

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5815

Miniaturisierung photothermischer Meßverfahren

O. Dübel

Institut für Instrumentelle Analytik
Projekt Mikrosystemtechnik

August 1996

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5815

Miniaturisierung photothermischer Meßverfahren

Olaf Dübel

Institut für Instrumentelle Analytik
Projekt Mikrosystemtechnik

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1996

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Miniaturisierung photothermischer Meßverfahren

In der vorliegenden Arbeit wird die Miniaturisierung photothermischer Meßverfahren und hier speziell die photothermische Ablenkungsspektroskopie und die Thermische Linse beschrieben. Neben der systematischen Untersuchung der apparativen Parameter und deren Einfluß auf das photothermische Signal wurden Untersuchungen teilkohärenter Lichtquellen für die Einsetzbarkeit in photothermischen Verfahren durchgeführt. Der üblicherweise eingesetzte He-Ne Laser als Detektionslaser konnte durch eine Laserdiode mit Single-Mode Faser ersetzt werden.

Es wurden zwei Sensoren des Meßprinzips der photothermischen Ablenkung konstruiert, gefertigt und charakterisiert. Diese Sensoren entsprechen einer Verkleinerung der Meßanordnung im Vergleich zum Laboraufbau um den Faktor 238.

Zusätzlich wurden drei Sensoren für das Meßprinzip der Thermischen Linse entwickelt. Diese Sensoren wurden wie auch die Sensoren der photothermischen Ablenkung auf Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit untersucht. Der kleinste Sensor entspricht einer Verkleinerung der Meßanordnung im Vergleich zum Laboraufbau von etwa 2000.

Unter Verwendung von Schrittmotoren konnte erstmals eine dreidimensionale Darstellung der photothermischen Ablenkung sowie der Thermischen Linse erzielt werden.

Summary

Miniaturization of photothermal measurements

The attached paper describes the miniaturization of the photothermal measurements. Specifically, the photothermal deflection spectroscopy (PDS) and the thermal lens (TL) were analyzed. In addition to the systematical analysis of equipment components, the applicability of partly coherent light sources in photothermal measurements was investigated. The generally used configuration using a He-Ne laser as a detection laser was substituted by a laser diode with single mode fiber.

Two sensors were constructed and characterized for the PDS. The miniaturization of these sensors correspond with a factor of 238 in comparison with the laboratory setup.

In addition, three sensors were constructed and characterized for the TL. The miniaturization of the smallest sensor corresponds with a factor of about 2000 in comparison with the laboratory setup.

A three-dimensional picture of the photothermal deflection and the thermal lens was realized.

1 Einleitung	1
1.1 Aufgabenstellung der Arbeit	2
2 Die photothermischen und photoakustischen Verfahren	5
2.1 Photophysikalische Prozesse bei der Lichtabsorption	5
2.1.1 Strahlungslose Übergänge	7
2.2 Einführung in die photoakustischen und photothermischen Methoden	8
2.2.1 Photothermische Ablenkungsspektroskopie (PDS)	10
2.2.1.1 Prinzip und Signaldetektion der photothermischen Ablenkungsspektroskopie	10
2.2.2 Thermische Linse	12
2.2.2.1 Prinzip und Signaldetektion der Thermische Linse	13
2.2.2.2 Vergleich zwischen der Fernfeld- und der Nahfeld-Thermischen-Linse	15
3 Experimenteller Teil	16
3.1 Allgemeiner apparativer Aufbau	16
3.1.1 cw-modulierte Anregung für die PDS und die TL	16
3.1.2 Gepulste Anregung für die PDS und die TL	21
3.2 Auswahl und Optimierung der einzelnen apparativen Komponenten	23
3.2.1 Anregungslichtquelle	23
3.2.1.1 Laser	23
3.2.1.1.1 cw-Argonionen Laser	24
3.2.1.1.2 cw-Neodym-YAG Laser	25
3.2.1.1.3 Gepulster Neodym-YAG Laser	25
3.2.1.2 Weißlichtquellen	26
3.2.1.2.1 Xe-D1-Gasentladungs-Lampe	26
3.2.1.2.2 Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe	27

3.2.1.2.3 Vergleich der Weißlichtquellen	29
3.2.1.3 Vergleich der Strahlungsdichte der eingesetzten Anregungslichtquellen	32
3.2.2 Detektionslichtquellen	34
3.2.2.1 He-Ne Laser	34
3.2.2.2 Laserdiode (Halbleiterlaser)	35
3.2.3 Detektoren	38
3.2.3.1 Vierquadranten-Photodiode	38
3.2.3.2 Positionsempfindlicher Detektor (PSD)	39
3.2.3.3 Photodiodenarray	41
3.2.3.4 Vergleich der unterschiedlichen positionsempfindlichen Detektoren	41
3.2.3.5 Silizium-Photodiode mit Pinhole	43
3.2.4 Probenkammer	44
3.2.4.1 Verspiegelte Küvetten (Multipassing-Zelle)	45
3.2.5 Lichtwellenleiter	45
3.2.5.1 Konischer Lichtwellenleiter (Taper)	46
3.2.5.2 Y-Lichtwellenleiter	46
3.2.5.3 Lichtwellenleiter mit Schliff	48
3.2.5.4 Monomode-Lichtwellenleiter	49
3.2.6 Meßwerterfassung	50
3.2.6.1 Lock-in Verstärker	50
3.2.7 Reagenzien	52
3.2.7.1 Farbstoffe aus der Textilindustrie	52
3.2.7.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)	54

4 Ergebnisse und Diskussion	57
4.1 Abhängigkeiten der einzelnen Versuchsparameter auf das Signal	57
4.1.1 Anregungslichtquelle	58
4.1.1.1 Abhängigkeit von der Wellenlänge	58
4.1.1.2 Abhängigkeit von der Strahlungsleistung	59
4.1.1.3 Abhängigkeit vom Strahldurchmesser	61
4.1.1.4 Abhängigkeit vom Strahlprofil	62
4.1.2 Detektionslichtquelle	64
4.1.2.1 Abhängigkeit von der Wellenlänge	64
4.1.2.2 Abhängigkeit von der Strahlungsleistung	64
4.1.2.3 Abhängigkeit vom Strahldurchmesser	65
4.1.2.4 Abhängigkeit vom Strahlprofil	66
4.1.3 Modulator	67
4.1.3.1 Abhängigkeit von der Frequenz	67
4.1.4 Probenkammer	70
4.1.4.1 Abhängigkeit von der Position des Anregungslaserstrahls	70
4.1.4.2 Abhängigkeit von der Anzahl der Wechselwirkungsstrecken	72
4.1.5 Detektor	76
4.1.5.1 Abhängigkeit vom Abstand des Detektors von der Probenkammer	76
4.1.6 Zusammenfassung der Abhängigkeiten der apparativen Parameter auf das photothermische Signal	77
5 Photothermische Sensoren	79
5.1 Sensoren für die photothermische Ablenkung	80
5.1.1 Photothermischer Ablenkungssensor PDS-1	81
5.1.2 Photothermischer Ablenkungssensor PDS-2	90
5.2 Sensoren für die Meßmethode der Thermischen Linse	97

Inhaltsverzeichnis

5.2.1 Thermische Linse Sensor TL-1	97
5.2.2 Thermische Linse Sensor TL-2	102
5.2.3 Thermische Linse Sensor TL-3	108
5.3 Vergleich der photothermischen Sensoren	117
5.3.1 Die Definition der Nachweisgrenze	117
5.3.2 Die Nachweisgrenze, der Korrelationsfaktor, die Langzeitstabilität und die Reproduzierbarkeit der Sensoren im Vergleich	118
5.4 Durchflußmessungen mit den photothermischen Sensoren	120
5.5 Messung realer Proben (PCB's)	125
6 Zusammenfassung und Ausblick	128
7 Literaturverzeichnis	132

1 Einleitung

Seit der Einführung des Lasers in den sechziger Jahren werden im Labor die photothermischen Verfahren zum Nachweis von Spurenstoffkonzentrationen eingesetzt. Mit diesen Methoden läßt sich die Absorption von Licht in einer Qualität messen, die mit der klassischen Photometrie kaum möglich erscheint. Die photothermischen Methoden sind absolut messende Verfahren, bei denen eine Konzentrationsänderung des Analyten durch eine photothermisch induzierte Linse in eine Ortsablenkung eines Lichtzeigers bzw. eine Strahlaufweitung übertragen wird. Dadurch besitzen sie eine weit höhere Stabilität und Nachweisempfindlichkeit als die klassische Photometrie, bei der sich das Absorptionssignal nach Lambert-Beer als kleine Differenz zweier großer, mit Rauschen behafteter Intensitätswerte ergibt.

Aus diesem Grund bieten sich die photothermischen Verfahren zum spurenanalytischen Nachweis von Umweltschadstoffen an, die ihre schädigende Wirkungen auch noch in sehr großer Verdünnung entfalten.

Vor allem im Bereich des Trinkwassers ist angesichts der niedrigen Grenzwerte, die durch die Trinkwasserverordnung gegeben sind, ein Bedarf an analytischen Instrumentarium zur Überwachung und Einhaltung der Bestimmungen vorhanden [Aur 91]. Hier sind Verfahren gefragt, die kostengünstig, einfach zu handhaben und direkt, also ohne vorherige Anreicherungsverfahren die geforderten Konzentrationen der einzelnen Schadstoffe zuverlässig detektieren können. Unter diesem Aspekt wurden bereits Untersuchungen der photothermischen Verfahren durchgeführt, wobei einzelne Pestizide bis zu einer Konzentration von $0,1 \mu\text{g/l}$ ($0,1 \text{ ppb}$) nachgewiesen werden konnten [Dov 87, RR 93, Sch 94].

Die unterschiedlichen photothermischen Verfahren wurden aus diesem Grunde am Institut für Instrumentelle Analytik aufgebaut, weiterentwickelt und verglichen. Mit der Laserinduzierten Photoakustischen Spektroskopie (LIPAS) wurde gezeigt [Sta 92, Ade 92], daß die der Absorption folgende Druckwelle mit einem piezoelektrischen Druckaufnehmer wahrgenommen und unter anderem zur quantitativen Analyse von polyaromatischen Heterocyclen herangezogen werden kann.

Die photothermische Interferometrie wurde zum Nachweis von Schadstoffen in der flüssigen und gasförmigen Phase eingesetzt [Sei 95]. Untersuchungen mit der photothermischen Ablenkung zum Nachweis von Pestiziden im Trinkwasser als eine Art Fernkontrolle [Boh 92] durchgeführt, sowie die Problematik möglicherweise auftretender kolloider Bestandteile [Khu 94] untersucht. Die Thermische Linse wurde als Detektionssystem für die Spurenanalytik in flüssigen Systemen eingesetzt [Sch 94]. All diese Verfahren wurden im vergleichbaren, parallelen Betrieb miteinander verglichen [FSS 94]. Der Vergleich der Verfahren zeigte, daß in wäßrigen Lösungen die photothermische Ablenkungsspektroskopie und die Thermische Linse die beiden empfindlichsten Detektionsmethoden sind. Aus diesem Grunde wurden diese Methoden für die vorliegenden Arbeit ausgewählt.

1.1 Aufgabenstellung der Arbeit

Die wesentlichen Nachteile der photothermischen Verfahren und hier speziell die photothermische Ablenkung und die Thermische Linse sind der voluminöse Aufbau des optischen Systems und der hohe Kostenaufwand für die Anregungslaser. Diese Eigenschaften sind bis heute die Hinderungsgründe für eine breitere Anwendung der photothermischen Verfahren. Ziel dieser Arbeit ist zum einen die Untersuchung teilkohärenter Lichtquellen zur Kostensenkung der Anregungslichtquelle, zum anderen die Entwicklung, Konstruktion, Fertigung und Optimierung eines robusten, justagefreien, photothermischen Sensors, der kommerziell einsetzbar ist. Dieses Ziel kann nur über eine Miniaturisierung der photothermischen Verfahren realisiert werden. Durch eine Miniaturisierung wird unter anderem eine Verbesserung der Strahlführung und der Einsatz fester Komponenten ermöglicht. Hinzu kommt, daß die Probenzelle entsprechend des Meßvolumens im nl-Bereich ausgelegt werden kann und die gesamte Meßanordnung durch eine Miniaturisierung justagefrei wird.

Um eine Miniaturisierung der photothermischen Verfahren zu erreichen, mußten zunächst die Eigenschaften dieser Methoden untersucht werden. Dazu wurden die einzelnen apparativen Komponenten und deren Einfluß auf das photothermische Signal untersucht. Diese Untersuchungen wurden anhand des in Abbildung 1.1 dargestellten Laboraufbaus durchgeführt.

Abbildung 1.1 zeigt den üblichen Laboraufbau der photothermischen Methoden. Die optischen Komponenten, die Probenkammer und die Detektionseinheiten sind auf Mikrobänken fixiert. Jede einzelne Komponente kann bei diesem Aufbau in alle Richtungen verschoben werden. Daraus resultiert die Anzahl von 22 Justageschrauben. Abgesehen vom Anregungslaser ist der gesamte Laboraufbau auf einem optischen Tisch auf einer Fläche von ca. 1m² untergebracht.

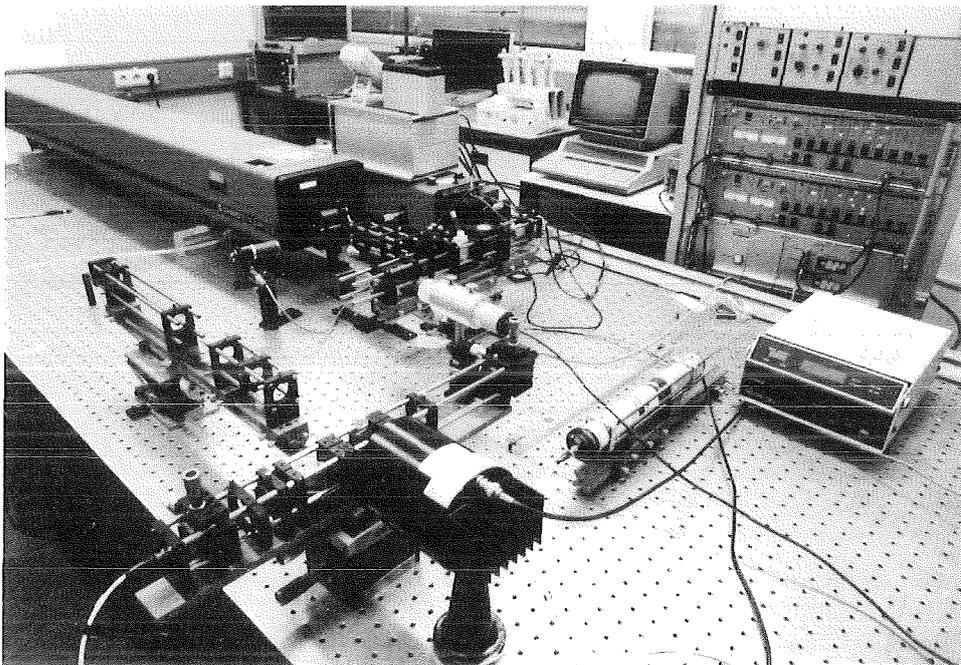


Abbildung 1.1: Laboraufbau der photothermischen Ablenkung sowie der Thermischen Linse

Ein wesentliches Kriterium dieser Arbeit war es, diesen enormen Aufbau der photothermischen Verfahren zu vereinfachen und zu miniaturisieren. Zu diesem Zweck wurden Sensoren entwickelt, die bis auf die Positionierung der Lichtstrahlen zueinander justagefrei sind. Die

Abmessung des kleinsten entwickelten Sensors beträgt nun nur noch 21 x 25 x 36 mm, der in Abbildung 5.26 (Seite 109) fotografisch dargestellt ist.

Die Forderung nach einer kostengünstigen Lichtquelle stellte die zweite Aufgabe bzw. Herausforderung der Arbeit dar. Es wurde untersucht, inwieweit der Einsatz einer Weißlichtquelle bei den photothermischen Verfahren möglich ist. Ein Vergleich zwischen der Weißlichtquelle und dem Laser als Anregungslichtquelle für die photothermischen Verfahren dient zur Beurteilung des jeweiligen Einsatzbereichs.

2 Die photothermischen und photoakustischen Verfahren

Die photothermischen und photoakustischen Verfahren nutzen die Eigenschaften der Lichtabsorption und der damit verbundenen Konversion von elektromagnetischer Strahlung in Wärme. Die durch Lichtabsorption elektronisch angeregten Zustände besitzen in der Regel nur eine kurze Lebensdauer. Bei ihrer Desaktivierung spielen verschiedene photophysikalische Prozesse eine nicht unbedeutende Rolle, die im folgenden näher erläutert werden sollen.

2.1 Photophysikalische Prozesse bei der Lichtabsorption

Hier unterscheidet man zwischen monomolekularen, bimolekularen und photochemischen Prozessen. Bei den bimolekularen Desaktivierungsmechanismen wird die Anregungsenergie von einem Molekül auf ein anderes übertragen. Es wird speziell die Unterdrückung der Emission durch Energieübertragungsprozesse als Strahlungslöschung bzw. Anregungslöschung (engl.: quenching) bezeichnet. Steht bei einem bimolekularen Prozeß die Anregung desjenigen Moleküls, das die abgegebene Energie aufnimmt, und nicht die Desaktivierung im Vordergrund, so spricht man von Sensibilisierung. Bei photochemischen Prozessen findet als Folge der ursprünglichen Anregung entweder ein Prozeß ohne chemischen Umsatz oder eine chemische Reaktion statt. Die bimolekularen und photochemischen Prozesse sind im Rahmen dieser Arbeit von geringerer Bedeutung.

Von den monomolekularen Prozessen sei hier zuerst die Schwingungsrelaxation (engl.: vibrational relaxation, VR) genannt. Die Elektronenbewegung mit typischen Frequenzen von $3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$ ist sehr viel schneller als die Kernbewegung mit Frequenzen von $3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Das einer Elektronenanregung entsprechende Licht schwingt also viel zu schnell, als daß die Kerne seinem elektrischen Feldvektor folgen könnten. Die Position der Kerne bleibt daher im wesentlichen unverändert, so daß derjenige Übergang am wahrscheinlichsten ist, dessen Kernwellenfunktion sich gegenüber der Grundzustandswellenfunktion am wenigsten ändert und damit die größte Überlappung mit dieser aufweist. Diese Aussage wird als Franck-Condon-Prinzip bezeichnet [Fra 26, Con 28]. Vor allem in flüssigen Lösungen erfolgt die Schwingungsrelaxation meist sehr rasch (10^{11} - 10^{14} s^{-1}), wobei die Energie durch Stöße in Form von Wärme an das Lösungsmittel abgegeben wird.

Eine bedeutende Rolle für die photothermischen und photoakustischen Verfahren spielt die strahlungslose Desaktivierung, bei der zwischen Übergängen gleicher Multiplizität innere Umwandlung (engl.: internal conversion, IC) und Übergängen verschiedener Multiplizität, den sogenannten Interkombinationsübergängen (engl.: inter-system-crossing, ISC), z.B. Singulett-Triplett Übergang unterschieden wird.

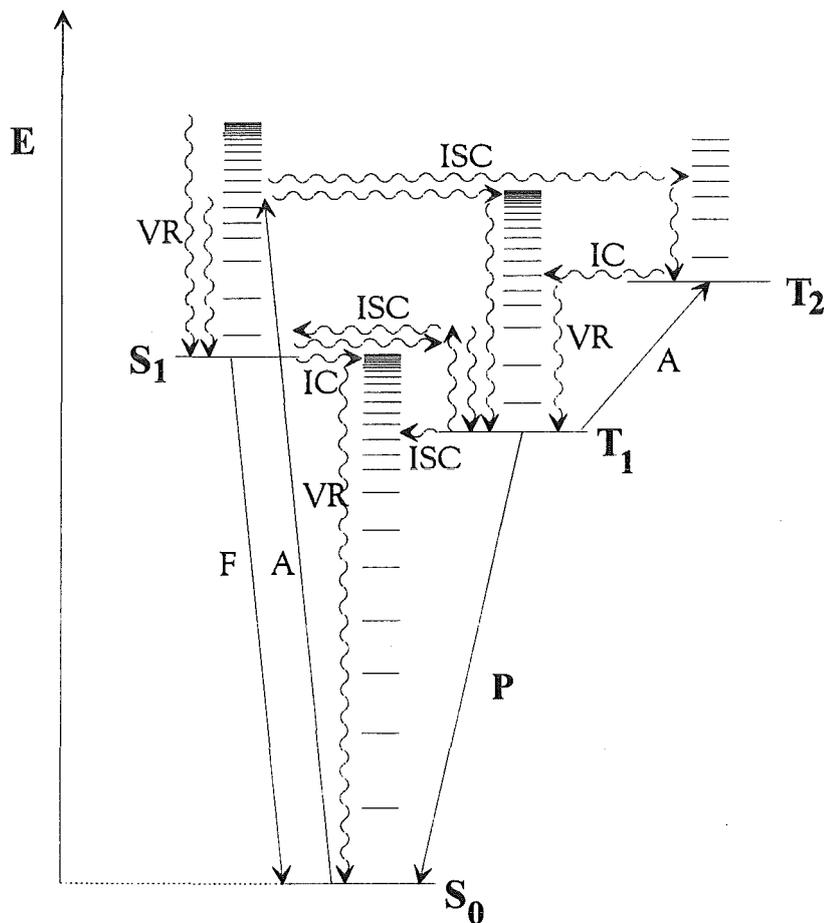


Abbildung 2.1: Energieschema nach Jablonski [KM 89];

A = Absorption, F = Fluoreszenz, P = Phosphoreszenz

VR = Schwingungsrelaxation, IC = innere Umwandlung

ISC = Interkombinationsübergänge

S_n = jeweiliger Singulettzustand

T_n = jeweiliger Triplettzustand, E = Energie

Desweiteren kann die durch Lichtabsorption aufgenommene Energie auch in Form von Strahlung abgegeben werden. Man spricht hier von Lumineszenz, die durch einen spin-erlaubten oder einen spin-verbotenen Übergang erfolgt. Findet der Übergang spin-erlaubt statt, entspricht dies der Fluoreszenz, findet er dagegen spin-verboten statt, so nennt man dies Phosphoreszenz. Diese Prozesse sind allerdings für die photothermischen und photoakustischen Verfahren nur von geringerer Bedeutung.

Zur Darstellung der möglichen photophysikalischen Prozesse dient das Jablonski-Diagramm, in dem für die strahlungslosen Prozesse Wellenlinien und für die anderen photophysikalischen Prozesse Pfeile verwendet werden. Im Jablonski-Diagramm [Jab 33] (siehe Abbildung 2.1) sind photochemische oder bimolekulare Desaktivierungsprozesse nicht enthalten.

