cdot f_m(t) \quad (\text{Gl. A.1-2})$$

In der Gleichung A.1-2 legt der lineare dekadische Absorptionskoeffizient a (cm^{-1}) den Anteil an Energie fest, der in der Lösung am Ort x, y in Form von Wärme verbleibt. Er ist definiert als das Produkt aus der Konzentration c (mol/l) und dem molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ ($1/(\text{mol cm})$). P ist die Leistung des Anregungslasers in Watt. Die dimensionslose Modulationsfunktion $f_m(t)$ legt den zeitlichen Verlauf der Einstrahlung des Anregungslaserstrahls fest.

Im Falle gepulster Anregung ist die Anregungsdauer verglichen mit der Zeit, in der sich Wärmeleitung auswirkt, so kurz, daß für die Modulationsfunktion $f_m(t)$ eine einfache Rechteckfunktion als Näherung eingesetzt werden kann. Für die Leistung P in der Gleichung A.1-2 kann der Quotient aus der Anregungslaserenergie E_0 und der Pulsdauer des Anregungslasers t_0 eingesetzt werden. Die Modulationsfunktion $f_m(t)$ ist dann definiert als:

$$f_m(t) = \begin{cases} 1 & \text{für } 0 \leq t \leq t_0 \\ 0 & \text{für } 0 > t \\ 0 & \text{für } t > t_0 \end{cases} \quad (\text{Gl. A.1-3})$$

Für einen mit einem mechanischen Chopper modulierten cw Laser, der zum Zeitpunkt $t = 0$ eingeschaltet wird, dessen Periodendauer gleich t_0 ist und dessen

Schwingungen mit $n = 0, 1, 2, 3 \dots \infty$ durchgezählt werden, ergibt sich

$$f_m(t) = \begin{cases} 0 & \text{für } 0 > t \\ 0 & \text{für } (n+1) \cdot t_0 > t > (0,5+n) \cdot t_0 \\ 1 & \text{für } n \cdot t_0 \leq t \leq (0,5+n) \cdot t_0 \end{cases} \quad (\text{Gl. A.1-4})$$

für alle n . Damit hat $f_m(t)$ die Form einer bei $t = 0$ beginnenden periodischen Rechteckfunktion.

Als Lösung für die Wärmeleitungsgleichung A.1-1 auf Seite 124 ergibt sich mit dem Wärmequellterm $Q(x, y, t)$ (siehe Gleichung A.1-2) die Temperaturänderung $\Delta T(x, y, t)$ in Abhängigkeit von der Zeit t und dem Ort x, y für beliebige Modulationsfunktionen $f_m(t)$ (die Ableitung findet sich bei R. Gupta und R. Vyas [VG88]):

$$\Delta T(x, y, t) = \frac{4,606aP}{4\pi\kappa t_c} \int_0^t \frac{f_m(\tau)}{1 + \frac{2(t-\tau)}{t_c}} \times \exp\left(\frac{-2((x - v_x(t-\tau))^2 + y^2)}{W_0^2 \left(1 + \frac{2(t-\tau)}{t_c}\right)}\right) d\tau. \quad (\text{Gl. A.1-5})$$

t_c ist eine Zeitkonstante, die auch als *charakteristische Zeit* bezeichnet wird und die folgendermaßen definiert ist:

$$t_c = \frac{W_0^2}{4\beta} = \frac{W_0^2 \rho C}{4\kappa} \quad (\text{Gl. A.1-6})$$

Das Integral in Gleichung A.1-5 ist im allgemeinen nur numerisch lösbar. Jedoch läßt sich für die gepulste Anregung mit einer Probe, in der Konvektion ausgeschlossen ($v_x = 0$ m/s) ist, eine geschlossene Lösung angeben [FS83, VG88, Dov87].

A.2 Herleitung des TL-Signals $S(t)$

Für die Intensität des Probenlaserstrahls $I(r, t)$ am Ort $r = \sqrt{x^2 + y^2}$ wird vorausgesetzt, daß sie einer Gauß-Verteilung entspricht. Außerdem wird zur Vereinfachung angenommen, daß die Apertur der Lochblende wesentlich kleiner ist als die Ausdehnung des Probenlaserstrahls in der Lochblendenebene ($r_{Lb} \ll w_D(t)$) (siehe Abbildung 1.2-1). Die Probenlaserleistung $P_D(t)$, die hinter der Lochblende detektiert werden kann, lautet dann [ST91]:

$$P_D(t) = \int_0^{r_{Lb}} I(r, t) 2\pi r dr \simeq 2P \frac{2r_{Lb}^2}{w_D^2(t)}. \quad (\text{Gl. A.2-1})$$

Durch Einsetzen der Gleichung A.2-1 in die Definitionsgleichung von $S(t)$ (1.2-3 auf Seite 16) ergibt sich [VG88]:

$$S(t) = \frac{w_D^2(0) - w_D^2(t)}{w_D^2(0)}, \quad (\text{Gl. A.2-2})$$

wobei $w_D^2(t)$ im Nenner durch $w_D^2(0)$ ersetzt wurde, da die Änderung des Probenlaserstrahlradius durch die photothermisch induzierte Linse klein ist⁹.

Durch Anwendung des ABCD-Gesetzes und Umformung wird ein Ausdruck für $S(t)$ in Abhängigkeit von der Brennweite der Thermischen Linse erhalten [GLM⁺65, FS83, Dov87, VG88]:

$$S(t) = \frac{z_P}{f_x(t)} + \frac{z_P}{f_y(t)}. \quad (\text{Gl. A.2-3})$$

Die Einführung einer Brennweite in der xz -Ebene f_x und in der yz -Ebene f_y berücksichtigt den Astigmatismus der photothermisch induzierten Linse, der durch Konvektion entstehen kann.

Durch die Anwendung des Prinzips von Fermat und der Abhängigkeit des Brechungsindex von der Temperatur ist es möglich, einen Ausdruck für die Brennweite f_x zu erhalten [VG88]:

$$\frac{1}{f_x} = -l \cdot \frac{dn}{dT} \left(\frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2} \right)_{y=0} \quad (\text{Gl. A.2-4})$$

Zur Aufstellung der Gleichung A.2-4 wurden folgende zusätzliche Annahmen eingeführt [VG88]:

- Die Änderungen des Brechungsindex Δn durch die photothermische Erwärmung sind klein.

⁹Die Beziehungen $(P_D(t) - P_D(0))/P_D(0)$ und $(P_D(t) - P_D(0))/P_D(t)$ werden durch diese Näherung *identisch*. Das führte in der Literatur zu einer uneinheitlichen Handhabung der Definition von $S(t)$ [Dov87, FS83, VG88].

- Es gelten die Paraxial-Näherungen, die auf der Annahme beruhen, daß die Strahlen annähernd parallel zur optischen Achse, also der z -Achse, verlaufen [ST91, Hec91].
- Die Brennweiten f_x und f_y der photothermisch induzierten Linse sind sehr viel länger als die Schichtdicke der Probe l .
- Der Brechungsindex ändert sich entlang des Weges eines Strahles durch die Probe nicht.
(Diese Annahme läßt sich im Falle der gekreuzten Anordnung von Anregungs- und Probenlaserstrahl nicht aufrechterhalten.)
- Das Integral über den Weg s eines Strahles durch die Probe ist gleich der Länge der Probe: $\int_s ds = l$.

Analog zu f_x läßt sich ein Ausdruck für f_y erhalten.

Durch Einsetzen der Brennweiten f_x und f_y in die Gleichung A.2-3 für das TL-Signal ergibt sich [GLM⁺65, FS83, Dov87, VG88]:

$$S(t) = -z_P \cdot l \cdot \frac{dn}{dT} \cdot \left[\left(\frac{\partial^2 \Delta T}{\partial x^2} \right)_{y=0} + \left(\frac{\partial^2 \Delta T}{\partial y^2} \right)_{x=0} \right] \quad (\text{Gl. A.2-5})$$

Wird der in Anhang A.1 abgeleitete Ausdruck für die Temperaturverteilung (Gleichung A.1-5) in Gleichung A.2-5 eingesetzt, läßt sich für die kollineare Anordnung der Laserstrahlen schreiben [VG88]:

$$S(x, y, t) = \frac{18,424aPlz_P}{\pi\rho C} \left(\frac{dn}{dT} \right) \int_0^t \frac{f_m(t)}{W_0^4 \left(1 + \frac{2(t-\tau)}{t_c} \right)^2} \times \left\{ \left[2 - \frac{4(x - v_x(t-\tau))^2}{W_0^2 \left(1 + \frac{2(t-\tau)}{t_c} \right)} \right] \exp \left(\frac{-4(x - v_x(t-\tau))^2}{W_0^2 \left(1 + \frac{2(t-\tau)}{t_c} \right)} \right) + \left[2 - \frac{4y^2}{W_0^2 \left(1 + \frac{2(t-\tau)}{t_c} \right)} \right] \exp \left(\frac{-4y^2}{W_0^2 \left(1 + \frac{2(t-\tau)}{t_c} \right)} \right) \right\} d\tau. \quad (\text{Gl. A.2-6})$$

Die Berechnung von $S(x, y, t)$ mit Gleichung A.2-6 für beliebige Strömungsgeschwindigkeiten, Modulationsfunktionen und bei freier Wahl von x und y ist nur numerisch möglich. Die Gleichung kann jedoch unter bestimmten Annahmen wesentlich vereinfacht werden. Das TL-Signal $S(x, y, t)$ wird dazu nur entlang der optischen Achse des Anregungslaserstrahls, also bei $x = 0$ und $y = 0$, betrachtet.

Für die Modulationsfunktion $f_m(t)$ wird eine einfache Stufenfunktion gewählt, die bei $t = 0$ von 0 auf 1 wechselt und damit nur einen einzigen Einschaltvorgang des cw Anregungslasers beschreibt. Mit einer Strömungsgeschwindigkeit von $v_x = 0$ ergibt sich dann [FS83, Dov87, VG88]:

$$S(t) = \frac{4,606aPlz_P}{\pi\rho\beta CW_0^2} \left(\frac{dn}{dT} \right) \left(1 + \frac{t_c}{2t} \right)^{-1}. \quad (\text{Gl. A.2-7})$$

Für die Anregung mit einem gepulsten Laser läßt sich ebenfalls ein geschlossener Ausdruck für $S(t)$ angeben [FS83, Dov87, VG88]:

$$S(t) = \frac{2,303 \cdot 16aE_0lz_P}{\pi\rho CW_0^4} \left(\frac{dn}{dT} \right) \left(1 + \frac{2t}{t_c} \right)^{-2}. \quad (\text{Gl. A.2-8})$$

Dabei wird angenommen, daß die Pulsdauer t_0 gegen Null geht.

A.3 Rechnungen mit der Regressionsfunktion

Die Boxcar-Meßwerte entlang der y -Ortskoordinate bei der gepulsten gekreuzten NF-TL (siehe Abbildung 3.1-10) wurden durch die Funktion

$$f_{fit}(y, t_{dehn}) = \sum_{i=1}^3 a_i \cdot \exp\left(\frac{-(t_{dehn} \cdot y + b_i)^2}{c_i}\right) \quad (\text{Gl. A.3-1})$$

angepaßt. Die Anpassungsparameter a_i , b_i und c_i sind in Tabelle A.3-1 aufgelistet.

$a_1 = -0,733$ mV	$b_1 = 3$ μm	$c_1 = 5 \cdot 10^3$ μm^2
$a_2 = 0,514$ mV	$b_2 = 108$ μm	$c_2 = 3 \cdot 10^3$ μm^2
$a_3 = 0,35$ mV	$b_3 = -162$ μm	$c_3 = 3 \cdot 10^3$ μm^2

Tabelle A.3-1: Auflistung der Anpassungsparameter

Durch Wahl des dimensionslosen Faktors t_{dehn} konnte die Funktion $f_{fit}(y, t_{dehn})$ gestaucht oder gedehnt werden. Für jedes t_{dehn} sollte sichergestellt werden, daß das Integral

$$\text{konst} = \int_{-\infty}^{+\infty} S(t_{dehn}) \cdot f_{fit}(y, t_{dehn}) dy \quad (\text{Gl. A.3-2})$$

konstant blieb. Dafür wurde die Funktion $f_{fit}(y, t_{dehn})$ mit $S(t_{dehn})$ multipliziert:

$$F_{fit}(y, t_{dehn}) = f_{fit}(y, t_{dehn}) \cdot S(t_{dehn}) \quad (\text{Gl. A.3-3})$$

mit

$$S(t_{dehn}) = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} f_{fit}(y, t_{dehn}) dy \right|^{-1} = \left| t_{dehn} \sum_{i=1}^3 (a_i \sqrt{c_i \pi})^{-1} \right|. \quad (\text{Gl. A.3-4})$$

Durch Gleichung A.3-4 wurde gewährleistet, daß das Integral von $-\infty$ bis ∞ über $F_{fit}(y, t_{dehn})$ immer -1 war. Um die der Lichtleistung, die durch den Lichtwellenleiter geführt wurde, proportionale Größe $E_L(t_{dehn})$ zu erhalten, mußte das Bereichsintegral über der Kreisfläche des Lichtwellenleiterkerns von der Funktion $F_{fit}(y, t_{dehn})$ gebildet werden:

$$E_L(t_{dehn}) = 2 \cdot \int_0^{r_{LWL}} \int_{-\sqrt{r_{LWL}^2 - u^2}}^{\sqrt{r_{LWL}^2 - u^2}} F_{fit}(y, t_{dehn}) dy du \quad (\text{Gl. A.3-5})$$

Für den Lichtwellenleiterradius r_{LWL} wurden $100 \mu\text{m}$ eingesetzt. Zum Stauchen der Anpassungsfunktion wurde t_{dehn} mit 1,85 so gewählt, daß die beiden Maxima

(I,III) etwa bei $90 \mu\text{m}$ lagen. Zur Streckung wurde durch Extremwertrechnung der Wert für t_{dehn} gesucht, an dem die Funktion $E_L(t_{dehn})$ ein Minimum aufwies. Es ergab sich für t_{dehn} ein Wert von 1,35. Diese Werte in Gleichung A.3-5 eingesetzt ergaben für $E_L(1,35) = -1390 \mu\text{m}$ ($t \simeq 3 \text{ ms}$) und für $E_L(1,85) = -908 \mu\text{m}$ ($t \simeq 0 \text{ ms}$). Damit war die Lichtleistung des Probenlasers am Photodetektor hinter dem Lichtwellenleiter nach etwa 3 ms um den Faktor 1,5 größer als zum Zeitpunkt der Anregung.