Da die strahlungslose Desaktivierung für die photothermischen und photoakustischen Verfahren von großer Bedeutung ist, wird im folgenden nochmals näher darauf eingegangen.

2.1.1 Strahlungslose Desaktivierung

Die elektronische Anregung eines Moleküls führt im allgemeinen zu einem Zustand, dessen Gleichgewichtsgeometrie sich von derjenigen des Grundzustandes unterscheidet. Werden mehratomige Moleküle angeregt, so verteilt sich die Schwingungsenergie sehr schnell auf verschiedene Normalschwingungen und kann durch Stöße ganz oder teilweise abgegeben werden. Hierbei wird vor allem zwischen der inneren Umwandlung und den Interkombinationsübergängen unterschieden.

Unter innerer Umwandlung versteht man den Übergang zwischen zwei isoenergetischen Schwingungsniveaus zweier elektronischer Zustände gleicher Multiplizität. Auch wird der strahlungslose Übergang von S_1 nach S_0 vom ersten angeregten Singulettzustand zu einem der Boltzmann-Verteilung entsprechenden Schwingungsniveaus des Grundzustandes als innere Umwandlung bezeichnet. Die Geschwindigkeitskonstante der inneren Umwandlung von S_n nach S_1 liegt im Bereich von 10^{11} - 10^{14} s^{-1} , während die Geschwindigkeitskonstante des strahlungslosen Überganges von S_1 nach S_0 erheblich größer ist. Der strahlungslose Übergang von S_1 nach S_0 spielt bei Stoffen mit tiefliegendem Singulettzustand eine beachtliche Rolle.

Kapitel 2.2 Einführung in die photoakustischen und photothermischen Methoden

Mit Interkombinationsübergängen werden Übergänge von Singulett- in Triplettzustände durch Spinumkehr bezeichnet. Von besonderer Bedeutung sind die strahlungslosen Desaktivierungen vom tiefsten angeregten Singulettzustand zum tiefsten Triplettzustand, also von S_1 nach T_1 . Dieser Übergang kann entweder durch direkte Spin-Bahn-Kopplung von S_1 mit einem der höheren Schwingungsniveaus von T_1 oder aber mit einem höheren Zustand T_n und anschließender innerer Umwandlung von T_n nach T_1 hervorgerufen werden. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Spinumkehr, wodurch die Geschwindigkeitskonstanten im Bereich von 10^7 - 10^{11} s^{-1} liegen. Sie werden einerseits durch das Ausmaß der Spin-Bahn-Kopplung und andererseits durch die Energielücke zwischen den beteiligten Zuständen bestimmt.

2.2 Einführung in die photoakustischen und photothermischen Methoden

Die photoakustischen und photothermischen Methoden unterscheiden sich nach erfolgter Lichtanregung der Moleküle und der dadurch entstehenden thermischen Vorgänge als Folge der strahlungslosen Desaktivierung in der Probe vor allem durch die verschiedenen Detektorsysteme.

Die photoakustische Spektroskopie beruht auf der Detektion von Schallwellen, die durch die photophysikalisch erzeugte Ausdehnung des Mediums entstehen. Dieser photoakustische Effekt wurde von A. G. Bell im Jahre 1880 [Bel 1880] entdeckt und führte zu der Entwicklung des „Photofons“, einem Gerät, das Sonnenlicht in hörbare Töne wandelt. In den folgenden Jahren wurde der Effekt von renommierten Wissenschaftlern dieser Zeit, wie Raleigh, Röntgen und Tyndall, als interessante Kuriosität genauer charakterisiert [Ray 1881, Rön 1881, Tyn 1881]. Die ersten Anwendungen erfolgten auf dem Gebiet der Gasanalytik in den 40-er Jahren des 20. Jahrhunderts. In der Spurenanalyse gasförmiger Proben setzte Luft dieses Verfahren [Luf 43] erstmals 1943 ein und erreichte Nachweisgrenzen im ppm-Bereich (mg/l). Mit Aufkommen der Lasersysteme als Lichtquelle erfuhr die Photoakustik als spektroskopische Methode große Belebung [KA 68] und erreichte schon in den 70-er Jahren Sensitivitäten im ppb-Bereich ($\mu\text{g/l}$). Parallel zu den Entwicklungen in der Gasanalyse wurden modifizierte, apparative Anordnungen konzipiert, die Untersuchungen an festen Proben ermöglichten.

Hierbei wurden pyroelektrische Bauteile oder Thermoelemente in direkten Kontakt mit der bestrahlten Probe gebracht und kleinste Temperaturänderungen gemessen. Bei dieser Art von Detektion spricht man von der photopyroelektrischen Detektion (PPE), die bevorzugt zur Ermittlung von Phasendiagrammen bei Feststoffuntersuchungen angewendet werden, wobei über die Amplitude, Phase, Wellenlängenabhängigkeit und Modulationsfrequenz des PPE-Signals Aussagen über die Beschaffenheit einer Probe getroffen werden können [MZ 85, CS 94].

Ein wesentlichen Vorzug der photoakustischen Spektroskopie gegenüber anderen optischen Verfahren zeigt sich in der Analyse fester Substanzen im pulverförmigen oder amorphen Zustand [SLMR 87]. Trotz der hohen Lichtstreuung und -brechung liefern photoakustische Spektren ohne besondere Probenvorbereitung in geeigneten Lösungsmitteln den gleichen Informationsgehalt wie die Transmissions- bzw. Absorptionsspektroskopie. Neben den oben angesprochenen Anwendungsgebieten sind gegenwärtig zerstörungsfreie Oberflächen- und Tiefenanalysen von Feststoffen [SFK 95], kinetische Studien chemischer Reaktionen [FH 89, Die 89] sowie Anwendungen zur Spurenanalyse in Flüssigkeiten [Ade 92] und Gasen [Sig 94] Forschungsschwerpunkte der photoakustischen Spektroskopie.

Neben der photoakustischen Spektroskopie, der pyroelektrischen Detektion und den photothermischen Methoden, auf die in den nachfolgenden Kapiteln näher eingegangen wird, gehört auch die photothermische Interferometrie (PI) zu den photothermischen Methoden. Die photothermische Interferometrie nutzt die Brechungsindexänderung, die durch die Absorption eines Anregungslichtstrahls und der damit verbundenen Temperaturänderung in der Probe erzeugt wird. Dieser Brechungsindexeffekt kann interferometrisch detektiert werden, indem die Probe in einen Arm eines Zwei-Strahl-Interferometers gebracht und bestrahlt wird. Die Brechungsindexänderung bewirkt einen Gangunterschied im Meßarm des Interferometers, der nach Überlagerung mit dem Referenzarm zu einer Intensitätsänderung des Interferenzbildes führt. Die Entwicklung der photothermischen Interferometrie begann in den 70-er Jahren mit einem klassischen Einstrahl-Experiment [Sto 72], bei dem kleinste Absorptionskoeffizienten von mehreren schwach absorbierenden Flüssigkeiten bestimmt wurden. Das erste Zweistrahl-Experiment wurde mit einer Xe-Weißlichtquelle realisiert, die eine Aufnahme von Absorptionsspektren im Bereich von 600 - 1000 nm ermöglichte [Sto 73]. Durch den Einsatz eines CO₂-Lasers als Anregungslaser wurde das Anwendungsgebiet auf die Untersuchung von Gasen erweitert [Dav 80]. Forschungsschwerpunkte der photothermischen Interferometrie sind

in Flüssigkeiten die Kopplung an die HPLC [Hos 85], durch die Verwendung durchstimmbarer CO₂-Laser zur Mehrkomponentenanalyse in Gasen [MD 91, WSM 93] und durch die Entwicklung miniaturisierter Interferometer als Detektorsysteme für Schadstoffe [SDFA 96, SFA95].

2.2.1 Photothermische Ablenkungsspektroskopie (PDS)

Die photothermische Ablenkungsspektroskopie wurde 1980 erstmals von Boccara beschrieben [BFJA 80]. Das Meßprinzip beruht auf der Detektion des photothermisch erzeugten Brechungsindexgradienten mit einem kontinuierlichen Detektionslaser. Die Position der Anregungslichtquelle und des Detektionslasers spielt hierbei eine entscheidende Rolle. Der Detektionslaser erfaßt nicht das Volumen mit dem höchsten Brechungsindex, sondern das des maximalen Brechungsindexgradienten. An dieser Stelle wird der Detektionslaser abgelenkt und kann in einem gewissen Abstand dazu mit einem positionsempfindlichen Detektor erfaßt werden. Hierbei spielt die Intensität des Detektionslichts keine Rolle, soweit sie über der Ansprechschwelle des Detektors liegt. Dadurch wird die Untersuchung kolloidhaltiger Substanzen ebenfalls möglich [Khu 94].

2.2.1.1 Prinzip und Signaldetektion der photothermischen Ablenkungsspektroskopie

Die photothermische Ablenkungsspektroskopie kann zur Analyse von Gasen, Flüssigkeiten und Feststoffen angewendet werden. Im folgenden soll das Prinzip der photothermischen Ablenkungsspektroskopie am Beispiel der Flüssigkeitsanalyse beschrieben werden.

Eine modulierte Anregungslichtquelle, vorzugsweise ein Lichtstrahl mit definiertem Intensitätsprofil und hoher Intensität, wie er von einem Laser erzeugt wird, strahlt in eine zu untersuchende Flüssigkeit ein. Die durch Lichtabsorption aufgenommene Energie wird durch strahlungslose Relaxationsprozesse an die Probe abgegeben, welche eine Temperaturerhöhung im Bereich der eingestrahlten elektromagnetischen Strahlung bewirkt. Die elektromagnetische

Strahlung kann darüber hinaus auch durch Fluoreszenz-, Phosphoreszenz- und Streuvorgänge wieder in Form von Licht an die Umgebung abgegeben werden. Werden Streu-, Fluoreszenz- und Phosphoreszenzlicht nicht erneut von der Probe absorbiert, so beeinflusst dieser Effekt die Ausbildung der photothermischen Messung nicht. Die Temperaturerhöhung bewirkt neben einer Dichteänderung auch eine Brechungsindexänderung im Bereich der Einstrahlung, die durch einen kontinuierlichen Detektionslaser, in den meisten Fällen ein He-Ne Laser, detektiert werden kann.

Zum weiteren Verständnis wird in Abbildung 2.2 ein vereinfachtes Modell der transversalen photothermischen Ablenkung dargestellt.

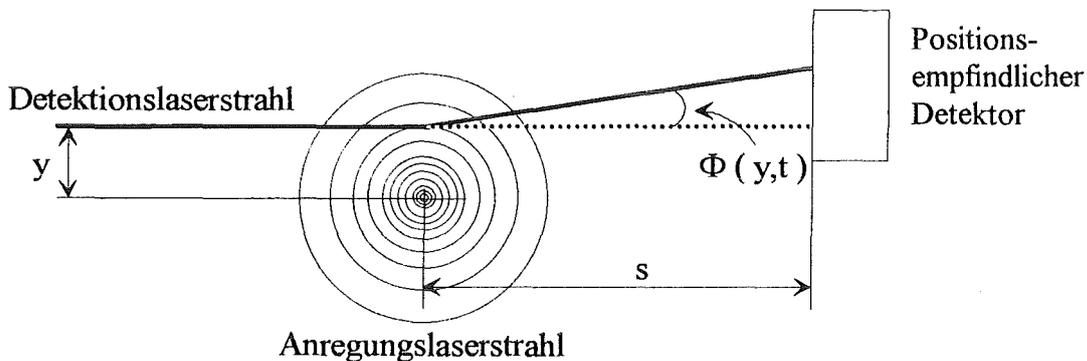


Abbildung 2.2: Vereinfachtes Modell der transversalen photothermischen Ablenkung

Der Anregungslaserstrahl, der hierbei ein gaußförmiges Strahlprofil besitzt, verläuft senkrecht zur Bildebene und legt somit die Richtung der z-Achse fest. Die Moleküle, die aufgrund ihres Absorptionsverhaltens die eingetragene Lichtenergie teilweise oder vollständig in Wärme umwandeln, liegen zwangsläufig im Frequenzbereich des Laserstrahls. Dadurch wirkt der Laserstrahl bei Lösungen mit geringer Absorption bzw. Konzentration wie eine zylindrische Wärmequelle, deren Wärmeenergie an die unmittelbare Umgebung abgegeben wird. Dabei entsteht ein gaußförmiges Temperaturprofil von größerer Breite als es dem Durchmesser des Laserstrahles entspricht. Diese Temperaturerhöhung bewirkt eine Erniedrigung der Dichte und damit eine Verkleinerung des Brechungsindex. In den meisten Fällen ändert der ortsabhängige Brechungsindex die optischen Eigenschaften des entsprechenden Bereichs, so daß dies am besten mit einer zylindrischen Konkavlinse beschrieben werden kann.

Breitet sich der Detektionslaserstrahl nun senkrecht zum Anregungslaserstrahl aus und trifft zum Zentrum des Anregungslasers versetzt auf den Bereich des ortsabhängigen Brechungsindex (Konkavlinse), so wird dieser in y-Richtung abgelenkt. Die Größe dieser Ablenkung ist konzentrationsabhängig und somit die Meßgröße der photothermischen Ablenkung. Sie wird mittels eines positionsempfindlichen Detektors erfaßt. Das Ablenkungssignal $F(y,t)$ kann nach Gupta [Gup 88] vereinfacht durch folgende Gleichung wiedergegeben werden:

$$\sin(\Phi(y,t)) = \frac{1}{n} \cdot \int \frac{dn}{dT} ds, \quad (2.1)$$

wobei n den Brechungsindex des Mediums, s die Wegstrecke des Detektionslasers bis zum Detektor, y die Ablenkungsstrecke des Detektionslaserstrahls senkrecht zur Wegstrecke s und dn/dT den Brechungsindexgradienten bezeichnet.

Das Signal, das vom positionsempfindlichen Detektor wahrgenommen wird, ist unabhängig von der Intensität des Detektionslasers. Aus diesem Grunde können lichtstreuende Proben wie z.B. kolloidhaltige Lösungen untersucht werden.

2.2.2 Thermische Linse (TL)

Die Thermische Linse ist wie die photothermische Ablenkungsspektroskopie ein Brechungsindexgradientendetektor. Sie wurde von J. P. Gordon [GLM 1964] erstmals beschrieben und war neben der Photoakustik eines der ersten photothermischen Verfahren. Sie wurde eher zufällig 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 entsprechend höhere Laserlichtleistung auszunutzen. Der Laser verhielt sich allerdings so, als wäre anstelle der Probe eine Linse mit einer bestimmten Brennweite eingebaut worden. Dieser Effekt wurde erkannt und seither als „thermal lens“ bzw. „Thermische Linse“ bezeichnet.

Durch die Einführung der Zweistrahltechnik durch Garbner [GSF 72], bei der zwischen einem intensiveren, in der Probe absorbierenden Anregungslaser und einem weniger intensiven, nicht absorbierenden Detektionslaser unterschieden wird, sowie durch eine zentrosymmetrische Strahlführung der beiden Laser [LSA 76] kann dieses Verfahren zur Detektion von Spurenverbindungen herangezogen werden. 1981 wurde dieses Verfahren bereits als chromatographisches Detektorsystem eingesetzt [LH 81] und in den folgenden Jahren infolge intensiver Forschungsaktivitäten optimiert und mit anderen Trenntechniken gekoppelt.

2.2.2.1 Prinzip und Signaldetektion der Thermischen Linse

Die Thermische Linse kann zur Analyse von Gasen und Flüssigkeiten verwendet werden. Wie bei der photothermischen Ablenkung wird auch hier der Einfachheit halber das Prinzip der Thermischen Linse anhand der Flüssigkeitsanalyse näher erläutert.

Hierbei wird ein modulierter Anregungslichtstrahl über eine entsprechende Optik in die Probe eingebracht und von der zu untersuchenden Substanz absorbiert. Aufgrund dieser Lichtabsorption und der strahlungslosen Desaktivierung kommt es zur Ausbildung eines Temperaturprofils entsprechend der Intensitätsverteilung des Anregungslichtstrahls und der chemisch-physikalischen Probeneigenschaften [Tam 88, Tam 91]. Da sich die meisten Substanzen bei Erwärmung ausdehnen, kann davon ausgegangen werden, daß sich ihre Brechungsindizes bei Absorption von Licht verringern [BC 77]. Dadurch bildet sich eine Thermische Linse aus, die sich wie eine Aufweitungslinse verhält. Aufgrund der Modulation des Anregungslichtstrahls bildet sich diese Linse periodisch aus. Diese Linse kann man nun mit einem Detektionslaserstrahl messen. Im Gegensatz zu der photothermischen Ablenkung, bei der der Detektionslaserstrahl im Bereich des höchsten Brechungsindexgradienten durch die Probe hindurchgeführt wird, ist bei der Thermischen Linse die Position des Detektionslaserstrahls zentrosymmetrisch zum Anregungslaserstrahl und dadurch im Bereich des höchsten Brechungsindex, wie es in Abbildung 2.3 zu erkennen ist.

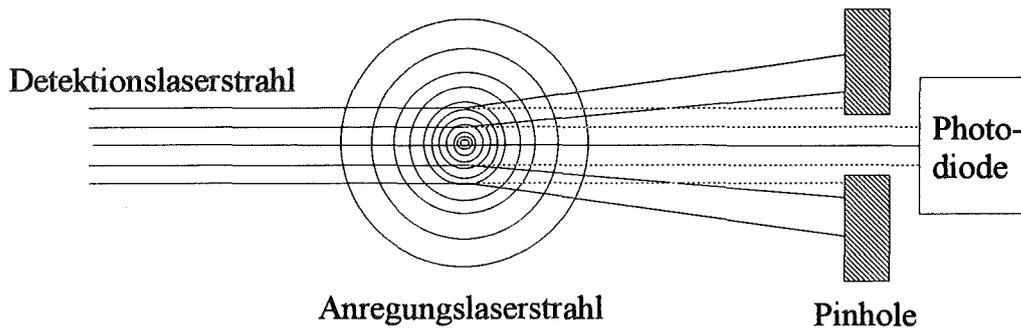


Abbildung 2.3: Vereinfachtes Modell der transversalen Thermischen Linse

An dieser Position wird der Detektionslaserstrahl entsprechend der eingebrachten Energie aufgeweitet.

Die Erfassung der durch die Modulation des Anregungslichtstrahls einsetzenden bzw. abklingenden Aufweitung des Detektionslaserstrahls wird durch Messung der Probenlaserlichtleistung hinter einem Pinhole mit einer Photodiode realisiert. Der Detektionslaserstrahl wird von der Thermischen Linse aufgeweitet und trifft danach auf das Pinhole. Unter Einwirkung des Anregungslichtes nimmt die Thermische Linse weiter zu, wodurch der Detektionslaserstrahl noch weiter aufgeweitet wird. Dadurch vergrößert sich der Detektionslaserstrahlradius auf dem Pinhole. Bei konstanter Intensität des Detektionslaserstrahls und größer werdendem Strahlradius verringert sich die Lichtleistung auf der Photodiode. Das eigentliche Meßprinzip der Thermischen Linse beruht auf der Messung der Lichtintensitätsänderung, welche ein Maß für die Konzentration des zu untersuchenden Stoffes ist.

Die entscheidende Meßgröße, die bei der Thermischen Linse ausgewertet wird, ist die Differenz der Detektionslaserintensität in Gegenwart der Thermischen Linse $P_D(t)$ und in Abwesenheit der Thermischen Linse $P_D(0)$. Das Thermische Linsensignal $S(t)$ kann somit durch folgende Formel wiedergegeben werden [Sch 94]:

$$S(t) = \frac{P_D(t) - P_D(0)}{P_D(0)}, \quad (2.2)$$

Diese elektrische Meßgröße steht in direkter Korrelation zu der Absorption und somit zur Konzentration des zu untersuchenden bzw. absorbierenden Stoffes.

2.2.2.2 Fernfeld- und Nahfeld-Thermische Linse

Diese beiden Arten der Thermischen Linsen unterscheiden sich zum einen im Verhältnis der Strahldurchmesser von Anregungslichtstrahl und Detektionslichtstrahl und zum anderen im Abstand der Detektorebene von der Probe [Sch 94]. Bei der Fernfeld-Thermische Linse weisen der Detektionslichtstrahl und der Anregungslichtstrahl fast den gleichen Strahldurchmesser auf. Die Aufweitungsstrecken können bis zu einigen Metern betragen.

Das Verhältnis zwischen dem Durchmesser des Detektionslichtstrahls und des Anregungslichtstrahls beträgt bei der sogenannten Nahfeld-Thermischen Linse an der Stelle des Kreuzungspunktes zwischen diesen beiden Lichtstrahlen etwa 10-30 : 1 zu Gunsten des Detektionslichtstrahls. Es kommt durch die Brechungsindexverteilung der photothermisch induzierten Linse zu einer räumlichen Phasenverschiebung des elektrischen Feldvektors des Detektionslichtstrahls [Pap68, MF88, Pow90]. Unter diesen Bedingungen kann die Strecke zwischen Probenkammer und Detektionsebene auf nur wenige Millimeter reduziert werden. Der Detektor befindet sich dabei im sogenannten Nahfeld des Detektionslichtstrahls, und die Thermische Linse wird als Nahfeld-Thermische-Linse bezeichnet. Diese Eigenschaften sind für eine Miniaturisierung besonders geeignet und wurden im Rahmen dieser Arbeit bei der Entwicklung der photothermischen Sensoren für die Meßmethode der Thermischen Linse ausgenutzt.

3 Experimenteller Teil

Ziel dieser Arbeit ist die Miniaturisierung photothermischer Meßverfahren. Um dies zu realisieren, ist es notwendig, die Versuchsparameter und deren Abhängigkeit auf die Meßgröße zu untersuchen. In diesem Kapitel wird einführend der apparative Laboraufbau der transversalen photothermischen Ablenkungsspektroskopie und der Thermischen Linse erklärt. Anschließend wird die Auswahl der einzelnen apparativen Komponenten und deren Optimierung vorgestellt. Ferner werden die Meßwerterfassung und die untersuchten Reagenzien erläutert.

3.1 Allgemeiner apparativer Aufbau

Im folgenden wird der apparative Laboraufbau beschrieben. Hier wird zunächst zwischen der continuouswave modulierten Anregung (cw-Anregung) und der gepulsten Anregung unterschieden. Die Unterschiede liegen vor allem in der zeitlichen Anregung und der damit verbundenen Ausbildung des photothermischen Signals.