Abbildungsverzeichnis

1.1-1	Prinzipskizze zur Funktionsweise der kollinearen Thermischen Linse.	8
1.2-1	Die geometrischen Verhältnisse bei der kollinearen Thermischen Linse zur Definition der Längenangaben und Koordinaten x, y und z	12
1.2-2	Zeitlicher Verlauf der Temperaturänderung entlang der optischen Achse.	13
1.2-3	Die Temperaturverteilung entlang der auf den Anregungslaserstrahlradius W_0 normierten x -Achse nach $t = 0,25, 0,5$ und $0,75$ s bei cw Laseranregung.	14
1.2-4	Darstellung eines mit der cw NF-TL gemessenen TL-Signals.	17
2.1-1	Schematische Darstellung der cw NF-TL.	22
2.1-2	Schematische Darstellung der kollinearen cw Nahfeld-Thermischen Linse und cw Fernfeld-Thermischen Linse mit Lichtwellenleiteranbindung.	27
2.1-3	Schematische Darstellung der gepulsten kollinearen NF-TL.	32
2.1-4	Vergleich von gemessenen und berechneten TL-Signalen bei der gepulsten kollinearen NF-TL.	34
2.1-5	Schematische Darstellung der gepulsten NF-TL mit $\alpha = 5, 1^\circ$ gekreuzten Laserstrahlen.	38
2.1-6	Schematische Darstellung der Überschneidung von Proben- und Anregungslaserstrahl bei der gekreuzten Thermischen Linse.	39
2.2-1	Schematische Darstellung der Durchflußapparatur.	42
2.2-2	Darstellung der Durchflußküvetten.	43
2.2-3	TL-Signal der cw NF-TL mit und ohne Pulsationsdämpfung.	44
2.2-4	Schematische Darstellung der HPLC mit der cw NF-TL aus 2.1.2.1 als Detektor.	46
2.2-5	Die für die cw NF-TL bei der HPLC verwendete Durchflußküvette.	46
2.4-1	2-Methyl-4,6-dinitrophenol (DNOC).	56
2.4-2	Absorptionsspektren von $2,7 \cdot 10^{-6}$ mol/l DNOC in Wasser bei pH 1, 2,5, 3,8, 4,5, 4,7, 6, 7 und 12.	57
2.4-3	Absorptionsspektrum von einer $5,1 \cdot 10^{-2}$ mol/l $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung.	59
2.4-4	Absorptionsspektrum von einer $1 \cdot 10^{-2}$ mol/l $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung.	59

3.1-1	Messung der Anregungslaserleistungsabhängigkeit der Lock-in-Messwerte TL_{MW}^{UL} bei der cw NF-TL.	62
3.1-2	Das prozentuale Rauschen des Lock-in-Verstärkers bei Messungen mit dem reinen Lösungsmittel gegen die Anregungslaserleistung bei der cw NF-TL. Die Linie charakterisiert den Verlauf der Meßreihe.	63
3.1-3	Messung der Anregungslaserenergieabhängigkeit der Boxcar-Meßwerte TL_{MW}^B bei der gekreuzten gepulsten NF-TL.	64
3.1-4	Abhängigkeit der Lock-in-Meßwerte von der Chopperfrequenz ν_{Ch} (Bild a) beziehungsweise der halben Schwingungsdauer $1/(2\nu_{Ch}) = t_{Ch}/2$ (Bild b).	66
3.1-5	Abhängigkeit des TL-Signals von der Chopperfrequenz.	67
3.1-6	Das prozentuale Rauschen des TL-Signals mit verschiedenen Auswertungsmethoden in Abhängigkeit von der Chopperfrequenz ν_{Ch}	69
3.1-7	Schematische Darstellung der gekreuzten TL in der xz -Ebene zur Definition Ortskoordinaten x_d und z'_d des Lichtwellenleiters (LWL).	70
3.1-8	Schematische Darstellung der gekreuzten TL in der xy -Ebene zur Definition der Ortskoordinaten x_d und y_d des Lichtwellenleiters (LWL).	70
3.1-9	Abhängigkeit der Boxcar-Meßwerte von dem Abstand x_d bei $y_d = 0$ μm , ermittelt mit der gekreuzten gepulsten NF-TL.	72
3.1-10	Abhängigkeit der Boxcar-Meßwerte von dem Abstand y_d bei $x_d = 0$ μm , ermittelt mit der gekreuzten gepulsten NF-TL.	72
3.1-11	Schematisiertes Schnittbild zur Darstellung der einzelnen Strahlen des Probenlasers um die Intensitätsverteilung entlang der y -Achse in der Detektorebene zu erklären.	73
3.1-12	Darstellung des TL-Signals $TL_S(t)$ einer $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung mit der gepulsten gekreuzten cw NF-TL sowie eines berechneten TL-Signals $S(t)$	75
3.1-13	Intensitätsveränderung des Probenlaserlichtes auf der Detektorebene, verursacht durch die photothermisch induzierte Linse.	75
3.1-14	Abhängigkeit der Boxcar-Meßwerte vom Abstand z'_d zwischen Küvette und dem LWL.	76
3.1-15	Die Boxcar-Meßwerte einer $1 \cdot 10^{-3}$ mol/l $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ -Lösung und das prozentuale Rauschen des Boxcar-Verstärker-Signals in Abhängigkeit von dem Kerndurchmesser des Lichtwellenleiters bei der gekreuzten gepulsten NF-TL.	77
3.1-16	Die Lock-in-Meßwerte der cw NF-TL bei simulierter Variation der Probenraumlichtöffnung.	78
3.2-1	Das TL-Signal in Abhängigkeit von der Volumenströmungsgeschwindigkeit.	82
3.2-2	TL-Signal der gekreuzten gepulsten NF-TL in Abhängigkeit von der Volumenströmungsgeschwindigkeit.	82

3.2-3	Lock-in-Meßwerte der cw NF-TL in Abhängigkeit von der Volumenströmungsgeschwindigkeit und der $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Konzentration. Verwendet wurde eine Küvette mit kubischem Probenvolumen von $V = 450 \mu\text{l}$	84
3.2-4	Lock-in-Meßwerte der cw NF-TL in Abhängigkeit von der Volumenströmungsgeschwindigkeit und der $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ -Konzentration. Verwendet wurde eine Küvette mit zylindrischem Probenvolumen von $V = 80 \mu\text{l}$	84
3.2-5	Messungen zur Änderung der mittleren Probenlaserleistung $\overline{P_D}$ hinter der Lochblende bei unterschiedlichen Chopperfrequenzen und mit steigender Volumenströmungsgeschwindigkeit.	86
3.2-6	Lock-in-Meßwerte der cw NF-TL in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit unter Verwendung verschiedener Durchflußküvetten.	88
3.2-7	Kalibriergeraden für die cw NF-TL bei verschiedenen Durchflußgeschwindigkeiten, gemessen mit einer Küvette mit zylindrischem Probenvolumen von $80 \mu\text{l}$	90
3.2-8	Abhängigkeit des TL-Signals $TL_S(t)$ von der Volumenströmungsgeschwindigkeit.	91
3.2-9	Abhängigkeit der Lock-in-Meßwerte von der Durchflußgeschwindigkeit und der Chopperfrequenz.	92
3.2-10	Die Standardabweichung der Lock-in-Meßwerte gegen die Volumenströmungsgeschwindigkeit bei verschiedenen Chopperfrequenzen.	92
3.2-11	Die Boxcar-Meßwerte der gepulsten gekreuzten NF-TL in Abhängigkeit von der Volumenströmungsgeschwindigkeit.	94
3.2-12	Vereinfachte Darstellung der Strömungsverhältnisse in den Durchflußküvetten mit zylindrischem Probenvolumen.	96
3.2-13	Darstellung des Koordinatensystems zur Modellbeschreibung des TL-Signals.	96
3.2-14	Darstellung des Signals $S(t)$ in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit v_x berechnet mit Gleichung A.2-6.	97
3.2-15	Regressionsfunktionen und Messungen im Vergleich bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten.	99
3.2-16	Die Abhängigkeit der effektiven charakteristischen Zeit $t_{c,eff}$ von dem Anpassungsparameter $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ bei einer Durchflußgeschwindigkeit von $0,7 \text{ ml/min}$	101
3.2-17	Vergleich der Regressionsfunktion mit dem gemessenen TL-Signal.	101
3.2-18	Abhängigkeit des Anpassungsparameters $k_1(\kappa_{eff}^{-1}, E)$ von der Volumenströmungsgeschwindigkeit.	102
3.2-19	Abhängigkeit der Zeitkonstanten $t_{c,eff}$ von der Volumenströmungsgeschwindigkeit.	102