3.1.1 cw-modulierte Anregung für die PDS und die TL

Der im Rahmen dieser Arbeit für die photothermische Ablenkungsspektroskopie verwendete Laboraufbau ist schematisch in Abbildung 3.1 dargestellt. Eine Anregungslichtquelle, die im folgenden noch näher beschrieben wird, dient zur Anregung und zur Ausbildung der photothermisch induzierten Linse. Der Laserstrahl des Dauerstrichlasers wird mittels eines mechanischen Choppers moduliert und über ein Linsensystem L_2 , im einfachsten Fall eine Plankonvexlinse, in die Probenkammer PK fokussiert. Der Abstand zwischen dem Linsensystem und der Probenkammer entspricht in den meisten Fällen der Brennweite des verwendeten Linsensystems und wird hier mit l_A beschrieben. Der Anregungslaserstrahl fällt

nach dem Passieren der Probenkammer auf den Photodetektor 2, der die Strahlungsleistung des Anregungslasers erfasst. Üblicherweise wird ein Bandpassfilter BpF2 vor den Photodetektor gebracht, um Streulicht, Fremdlicht und Abschwächung der Strahlungsleistung auf dem Photodetektor zu minimieren bzw. zu erreichen. Der Detektionslaser wird ebenfalls über ein Linsensystem L_D in die Probenkammer fokussiert und trifft nach dem Durchqueren der photothermisch induzierten Linse in einem bestimmten Abstand s auf den positionsempfindlichen Detektor. Wenn der Detektionslaserstrahl periodisch abgelenkt wird, erzeugt der positionsempfindliche Detektor ein elektrisches Signal, welches mittels eines Differenzverstärkers verstärkt wird. Dieses elektrische Signal wird zusammen mit der Strahlungsleistungsmessung des Anregungslaserstrahls ausgewertet. Es wurden im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Auswerteverfahren durchgeführt und verglichen, die im folgenden näher erläutert werden.

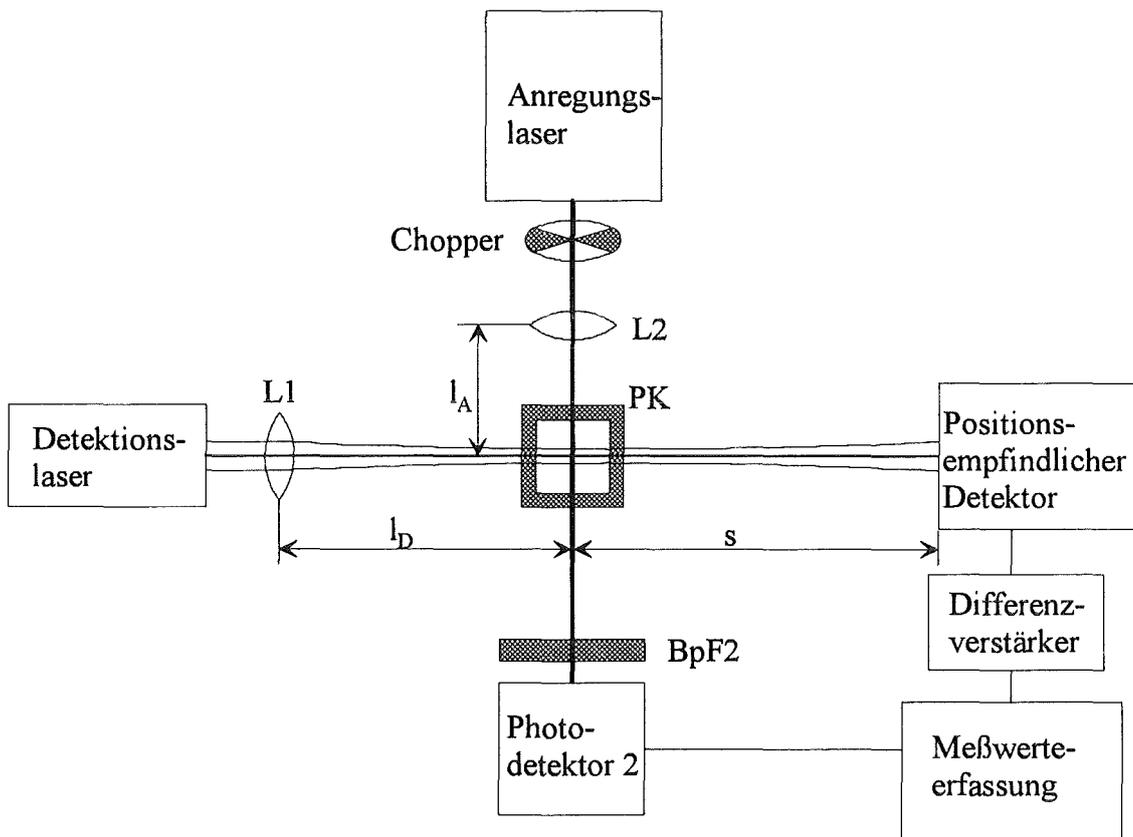


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der cw-modulierten PDS (Draufsicht)

Neben der in Abbildung 3.1 schematisch dargestellten transversalen photothermischen Ablenkungsspektroskopie kommt in vielen Fällen auch die kollineare photothermische Ablenkungsspektroskopie zum Einsatz. Der apparative Aufbau verändert sich nur unwesentlich, indem man den Detektionslaserstrahl über halbdurchlässige Spiegel und entsprechende Filtersysteme dem Anregungslaserstrahl in der Probenkammer überlagert. Dadurch verlängert sich die Wechselwirkungsstrecke in der Probenkammer. Diese Art der photothermischen Ablenkungsspektroskopie wurde allerdings im Rahmen dieser Arbeit aus folgendem Grunde nicht angewendet. Nur wenn sich die Wechselwirkungsstrecke auch wirklich verlängert, und zwar um einen Faktor größer 5, erreicht man eine höhere Sensitivität des Meßverfahrens. Da das Ziel der Arbeit die Miniaturisierung photothermischer Meßverfahren ist und dadurch zwangsläufig auch die Probenkammer verkleinert werden muß, ist kein Unterschied in der Sensitivität und damit in der Nachweisgrenze zwischen den beiden Arten des Meßverfahrens zu erkennen. Durch die zusätzlichen optischen Komponenten würde sich im Gegenteil beim kollinearen Aufbau ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältniss bei gleicher Wechselwirkungsstrecke ergeben.

Neben der photothermischen Ablenkungsspektroskopie spielt die Thermische Linse in dieser Arbeit eine entscheidende Rolle. Die schematische Darstellung ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Der Anregungslaserstrahl wird wie bei der photothermischen Ablenkungsspektroskopie mechanisch moduliert und mittels eines Linsensystems L2 in die Probenkammer PK fokussiert. Der Abstand zwischen Linsensystem für den Anregungslaserstrahl und der Probenkammer ist hier ebenfalls mit l_A gekennzeichnet. Auch hier wird die Intensität des Anregungslaserstrahls nach einem entsprechend der Wellenlänge des Anregungslasers ausgewählten Bandpassfilters BpF2 am Photodetektor 2 gemessen. Der Detektionslaserstrahl wird gleichermaßen über ein Linsensystem L1 in die Probenkammer fokussiert. Der Abstand zwischen L1 und der Probenkammer wird mit l_D bezeichnet. Aufgrund der zentrosymmetrischen Position des Detektionslaserstrahls zum Anregungslaserstrahl wird dieser nach Durchqueren der photothermisch induzierten Linse aufgeweitet und trifft nach einer Lochblende Lb und eines entsprechend der Wellenlänge des Detektionslaserstrahls ausgewählten Bandpassfilters BpF1 auf den Photodetektor 1. Der Abstand zwischen der Probenkammer und der Lochblende wird hier mit s beschrieben. Der Photodetektor 2 nimmt aufgrund der Modulation des Anregungslaserstrahls eine Strahlungsleistungsänderung des Detektionslaserstrahls wahr. Die

elektrischen Signale, die vom Photodetektor 1 und Photodetektor 2 übermittelt werden, gelangen in die Meßwertfassung und können ausgewertet werden.

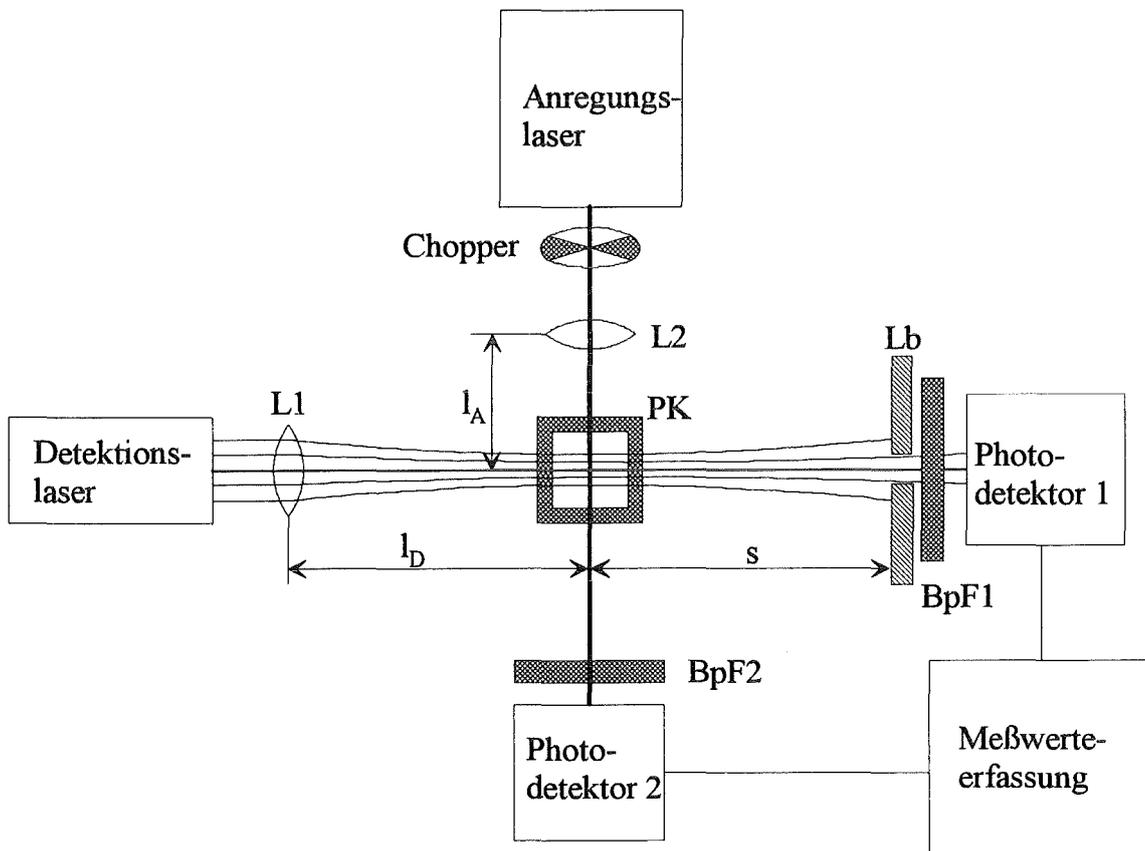


Abbildung 3.2: Schematische Darstellung der transversalen Thermischen Linse (Draufsicht)

In Abbildung 3.2 wird die transversale Thermische Linse schematisch dargestellt. Auch hier besteht die Möglichkeit der kollinearen Thermischen Linse. Wie bei der photothermischen Ablenkungsspektroskopie muß auch hier der Detektionslaserstrahl über halbdurchlässige Spiegel und entsprechende Filter dem Anregungslaserstrahl überlagert werden. Diese Form der Thermischen Linse kommt aufgrund des komplizierteren Aufbaus und den damit verbundenen Schwierigkeiten bei der Miniaturisierung im Rahmen dieser Arbeit nicht zum Einsatz.

In Abbildung 3.3 ist ein typisches Antwortsignal dargestellt, das bei cw-modulierter Anregung vom Photodetektor 2 hinter der Lochblende erhalten wird.

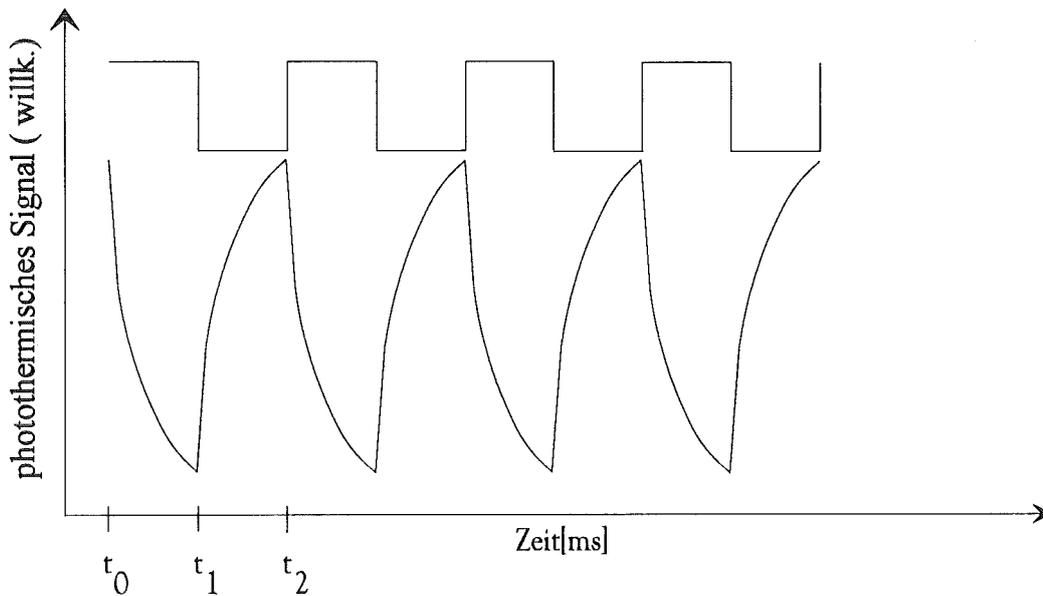


Abbildung 3.3: Darstellung eines photothermischen Signals mit der cw-modulierten Anregung

Im oberen Bildteil ist die Modulation des Anregungslasers eingetragen. Die Modulationsfrequenz ist in dieser Darstellung so gewählt, daß sich kein Gleichgewicht zwischen zu- und abgeführter Energie einstellen kann. Der Signalverlauf beginnt mit dem Einstrahlen des Anregungslaserstrahls zum Zeitpunkt t_0 . Die photothermisch induzierte Linse baut sich auf, das Signal nimmt aufgrund der Aufweitung und der damit verbundenen Abnahme der Strahlungsleistung des Detektionslasers auf dem Photodetektor 1 hinter der Lochblende ab. In der sich anschließenden Dunkelphase zum Zeitpunkt t_1 wird das Temperaturprofil und damit die photothermisch induzierte Linse durch Wärmeleitung und gegebenenfalls Konvektion verbreitert. Durch diesen Abbau der photothermisch induzierten Linse nimmt die Aufweitung des Detektionslaserstrahls und damit die Strahlung des Detektionslichtstrahls auf dem Photodetektor 1 wieder zu. Zum Zeitpunkt t_2 kann der Anregungslichtstrahl den Chopper wieder passieren und es entsteht wiederum eine photothermisch induzierte Linse. Damit nimmt auch die Strahlungsleistung des Detektionslaserstrahls auf dem Photodetektor 2 ab.

Bei der photothermischen Ablenkungsspektroskopie ist der Signalverlauf nahezu identisch. Es wird allerdings nicht durch die Intensitätsabnahme hervorgerufen, sondern durch die unterschiedliche Position des Detektionslaserstrahls bei Anwesenheit und Abwesenheit der photothermisch induzierten Linse.

3.1.2 Gepulste Anregung für die PDS und die TL

In Abbildung 3.4 ist der Aufbau mit gepulster Anregung für die transversale PDS und die transversale TL schematisch dargestellt.

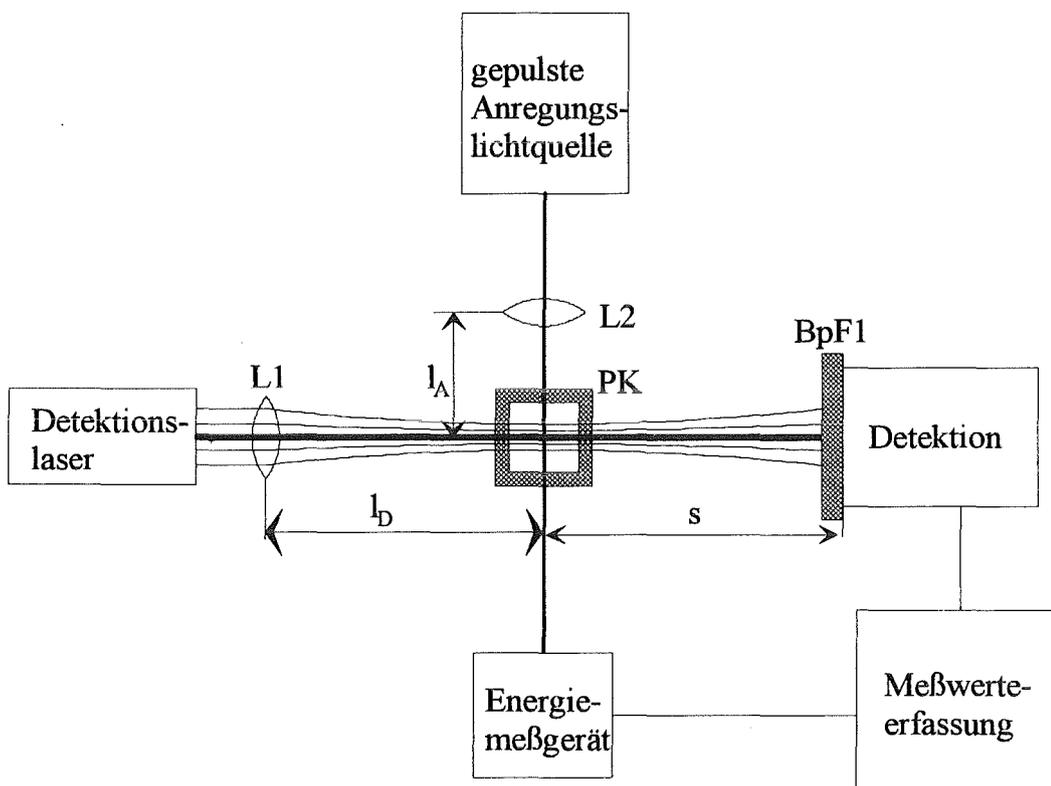


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung der gepulsten Anregung für die transversale PDS und die transversale TL

Der wesentliche Unterschied zwischen der cw-modulierten und der gepulsten Anregung besteht in der Art bzw. über den zeitlichen Verlauf der Anregung und dem entsprechenden

Antwortsignal. Die Strahlführung des Anregungslasers und des Detektionslasers entspricht der Strahlführung des cw-modulierten Aufbaus. Der Einfachheit halber wurde in Abbildung 3.4 die Detektion als eine Einheit beschrieben und nicht zwischen einem positionsempfindlichen Detektor und einer Photodiode mit vorgeschalteter Lochblende unterschieden. Als gepulste Anregungslichtquelle wurde im Rahmen dieser Arbeit ein Nd-YAG Laser mit typischer Pulsbreite von 10 ns, einer Repititionsrate bis 20Hz und einer Strahlenergie bis zu 2 J verwendet. Die Detektionsseite wurde im Vergleich zum Aufbau mit der cw-modulierten Anregung nicht verändert. Auch bei der gepulsten Anregung besteht die Möglichkeit, unter Verwendung von halbdurchlässigen Spiegeln und entsprechender Filtersysteme die PDS und die TL kollinear aufzubauen.

In Abbildung 3.5 ist schematisch der Signalverlauf bei gepulster Anregung dargestellt.

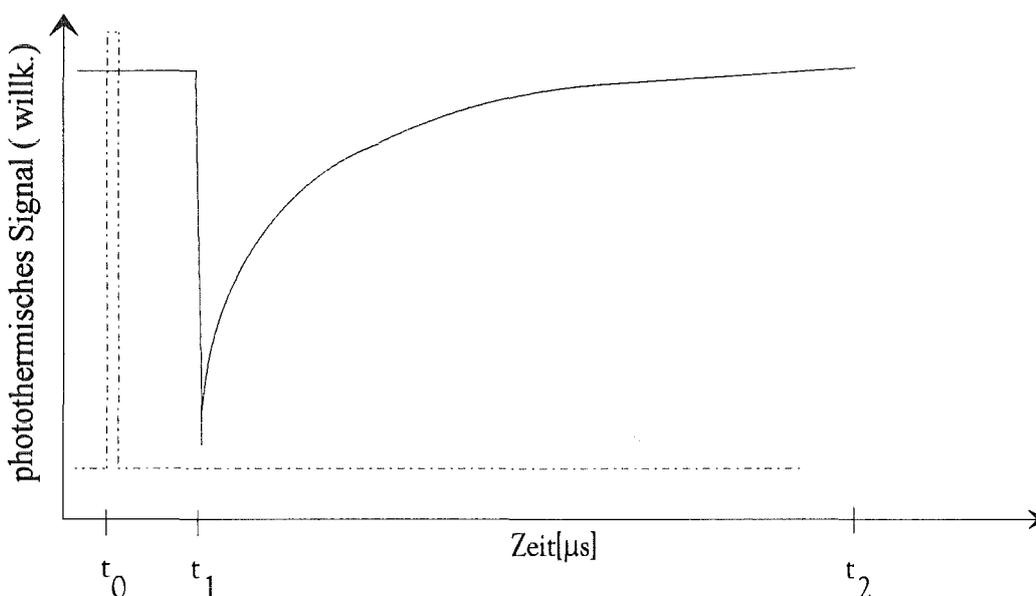


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung des Antwortsignals bei gepulster Anregung

Zum Zeitpunkt t_0 strahlt die Anregungslichtquelle mit einem kurzen Lichtpuls in die Probenkammer ein. Im Rahmen dieser Arbeit beträgt die Pulsbreite 10 ns. Zum Zeitpunkt t_1 fällt zeitlich versetzt zum Anregungspuls das Signal der Thermische Linse aufgrund der Aufweitung des Detektionslaserstrahls sehr schnell und nimmt anschließend aufgrund der Wärmeleitung und gegebenenfalls der thermischen Konvektion wieder zu. Der „Abkühlvorgang“ benötigt wesentlich mehr Zeit als die photothermische Erwärmung

während bzw. kurz nach der Anregung. Dieses Verhalten ist im wesentlichen auf die kurze Pulsdauer zurückzuführen. Das Zeitintervall, in dem die notwendige Energie vom Anregungslaser eingebracht wird, entspricht nur einem Bruchteil der Zeit, die zum Abtransport der photothermisch erzeugten Wärme durch Wärmeleitung benötigt wird.

3.2 Auswahl und Optimierung der einzelnen apparativen Komponenten

Im folgenden werden die einzelnen apparativen Komponenten von der Anregungslichtquelle bis hin zur Probenkammer und den verschiedenen Detektoren vorgestellt bzw. die Kriterien für die Auswahl und die Optimierung beschrieben.