- 3.3-1 Konzentrationsreihe von DNOC bei pH 6 mit der cw NF-TL bei einer Anregungslaserwellenlänge von $\lambda = 363,8$ nm und einer Laserleistung von 150 mW. 110
- 3.3-2 Konzentrationsreihe von $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ in wäßriger 0,05 n HClO_4 -Lösung mit der cw TL bei einer Anregungslaserwellenlänge von $\lambda = 488$ nm und einer Laserleistung von 200 mW. 110
- 3.3-3 Konzentrationsreihe von $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ in wäßriger 0,1 n HClO_4 -Lösung mit der $5,1^\circ$ gekreuzten gepulsten NF-TL bei einer Anregungslaserwellenlänge von $\lambda = 575$ nm und einer Laserenergie von 2,75 mJ/Puls. 111
- 3.3-4 Konzentrationsreihe von $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ in wäßriger 0,1 n HClO_4 -Lösung mit der kollinearen, gepulsten NF-TL bei einer Anregungslaserwellenlänge von $\lambda = 575$ nm und einer Laserenergie von 2,75 mJ/Puls. . . 111
- 3.4-1 Chromatogramme der DNP - DNOC Trennung mit der HPLC. a) Auswertung mit dem Lock-in-Verstärker. b) Auswertung über den Regressionsalgorithmus. 116
- 3.4-2 Kalibriergeraden aus den Chromatogrammen der DNP - DNOC Trennung. a) Auswertung mit dem Lock-in-Verstärker. b) Auswertung über den Regressions- Algorithmus. 117

Tabellenverzeichnis

2.1-1	Daten für Wasser und Quarz zur Berechnung des TL-Signals der gepulsten kollinearen NF-TL.	35
3.3-1	Vergleich der Nachweisgrenzen von unterschiedlichen Auswerteverfahren. Die Meßdaten wurden mit wäßrigen DNOC-Lösungen beim pH 6 gewonnen.	106
3.3-2	Vergleichende Darstellung der Nachweisgrenzen bezüglich ihrer Methoden.	108
3.3-3	Literaturvergleich verschiedener Thermischer Linsen mit Wasser als Lösungsmittel und Nd^{3+} als Analyten.	113
3.4-1	Nachweisgrenzen c_g , linearer dekadischer Absorptionskoeffizient a_g , linearer Korrelationskoeffizient $korr$ und Aufgabemenge n_A mit verschiedenen Auswerteverfahren und Detektortypen bei der DNP-DNOC-Trennung mit der HPLC.	115
A.3-1	Auflistung der Anpassungsparameter	131

Literaturverzeichnis

- [ABRS78] G. Abbate, U. Bernini, E. Ragozzino, and F. Somma. The temperature dependence of the refractive index of water. *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 11(8):1167–72, 1978.
- [Ade92] K. Adelhelm. *Laserinduzierte Photoakustische Spektroskopie zum Nachweis organischer Schadstoffe in Lösungen*. Dissertation am Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1992.
- [AFA90] K. Adelhelm, W. Faubel, and H. J. Ache. Laser induced photoacoustic spectroscopy in liquid samples: temperature and solvent effects. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 338:259–64, 1990.
- [AFA91] K. Adelhelm, W. Faubel, and H. J. Ache. Fiber optic modified laser induced photoacoustic spectroscopy for the detection of organic pollutants in solutions. In D. Bićanić, editor, *Photoacoustic and photothermal phenomena III*, chapter 1, pages 41–45. Springer-Verlag, Heidelberg, 1991.
- [AFS71] O.M. Aly, S.D. Faust, and I.H. Suffet. Ultraviolet spectrophotometry in residue analysis. Spectra-structure correlation. In R.F Gould, editor, *Advances in Chemistry Series*, volume 104, pages 95–118. American Chemical Society, Washington D.C, 1971.
- [AM83] L. C. Aamodt and J. C. Murphy. Thermal effects in photothermal spectroscopy and photothermal imaging. *J. Appl. Phys.*, 54(2):581–90, 1983.
- [ARACRR90] E. F. Simo Alfonso, M. A. Rius Revert, M. C. Garcia Alvarez-Coque, and G. Ramis-Ramos. Reduction of convective low-frequency noise in thermal lens spectrometry. *Appl. Spectrosc.*, 44(9):1501–7, 1990.
- [Aur91] K Aurand. *Die Trinkwasserverordnung*. Erich Schmidt Verlag, Berlin, 3. Auflage, 1991.

- [BC77] D. Beyens and P. Calmettes. Temperature dependence of the refractive indices of liquids: deviation from the lorentz-lorenz formula. *J. Chem. Phys.*, 66(2):766-71, 1977.
- [BCG+87] R. T. Bailey, F. R. Cruickshank, R. Guthrie, D. Pugh, and I. J. M. Weir. Vibrational relaxation rate constants for sulfur hexafluoride from thermal lensing studies. *Chem. Phys.*, 114(3):411-16, 1987.
- [BCPM85] Raymond T. Bailey, Francis R. Cruickshank, David Pugh, and Kenneth M. Middleton. Vibration-vibration energy-transfer kinetics monitored by thermal lens. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 81(2):255-65, 1985.
- [BD87] Thierry Berthoud and Nathalie Delorme. Differential dual-beam thermal lensing spectrometry: determination of lanthanides. *Appl. Spectrosc.*, 41(1):15-19, 1987.
- [BDM85] Thierry Berthoud, Nathalie Delorme, and Patrick Mauchien. Beam geometry optimization in dual-beam thermal lensing spectrometry. *Anal. Chem.*, 57(7):1216-19, 1985.
- [Ber68] G.D. Bergland. A fast fourier transform algorithmus using base 8 iteration. *Math. Computation*, 22(2):275-79, 1968.
- [BFA91] B. Bohnert, W. Faubel, and H. J. Ache. Remote photothermal deflection spectroscopy for trace analysis of pesticides in aqueous solutions. In D. Bićanić, editor, *Photoacoustic and photothermal phenomena III*, chapter 1, pages 46-49. Springer-Verlag, Heidelberg, 1991.
- [BFA92] B. Bohnert, W. Faubel, and H. J. Ache. Comparison of collinear and transverse photothermal deflection spectroscopy for trace analysis of pesticides in water. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 343:513-7, 1992.
- [Bia86] Stephen E. Bialkowski. Pulsed laser thermal lens spectrophotometry of liquid samples using an optical fiber beam guide with interference orthogonal signal processing. *Anal. Chem.*, 58(8):1706-10, 1986.
- [Bic91] D. Bićanić editor, *Photoacoustic and Photothermal Phenomena III*. Springer-Verlag, Heidelberg, 1991.
- [BK56] C. V. Banks and D. W. Klingman. Spectrophotometric determination of rare earth mixtures. *Anal. Chim. Acta*, 15:356-363, 1956.

- [BM82] Clifford E. Buffett and Michael D. Morris. Thermal lens detection for liquid chromatography. *Anal. Chem.*, 54(11):1824-5, 1982.
- [BM83a] Clifford E. Buffett and Michael D. Morris. Convective effects in thermal lens spectroscopy. *Appl. Spectrosc.*, 37(5):455-8, 1983.
- [BM83b] Clifford E. Buffett and Michael D. Morris. Microcell thermal lens detector for liquid chromatography. *Anal. Chem.*, 55(2):376-8, 1983.
- [Boh92] B. Bohnert. *Transversale und kollineare Photothermische Ablenkungsspektroskopie zur Untersuchung wässriger Systeme anorganischer und umweltrelevanter organischer Schadstoffe*. Dissertation am Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1992.
- [Boo80] C. de Boor. FFT as nested multiplication, with a twist. *SIAM J. Sci. Stat. Comput.*, 1:173-8, 1980.
- [Bor91] *Turbo Pascal 6.0 Programmierhandbuch*. München, 2. Auflage, 1991.
- [Bri89] E.O. Brigham. *FFT Schnelle Fourier-Transformation*. R. Oldenbourg Verlag, München, 4. Auflage, 1989.
- [BW80] M. Born and E. Wolf. *Principles of Optics*. Pergamon Press, Elmsford, New York, 6th edition, 1980.
- [CDL91] Jizheng Cao, Yanzhou Deng, and Qingyao Luo. Study on cross-beam laser thermal lens spectrometry. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*, 12(1):33-5, 1991.
- [CFG93] A. Chartier, C. G. Fox, and J. Georges. Evaluation of thermal lens detection in flow injection with high background absorbance. *Analyst*, 118(2):157-60, 1993.
- [CG78] A. J. Cessna and R. Grover. Spectrophotometric determination of dissociation constants of selected acidic herbicides. *J. Agric. Food Chem.*, 26(1):289-92, 1978.
- [CG91] A. Chartier and J. Georges. Is thermal lens spectrometry an absolute method for fluorescence quantum yield and absorbance measurements. *J. Phys. IV*, 1(C7):681-4, 1991.
- [CGM90] A. Chartier, J. Georges, and J. M. Mermet. Limitation of the thermal - lens method in fluorescence quantum-yield measurements. *Chem. Phys. Lett.*, 171(4):347-52, 1990.

- [CH84a] C. A. Carter and J. M. Harris. Thermal lens absorption measurements on small volume samples. *Anal. Chem.*, 56(6):922-5, 1984.
- [CH84b] Christine A. Carter and Joel M. Harris. Comparison of models describing the thermal lens effect. *Appl. Opt.*, 23(3):476-81, 1984.
- [CJ59] H.S. Carslaw and J.C. Jaeger. *Conduction of heat in solids*. Clarendon Press, Oxford, 2nd edition, 1959.
- [Coh87] *The coherent innover 200 series ion laser; operator's Manual*. Palo Alto, California, 1987.
- [Dar71] K. Daree. Photochemical blooming of laser beams. *Opt. Commun.*, 4:238, 1971.
- [Dav92] L. R. David, editor. *CRC Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton, 73rd edition, 1992.
- [DCL91] Yanzhuo Deng, Jizheng Cao, and Qingyao Luo. Determination of gel electrophoretogram of proteins by thermal lens scanning. *Fenxi Huaxue*, 19(11):1291-4, 1991.
- [Del91] N. Delorme. Rare-earth trace determination by simultaneous laser-induced fluorescence and thermal lensing spectroscopy after high performance liquid chromatography separation. *Radiochim. Acta*, 52-53(Pt. 1):105-10, 1991.
- [DH80] N. J. Dovichi and J. M. Harris. Differential thermal lens calorimetry. *Anal. Chem.*, 52(14):2338-42, 1980.
- [DH81a] N. J. Dovichi and J. M. Harris. Thermal lens calorimetry for flowing samples. *Anal. Chem.*, 53(4):689-92, 1981.
- [DH81b] N.J. Dovichi and J.M. Harris. Time-resolved thermal lens calorimetry. *Anal. Chem.*, 53(1):106-109, 1981.
- [DNW84] N. J. Dovichi, T. G. Nolan, and W. A. Weimer. Theory for laser-induced photothermal refraction. *Anal. Chem.*, 56(9):1700, 1984.
- [Dov87] N. J. Dovichi. Thermo-optical spectrophotometries in analytical chemistry. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, 17(4):357-423, 1987.
- [Dov88] N. J. Dovichi. Pushing back the limits of detection. *Chem. Br.*, 24(9):895-8, 1988.

- [DZNB87] N. J. Dovichi, F. Zarrin, T. G. Nolan, and D. J. Bornhop. Laser detectors for capillary liquid chromatography. *Spectrochim. Acta Part B*, 43B(4-5):639-49, 1987.
- [EB89] Steven R. Erskine and Donald R. Bobbitt. Obliquely crossed, differential thermal lens measurements under conditions of high background absorbance. *Appl. Spectrosc.*, 43(4):668-74, 1989.
- [Fas78] Chairman: V. A. Fassel. Nomenclature, symbols, units and their usage in spectrochemical analysis-II. data interpretation. *Spectrochim. Acta*, 33B:241-5, 1978.
- [FF82] E. Fitzer and W. Fritz. *Technische Chemie*. Springer-Verlag, Berlin, 2. Auflage, 1982.
- [FS79] H. L. Fang and R. L. Swofford. Analysis of the thermal lensing effect for an optically thick sample - a revised model. *J. Appl. Phys.*, 50(11):6609-15, 1979.
- [FS83] H. L. Fang and R. L. Swofford. The thermal lens in absorption spectroscopy. In David S. Kliger, editor, *Ultrasensitive LASER-Spectroscopy*, chapter 3, pages 175-232. Academic Press, New York, London, 1983.
- [FSS+94] W. Faubel, T. Schulz, B. S. Seidel, E. Steinle, and H. J. Ache. Comparison of PAS, PDS, TL and PTPS for trace analysis of pesticides in water. *Journal de Physique-Colloque*, in press, 1994.
- [FT89a] M. Franko and C.D. Tran. Temperature effect on photothermal lens phenomena in water. Photothermal defocusing and focusing. *Chem. Phys. Lett.*, 158(1/2):31-36, 1989.
- [FT89b] Mladen Franko and Chieu D. Tran. Water as a unique medium for thermal lens measurements. *Anal. Chem.*, 61(15):1660-6, 1989.
- [FT91a] M. Franko and C. D. Tran. Characterization of chemical reactions by thermal lens spectrometry. In D. Bićanić, editor, *Photoacoustic and photothermal phenomena III*, chapter 4, pages 273-75. Springer-Verlag, Heidelberg, 1991.
- [FT91b] Mladen Franko and Chieu D. Tran. Thermal lens effect in electrolyte and surfactant media. *J. Phys. Chem.*, 95(17):6688-96, 1991.

- [FT91c] Mladen Franko and Chieu D. Tran. Thermal lens technique for sensitive kinetic determinations of fast chemical reactions. i. theory. *Rev. Sci. Instrum.*, 62(10):2430-7, 1991.
- [FT91d] Mladen Franko and Chieu D. Tran. Thermal lens technique for sensitive kinetic determination of fast chemical reactions. ii. experiment. *Rev. Sci. Instrum.*, 62(10):2438-42, 1991.
- [FUI83] Kiyokazu Fuke, Masayasu Ueda, and Michiya Itoh. Thermal lensing study of singlet oxygen reactions. *J. Am. Chem. Soc.*, 105(5):1091-6, 1983.
- [FW91] K. Friedrich and H-G. Walther. The effect of edges on photothermal imaging. *J. Appl. Phys.*, 70(9):4697-701, 1991.
- [Gas78] J.D. Gaskill. *Linear systems, Fourier transforms, and optics*. John Wiley & Sons, New York, 1978.
- [GC86] Joseph R. Guckert and Robert W. Carr. Application of the thermal lens technique to infrared multiple photon photochemistry. Estimation of transient temperatures in cyclobutanone. *J. Phys. Chem.*, 90(18):4286-94, 1986.
- [Geo93] J. Georges. Time-resolved thermal lens spectrometry: Study of radiationless deactivation processes. *Spectrochimica Acta Rev.*, 15(1):39-51, 1993.
- [GG91] V. P. Grishko and V. I. Grishko. Photochemical thermal - lens spectroscopy. ii. Photoreduction of molybdophosphoric acid. *Sib. Khim. Zh.*, 6:29-35, 1991.
- [GGK91] V. I. Grishko, V. P. Grishko, and Yu. Ya. Kuzyakov. Photochemical thermal - lens spectroscopy. i. Single-quantum non-chain reaction. *Sib. Khim. Zh.*, 6:20-8, 1991.
- [GLM⁺64] J. P. Gordon, C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 9(2):501, 1964.
- [GLM⁺65] J. P. Gordon, C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, and J. R. Whinnery. Long-transient effects in lasers with inserted liquid samples. *J. App. Phys.*, 36(1):3-8, 1965.