3.2.1 Anregungslichtquelle

Die Anregungslichtquelle ist eine der entscheidenden Komponente für die photothermischen Methoden. Hier muß man zwischen Lasern und Weißlichtquellen unterscheiden. Laser emittieren monochromatisches Licht, während die ausgewählten Weißlichtquellen polychromatisches Licht im sichtbaren Bereich aussenden.

3.2.1.1 Laser

LASER ist die Kurzbezeichnung für „Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation“ = „Lichtverstärkung durch stimulierte Strahlungsemission“. Ein Laser besteht aus drei Hauptkomponenten, dem Lasermedium, der Pumpquelle und einem konfokalen Resonator. Im folgenden Abschnitt werden wie bei dem apparativen Laboraufbau zunächst zwischen Dauerstrichlasern und gepulsten Lasersystemen unterschieden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden als Lasersysteme ein cw-Argonionen Laser, ein cw-Nd-YAG Laser und ein gepulster Nd-YAG Laser eingesetzt, die im nachfolgenden näher beschrieben werden.

3.2.1.1.1 cw-Argonionen Laser

Der cw-Argonionen Laser gehört zu der Kategorie der Gaslaser. Das Lasermedium besteht aus Argonatomen, die in einer kontinuierlich betriebenen Hochspannungsentladung hoher Stromdichte von 30-150 A/cm² durch Elektronenstöße zunächst einfach ionisiert werden.

Es gibt zahlreiche Laserübergänge, die zwischen den hochangeregten Zuständen des Argonions stattfinden. Dies sind 10 verschiedene Linien im sichtbaren Bereich des Frequenzspektrums zwischen 545,5 nm und 457,9 nm und 10 verschiedene Linien im UV-Bereich zwischen 363,8 nm und 275,4 nm [Lee 88]. Der cw-Argonionen Laser kann im single-line- oder im multi-line-Betrieb betrieben werden. Dies geschieht dadurch, daß im Resonator des cw-Argonionen Lasers nicht nur eine Linie anschwingt, sondern aus dem Resonator ein Laserstrahl mit mehreren, diskreten Frequenzen austritt (multi-line-Betrieb). Im multi-line-Betrieb emittiert der cw-Argonionen Laser gleichzeitig etwa 10 verschiedene Wellenlängen im Bereich von 454 nm bis 528 nm mit stark unterschiedlicher Strahlungsleistungen. Der multi-line-Betrieb ist geeignet für die Multikomponentenanalyse. Diese kann klassisch durch einen Monochromator mit verstellbaren Gitter oder durch einen akustooptischen Modulator durchgeführt werden [Sei 95]. Im single-line-Betrieb wird in den Laserresonator ein wellenlängendispergierendes Element, in den meisten Fällen ein Prisma, eingesetzt, damit der Laser nur noch einen Laserstrahl einer bestimmten Frequenz emittiert.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein cw-Argonionen Laser (Fa. Coherent Innova 200-20) im single-line-Betrieb bei einer Wellenlänge von 514 nm und einer Strahlungsleistung von 150 mW eingesetzt.

3.2.1.1.2 cw diodengepumpter Neodym-YAG Laser

Im Gegensatz zum cw-Argonionen Laser gehört der Nd-YAG Laser zu den Festkörperlasern, genauer gesagt zu den Glaslasern. Die Neodym-Ionen werden in den Wirtskristall Yttrium-Alluminium-Granat ($Y_3 Al_5 O_{13}$) eingebaut. Es werden 0,5-3,5 mol% Neodym zudotiert. Solch hohe Dotierungen können ohne Schwierigkeiten im Glas bzw. Kristall untergebracht werden. Ein Vorteil der Glaslaser liegt darin, daß für diese die Errungenschaften der Glastechnologie zur Verfügung stehen. Die Lasermedien können somit in den verschiedensten Größen und Geometrien in entsprechender optischer Qualität hergestellt werden. Der Wirtskristall zeichnet sich im Gegensatz zum Glas durch eine wesentlich höhere Wärmeleitfähigkeit aus. Der Neodym-YAG Laser kann im kontinuierlichen Betrieb bei einer Wellenlänge von 1064 nm eine Strahlleistung von 500 W erreichen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein laserdiodengepumpter, frequenzverdoppelter Neodym-YAG Laser (Fa. ADLAS, Modell dpy 305 II) bei einer Wellenlänge von 532 nm und einer maximalen Strahlungsleistung von 100 mW eingesetzt.

3.2.1.1.3 Blitzlampen gepulster Neodym-YAG Laser

Der in der vorliegenden Arbeit eingesetzte gepulste Nd-YAG Laser (Fa. Spectron, Modell SL 404G) konnte aufgrund der Frequenzvervierfachung bei einer Wellenlänge von 266 nm betrieben werden. Der Laser wurde bei den Messung der polychlorierten Biphenyle eingesetzt. Dieser Laser zeichnete sich durch eine Repititionsrate bis zu 20 Hz und Energien bis zu 2 J aus. Allerdings entspricht die Strahlqualität nicht einer gaußförmigen Intensitätsverteilung, wie es für die photothermischen Verfahren gewünscht wird. Die Strahlenergie des Lasers schwankt bis zu 10%. Aufgrund dieser Eigenschaften des Anregungslasers mußten bei Messung mit dieser Art der Anregung die Meßwerte über einen längeren Zeitraum gemittelt bzw. normiert werden. Damit hatten vor allem die Schwankungen der Strahlenergie keinen oder nur einen sehr geringen Einfluß auf das Signal.

3.2.1.2 Weißlichtquellen

Bereits kurz nach der Entdeckung der photothermischen Ablenkung mit dem Laser, wurde durch Reduktion des Aufwands die Anregung durch teilkohärente Strahlung in den Bell Laboratorien untersucht [Sto 73]. Hierbei wurde eine 450-W-Xe-Lampe in Verbindung mit einer interferometrischen Meßtechnik angewendet, um die Absorption von Tetrachlorkohlenstoff nachzuweisen. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Möglichkeit untersucht, inwieweit die Verwendung einer teilkohärenten Lichtquelle für die photothermische Ablenkung sowie die Thermische Linse durchführbar ist.

Die Auswahl dieser Weißlichtquellen erfolgte nach den Kriterien der hohen, spektralen Leuchtdichte, des kurzen Lichtbogens und der kleinen Strahldivergenz. Zum Einsatz kamen eine Xe-D1-Gasentladungs-Lampe und eine Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, die im folgenden näher erläutert werden.

3.2.1.2.1 Xe-D1-Gasentladungs-Lampe

Besonders kompakte Lampen wurden in den letzten Jahren für Beleuchtungsanwendungen der Automobilindustrie entwickelt. Hierzu gehört auch die in dieser Arbeit eingesetzte Xe-D1-Gasentladungs-Lampe (Fa. Osram, Modell D1 PK 32d) mit 35 W elektrischer Leistung, die zu der Familie der Entladungslampen gehört. Bei ihnen wird das Licht (die Strahlung) durch einen zwischen zwei Elektroden frei brennenden Entladungsbogen des entsprechenden in die Lampe eingefüllten Gases erzeugt. Detailliertere Beschreibung über die Gasentladungslampen sind im nachfolgenden Kapitel nachzulesen. Die Bogenlänge, das ist der Abstand zwischen den Elektroden, beträgt bei der Xe-D1-Gasentladungs-Lampe etwa 18 mm. Der spektrale Strahlungsfluß der Xe-D1-Gasentladungs-Lampe ist in Abbildung 3.7 zu sehen. Die erzeugte Strahlung der Xe-Gasentladungs-Lampen liegt nahe der Tageslichtqualität. Aus diesem Grund wurde diese Lampe für die ersten Untersuchungen über den Einsatz bei photothermischen Methoden ausgewählt. Ein weiterer Vorteil ist die Tatsache, daß die Lampe mit einer 12 V Gleichspannung also mit einer herkömmlichen Batterie betrieben wird. Dies ermöglicht den Feldeinsatz der photothermischen Meßverfahren unter Verwendung dieser Lampe. Hinzu

kommt, daß diese Lampen in jedem Abkühlzustand wieder zündbar sind und daß bei einem Lampen-Kaltstart praktisch sofort wieder die volle Lichtleistung zur Verfügung steht. All diese Vorteile vereint die Xe-D1-Gasentladungs-Lampe in sich. Aufgrund dieser Vorzüge wurde die Lampe für den Einsatz bei den photothermischen Meßverfahren ausgewählt und eingesetzt. Neben diesen Vorteilen sollte man allerdings die Nachteile, wie die hohe Strahldivergenz, der große Lichtfleck, die Inhomogenität des Lichtflecks, die zeitliche Inhomogenität der Lampenleistung und die Effizienz der eingebrachten elektrischen Leistung nicht vernachlässigen.

3.2.1.2.2 Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe

Die im Rahmen dieser Arbeit zum Einsatz gekommene Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe (Fa. L.O.T Oriol, Modell 6281) hat eine elektrische Leistungsaufnahme von 100 W, deren spektralen Strahlungsfluß man in Abbildung 3.7 erkennen kann. Die Strahlung entsteht durch einen zwischen zwei Elektroden frei brennenden Entladungsbogen. Es werden vor allem für den Lichtbogen stationäre Bedingungen angestrebt. Ein frei brennender Lichtbogen mit großem Elektrodenabstand führt beliebige Bewegungen aus, die bei der Lichtemission sowie der Leistungsaufnahme erhebliche Schwankungen erzeugen. Deshalb ist der Bogen der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe elektrodenstabilisiert und beträgt nur 0,27 mm. Dadurch wird eine hohe Stabilität und eine hohe mittlere Leuchtdichte von 220000 cd/cm² erreicht. Das Leuchtfeld dieser Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe beträgt 0,27x0,37 mm. Die lampenbezogene Bogenstabilität wird durch die Faktoren Lampenstrom, Lampenstrom-Pulsation, Einschaltstrom und Kühlung beeinflusst. Je höher der Lampenstrom, um so steifer und stabiler bildet sich der Bogen aus. Ist der Strom geringer, kontrahiert der Bogenflußpunkt auf der Kathode und es kommt zu lokalen Überhitzungen und zur Zerklüftung der Oberfläche. Die Lampenstrom-Pulsation führt zu einer allmählichen Bogenunruhe. Beim Betrieb der Lampe wird an der Kathodenspitze Material abgetragen. Hohe Pulsation des Lampenstromes führt zu einer Zerklüftung der Kathodenspitze und im weiteren Verlauf zur Verwerfung der Anodenoberfläche. Zu hohe Pulsationswerte sind eine der wichtigsten Ursachen für die Bogenunruhe und für die Lebensdauer der Lampe. Die hohen Einschaltstromspitzen führen bei

häufigem Zünden der Lampe zum Erodieren der Kathodenspitze und damit ebenfalls zu einer erhöhten Unruhe. Bei zu starker Kühlung des Lampenkolbens erhöht sich der Temperaturgradient zwischen Bogen und Kolbenwand. Daraus resultieren verstärkte, radiale Gasströmungen und Gasturbulenzen, die vor allem an der Bogenfahne angreifen. All diese Faktoren beeinflussen die Bogenstabilität und damit die Konstanz der Strahlungsleistung der Lampe. Die Schwankungen betragen selbst bei nahezu idealen Betriebsbedingungen bis zu 4%. Neben diesen kurzzeitigen Schwankungen spielt die stetige Strahlungsleistungsabnahme aufgrund der oben beschriebenen Faktoren eine wichtige Rolle. Diese stete Abnahme wird bis zu einem Lichtstromrückgang von 30% als die mittlere Lebensdauer bezeichnet. Bei der in dieser Arbeit verwendeten Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe beträgt diese 200 Stunden. Ein weiterer für die photothermischen Verfahren wichtiger Faktor ist die Inhomogenität des Leuchtfeldes. Die typische Leuchtdichteverteilung im Lichtbogen der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe sieht man in Abbildung 3.6.

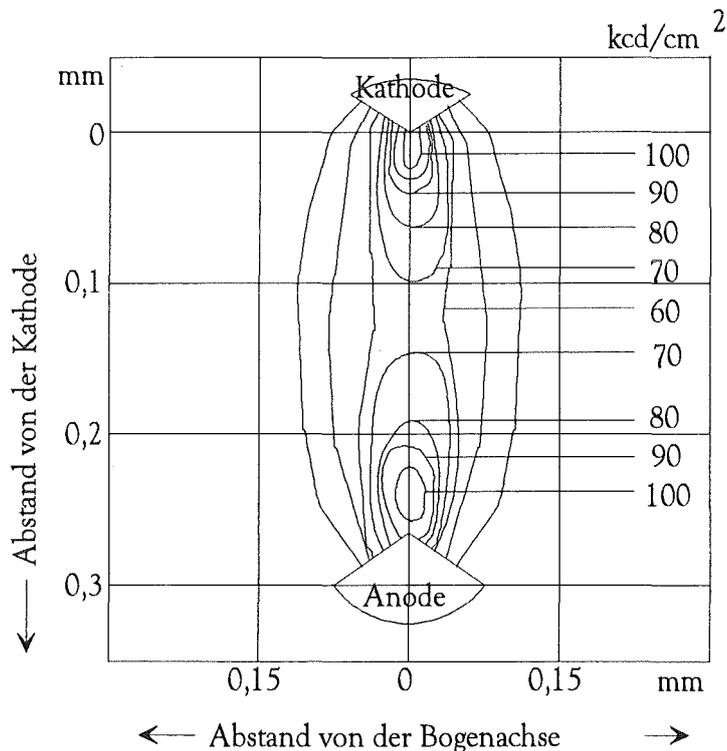


Abbildung 3.6: Leuchtdichteverteilung im Lichtbogen einer Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe [SPE 95]

Diese Inhomogenität ist für die Anwendung der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe bei den photothermischen Verfahren sehr entscheidend. Aufgrund dieser örtlich unterschiedlich hohen Leuchtdichten können diese Lampen nicht direkt in die Probenkammer einstrahlen. In diesem Falle würde in der Probe ein entsprechend ungleich verteilter Temperatur- und damit Brechungsindexgradient entstehen, der nur sehr schwierig zu charakterisieren ist. Deshalb wurde die Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe über Lichtwellenleiter zum Ort der Absorption und der damit verbundenen Ausbildung der Thermischen Linse geführt. Hinzu kommt, daß im Gegensatz zu den Xe-Gasentladungs-Lampen nach der Zündung der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe das Quecksilber erst verdampfen muß, damit dieser Lampentyp seine volle Strahlung abgeben kann. Gezündet wird deshalb zuerst eine Hilfsentladung, ein Argon-Gas niederen Drucks, welche die Lampe erwärmt und das Quecksilber verdampft. Dies ist auch der Grund, weshalb sich die Lichtemission der Lampe in den ersten 1-3 Minuten ändert. Dies bedeutet, daß in diesem Zeitraum nach der Zündung der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe keine Messung durchgeführt werden sollte.

3.2.1.2.3 Vergleich der Weißlichtquellen

Zunächst wird der spektrale Strahlungsfluß der Xe-D1-Gasentladungs-Lampe und der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe (Abbildung 3.7) verglichen.

Hier kann man erkennen, daß beide Lampen nicht spezifische Spektrallinien aufweisen, sondern daß sie im Bereich zwischen 250 nm und 650 nm eine Art Kontinuum mit verschiedenen Maxima besitzen. Diese Kontinua werden vor allem durch die Beimischung von Metallen und Metallhalogeniden erreicht. Während bei der Xe-D1-Gasentladungs-Lampe die „spektralen Spitzen“ nicht so entscheidend hervortreten, erkennt man bei der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe die stark ausgebildeten sieben spektralen Linien des Quecksilbers. Diese starken Emissionslinien eignen sich besonders zum Einsatz bei den photothermischen Methoden. Unter Verwendung geeigneter Filter ist man in der Lage, spektrale Bereiche abzufiltern, um nur noch einen entsprechenden, spektralen Bereich in die Probenkammer gelangen zu lassen.

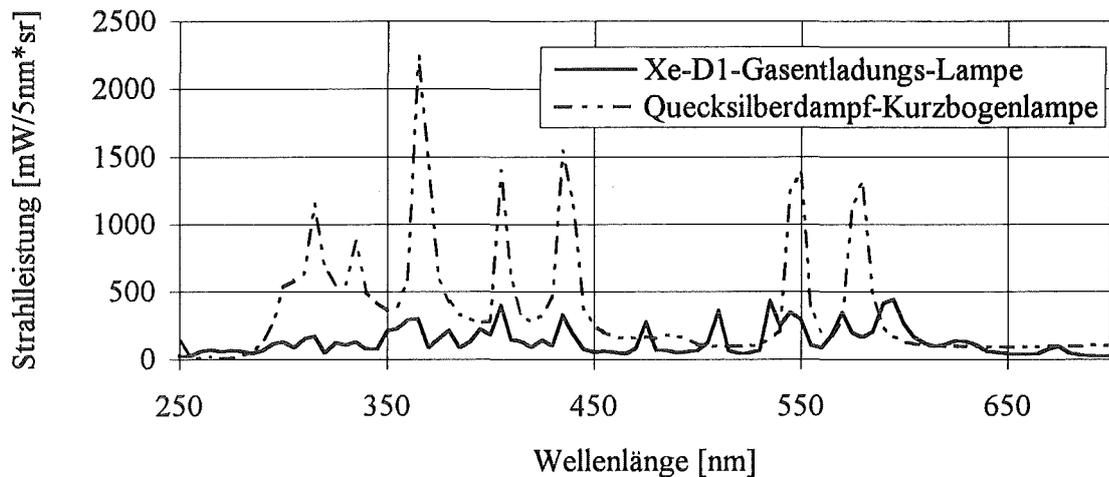


Abbildung 3.7: Vergleich des spektralen Strahlungsflusses der eingesetzten Weißlichtquellen, gemäß Herstellerangaben

Zusätzlich erkennt man, daß die Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe im Vergleich zur Xe-D1-Gasentladungs-Lampe eine etwa 10fach höhere Leuchtdichte aufweist. Dies ist allerdings unter anderem durch die fast dreimal so große elektrische Leistung und der entsprechend anderen Gaszusammensetzung zu erklären. Diese Eigenschaften sprechen für die Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe im Vergleich zur Xe-D1-Gasentladungslampe.

Ein weiteres, wichtiges Kriterium für die Auswahl und Optimierung einer geeigneten Weißlichtquelle ist der Elektrodenabstand und damit die Größe des Leuchtfeldes. Der Elektrodenabstand der Xe-D1-Gasentladungslampe beträgt 18 mm, der der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe 0,27 mm. Damit wird bei der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe eine wesentlich höhere mittlere Leuchtdichte erzielt. Auch im Vergleich zu Quecksilberdampf-Kurzbogenlampen mit höherer elektrischer Leistung besitzt die ausgewählte Lampe die mit Abstand höchste mittlere Leuchtdichte von 220000 cd/cm². Die mittlere Leuchtdichte einer 350 W Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe beträgt z.B. nur 50000 cd/cm². Dies ist ein weiterer Aspekt, der für die ausgewählte Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe spricht.

Vergleicht man nun die beiden Weißlichtquellen bei der Anwendung der photothermischen Meßverfahren miteinander, so spielt die Sensitivität und die damit verbundene Nachweisgrenze die entscheidende Rolle. Die Definition der Nachweisgrenze kann in Kapitel 5.3.1 nachgelesen werden. Bei gleichem Versuchsaufbau wurden jeweils mit beiden Weißlichtquellen die

Konzentrationsmeßreihen für den Textilfarbstoff Reaktiv-Rot123 mit der PDS aufgenommen, wie man in Abbildung 3.8 erkennen kann.

Die Nachweisgrenze der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe beträgt bei diesem Versuchsaufbau 0,346 mg/l, die Nachweisgrenze der Xe-D1-Gasentladungs-Lampe ist etwa zwei Größenordnungen höher und liegt bei 114 mg/l. Diese Erkenntnis spricht für den Einsatz der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe.

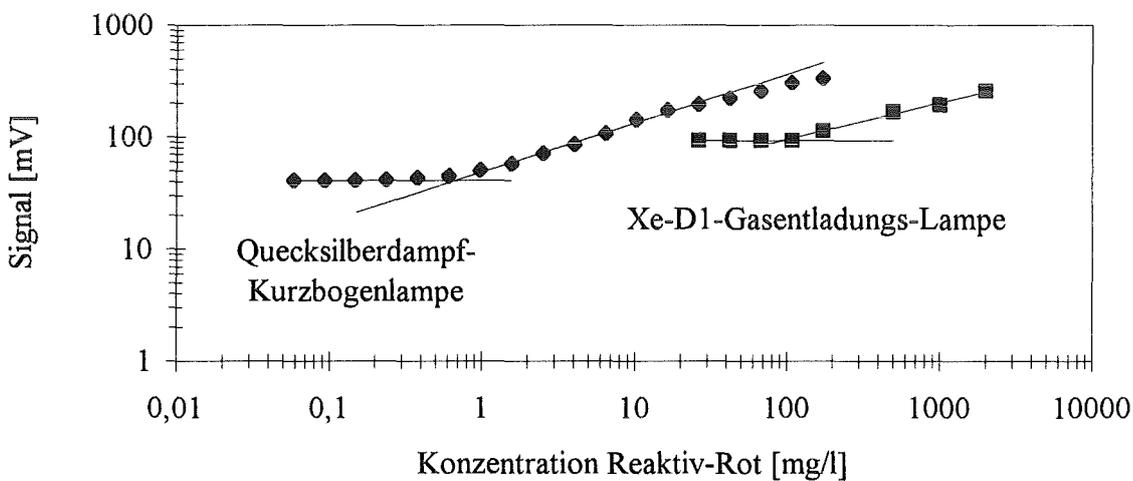


Abbildung 3.8: Vergleich der Weißlichtquellen anhand der PDS-Konzentrationsmeßreihe mit dem Textilfarbstoff Reaktiv-Rot 123

Aus den oben genannten Gründen wurde die Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe der Xe-D1-Gasentladungs-Lampe für die Anwendung bei den photothermischen Meßverfahren vorgezogen und eingesetzt. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wurden die photothermischen Messungen mit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe als Weißlichtquelle durchgeführt.

3.2.1.3 Vergleich der Strahlungsdichte der eingesetzten Anregungslichtquellen

Nachdem im vorangegangenen Kapitel verschiedene Weißlichtquellen miteinander verglichen wurden, wird im nachfolgenden die im vorangegangenen Kapitel ausgewählte Weißlichtquelle mit den eingesetzten Lasern verglichen. Das Strahlprofil und damit der Strahldurchmesser der verschiedenen Anregungslichtquellen wurde mit einer Apparatur aufgenommen, die schematisch in Abbildung 3.9 dargestellt ist.