- [GM89] Joseph Georges and Jean Michel Mermet. Dual-beam thermal lens spectrophotometry in flowing samples with chopped continuous wave laser excitation. *Analyst (London)*, 114(5):541-6, 1989.
- [GSF72] F.R. Grabiner, D.R. Siebert, and G.W. Flynn. Laser induced time-dependent thermal lensing studies of vibrational relaxation: Translational cooling in CH₃F. *Chem. Phys. Lett.*, 17(2):189-92, 1972.
- [Gup88] R. Gupta. *Photothermal investigations of solids and fluids*. Academic Press, New York, 1988.
- [Gup92] R. Gupta. Principles of photothermal spectroscopy in fluids. In A. Mandelis, editor, *Progress in photothermal and photoacoustic science and technology*, volume 1, chapter 3, pages 95-151. Elsevier, New York, Amsterdam, 1992.
- [Hec91] E. Hecht. *Optik*. Addison-Wesley, 1. unveränderter Nachdruck von 1989, Bonn, München, 1991.
- [Hig92] T. V. Higgins. Nonlinear crystals: where the colors of the rainbow begin. *Laser Focus World*, 1992.
- [HMZ84] M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, 2. Auflage, 1984.
- [Hun64] J.N. Hunt. *Incompressible fluid dynamics*. American Elsevier, New York, 1964.
- [HW73] C. Hu and J. R. Whinnery. New thermo-optical measurement method and a comparison with other methods. *Appl. Opt.*, 12(1):72-79, 1973.
- [INI87] Totaro Imasaka, Kazuhiko Nakanishi, and Nobuhiko Ishibashi. A couple of optical fibers for thermal lens spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 59(11):1554-7, 1987.
- [Isr81] H. Israel. Signal aus dem Rauschen. *Funkschau*, 8:67-68, 1981.
- [KFA91] Q. E. Khuen, W. Faubel, and H. J. Ache. *Photoakustische Spurenbestimmungen von anorganischen Schadstoffen*. Kenforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Bericht KfK-4915, Karlsruhe, 1991.
- [KFA94a] Q. E. Khuen, W. Faubel, and H. J. Ache. Cw and pulsed photothermal deflection spectroscopy on textile dyes solutions. *Journal de Physique-Colloque*, in press, 1994.

- [KFA94b] Q. E. Khuen, W. Faubel, and H. J. Ache. The limit of detection in transversal photothermal deflection spectroscopy with light scattering samples. *Fresenius J. Anal. Chem.*, in press, 1994.
- [KG68] T. Kushida and J.E. Geusic. Optical refrigeration in Nd-doped yttrium aluminum garnet. *Phys. Rev. Lett.*, 21(16):1172-5, 1968.
- [Khu94] Q. E. Khuen. *Transversale Photothermische Ablenkung mit Latex-Kolloiden*. Dissertation in Vorbereitung am Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1994.
- [KN86] M. Klose and J.U. Naberuchin. *Wasser-Struktur und Dynamik*. Akademie Verlag, Berlin, 1986.
- [Kor39] G. Kortüm. Über die Zuordnung von Elektronenbanden in Lösungsspektren. *Z. Physikal. Chem. B*, 41(1):39, 1939.
- [Kor41] G. Kortüm. Über die Mesomerie nitrogruppenhaltiger Anionen. *Ber. Detsch. Chem. Ges.*, 74(3):409, 1941.
- [Kre77] L. B. Kreuzer, 1977. U.S. Pat., 4,048,499.
- [KS87] C. N. Kettler and M. J. Sepaniak. Pulsed-laser photothermal refraction detection in capillary liquid chromatography. *Anal. Chem.*, 59(13):1736, 1987.
- [LH81] R.A. Leach and J.M. Harris. Thermal lens calorimetry. Application to chromatographic detection. *J. Chromatogr.*, 218:15-19, 1981.
- [LJW92] Wencheng Liu, Juguang Jin, and Songyue Wang. Spectroscopic properties of obliquely crossed and differential thermal lens spectrometry. *Fenxi Huaxue*, 20(5):532-4, 1992.
- [LK92] S. F. Lebedkin and A. D. Klimov. Quantum yield wavelength dependence of iodine photodissociation in hexane and benzene studied by the time-resolved thermal lens method. *Chem. Phys. Lett.*, 190(3-4):313-18, 1992.
- [LL91] L.D. Landau and E.M. Lifschitz. *Lehrbuch der theoretischen Physik: Hydrodynamik. Band VI*. Akademie Verlag, Berlin, 5. Auflage, 1991.
- [LSA76] M.E. Long, R.L. Swofford, and A.C. Albrecht. Thermal lens technique: a new method of absorption spectroscopy. *Science*, 191(4223):183-5, 1976.

- [LZCL88] Zengfa Li, Guangyin Zhang, Qingrui Cai, and Sa Li. Absolute fluorescence quantum efficiency determination of oxazine 1 perchlorate by thermal lens effect. *Guangxue Xuebao*, 8(12):1109–14, 1988.
- [Man92] A. Mandelis, editor. *Progress in photothermal and photoacoustic science and technology*. Elsevier, New York, 1992.
- [Mar92] A. O. Marcano. Laser-induced bubble trapping in liquids and its effect on light thermal blooming. *Appl. Opt.*, 31(15):2757–64, 1992.
- [MDBM88] Christophe Moulin, Nathalie Delorme, Thierry Berthoud, and Patrick Mauchien. Double beam thermal lens spectroscopy for actinides detection and speciation. *Radiochim. Acta*, 44-45(Pt. 1):103–6, 1988.
- [Mea83] M. L. Meade. *Lock-in amplifiers: principles and applications*. Peter Peregrinus Ltd., London, 1983.
- [MEC74] H. V. Malmstadt, C. G. Enke, and S. R. Crouch. *Electronic measurements for scientists*. W. A. Benjamin, Inc., Menlo Park, California, 1974.
- [Mey92] Herausgeber V. Meyer. *Praxis der Hochleistungs-Flüssigchromatographie*. Salle und Sauerländer, Frankfurt a. M., 7. Auflage, 1992.
- [MF88] K. V. Miles and T. E. Furtak. *Optik*. Springer-Verlag, 2. Auflage, Berlin, 1988.
- [MII81] K. Miyaishi, T. Imasaka, and N. Ishibashi. Thermal lensing spectrophotometric analysis with ion-pair solvent extraction. *Anal. Chim. Acta*, 124:381–9, 1981.
- [MII82] Kazuhiko Miyaishi, Totaro Imasaka, and Nobuhiko Ishibashi. Thermal lens spectrometry based on image detection of a probe laser beam. *Anal. Chem.*, 54(12):2039–44, 1982.
- [Mor83] Michael D. Morris. Thermal lens detectors for high performance chromatographies. *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 426(5):116–20, 1983.
- [NB85] Scott L. Nickolaisen and Stephen E. Bialkowski. Pulsed infrared laser thermal lens spectrometry of flowing gas samples. *Anal. Chem.*, 57(3):758–62, 1985.