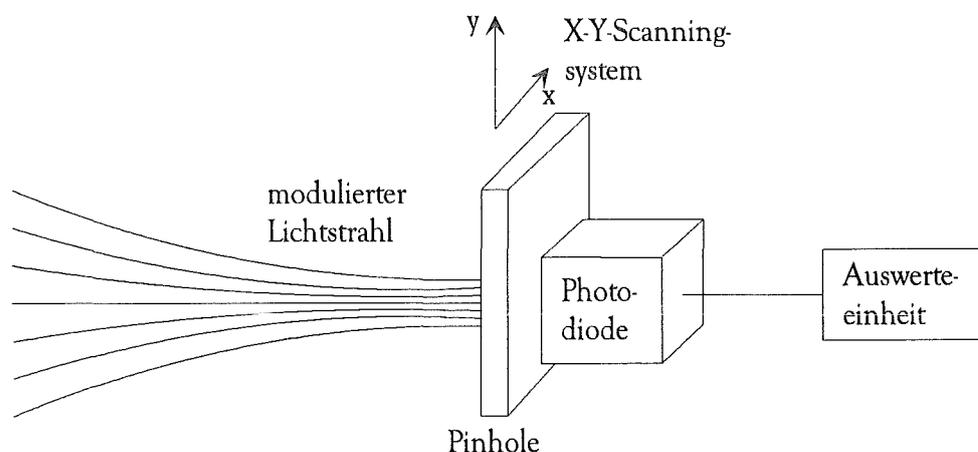


Abbildung 3.9: Schematische Darstellung der Strahlprofilmessung

Ein modulierter Lichtstrahl fällt auf eine Einheit bestehend aus einem Pinhole und einer Photodiode. Die Modulation des Lichtstrahles ist für die Auswertung über einen Lock-in Verstärker notwendig. Die Einheit aus Pinhole und Photodiode wird mittels einer Schrittmotoreinheit in Y- und X-Richtung senkrecht zum Lichtstrahl verschoben. Das von der Photodiode entsprechend der Position aufgenommene bzw. erzeugte Signal wird über einen Lock-in Verstärker und der zur Verfügung stehenden Software ausgewertet. So wurde für die verwendeten Anregungslichtquellen der Strahldurchmesser an der Stelle der thermisch induzierten Linse gemessen und bestimmt. Die für die photothermischen Meßverfahren entscheidenden Parameter sind die eingebrachte Energie und der Strahldurchmesser der Anregungslichtquelle. Die Kombination dieser beiden Größen ist die Strahlungsdichte. Ein Vergleich der Strahlungsdichten der eingesetzten Anregungslichtquellen ist in Tabelle 3.1 zu sehen. Es sind in dieser Tabelle die verschiedenen Anregungslichtquellen und die

Strahlungsleistungen sowie deren Strahldurchmesser an der Stelle der thermisch induzierten Linse dargestellt. In dieser Tabelle wird vor allem der Unterschied der Strahlungsdichte der Weißlichtquelle zu der der Laser deutlich. Während die Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe jeweils über einen 600 µm Lichtwellenleiter und einmal über einen 200 µm Lichtwellenleiter in die Probenkammer eingestrahlt wird und sich hierbei schon ein deutlicher Unterschied bemerkbar macht, ist der Unterschied der Weißlichtquelle zum Laser noch stärker ausgeprägt.

Anregungslichtquelle	Strahlungsleistung [mW]	Fläche [mm ²] (Durchmesser)	Strahlungsdichte [mW/mm ²]
cw-Argon- ionen Laser	150 mW	1,767*10 ⁻² mm ² (150 µm)	8488 [mW/mm ²]
cw-Nd-YAG Laser	100 mW	0,332*10 ⁻² mm ² (65 µm)	30120 [mW/mm ²]
gepulster Nd- YAG Laser	2,07 mJ (10 Hz) => 20,7 mW	1,039*10 ⁻² mm ² (115 µm)	1992 [mW/mm ²]
Xe-D1-Gasent- ladungs-Lampe	45 mW	9,621 mm ² (3,5 mm)	4,677 [mW/mm ²]
Quecksilber- dampf-Kurz- bogenlampe	156 mW (600 µm Faser)	0,4359 mm ² (745 µm)	357,9 [mW/mm ²]
	76 mW (200 µm Faser)	0,1479 mm ² (434 µm)	513,8 [mW/mm ²]

Tabelle 3.1: Vergleich der Strahlungsdichte der eingesetzten Anregungslichtquellen

Zwischen der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe mit 200 µm Faser und dem cw-Nd-YAG Laser liegt etwa ein Faktor 60. Hier muß allerdings noch angeführt werden, daß die eingesetzten Laser noch weitaus kleiner fokussiert werden könnten. Es sind durchaus Durchmesser zwischen 1 und 10 µm möglich. Damit vergrößert sich der Faktor bzw. verschlechtert sich der Vergleich der Strahlungsdichte der Weißlichtquelle zu der des Lasers

nochmals. Der Unterschied der Strahlungsdichte zwischen der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe und des cw-Nd-YAG Lasers um mehr als eine Größenordnungen ist der entscheidende Hinweis für die späteren Untersuchungen, bei denen die Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe und der Laser in photothermischen Sensoren eingesetzt und verglichen werden.

3.2.2 Detektionslichtquelle

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Detektionslichtquellen untersucht. Dies war zum einen der in den photothermischen Methoden übliche He-Ne Laser und zum anderen verschiedene Laserdioden, die sich in der Wellenlänge und in der Strahlungsleistung unterscheiden.

3.2.2.1 He-Ne Laser

Der He-Ne Laser gehört ebenfalls wie der cw-Argonionen Laser zu der Kategorie der Gaslaser. Beim He-Ne Laser befindet sich in einem zylindrischen Gasentladungsrohr ein Gemisch der Edelgase Helium und Neon. Das angeregte Heliumatome überträgt aufgrund der Energieresonanz zwischen Heliumatom und Neonatom seine Energie auf das Heliumatom. Das Neon besitzt charakteristische Laserübergänge bei 632,8 nm , 1150 nm, 2,4 μm und 3,39 μm . Der He-Ne Laser (Fa. Uniphase Modell 1101 PE), der in dieser Arbeit vor allem bei den Untersuchungen der einzelnen Versuchsparametern und ihren Einfluß auf das photothermische Signal (Kapitel 4) verwendet wurde, ist ein Laser mit einer Ausgangsleistung von 1 mW.

Er zeichnet sich besonders durch seine hohe Pointingstabilität und durch seine konstante Strahlungsleistung aus. Das Strahlprofil des He-Ne Lasers entspricht einer gaußförmigen

Intensitätsverteilung, die auch für den Detektionslichtstrahl bei den photothermischen Methoden notwendig ist.

3.2.2.2 Laserdiode (Halbleiterlaser)

Im Gegensatz zu den Gas- und Festkörperlaser unterscheiden sich Halbleiterlaser durch die Art der Anregung. Der Halbleiterlaser wird nicht durch zugeführte Lichtleistung gepumpt, sondern unmittelbar durch elektrische Leistung. An einen, vom Halbleiter her bekannten pn-Übergang wird eine Spannung in Durchlaßrichtung angelegt. Sie verursacht einen Strom und dadurch eine Störung des Gleichgewichts der Ladungen (Elektronen und Löcher). Es entsteht die gewünschte Besetzungsinversion der Energiebänder im Bereich des pn-Übergangs. Der Halbleiter ist damit gepumpt und speichert dadurch Energie.

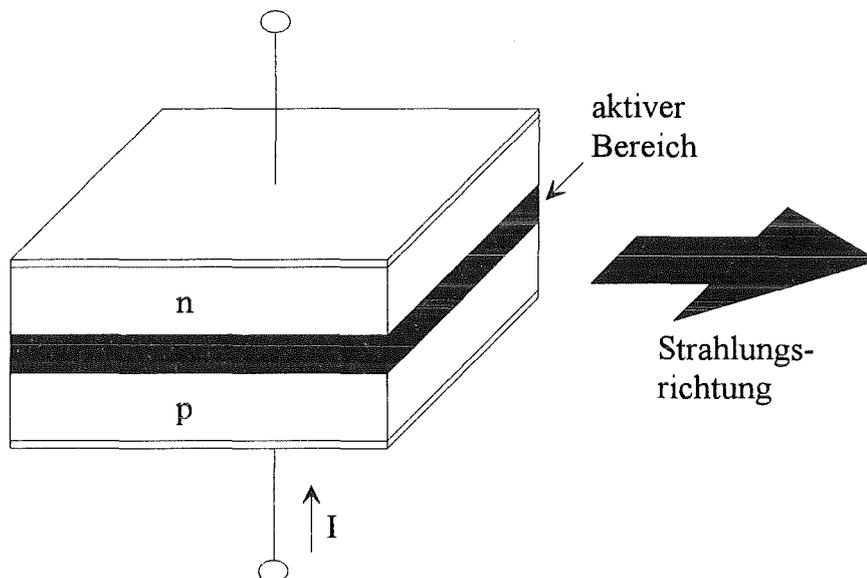


Abbildung 3.10: Funktionsprinzip des Halbleiterlasers

Geschieht der hier folgende Übergang vom angeregten Zustand der Atome in den Grundzustand spontan und zufällig, dann ist auch das emittierende Licht inkohärent. Der Schritt zum Laser erfordert allerdings auch im Halbleiter die Realisierung des optischen

Resonators. Das Anbringen diskreter Spiegel ist wegen der sehr geringen Abmessungen des Bauelements und speziell der laseraktiven Zone nicht mehr möglich. Hier entstehen durch Brechen des Halbleitersubstrats ideal ebene Flächen an zwei Begrenzungskanten, die wegen der hohen Brechzahl des Halbleitermaterials (z.B. bei GaAs $n=3,5$) gegenüber der umgebenen Luft ($n=1$) eine sehr hohe Lichtreflexion aufweisen. Wird jetzt der Strom durch den Halbleiter gesteigert, dann ist bei einem bestimmten Schwellstrom die erzeugte Lichtleistung hoch genug, um den Vorgang der Rückkopplung und der gegenseitigen Synchronisation der Strahlungsvorgänge in Gang zu setzen. Der Halbleiter bzw. die Diode beginnt zu lasern. Die Funktion des Halbleiterlasers ist in Abbildung 3.10 schematisch dargestellt. Die Anregung erfolgt durch eine vom Durchlaßstrom verursachte Besetzungsinversion in der pn-Schicht. Der optische Resonanzraum wird durch zwei gegenüberliegende, ebene und parallele Kristallbruchflächen gebildet.

Der Grund weshalb die Laserdioden in den photothermischen Methoden bisher nur sehr vereinzelt eingesetzt wurden, liegt an dem Strahlprofil bzw. der Strahlungsverteilung der Laserdioden. Das Strahlprofil einer Laserdiode ist in Abbildung 3.11 zu sehen.

Die Strahlprofile wurden im Rahmen dieser Arbeit mit der im Kapitel 3.2.1.3 vorgestellten Apparatur gemessen. Es wird sehr deutlich, daß das Strahlprofil der Laserdiode sich von einem gaußförmigen Strahlprofil dem sogenannten TEM_{00} -Mode sehr stark unterscheidet, welches für den Detektionslichtstrahl bei den photothermischen Methoden erforderlich ist. Um eine Laserdiode für die photothermischen Methoden brauchbar zu machen, verwendet man hier einen besonderen Trick. Wird das Licht der Laserdiode in eine Monomode Faser eingekoppelt, so entspricht das Strahlprofil am Ende dieser Monomode Faser einer gaußförmigen Intensitätsverteilung, wie man in Abbildung 3.1 sehen kann.



Abbildung 3.11: Gemessenes Strahlprofil einer Laserdiode

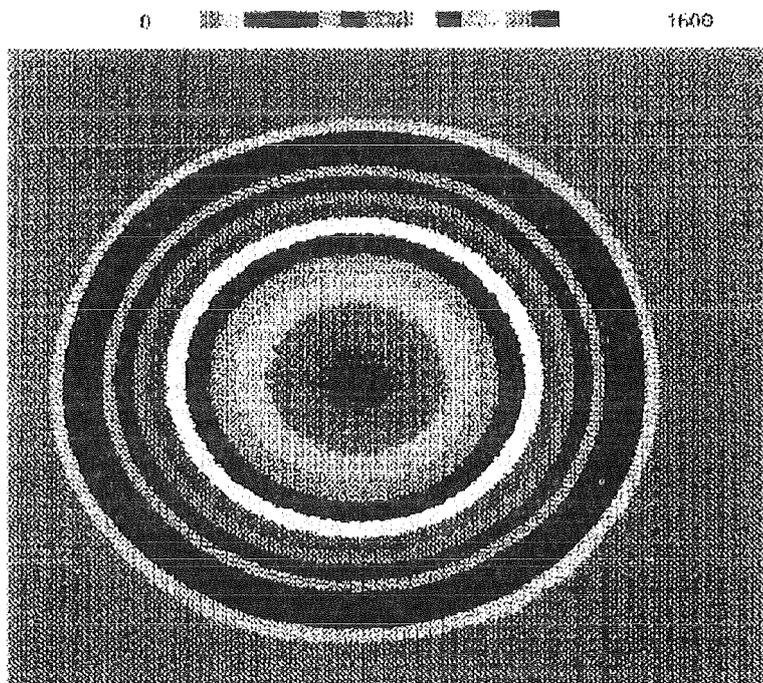


Abbildung 3.12: Gemessenes Strahlprofil einer Laserdiode mit Single-Mode Faser

Die Laserdiode ist somit aufgrund der geringeren Abmessungen im Vergleich zum He-Ne Laser und den niedrigen Anschaffungskosten der ideale Baustein für eine Miniaturisierung der photothermischen Methoden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Laserdioden (Fa. Sharp, Modell SLD 201V3; Fa. Toshiba, Modell TOLD 9215) eingesetzt, die sich in der Strahlungsleistung 30 bzw. 40 mW und der Wellenlänge 674,5 bzw. 789 nm unterscheiden.

3.2.3 Detektoren

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Detektoren untersucht, um eine optimale Auswertung des thermischen Signals zu ermöglichen. Es wurden eine Vierquadranten Photodiode, eine positionsempfindliche Photodiode (PSD) und ein Photodiodenarray untersucht. Diese Detektoren unterscheiden sich im Aufbau vor allem in der Funktionsweise, die im nachfolgenden näher erläutert werden.

3.2.3.1 Vierquadranten-Photodiode

Die Vierquadranten Photodiode (Fa. Hamamatsu) besteht aus vier, voneinander unabhängigen Silicium-Photodioden, die meistens zu einem Kreis zusammengesetzt werden. Durch dieses Zusammensetzen der einzelnen Si-Photodioden entsteht zwangsläufig eine lichtunempfindliche Fläche. Die Si-Photodioden besitzen durch ihren im folgenden beschriebenen Aufbau positionsauflösende Eigenschaften. Si-Photodioden sind nach dem PIN Prinzip aufgebaut, d.h. sie werden von der Folge einer p-dotierten, einer eigenleitenden und einer n-dotierten Zone gebildet. Der Grund für diesen Aufbau ist zum einen, daß die Raumladungszone wesentlich erweitert wird, und zum anderen, daß die meisten Phototräger im Ausbreitungsbereich erzeugt werden, von wo aus sie wesentlich schneller vom elektrischen Feld aufgesammelt werden können als durch Diffusion aus dem Gebiet außerhalb der Raumladungszone. Ein weiterer Vorteil liegt in der größeren Ladungstrennung und damit in der geringeren Sperrschichtkapazität. Diese Si-Photodioden wandeln die elektromagnetische Strahlung des

auftreffenden He-Ne Lasers gemäß der Funktion eines Quantendetektors nach dem inneren Photoeffekt [Sch 30] in elektrische Signale um, d.h. auftreffende Photonen induzieren in der Übergangsschicht eine Elektron-Loch-Paar-Bildung, welche zu einer Ladungsträgererzeugung und zu einem Ansteigen des Sperrstromes führt.

Fällt ein Laserstrahl auf die Vierquadranten-Photodiode, so erzeugt er in jedem Segment einen Photostrom. Zur Positionsdarstellung dient das Differenzsignal aus den vier Photoströmen. Das Differenzsignal ist Null, wenn alle vier Sektoren gleichmäßig ausgeleuchtet werden, bzw. der Laserstrahl genau auf die lichtunempfindliche Fläche zwischen den einzelnen Photodioden trifft.

Anstiegszeiten in Nanosekundenbereich sind für diese Vierquadranten Photodioden ohne Probleme zu bewältigen, weshalb sie sich auch für den Nachweis von hochfrequenten Schwebungssignalen besonders eignen.

3.2.3.2 Lateraler positionsempfindlicher Detektor (PSD)

Im Gegensatz zu der oben beschriebenen Vierquadranten Photodiode besteht der laterale positionsempfindliche Detektor (Fa. Gigahertz Optik, Modell SSO-PD-1-6) nur aus einer großflächigen Silicium Photodiode, deren p- und n-Schicht als dünne Schicht mit sehr konstanten Flächenwiderstand ausgeführt ist, die an zwei oder vier Kanten mit ein oder zwei Paaren von Elektroden versehen sind. Dadurch können ein- und zweidimensionale Detektoren hergestellt werden. Diese dünne n-Schicht (oder p-Schicht) bildet die pn-Schicht, die den inneren Photoeffekt aufweist. Abbildung 3.13 zeigt eine eindimensionale Photodiode mit einer p-leitenden Schicht konstanten Flächenwiderstandes auf einer Seite. Die Entfernung zwischen Elektrode A und B ist L und der Widerstand R_L . Die Entfernung von Elektrode A zur Position des Lichtpunktes beträgt X und der Widerstand R_X . Der Photostrom, der am Punkt des Lichteinfalls entsteht, wird von den zwei Elektroden A und B abgeführt. Diese Ausgangsströme sind proportional zum Widerstand der Schicht. Ist der Photostrom, der vom einfallenden Licht produziert wird I_0 , die Ströme entsprechend I_A und I_B , so erhält man nach mathematischen Umformungen folgende Gleichung:

$$(I_A - I_B) / (I_A + I_B) = 1 - (2x / L) \quad (3.1)$$

Die Position des Lichtpunktes ist unabhängig von der Energie, also lediglich durch die Werte I_A und I_B gegeben.

Bei der zweidimensionalen Photodiode, die in dieser Arbeit verwendet wurde, wird der erzeugte Photostrom auf die vier Elektroden verteilt, gleichzeitig aber ist jede Elektrode in engster Nachbarschaft zu einer Elektrode einer anderen Achse gelegen, so daß sie einen Randeffekt in der Nähe der Elektroden verursachen kann. Bei diesen zweiachsigen Photodioden verteilt sich der Photostrom auf ein Elektrodenpaar auf beiden Oberflächen. Es ergibt sich ein zweifaches Signal. Es wurde in dieser Arbeit nur das Signal der y-Achse zur Auswertung ausgenutzt, da die Ablenkung des Detektionslasers nur in dieser Richtung erfolgt.

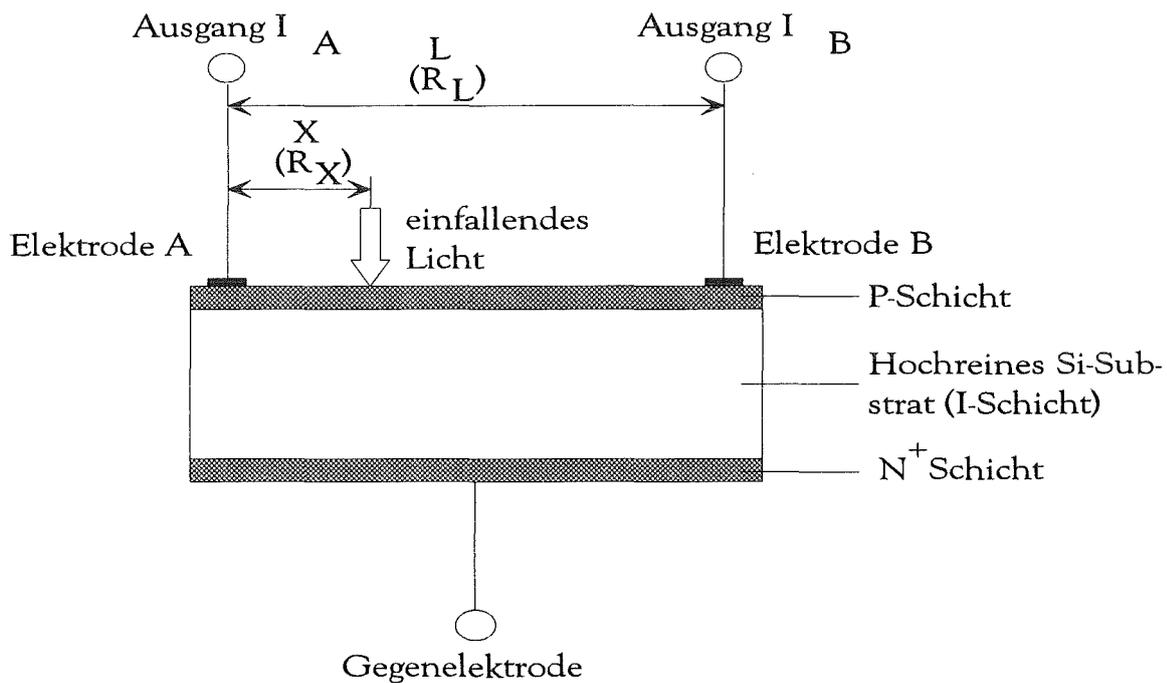


Abbildung 3.13: Aufbau eines lateralen positionsempfindlichen Detektor

3.2.3.3 Photodiodenarray

Dieser positionsempfindliche Detektor ist wesentlich anders aufgebaut als die oben beschriebenen Detektoren. Das Photodiodenarray, mit dem in dieser Arbeit gemessen wurde, besitzt auf einer Fläche von 2 x 10 mm 1024 einzelne, voneinander unabhängige Photodioden, die in einem Abstand von 2,7 μm angeordnet sind. Fällt nun ein Lichtstrahl auf einen solchen Detektor, so erzeugen die entsprechend angeleuchteten Photodioden einen Strom mit dessen Hilfe man die genaue Position des Detektionslaserstrahls bestimmen kann, vorausgesetzt der Lichtstrahl fällt optimal, d.h. optimale Fokussierung, optimaler Winkel etc. auf diesen Detektor. Wird der Detektionslaserstrahl periodisch abgelenkt, so erhält man auch mit diesem Detektor aufgrund der Signale der einzelnen Photodioden entsprechende photothermische Signale.

3.2.3.4 Vergleich der unterschiedlichen positionsempfindlichen Detektoren

Zunächst wurden Messungen mit der Vierquadranten Photodiode durchgeführt. Hier zeigte sich, daß dieser positionsempfindliche Detektor zur Auflösung der entstehenden thermischen Signale in einem Abstand von 15 cm von der Küvette nur bedingt in der Lage war. Es wurden zwar Signale erzeugt, jedoch war dies nur bei sehr hohen Konzentrationen von 0,84 g/l möglich. Gründe, weshalb dieser Detektor nicht für diese Apparatur geeignet ist, sind zum einen die sehr geringe Ablenkung des Detektionslaserstrahls, die unter Umständen in der Ausdehnung der lichtunempfindlichen Fläche liegen kann, und zum anderen eignet sich die Vierquadranten Photodiode hauptsächlich für hochfrequente Signale die aber bei dieser Anwendung nicht auftreten. Da in diesen Versuchen nur mit Frequenzen unter 10 Hz gemessen wurde, ist dies eher als Nachteil für die Messungen zu sehen. Somit schied die Vierquadranten Photodiode als Detektor für diese Anwendung und diese Apparatur aus.