- [NB86] Scott L. Nickolaisen and Stephen E. Bialkowski. Pulsed laser thermal lens spectrophotometry for flowing liquid detection. *Anal. Chem.*, 58(1):215-20, 1986.
- [NBD87] T. G. Nolan, D. J. Bornhop, and N. J. Dovichi. Crossed-beam thermal - lens detection for 0.25-mm diameter microbore liquid chromatography. separation of 2,4-dinitrophenylhydrazones. *J. Chromatogr.*, 384:189-95, 1987.
- [ND86] T. G. Nolan and N. J. Dovichi. Ultrasensitive analysis with the crossed-beam thermal lens. *IEEE Circuits and Devices Magazine*, 2:54, 1986.
- [ND87] T. G. Nolan and N. J. Dovichi. Subfemtomole detection limit for amino acid determination with laser-induced crossed-beam thermal lens detection. *Anal. Chem.*, 59(23):2803-5, 1987.
- [NHD85] T. G. Nolan, B. K. Hart, and N. J. Dovichi. Photothermal refraction as a microbore liquid chromatography detector in femtomole amino acid determination. *Anal. Chem.*, 57(13):2703-5, 1985.
- [NII85] Kazuhiko Nakanishi, Totaro Imasaka, and Nobuhiko Ishibashi. Thermal lens spectrophotometry of phosphorus using a near-infrared semiconductor laser. *Anal. Chem.*, 57(7):1219-23, 1985.
- [NII87] Kazuhiko Nakanishi, Totaro Imasaka, and Nobuhiko Ishibashi. Single-mode and multimode optical fibers for light introduction in thermal lens spectrophotometry. *Anal. Chem.*, 59(11):1550-4, 1987.
- [NWD84] T. G. Nolan, W. A. Wiemer, and N. J. Dovichi. Laser-induced photothermal refraction for small volume absorbance determination. *Anal. Chem.*, 56(9):1704-7, 1984.
- [OCR+87] Nicolo Omenetto, Paolo Cavalli, Guglielmo Rossi, Giovanni Bidoglio, and Gregory C. Turk. Thermal lensing spectrophotometry of uranium(vi) with pulsed laser excitation. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2(6):579-83, 1987.
- [Oeh93] Toni Oehem. Technische Mitteilung der Firma Hewlett Packard, 1993.
- [Pap68] A. Papoulis. *Systems and transforms with applications in optics*. McGraw-Hill, New York, 1968.

- [PM84] Teng Ke Joseph Pang and Michael D. Morris. Liquid chromatography detection at the second harmonic of the modulated thermal lens. *Anal. Chem.*, 56(8):1467-9, 1984.
- [PM85] Teng Ke Joseph Pang and Michael D. Morris. Differential thermal lens liquid chromatography detector. *Anal. Chem.*, 57(11):2153-5, 1985.
- [Pow90] J. F. Power. Pulsed mode thermal lens effect detection in the near field via thermally induced probe beam spatial phase modulation: a theory. *Appl. Opt.*, 29(1):52-63, 1990.
- [PS88] Joan F. Power and E. D. Salin. Mode-mismatched laser induced thermal lens effect detection via spatial fourier analysis of beam profiles. *Anal. Chem.*, 60(9):838-42, 1988.
- [PT81] C. K. N. Patel and A.C. Tam. Pulsed optoacoustic spectroscopy of condensed matter. *Rev. Mod. Phys.*, 53(3):517-50, 1981.
- [RBWW81] H. Roseboom, C.J. Berkhoff, R.C.C. Wegman, and J.IJ. Wammes. Reversed-phase ion-pair high-performance liquid chromatography of nitrophenols. *J. Chromatography*, 208:331-37, 1981.
- [Ren81] S.B. Rentzsch. *Begriffe der Elektronik*. Franzis-Verlag GmbH, München, 1981.
- [RGB85] Gerald Rossbroich, Norman A. Garcia, and Silvia E. Braslavsky. Thermal - lensing measurements of singlet molecular oxygen: Quantum yields of formation and lifetimes. *J. Photochem.*, 31(1):37-48, 1985.
- [Rob67] R. A. Robinson. Dissociation constants of some substituted nitrophenols in aqueous solution at 25°C. *J. Research*, 71A(5):385-9, 1967.
- [Ros80] A. Rosencwaig. *Photoacoustics and Photothermal Spectroscopy (Chemical analysis)*, volume 57. Wiley, New York, 1980. Reprint 1990.
- [RR93] G. Ramis-Ramcs. Analytical characteristics, applications and perspectives in thermal lens spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 283:623-34, 1993.

- [RRACS⁺88] G. Ramis-Ramos, M. C. Garcia Alvarez-Coque, B. W. Smith, N. Omenetto, and J. D. Winefordner. Ultratrace determination of metals with dithizone by thermal lens spectrophotometry. *Appl. Spectrosc.*, 42(2):341–6, 1988.
- [RS92] R. J. Roach and R. D. Snook. Anomalous cw thermal lens behaviour of uranyl ion in aqueous carboxylic acid media. *Anal. Chim. Acta*, 262(2):231–41, 1992.
- [RSR92] Dorys Rojas, Robert J. Silva, and Richard E. Russo. Thermal lens spectroscopy using a diode laser and optical fibers. *Rev. Sci. Instrum.*, 63(5):2989–93, 1992.
- [RSSR91] Dorys Rojas, Robert J. Silva, Jonathan D. Spear, and Richard E. Russo. Dual-beam optical fiber thermal lens spectroscopy. *Anal. Chem.*, 63(18):1927–32, 1991.
- [RVG86] A. Rose, R. Vyas, and R. Gupta. Pulsed photothermal deflection spectroscopy in a flowing medium: a quantitative investigation. *Appl. Opt.*, 25(24):4626–43, 1986.
- [RWW81] H. Roseboom, J.I.J. Wammes, and R.C.C. Wegman. Determination of nitrophenol derivatives in various crops by reversed-phase ion-pair high-performance liquid chromatography. *Anal. Chim. Acta.*, 132:195–9, 1981.
- [SAGACRR92] E. F. Simo Alfonso, M. C. Garcia Alvarez-Coque, and G. Ramis-Ramos. An automatic system for thermal lens spectrometry and flowing samples. *Anal. Lett.*, 25(3):573–92, 1992.
- [SARRER⁺90] E. F. Simo Alfonso, G. Ramis-Ramos, J. M. Estela Ripoll, L. Hernandez Guerra, and V. Cerda Martin. Determination of metals with pyridylazoresorcinol by thermal lensing spectrometry in static and flow conditions. *Quim. Anal. (Barcelona)*, 9(3):245–54, 1990.
- [Sch88] H.R. Schwarz. *Numerische Mathematik*. G.B. Teubner, Stuttgart, 2. Auflage, 1988.
- [Sch91] A. Schikarski. *Trennung von Pestiziden mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie und Untersuchungen zu ihrer Detektion mit photothermischen Methoden*. Diplomarbeit am Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1991.

- [Sch92] G. Schwedt. *Taschenatlas der Analytik*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 1992.
- [Sel85] J. A. Sell. Gas velocity measurements using photothermal deflection spectroscopy. *Appl. Opt.*, 24(22):3725-35, 1985.
- [Sel87a] J. A. Sell. Optical ray tracing for crossed beam photothermal deflection spectroscopy. *Appl. Opt.*, 26(2):3725-35, 1987.
- [Sel87b] J.A. Sell, editor. *Photothermal investigations of solids and fluids*. Academic Press, Inc, Boston, 1987.
- [SF92] T. Schulz and W. Faubel. Photothermischer Near-Field-Sensor (PNFS) zur Wahrnehmung kleinster photothermischer Effekte, 19. 9. 1992. Patentanmeldung, Deutsches Patentamt München.
- [SFA93] B. S. Seidel, W. Faubel, and H. J. Ache. *Trennung von Pestiziden mit der Hochleistungsflüssigkeitschromatographie sowie ihre spektralphotometrische und elektrochemische Detektion*. Kenforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Bericht KfK-5182, Karlsruhe, 1993.
- [SKSO92] Tadashi Suzuki, Yoshizumi Kajii, Kazuhiko Shibuya, and Kinichi Obi. Photocyclization of diphenylamine studied by time-resolved thermal lensing . heat of reaction, energetics, and reactivity of intermediates. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65(4):1084-8, 1992.
- [SKT82] S.J. Sheldon, L.V. Knight, and J.M. Thorne. Laser-induced thermal lens effect: a new theoretical model. *Appl. Opt.*, 21(9):1663-1669, 1982.
- [SM78] R. L. Swofford and J. A. Morrell. Analysis of the repetitively pulsed dual-beam thermo-optical absorption spectrometer. *J. Appl. Phys.*, 49(7):3667-74, 1978.
- [ST85a] H. Sontag and A. C. Tam. Time-resolved flow-velocity and concentration measurements using a traveling thermal lens. *Opt. Lett.*, 10(9):436-8, 1985.
- [ST85b] H. Sontag and A.C. Tam. Time-resolved flow-velocity and concentration measurements using a traveling thermal lens. *Opt. Lett.*, 10(9):436-438, 1985.
- [ST91] B. E. A. Saleh and M. C. Teich. *Fundamentals of photonics*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1991.