Daraufhin wurden Messungen mit dem Photodiodenarray durchgeführt. Mit diesem Detektor wurden in einem Abstand von 15 cm von der Küvette auch bei geringen Konzentrationen im unteren mg/l-Bereich verhältnismäßig gute Signale im mV-Bereich erzeugt. Da das Ziel der

Arbeit die Miniaturisierung der Apparatur beinhaltet, wurde der Abstand zwischen Küvette und Detektor verringert und die Messungen mit den verschiedenen Detektoren durchgeführt. Bei diesen Messungen wurde festgestellt, daß das Photodiodenarray sehr schnell an die Grenze seiner Auflösung gelangt, da die Ablenkungsstrecke auf dem Detektor kleiner als der Abstand der einzelnen Photodioden zueinander ist. Das Photodiodenarray erzeugt bei einem Abstand von 5 cm von der Küvette und geringen Konzentrationen keine auswertbaren Signale mehr. Aus diesem Grunde wurde auch dieser Detektor für diese Apparatur und für diese Anwendung ausgeschlossen.

Im Anschluß daran wurden die Eigenschaften des lateralen PSD untersucht. Hierbei zeigte sich, daß dieser positionsempfindliche Detektor eine sehr hohe Auflösungseigenschaft besitzt, die sogar unterhalb $1\mu\text{m}$ liegt. Der Detektor erzeugte selbst bei einem Abstand von 2 cm von der Küvette bei geringen Konzentrationen noch sehr gut auswertbare Signale. Der Vergleich der Messungen mit den verschiedenen Detektoren ist in Abbildung 3.14 zu sehen.

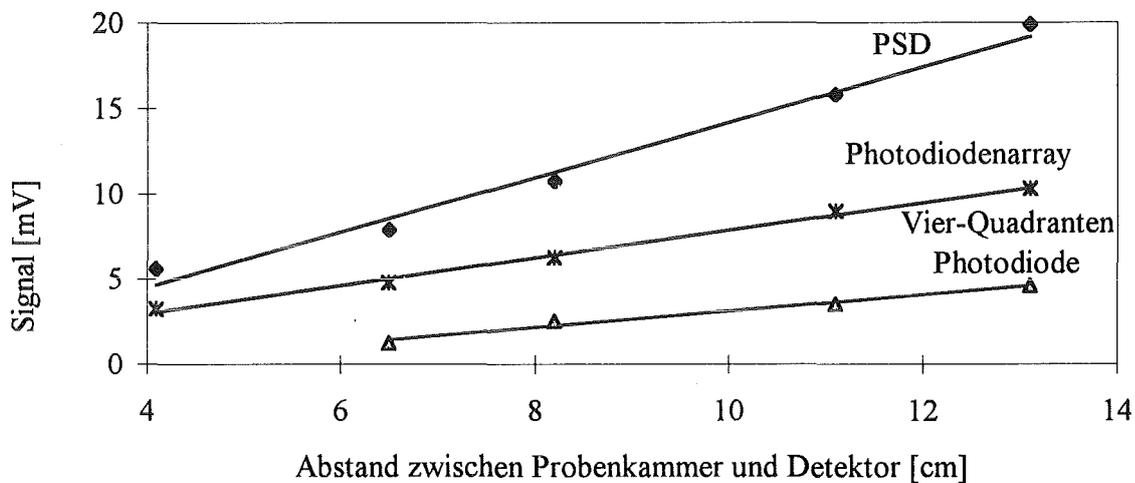


Abbildung 3.14: Vergleich von verschiedenen positionsempfindlichen Detektoren anhand der PDS

Als Fazit dieser Untersuchung ist festzuhalten, daß allein der positionsempfindliche Detektor PSD den gestellten Anforderungen entspricht. Aus diesem Grunde wurden alle darauf folgenden Messungen der photothermischen Ablenkung mit diesem Detektor durchgeführt.

3.2.3.5 Silizium-Photodiode mit Pinhole

Die Anordnung einer Si-Photodiode hinter einem Pinhole wurde für die Untersuchungen der Thermischen Linse benötigt. Bei der Thermischen Linse wird der Detektionslichtstrahl aufgeweitet. Ein positionsempfindlicher Detektor ist dazu nicht in der Lage, da dieser nur die örtliche Veränderung des Lichtflecks, nicht aber die Veränderung des Lichtflecks detektieren kann. Die Auswahl der Si-Photodiode wurde aufgrund ihrer spektralen Empfindlichkeit getroffen, wie es in Abbildung 3.15 zu sehen ist. Man erkennt, daß die höchste spektrale Empfindlichkeit im Bereich zwischen 850 und 900 nm liegt. Die eingesetzten Laserdioden liegen im Bereich zwischen 700 und 800 nm, also sehr Nahe der höchsten Empfindlichkeit dieser Photodiode. Die aktive Fläche der eingesetzten Photodiode (Fa. Gigahertz Optik, Modell SSO DL 100 7) beträgt 1mm^2 und ist in einem Standardgehäuse der TO18-Bauform untergebracht.

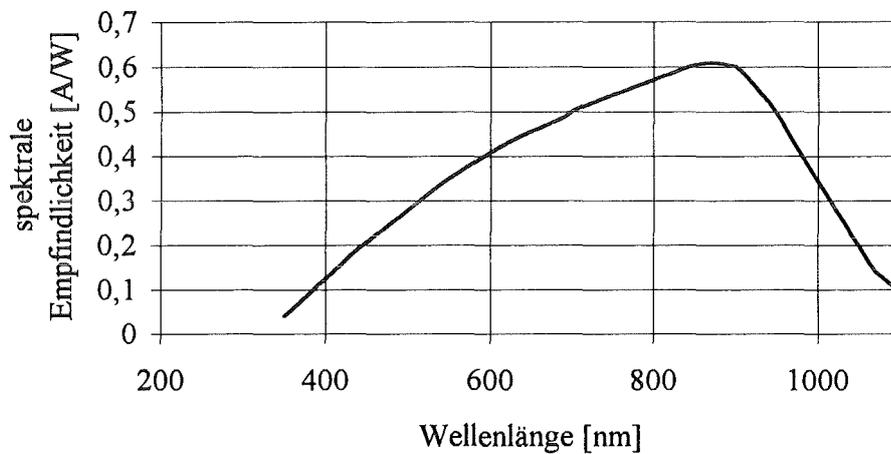


Abbildung 3.15: Spektrale Empfindlichkeit der Si-Photodiode

3.2.4 Probenkammer

Als Probenkammer werden Präzisionsküvetten der Firma HELLMMA eingesetzt. Diese Küvetten werden durch das entwickelte Verfahren des Direktschmelzen hergestellt. Dadurch wird eine dauerhaft stabile Verbindung sowie eine hohe Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit erreicht. Da die zu verschmelzenden Einzelteile mit sehr engen Toleranzen der Längen- und Winkelmaße gefertigt werden, müssen sehr hohe Genauigkeiten in Anbetracht der Parallelität erreicht werden. Die Toleranz der Parallelität beträgt in Unparallelität ausgedrückt für die eingesetzten Küvetten 0,01 mm. Die Oberflächen werden entspiegelt und poliert. Das Transmissionsspektrum für den Bereich zwischen 150 nm und 900 nm ist in Abbildung 3.16 zu sehen. Die relativ geringen Maximalwerte der Transmission von etwas mehr als 80 % resultieren aus den Reflexionsverlusten von vier Glas/Luft-Übergängen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Standard-Küvetten und Durchflußküvetten aus Suprasil verwendet. Die geometrischen Abmessungen, die Schichtdicke und das Volumen der eingesetzten Küvetten wird in den Kapiteln angegeben, in denen die einzelnen photothermischen Sensoren vorgestellt werden.

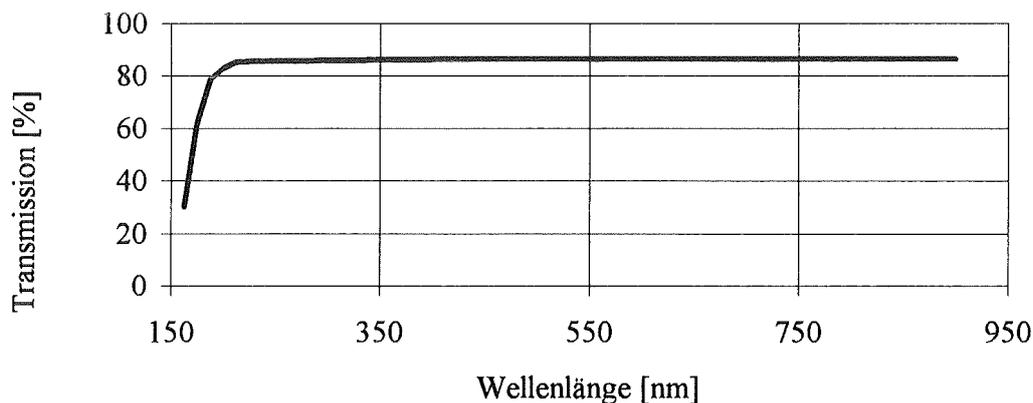


Abbildung 3.16: Transmission von leeren Küvetten aus Suprasil

3.2.4.1 Verspiegelte Küvetten (Multipassing-Zelle)

Multipassing-Zellen sind spezielle Anfertigungen der im vorangegangenen Kapitel erläuterten Küvetten. Sie werden von außen entsprechend der Abbildung 3.17 verspiegelt. Durch die verschiedenartige Verspiegelung ist es möglich, die Anzahl der Wechselwirkungstrecken zu erhöhen. Der Einfluß der Anzahl der Wechselwirkungstrecken auf das photothermische Signal wird in Kapitel 4.1.4 erläutert.

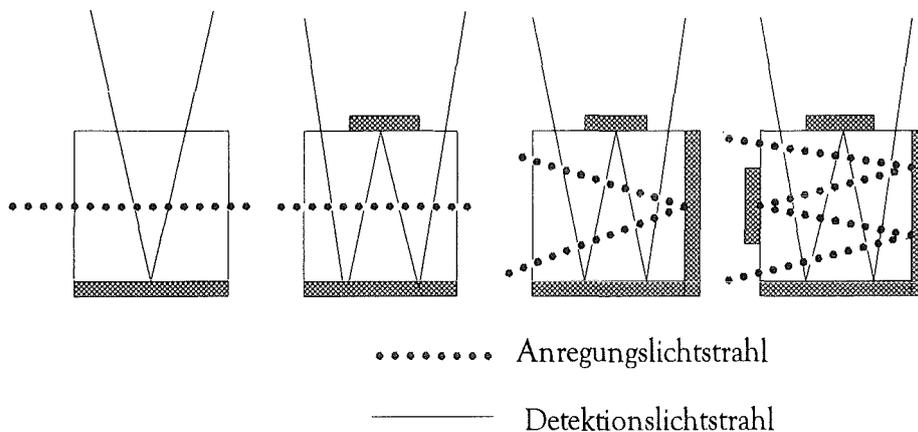


Abbildung 3.17: Verschiedene Möglichkeiten der Verspiegelung von Küvetten mit schematischer Darstellung der Strahlverläufe von Detektions- und Anregungslichtstrahl

3.2.5 Lichtwellenleiter

Lichtwellenleiter beruhen auf dem Prinzip der Totalreflexion. Der Lichtstrahl wird z.B. in einem einfachen Glasstab, der von einem Medium mit geringerer Brechzahl umgeben ist, aufgrund der Totalreflexion „weitertransportiert“. Voraussetzung ist allerdings, daß der Lichtstrahl nicht allzu schräg zur Achse des Glasstabes in den Glasstab eindringt. Dieses elegante Verfahren wird heute für alle möglichen Transporte von Licht benutzt. Natürlich werden nicht Glasstäbe sondern Glasfasern und mittlerweile auch andere Materialien zur Herstellung von Fasern benutzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden vor allem die

Lichtwellenleiter für die Anwendung bei der Weißlichtquelle untersucht. Hierbei wurden verschiedene Arten von Lichtwellenleitern eingesetzt, die im nachfolgenden näher erläutert werden.

3.2.5.1 Konischer Lichtwellenleiter (Taper)

Der Taper ist ein konischer Lichtwellenleiter. Dieser Lichtwellenleiter sollte dazu eingesetzt werden, um die Strahlungsdichte der Weißlichtquelle am Ende der Faser zu erhöhen. Allerdings besitzt der Taper typische Eigenschaften, die man kennen muß. Ist der Kerndurchmesser am Konusanfang d_1 und am Konusende d_2 ($d_1 > d_2$) und tritt ein Lichtstrahl am Anfang eines Tapers unter dem Winkel φ_1 gegen die Achse ein und am Ende unter φ_2 gegen die Achse aus, dann gilt für schlanke Taper die Beziehung $\varphi_1/\varphi_2 = d_1/d_2$ unabhängig von der Taperlänge. Das Licht läuft also nur dann ungeschwächt durch den Taper, wenn das einfallende Licht nur schwach divergiert, so daß trotz der Vergrößerung von φ immer noch Totalreflexion gewährleistet ist. Der Taper ist also nur dann als „Lichtkonzentrator“ geeignet, wenn das Eingangsbündel nur sehr schwach divergiert. Hieraus kann man erkennen, daß der Taper für die Weißlichtquelle nicht geeignet ist, da diese eine starke Divergenz aufweist. Für die Anwendung mit einem Laser ist der Taper allerdings einsetzbar. Unter Verwendung eines Tapers erübrigt sich das notwendige Linsensystem, um den Laserstrahl zu fokussieren. Dies bringt für die Konstruktion die Verringerung der Anzahl von optischen Bauteilen und damit eine Vereinfachung der Anordnung.

3.2.5.2 Y-Lichtwellenleiter

Das Gehäuse der Weißlichtquelle ist so konzipiert, daß man an jeder Seite des Gehäuses Kollimationsoptiken anbringen kann, um das Licht in einen Lichtwellenleiter zu transferieren. Bei Verwendung des Y-Lichtwellenleiter wurden an zwei Seiten des Gehäuses Kollimationsoptiken und jeweils an den gegenüberliegenden Seiten Halbspiegel angebracht.

Durch diese Anordnung konnte an zwei Stellen die gleiche Lichtenergie in den Lichtwellenleiter übertragen werden. An diesem Aufbau wurden Untersuchungen mit verschiedenen Y-Lichtwellenleiter durchgeführt. Ein ausgewählter Y-Lichtwellenleiter zeichnete sich durch zwei 600 μm Fasern an dem einen Ende und einer 1500 μm Faser an dem anderen Ende aus. Die Strahlungsleistung wurde am Ende des Y-Lichtwellenleiters im Vergleich zu einer Faser verglichen. Tatsächlich wurde eine Verdopplung der Strahlungsleistung erreicht, allerdings ging dies zu Lasten eines größeren Strahldurchmessers. Dadurch wurde die Strahlungsdichte im Vergleich zu der einzelnen Faser jedoch verringert. Aus diesem Grunde brachte diese Anordnung keine Verbesserung.

Beim eingesetzten Y-Lichtwellenleiter wurde das eingekoppelte Licht der zwei 600 μm Faserstücke mittels eines Kopplers in das 1500 μm Faserstück geführt. Im Verlauf der Versuche wurde das 1500 μm Faserstück entfernt. Dieser so veränderte Y-Lichtwellenleiter entsprach dadurch zwei nebeneinander liegender 600 μm Fasern, die die gleiche Lichtenergie übertragen. Zunächst wurde mit dieser Anordnung eine Strahlprofilaufnahme mit der in Kapitel 3.2.1.3 vorgestellten Apparatur durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 3.18 aufgeführt.

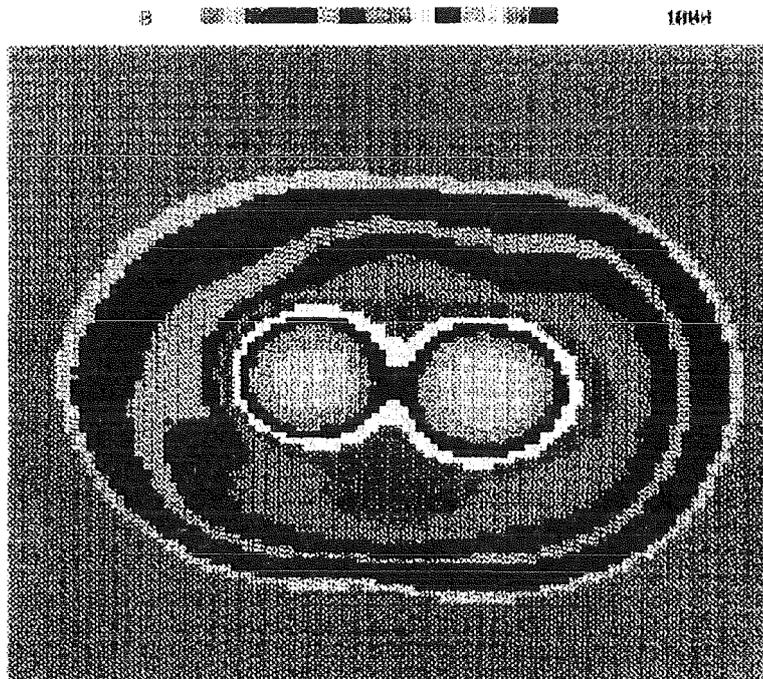


Abbildung 3.18: Gemessenes Strahlprofil des veränderten Y-Lichtwellenleiters

Mit dieser Veränderung wurde nun die einzelne 600 μm Faser mit dem veränderten Y-Lichtwellenleiter bei den photothermischen Methoden verglichen. Es stellte sich heraus, daß bei exakter Positionierung der Mittelpunkte der zwei 600 μm Fasern auf der Ebene des Detektionslaserstrahls eine Verdopplung des photothermischen Signals im Vergleich zur einfachen 600 μm Faser erreicht wurde. Dadurch konnte die Sensitivität des Systems mit der Weißlichtquelle weiter verbessert werden.

3.2.5.3 Lichtwellenleiter mit Schliff

Bei diesem Lichtwellenleiter wurde das Ende an dem das Licht austritt abgerundet, um so eine andere Austrittsform bzw. einen anderen Austrittswinkel zu erreichen, wie es in der Abbildung 3.19 zu erkennen ist.

Der Lichtwellenleiter ist ein Multimode-Lichtwellenleiter mit einem Kerndurchmesser von 25 μm . Die gemessenen Strahlprofilaufnahmen, aus denen der Durchmesser des austretenden Lichtstrahls für den entsprechenden Abstand vom Lichtwellenleiterende zu entnehmen ist, wurden ausgewertet und sind in Abbildung 3.19 zu entnehmen. Aufgrund dieser Messungen läßt sich der Austrittswinkel und damit die numerische Apertur bestimmen. Der mittlere Halbwinkel des austretenden Lichtes beträgt $2,45^\circ$. Die numerische Apertur ist der Sinus des Halbwinkels auch Öffnungswinkel genannt. Sie ist an diesem Ende des Lichtwellenleiters 0,043. Auf der Seite, auf der das Licht, bei solchen kleinen Durchmesser das Licht eines Lasers, eingekoppelt wird, beträgt die numerische Apertur 0,1.

Es wird mit dem Schliff am Ende des Lichtwellenleiters bewirkt, daß das Licht nicht mit dem gleichen Divergenzwinkel austritt, wie es in den Lichtwellenleiter eintritt. Diese Erkenntnis ist vor allem für den in Kapitel 5.2.3 vorgestellten Thermische Linse Sensor TL-3 von großer Bedeutung.

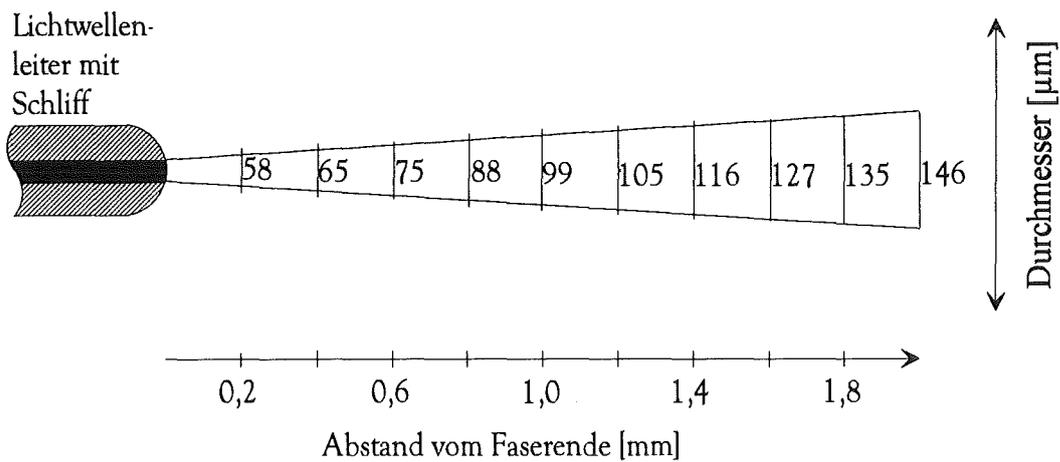


Abbildung 3.19: Schematische Darstellung des Lichtwellenleiters mit Schliff und den gemessenen Austrittsdurchmessern

3.2.5.4 Monomode-Lichtwellenleiter

Alle Lichtwellenleiter, die bei der Anregungslichtquelle und hier speziell bei den Weißlichtquellen zum Einsatz kamen, sind sogenannte Multimode-Lichtwellenleiter. In ihnen ist eine Vielzahl von Moden ausbreitungsfähig. Verringert man nun den Durchmesser des Lichtwellenleiters und in geringem Maße auch die numerische Apertur auf Durchmesser zwischen 4 und 8 µm, so erreicht man, daß nur noch eine einzige Mode ausbreitungsfähig ist. Eine solche Konstruktion wird als Monomode-Lichtwellenleiter bezeichnet. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Monomode-Lichtwellenleiter zum einen zum Transport des Lichtes der Laserdiode und zum anderen zur Strahlprofiländerung eingesetzt, wie es in Kapitel 3.2.2.2 erläutert wurde. Durch den Einsatz des Monomode-Lichtwellenleiters konnte ein gaußförmiges Strahlprofil der Laserdiode am Ende des Lichtwellenleiters erreicht werden.

3.2.6 Meßwerterfassung

Die Meßwerterfassung wurde im Rahmen dieser Arbeit überwiegend mit einem Lock-in Verstärker (Fa. EG&G, Modell 5210 und Modell 5110) durchgeführt. In einzelnen Fällen wurde das Signal auch mit Hilfe eines digitalen Speicheroszilloskopes (Fa. Tektronik, Modell DAS 601A) oder mit einer A/C Wandlerkarte in einem entsprechenden Laptop aufgenommen und ausgewertet. Da der Lock-in Verstärker eine bedeutende Rolle in der Auswertung spielt, wird dieser im folgenden Kapitel näher erläutert.

3.2.6.1 Lock-in Verstärker

Der Lock-in Verstärker ist in der Lage, Signale sauber hervorzuheben, die vom Rauschen völlig überdeckt sind. Die Amplitude der Rauschspannung kann bis zu 10^4 mal größer sein als die der zu messenden Wechselspannung. Diese Eingangsspannung, die das Gerät auswerten soll, erzeugt eine ihr proportionale Gleichspannung, deren Höhe zudem von der Phasenlage der Eingangsspannung abhängt, und somit auch diese Größe erfaßbar macht. Der Lock-in Verstärker ist sozusagen ein phasenempfindliches Meßgerät, das den Wert einer völlig verrauschten Meßspannung genau feststellen kann. Ein verrauschtes Signal wird im Lock-in Verstärker wieder hergestellt. Die Anwendung ist jedoch auf solche Meßspannungen beschränkt, die eine beliebige, aber feste Frequenz und eine konstante Phasenlage haben.

Das alles ist möglich, indem der Lock-in Verstärker, genauer seine wichtigste Stufe, der phasenempfindliche Gleichrichter, kurz PSD-Stufe genannt (phasensensitiver Detektor), die ankommende Meßspannung mit einer Referenzwechselspannung vergleicht. Nur solche Signale werden in der PSD-Stufe weiter verarbeitet, die in Frequenz und Phase mit der Referenzspannung übereinstimmen. Der Lock-in Verstärker befreit das Eingangssignal vom Störpegel durch die Sperrfunktion der Referenzspannung.

Die Industrie stellt Geräte her, die eine solche Empfindlichkeit aufweisen, daß noch bei einer Eingangssignalspannung von 10 nV Vollausschlag am Instrument angezeigt wird. Diese geringe Meßspannung kann dann mit einer Rauschspannung von etwa 1 mV überlagert sein

und trotzdem noch erfaßt werden. Das Gerät stellt ein äußerst enges Filter dar, dessen Abstimmung durch die Festlegung der Referenz fixiert ist. Es gibt kein anderes bekanntes Filter, das mit einem annähernd entsprechenden Gütefaktor aufwarten könnte. Weichen die beiden Frequenzen (Frequenz der Referenzspannung und Frequenz der Signalspannung) auch nur ein klein wenig voneinander ab, zeigt das Gleichspannungsinstrument am Ausgang keinen Wert mehr an.

Ein kompletter Lock-in Verstärker besteht aus mehreren Stufen. Im allgemeinen werden der PSD-Stufe ein Verstärker und ein Filter vor- sowie ein weiteres Filter nachgeschaltet, auf das der Gleichspannungsverstärker mit einem Anzeigeinstrument folgt, wie es in Abbildung 3.20 gezeigt wird. Die Vorverstärkerschaltung soll eine hohe Verstärkung bringen und rauscharm sein. Dem Vorfilter kommt die Aufgabe zu, den Rauschpegel schon vor der PSD-Stufe, die ihn beseitigen soll, herabzusetzen. Danach folgt das Nachfilter. Die Gleichspannung, die von der PSD-Stufe erzeugt wird, enthält noch überlagerte Wechsellspannungen verschiedener Frequenz. Sie entstehen durch Überlagerung der Eingangsspannung U_S und der Referenzspannung U_R .

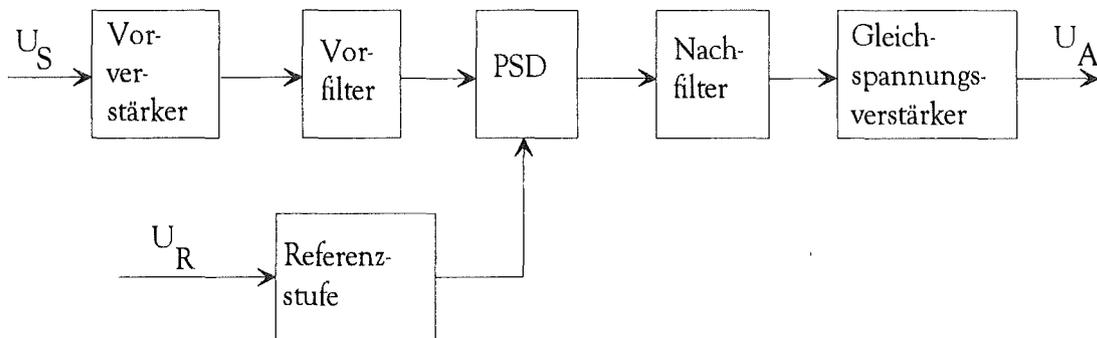


Abbildung 3.20: Blockschaltbild eines Lock-in Verstärkers [Isr 81]

Der Gleichspannungsverstärker dient einmal dazu, das Anzeigeinstrument anzupassen, zum anderen aber kann ein Teil der geforderten Gesamtverstärkung von ihm übernommen werden. Wenn der Lock-in Verstärker seine Aufgabe erfüllen soll, muß er auf die Frequenz der Meßspannung eingestellt sein. Die Referenzstufe erzeugt die „Schaltfrequenz“, deren Takt von der Meßspannung selbst abgezweigt oder aber von der gleichen Vorrichtung hergestellt wird, welche die Frequenz der Meßspannung bestimmt.

Der Anwendungsbereich des Lock-in Verstärkers ist groß. In dieser Arbeit wird der Lock-in Verstärker zur Messung der elektrischen Signale, die von den Photodioden erzeugt werden, verwendet.

Eine ausführliche Diskussion der Abhängigkeiten der Lock-in Signale von photothermischen Messungen ist den Dissertationen von T. Schulz und Q. Khuen zu entnehmen [Sch 94, Khu 94].

3.2.7 Reagenzien

Die Reagenzien, die in dieser Arbeit zum Einsatz kamen, sind Farbstoffe aus der Textilindustrie und polychlorierte Biphenyle. Auf die Eigenschaften dieser Reagenzien wird im folgenden noch näher eingegangen.

3.2.7.1 Farbstoffe aus der Textilindustrie

Für die Untersuchungen, vor allem für die Charakterisierung der Sensoren, wie Nachweisgrenze, Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit dienten die Textilfarbstoffe Reaktivrot 123, Reaktivgelb 27 und Reaktivblau 182 in wäßrigen Lösungen. Die Absorptionsspektren der Farbstoffe sind in Abbildung 3.21 dargestellt.

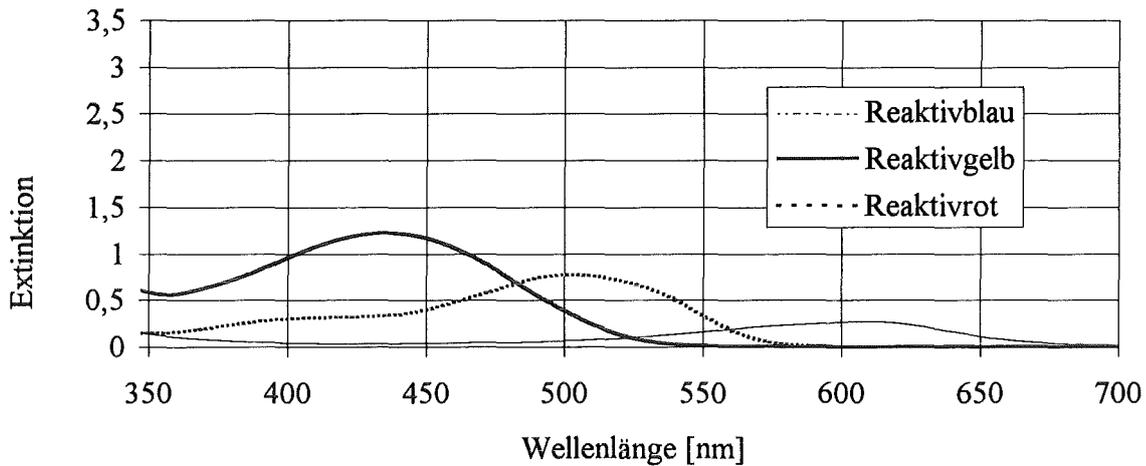


Abbildung 3.21: Absorptionsspektrum der Farbstoffe aus der Textilindustrie

Das Absorptionsspektrum wurde bei einer Konzentration von 25 mg/l des jeweiligen Farbstoffes mit dem Spektralphotometer Cary 2400 aufgenommen. Die Absorptionsmaxima liegen für Reaktivrot 123 bei $\lambda=504$ nm, für Reaktivgelb 27 bei $\lambda=444$ nm und für Reaktivblau 182 bei $\lambda=609$ nm.

Das Grundgerüst des Farbstoffes Reaktivrot 123 ist das Difluorchlorpyrimidin, das mit den reaktiven Gruppen der Textilfaser eine kovalente Bindung eingehen kann. Die chromophore Gruppe enthält eine Diazokomponente. Die Struktur von Reaktivrot123 ist in Abbildung 3.22 dargestellt.

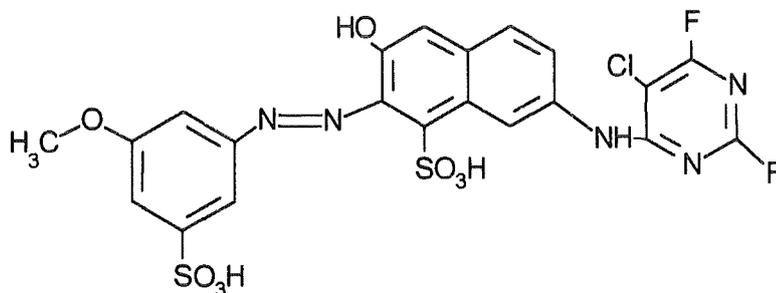


Abbildung 3.22: Struktur des Textilfarbstoffes Reaktivrot 123

Die pH-Abhängigkeit des Farbstoffes ist nach Khuen [Khu 94] im pH-Bereich zwischen 4 und 7 sehr gering.

3.2.7.2 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Polychlorierte Biphenyle sind farblose Flüssigkeiten mäßiger bis hoher Viskosität, die in den meisten organischen Lösungsmitteln gut, in Wasser, Glycerin und Glykolen kaum löslich sind. Polychlorierte Biphenyle werden durch Chlorierung von Biphenyl unter Verwendung von verschiedenen Katalysatoren und experimentellen Bedingungen wie Wärme, Druck und Reaktionszeit hergestellt. Bei der technischen Chlorierung von Biphenyl entstehen Isomere von PCB's mit verschiedenen Positionen der Chloratome am Biphenyl. Bevorzugt werden die para und die ortho Position [Saf 84], die man in Abbildung 3.23 erkennen kann.

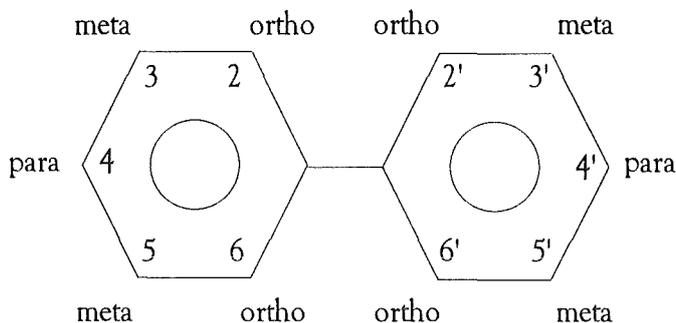


Abbildung 3.23: Struktur des Biphenyls

Je nach Anzahl und Position der substituierten Chloratome an das Biphenylmolekül können 209 PCB Isomere entstehen, die sich in physikalischen, chemischen, biologischen und toxikologischen Eigenschaften voneinander unterscheiden.

Die PCB's finden ein breites Anwendungsspektrum in der Industrie. Aufgrund ihrer Lösungseigenschaften, niedriger Dampfdrücke, hohe Viskosität, thermischen Stabilität und der flammhemmenden Wirkung werden die PCB's als Kühl- und Isolierflüssigkeit in Transformatoren, als Weichmacher für Lacke und Klebstoffe sowie als hydraulische

Flüssigkeiten und Wärmeübertrageröle eingesetzt. Anwendungen finden sie auch in Pigmenten, Einbettungsmitteln und Textilhilfsmitteln.

Der Einsatz der PCB's wurde bereits durch eine EG-Richtlinie von 1976 und die 10. Verordnung zum Bundesemissionsschutzgesetz (1978) stark eingeschränkt z.B. auf geschlossene Systeme. Der Grund hierfür ist nicht nur die Toxizität der PCB's, sondern vor allem ihre Persistenz, zumal die PCB's als Chloraromaten heute zu den globalen Umweltkontaminanten zählen. Erst 1983 wurde die Produktion von PCB in Deutschland eingestellt. Weltweit wird der Anteil der PCB-Imission auf 30000 t in der Atmosphäre, 60000 t in Oberflächengewässern und 300000 t in Böden - einschließlich Deponien - geschätzt.

PCB-haltige Abfälle gelten als Sondermüll, denn ihre Beseitigung ist nur durch Verbrennung über 1200° in O₂ reicher Atmosphäre möglich, da sonst in Müllverbrennungsanlagen unter anderem Dioxine entstehen können. Jede Art der Verbrennung sollte deshalb möglichst unterbleiben.

Der Nachweis von PCB's geschieht meist mittels Gaschromatographie und darauf folgendem Elektroneneinfang-Detektor. Einzelne Isomere können auch durch Gaschromatograph-Massenspektrometer-Kopplung bestimmt werden. Eine Trennung mit HPLC und anschließender Phosphoreszenzmessung oder VIS-Spektrometrie ist ebenfalls möglich.

Das Absorptionsspektrum der von der Firma BRAL, Berlin zur Verfügung gestellten Proben an PCB kann man in Abbildung 3.24 erkennen.

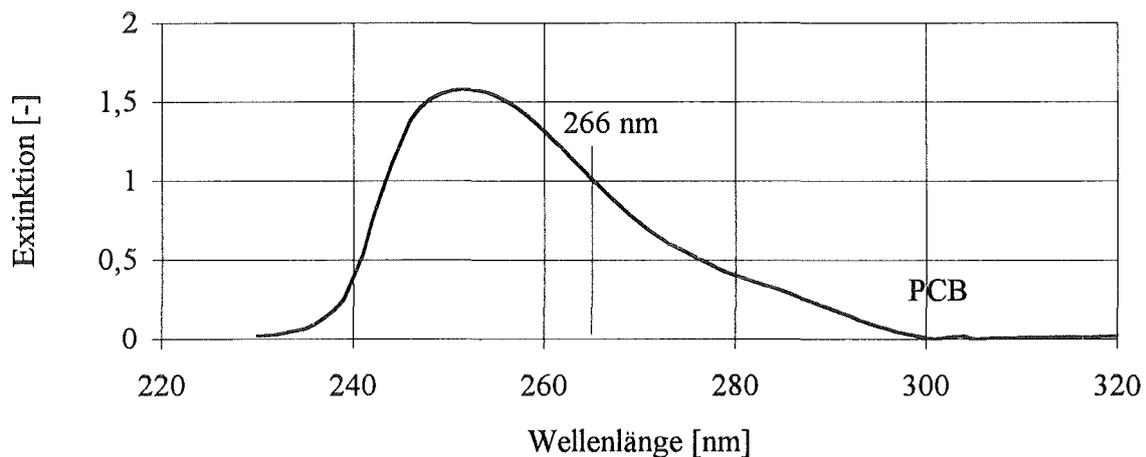


Abbildung 3.24: Absorptionsspektrum der zur Verfügung gestellten PCB-Proben und verwendeter Laserlinie bei 266 nm

Kapitel 3.2 Auswahl und Optimierung der einzelnen apparativen Komponenten

Das Absorptionsmaximum liegt bei 252 nm. Neben dem Absorptionsspektrum der zur Verfügung gestellten PCB-Proben, ist in der Abbildung 3.24 noch die Wellenlänge der Anregungslichtquelle aufgeführt. Dies ist ein frequenzvervierfacher, gepulster Nd-YAG Laser, der Licht einer Wellenlänge von 266 nm emittiert. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Proben bei dieser Wellenlänge absorbieren. Die Ergebnisse der Untersuchungen mit den PCB-Proben sind in Kapitel 5.5 dargestellt.

4 Ergebnisse und Diskussion

Im folgenden werden zunächst die Abhängigkeiten der einzelnen Versuchsparameter auf das thermische Signal bzw. das am Photodetektor erzeugte elektrische Signal untersucht. Mit diesen Erkenntnissen wurde die Miniaturisierung vorangetrieben, wie die nachfolgenden Kapitel zeigen.

4.1 Abhängigkeiten der einzelnen Versuchsparameter auf das photothermische Signal

Die Abhängigkeiten der einzelnen Versuchsparameter auf das photothermische Signal wurden mit der in Kapitel 3.2.2 beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die apparativen Komponenten und deren Einflußparameter auf das Signal sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Apparative Komponente	Einflußparameter
Anregungslichtquelle	- Wellenlänge - Strahlleistung - Strahldurchmesser - Strahlprofil
Detektionslichtquelle	- Wellenlänge - Strahlleistung - Strahldurchmesser - Strahlprofil
Modulator	- Frequenz
Probenkammer	- Anzahl der Wechselwirkungstrecken - Position des Anregungslaserstrahls
Detektor	- Art - Abstand

Tabelle 4.1: Apparative Komponenten und ihre Einflußparameter

Kapitel 4.1 Abhängigkeiten der einzelnen Versuchsparmeter auf das photothermische Signal

In den folgenden Kapiteln werden die experimentell gefundenen Ergebnisse beschrieben und diskutiert.

4.1.1 Anregungslichtquelle

Nachdem bereits in Kapitel 3.2.1.1 die Funktionsweise der einzelnen Anregungslichtquellen gezeigt wurde, wird in diesem Kapitel auf die Eigenschaften und deren Auswirkungen auf das thermische Signal eingegangen.

4.1.1.1 Abhängigkeit von der Wellenlänge

Die Wahl der Wellenlänge der Anregungslichtquelle wird durch die zu untersuchende Substanz festgelegt. Betrachtet man zum Beispiel das Absorptionsspektrum der Textilfarbstoffe Reaktivrot 123, Reaktivgelb 27 und Reaktivblau 182 (Abbildung 3.21), so erkennt man, daß der Wahl der Wellenlänge der Anregungslichtquelle eine ganz entscheidende Rolle in bezug auf die Sensitivität der Messung zukommt. So haben z.B. Reaktivrot 123 das Absorptionsmaximum bei 504 nm, Reaktivgelb bei 444 nm und Reaktivblau bei 609 nm. Bei diesen drei Textilfarbstoffen handelt es sich um Substanzen, die über ein langgezogenes Absorptionsspektrum verfügen, bei denen auch mit Wellenlängen angeregt werden kann, die nicht auf den Absorptionsmaxima liegen. Betrachtet man sich hingegen Substanzen, die nur eine schmale Absorptionsbande bzw. eine Absorptionslinie besitzen, nimmt die Wahl der Wellenlänge der Anregungslichtquelle an Bedeutung zu. So kann es passieren, daß bei einer falsch gewählten Wellenlänge, aufgrund der nicht auftretende Absorption und der damit verbundenen fehlenden Ausbildung einer Thermischen Linse kein photothermisches Signal entsteht.

4.1.1.2 Abhängigkeit von der Strahlungsleistung

Die Strahlungsleistung spielt für die photothermischen Verfahren eine entscheidende Rolle in Bezug auf das an der Photodiode elektronisch erzeugte Signal $S(t)$. Für die cw-angeregte Thermische Linse erhält man [FS 83, Dov 87, VG 88]:

$$S(t) = \frac{4,606\alpha P l z_p}{\pi\rho\beta C W_0^2} \cdot \left(\frac{dn}{dT}\right) \cdot \left(1 + \frac{t_c}{2t}\right)^{-1} \quad (\text{Gl. 4.1})$$

Für die Anregung mit einem gepulsten Laser läßt sich ebenfalls ein geschlossener Ausdruck für $S(t)$ angeben [FS 83, Dov 87, VG 88]:

$$S(t) = \frac{2,303 \cdot 16\alpha E_0 l z_p}{\pi\rho C W_0^4} \cdot \left(\frac{dn}{dT}\right) \cdot \left(1 + \frac{t_c}{2t}\right)^{-2} \quad (\text{Gl. 4.2})$$

- α = lineare dekadische Absorptionskoeffizient [cm^{-1}]
- P = Strahlungsleistung des Anregungslichtstrahls [W]
- E_0 = Strahlenergie des Anregungslichtstrahls [J]
- l = Länge der Wechselwirkungsstrecke [cm]
- z_p = Abstand zwischen Meßvolumen und Pinhole [cm]
- ρ = Dichte des Analyten [kg/m^3]
- W_0 = Strahldurchmesser des Anregungslichtstrahls [cm^2]
- dn/dT = Brechungsindexänderung mit der Temperatur
- β = Temperaturleitfähigkeit [cm^2/s]
- C = spezifische Wärmekapazität bei konstantem Druck [J/gK]

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

$$t_c = \frac{W_0^2}{4\beta} \quad (\text{Gl. 4.3})$$

Kapitel 4.1 Abhängigkeiten der einzelnen Versuchsparameter auf das photothermische Signal

Diese Gleichungen besitzen nur dann Gültigkeit, wenn erstens das Signal entlang der optischen Achse des Anregungslaserstrahls betrachtet wird, zweitens die Modulationsfunktion eine einfache Stufenfunktion und die Strömungsgeschwindigkeit des Analytes $v_x = 0$ sind.

Nach diesen Gleichungen wird ein linearer Zusammenhang zwischen der Strahlungsleistung P und dem photothermisch erzeugten Signal $S(t)$ erwartet.

Die experimentelle Überprüfung erfolgte mit unterschiedlichen Brennweiten der Fokussierungslinse und damit mit verschiedenen Strahldurchmessern des Anregungslaserstrahls. Wie in Abbildung 4.1 zu erkennen ist, entsprechen die Ergebnisse den Erwartungen, die durch die oben genannten Gleichungen theoretisch beschrieben werden. So sieht man z.B., daß bei der Brennweite von 12,5 mm und 50 mW Strahlungsleistung des Anregungslasers das erzeugte photothermische Signal bei 98,4 mV liegt. Wird die Strahlungsleistung des Anregungslasers nun auf 4,2 mW verringert, so verkleinert sich das photothermische Signal ebenfalls auf 14,3 mV.