- [Sta92] B. Stahr. *Quantitative und chelatometrische Bestimmung von Ni^{2+} sowie Np^{4+} , NpO_2^+ und NpO_2^{2+} in wässrigen Lösungen mittels der Laserinduzierten Gepulsten Photoakustischen Spektroskopie*. Dissertation am Kernforschungszentrum Karlsruhe, 1992.
- [SU70] K. Sasse and G. Unterstenhöfer. Akrizide. In R. Wegler, Herausgeber, *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*. Band 1. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1970.
- [SVKM84] Michael J. Sepaniak, John D. Vargo, Charles N. Kettler, and Michael P. Maskarinec. Open tubular liquid chromatography with thermal lens detection. *Anal. Chem.*, 56(8):1252-7, 1984.
- [SY86] Kristen J. Skogerboe and Edward S. Yeung. Single laser thermal lens detector for microbore liquid chromatography based on high-frequency modulation. *Anal. Chem.*, 58(6):1014-18, 1986.
- [TA87] Masahide Terazima and Toru Azumi. Measurement of the triplet lifetime and the quantum yield of triplet formation of phthalazine by the time-resolved thermal lens method. *Chem. Phys. Lett.*, 141(3):237-40, 1987.
- [TA89] Masahide Terazima and Tohru Azumi. Direct measurement of the enthalpy difference between enol and keto forms by the time-resolved thermal lens method: 7-hydroxyquinoline. *J. Am. Chem. Soc.*, 111(11):3824-6, 1989.
- [Tam88] A.C. Tam. Overview of photothermal spectroscopy. In J.A. Sell, editor, *Photothermal investigations of solids and fluids*, chapter 1, pages 1-31. Academic Press, Inc, Boston, 1988.
- [Tam91] A. C. Tam. Signal enhancement and noise suppression considerations in photothermal spectroscopy. In D. Bičanić, editor, *Photoacoustic and photothermal phenomena III*, chapter 6, pages 447-62. Springer-Verlag, Heidelberg, 1991.
- [Tay88] J. R. Taylor. *Fehleranalyse*. Verlag Chemie, Weinheim, 1988.
- [TF86] H. P. Thier and H. Frehse. *Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln*. Thieme Verlag, Stuttgart, 1986.
- [TFL92] Michelle A. Thompson, John C. Ford, and George R. Long. On-line detection in slab gel electrophoresis using thermal lens spectrophotometry. *Appl. Spectrosc.*, 46(6):945-7, 1992.

- [Tra91] C. D. Tran. Analytical thermal lens spectrometry: Past, present and future prospects. In D. Bićanić, editor, *Photoacoustic and photothermal phenomena III*, chapter 6, pages 463–73. Springer-Verlag, Heidelberg, 1991.
- [Tra92] C. D. Tran. Photothermal detectors for high-performance liquid chromatography. In G. Patonay, editor, *HPLC Detection*, chapter 6, pages 111–26. Verlag Chemie, Weinheim, 1992.
- [Tri85] EG-Richtlinie, Juni 1985. EG-Abt. Nr. L 229.
- [Tri86] Verordnung über Trinkwasser und über Wasser für Lebensmittelbetriebe, Mai 1986. § 2 Abs. 1 in Verbindung mit Anlage 2 Nr. 13; Bundesgesetzblatt. Jahrgang 1986, Teil 1.
- [TVF88] Chieu D. Tran and Timothy A. Van Fleet. Micellar induced simultaneous enhancement of fluorescence and thermal lensing. *Anal. Chem.*, 60(22):2478–82, 1988.
- [TX89] Chieu D. Tran and Minren Xu. Ultrasensitive thermal lens -circular dichroism spectropolarimeter for small-volume samples. *Rev. Sci. Instrum.*, 60(10):3207–11, 1989.
- [TYMO80] H. Tsubomura, N. Yamamoto, N. Matsuo, and Y. Okada. The visible absorption spectrum of water. *Proc. Japan Acad. Ser. B*, 56(7):403–07, 1980.
- [Ung89] K. K. Unger. *Handbuch der HPLC*. GTI-Verlag, Darmstadt, 1989.
- [VG88] R. Vyas and R. Gupta. Photothermal lensing spectroscopy in a flowing medium: theory. *Appl. Opt.*, 27(22):4701–4711, 1988.
- [VM87] W. R. A. Vauck and H. A. Müller. *Grundoperationen chemischer Verfahrenstechnik*. Verlag Chemie, 7. Auflage, Weinheim, 1987.
- [VMNG88] R. Vyas, B. Monson, Y-X. Nie, and R. Gupta. Continuous wave photothermal deflection spectroscopy in a flowing medium. *Applied Optics*, 27(18):3914–20, 1988.
- [WD85a] W. A. Weimer and N. J. Dovichi. Optimization of photothermal refraction for flowing liquid samples. *App. Spec.*, 36(6):1009–13, 1985.

- [WD85b] W. A. Weimer and N. J. Dovichi. Time-resolved crossed-beam thermal lens measurement as a nonintrusive probe of flow velocity. *Appl. Opt.*, 24(18):2981-6, 1985.
- [WD85c] W. A. Weimer and N. J. Dovichi. Time-resolved thermal lens measurements in flowing samples. *Anal. Chem.*, 57(13):2436-41, 1985.
- [WD86] W. A. Weimer and N. J. Dovichi. Simple model for the time dependence of the periodically excited crossed-beam thermal lens. *J. Appl. Phys.*, 59(1):225-30, 1986.
- [WD88] W. A. Weimer and N. J. Dovichi. Multichannel crossed-beam thermal lens measurements for absolute absorbance determination with pulsed laser excitation. *Anal. Chem.*, 60(7):662-5, 1988.
- [WD90] S. Wu and N. J. Dovichi. Fresnel diffraction theory for steady-state thermal lens measurements in thin films. *J. Appl. Phys.*, 67(3):1170-1182, 1990.
- [WD92] K. C. Waldron and N. J. Dovichi. Sub-femtomole determination of phenylthiohydantoin-amino acids: capillary electrophoresis and thermooptical detection. *Anal. Chem.*, 64(13):1396-99, 1992.
- [WE70] R. Wegler and L. Eue. Herbizide. In R. Wegler, Herausgeber *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*. Band 2. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, 1970.
- [Wea70] R. C. Weast, editor. *CRC Handbook of chemistry and physics*. CRC Press, Boca Raton, 51st edition, 1970.
- [Wei80] J. D. Weiss. Continuum-lens model of thermal blooming. *J. Opt. Soc. Am.*, 70(4):375-80, 1980.
- [Win84] A Winnacker. *Physik von Maser und Laser*. B.I.-Wissenschaftsverlag, Mannheim, Wien, Zürich, 1984.
- [WMD67] J. R. Whinnery, D. T. Miller, and F. Dabby. Thermal convection and spherical aberration distortion of laser beams in low-loss liquids. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, september 1967.
- [WW83] R.C.C. Wegman and J.I.J. Wammes. Determination of nitrophenols in water and sediment samples by high-performance liquid chromatography. *Med. Fac. Landbouww. Rijksuniv. Gent*, 48(4):961-9, 1983.