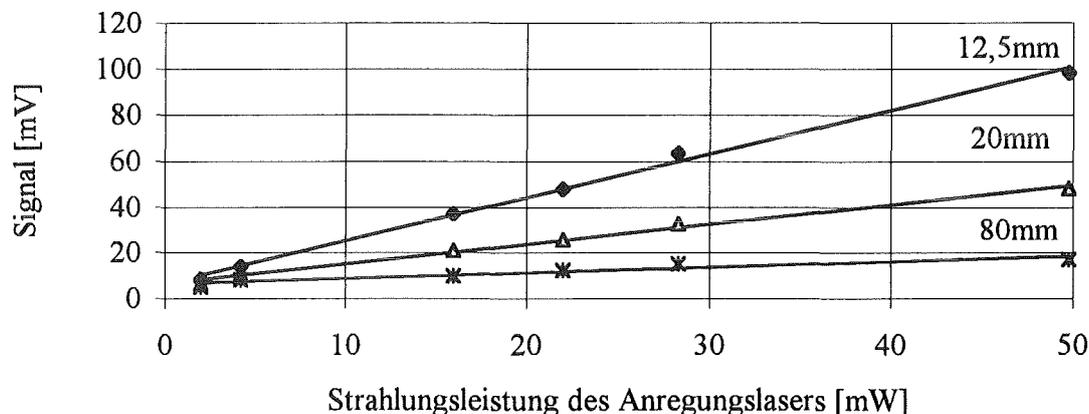


Abbildung 4.1: Abhängigkeit des thermischen Signals von der Strahlungsleistung des Anregungslasers bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser)

4.1.1.3 Abhängigkeit vom Strahldurchmesser

In der Gleichung 4.1 erkennt man die beschriebene Abhängigkeit des Signals vom Strahldurchmesser des Anregungslichtstrahls. Die Abhängigkeit ist umgekehrt proportional des Quadrates des Strahldurchmessers. Auch hier wurden Ergebnisse gefunden, die mit der Theorie übereinstimmen, wie in Abbildung 4.2 zu sehen ist. Die Messungen wurden mit drei verschiedenen Strahlungsleistungen des Anregungslasers durchgeführt. Der Abstand zwischen der Fokussierungslinse und dem Anregungslaser betrug bei jeder Messung 8 cm. Die Brennweite der Fokussierungslinse wurde so verändert, daß der Strahldurchmesser des Anregungslasers zwischen 6 und 40 μm variiert werden konnte. Man erkennt deutlich die Abhängigkeit zwischen dem Strahldurchmesser des Anregungslasers und dem photothermischen Signal. So beträgt das photothermische Signal bei einem Strahldurchmesser des Anregungslasers von 6,3 μm und einer Strahlungsleistung von 49,8 mW 97,8 mV. Wird der Strahldurchmesser des Anregungslasers bei gleicher Strahlungsleistung nun auf z.B. 40,3 μm vergrößert, so verringert sich das photothermische Signal auf 17,1 mV.

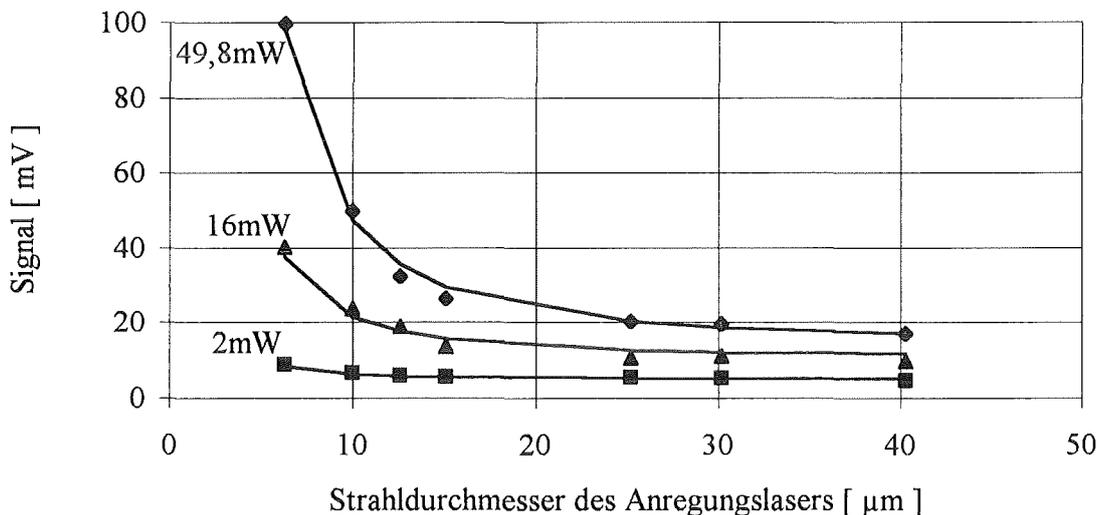


Abbildung 4.2: Abhängigkeit des photothermischen Signals vom Strahldurchmesser des Anregungslichtstrahls bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser)

4.1.1.4 Abhängigkeit vom Strahlprofil

Alle theoretischen Berechnungen werden unter der Annahme gemacht, daß das Strahlprofil des Anregungslasers einer gaußförmigen Verteilung entspricht. In der vorliegenden Arbeit war es möglich, das Strahlprofil der einzelnen Anregungslichtquellen mit der Apparatur zu vermessen, die in Kapitel 3.2.1.3 erläutert wird. So sieht man zum Beispiel in Abbildung 4.3 das Strahlprofil des cw-Nd-YAG Lasers.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden allerdings neben den cw-Lasern auch ein gepulster Laser und zwei Weißlichtquellen eingesetzt. Das Strahlprofil dieser Lichtquellen entspricht nicht dem der gaußförmigen Intensitätsverteilung, wie man am Strahlprofil der Xe-D1-Gasentladungslampe (Abbildung 4.4) entnehmen kann.

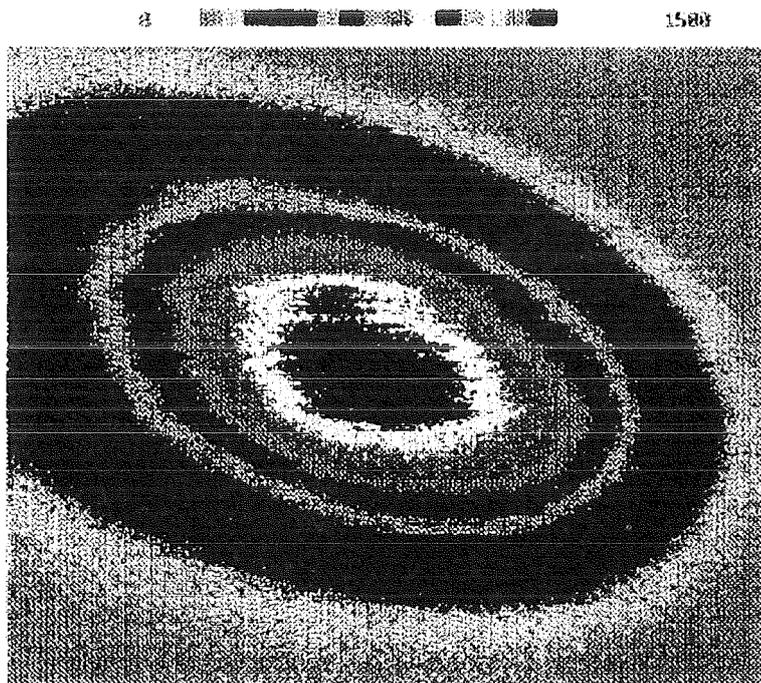


Abbildung 4.3: Gemessenes Strahlprofil des cw-Nd-YAG Lasers



Abbildung 4.4: Gemessenes Strahlprofil der Xe-D1-Gasentladungs-Lampe

Mit diesem Strahlprofil, das nicht der gaußförmigen Intensitätsverteilung entspricht, war es ebenfalls möglich, ein photothermisches Signal zu erzeugen. Eine Abhängigkeit des Signals vom Strahlprofil des Anregungslichtstrahls konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht festgestellt werden.

4.1.2 Detektionslichtquelle

Im folgenden werden die Einflüsse der Eigenschaften des Detektionslichtstrahls auf das photothermische Signal diskutiert. Die Funktionsweise der verschiedenen Detektionslichtquellen wurde bereits in Kapitel 3.2.2 näher erläutert.

4.1.2.1 Abhängigkeit von der Wellenlänge

Die Wellenlänge des Detektionslichtstrahls ist von großer Bedeutung. Im Gegensatz zur Anregungslichtquelle, bei der unter Umständen nur ein schmaler Bereich für die Wahl der Wellenlänge in Betracht kommt, steht für die Wahl der Wellenlänge des Detektionslichtstrahls das gesamte Spektrum mit Ausnahme der Bereiche zur Verfügung, in denen die zu untersuchende Substanz bzw. die zu untersuchende Lösung absorbiert. In den meisten Fällen reicht der He-Ne Laser mit seiner Wellenlänge von 632,8 nm als Detektionslaser aus. In einzelnen Fällen muß man mit der Wellenlänge noch weiter in den langwelligen Bereich gehen, bei denen dann vor allem die Laserdioden mit ihren unterschiedlichen Wellenlängen zum Einsatz kommen können. Im Rahmen dieser Arbeit waren dies Laserdioden bei 689,1 nm und 781,9 nm.

4.1.2.2 Abhängigkeit von der Strahlungsleistung

Eine Abhängigkeit von der Strahlungsleistung des Detektionslichtstrahls konnte nicht festgestellt werden. Im Experiment wurde die photothermische Ablenkungsspektroskopie eingesetzt.

Hier muß allerdings angemerkt werden, daß die Strahlungsleistung des Detektionslichtstrahls über der Ansprechschwelle des positionsempfindlichen Detektors liegen muß, da ansonsten kein Signal entsteht und folglich auch nicht detektiert werden kann. Die Unabhängigkeit von der Strahlungsleistung des Detektionslichtstrahls ist ein großer Vorteil der photothermischen Ablenkungsspektroskopie, da man aufgrund dessen kolloidhaltige Lösungen untersuchen kann [Khu 94].

4.1.2.3 Abhängigkeit vom Strahldurchmesser

Wenn man die Abhängigkeit des photothermischen Signals vom Strahldurchmesser des Detektionslichtstrahls untersuchen will, so muß man auch hier zwischen der Thermischen Linse und der photothermischen Ablenkungsspektroskopie unterscheiden.

Bei der Thermischen Linse sollte der Strahldurchmesser ein Vielfaches des Durchmessers der Lochblende sein. Nur so ist gewährleistet, daß die Lochblende „voll ausgestrahlt“ wird. Zum anderen wird durch das Verhältnis der Strahldurchmesser von Anregungs- und Detektionslichtstrahl die Nahfeld- und die Fernfeld-Thermische Linse unterschieden.

Bei der photothermischen Ablenkungsspektroskopie ist die Abhängigkeit des photothermischen Signals vom Strahldurchmesser des Detektionslichtstrahls entsprechend der in Abbildung 4.5 gezeigten Ergebnisse. In Abbildung 4.5 ist das photothermische Signal über dem Strahldurchmesser des Detektionslasers mit verschiedenen Konzentrationen aufgetragen. Da bei diesem Experiment ein He-Ne Laser verwendet wurde und der Abstand zwischen Laser und Fokussierungslinse immer gleich geblieben ist, wurde auch der Strahldurchmesser bei Veränderung der Brennweite verändert. So betrug das photothermische Signal bei einer Konzentration von 0,5 mg/l und einem Strahldurchmesser von 11,5 µm 5,6 mV. Vergrößerte man den Strahldurchmesser des Detektionslaserstrahls auf 57,6 µm, so verkleinerte sich das photothermische Signal auf 1,9 mV. Die experimentell gefundenen Ergebnisse können durch eine lineare Regression beschrieben werden. Die Steigungen der Geraden liegen allerdings bei Werten zwischen $m = -0,005$ und $m = -0,01$. Daraus erkennt man eine sehr geringe, lineare Abhängigkeit des thermischen Signals vom Strahldurchmesser des Detektionslichtstrahls.

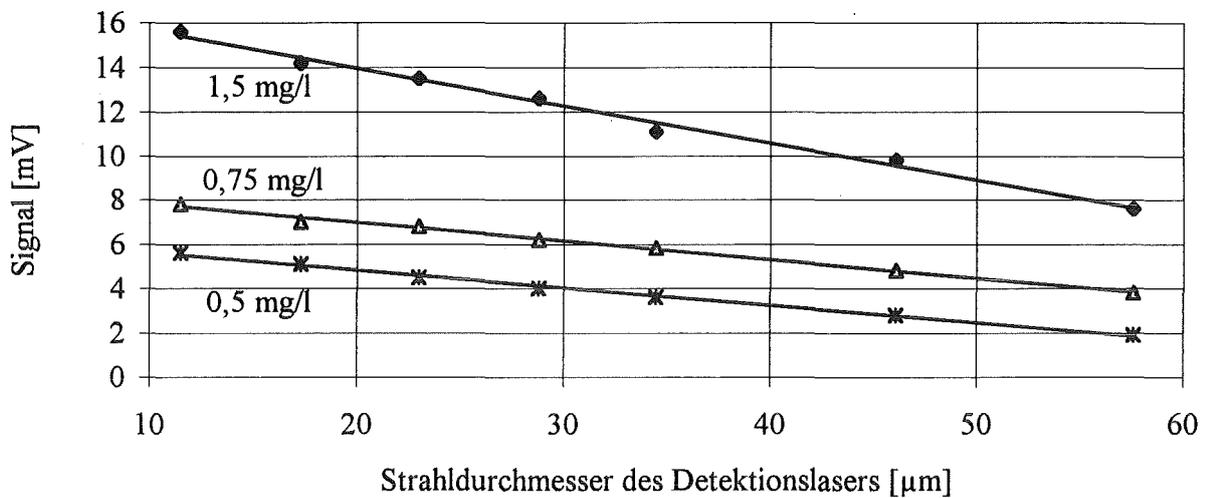


Abbildung 4.5: Abhängigkeit vom Strahldurchmesser des Detektionslichtstrahls bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser)

4.1.2.4 Abhängigkeit von dem Strahlprofil des Detektionslichtstrahls

Das Strahlprofil des Detektionslichtstrahls ist für die photothermischen Methoden eine sehr entscheidende Größe. Hier muß zunächst zwischen der photothermischen Ablenkungsspektroskopie und der Thermischen Linse unterschieden werden.

Bei der photothermischen Ablenkungsspektroskopie spielt die Form des abgebildeten „Lichtflecks“ auf dem positionsempfindlichen Detektor keine Rolle. Es ist nur die Strecke wichtig, die dieser „Lichtfleck“ auf dem Detektor wandert. Besteht der Lichtstrahl aus nur einem Maximum egal welcher Form, so wird mit dem positionsempfindlichen Detektor ein photothermisches Signal detektiert.

Betrachtet man beispielsweise das Strahlprofil der Laserdiode in Abbildung 3.11, so erkennt man deutlich zwei Hauptmaxima und zwei Nebenmaxima. In einem solchen Fall ist auch der positionsempfindliche Detektor überfordert, da das Strahlprofil aus mehreren „Lichtflecken“ besteht.

Bei der Thermischen Linse ist es unumgänglich, daß der Detektionslichtstrahl ein gaußförmiges Strahlprofil besitzt, wie man es für den He-Ne Laser oder für die Laserdiode (Abbildung 3.12) mit anschließender Single-Mode Faser erkennen kann. Dies liegt an der Detektion durch eine Lochblende mit anschließender Photodiode. Da die Lochblende kreisförmig ist, benötigt man zur optimalen Detektion ein Strahlprofil, bei dem sich die Strahlungsleistung kreisförmig verändert, wie es bei der gaußförmigen Strahlungsleistungsverteilung der Fall ist. Bei minimaler Veränderung des Strahlprofils ist eine neue und umfangreiche Kalibration nötig.

4.1.3 Modulator

Bei den Untersuchungen der Versuchsparameter auf das photothermische Signal wurde als Modulator ein mechanischer Chopper (Fa. Scientific Instruments, Modell 300) verwendet, der mit verschiedenen Chopperscheiben bestückt werden kann. Da im Laufe der Untersuchungen festgestellt wurde, daß die optimale Chopperfrequenz in jedem Fall unter 10 Hz liegen muß.

4.1.3.1 Abhängigkeit von der Frequenz

Der Frequenzbereich, der für die Untersuchungen an Flüssigkeiten (Reaktivrot 123) das größte photothermische Signal ergibt, liegt im Bereich unter 10 Hz. Die Untersuchungen in diesem Bereich zeigt Abbildung 4.6. Man erkennt deutlich, daß zwischen 2 und 5 Hz der Einfluß der Modulationsfrequenz keine Rolle spielt und das photothermische Signal bis zu einer Frequenz von 10 Hz nur einen Verlust von ungefähr 10% aufweist. Betrachtet man das Entstehen des photothermischen Signals anhand einer einmaligen aber konstanten Anregung, also sozusagen eines dauerhaften Einstrahlens des Anregungslasers, so erhält man das Ergebnis, das in Abbildung 4.7 dargestellt ist.

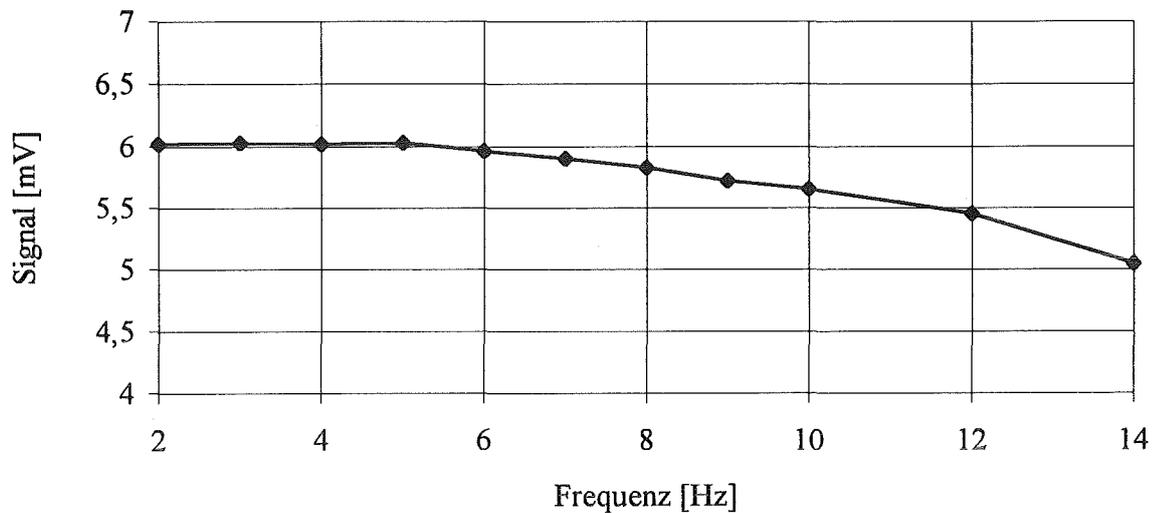


Abbildung 4.6: Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz des Anregungslichtstrahls und einer Konzentration von 1mg/l Reaktivrot 123

Diese Messung wurde mit dem cw-Argonionen-Laser mit einer Strahlleistung von 150 mW und einer Wellenlänge von 514,5 nm durchgeführt. Man erkennt den sehr raschen Anstieg des photothermischen Signals im Bereich zwischen 0 und etwa 75 ms. Es wird eine rasche Aufheizung der Lösung durch die Konversion der elektromagnetischen Energie in Wärme in der Lösung im Bereich der Einstrahlung des Anregungslichtstrahls erzeugt. Bei einer Expositionszeit von 100 ms, dies entspricht einer Modulationsfrequenz von 5 Hz, durchläuft das photothermische Signal ein Maximum und fällt daraufhin wieder auf einen konstanten Wert ab.

Das Maximum läßt sich dadurch erklären, daß die zusätzlich zugeführte Energie durch den Anregungslichtstrahl zu diesem Zeitpunkt noch nicht an die direkte Umgebung durch freie Konvektion oder durch anderen Wärmetransport weitergeleitet werden konnte. Erst nach einer gewissen Zeit tritt dieser Wärmetransport auf, wodurch das Signal abnimmt und sich ein Gleichgewicht zwischen zugeführter und abgeführter Energie einstellt.

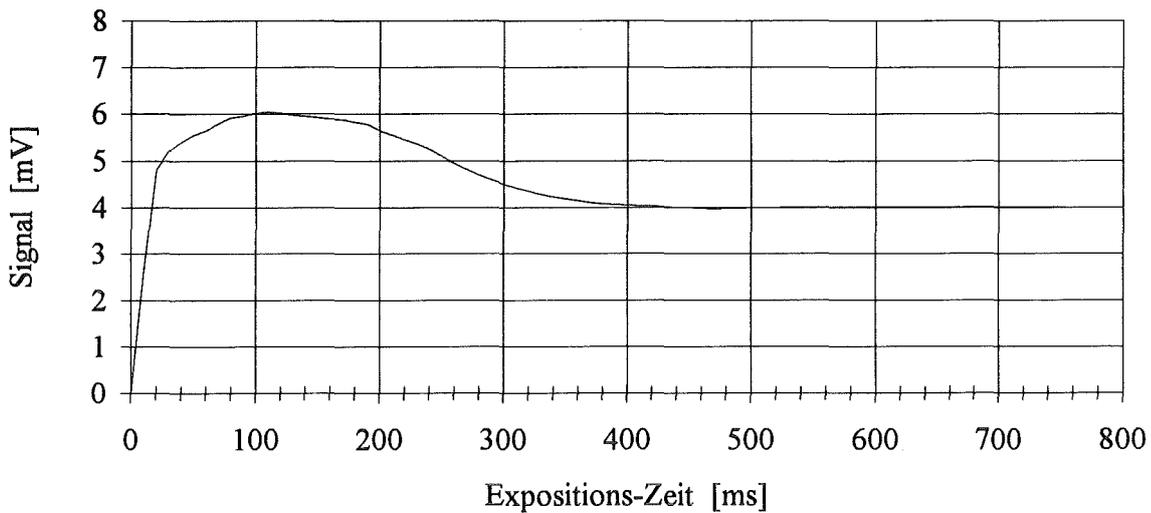


Abbildung 4.7: Das Entstehen des photothermischen Signals bei einem einmaligen Einstrahlen des Anregungslichtstrahls 150 mW und einer Konzentration von 25 mg/l Reaktivrot 123

Die Auswertung der Signale erfolgt in der Regel über die Amplitudenmessung. Nun ist auch die Unabhängigkeit des Signals von der Modulationsfrequenz in diesem Bereich ersichtlich. Da das Maximum bei diesen Messungen im Bereich von etwa 100 ms auftritt, was einer Frequenz von 5 Hz entspricht, zeigen die Messungen auch für Frequenzen kleiner als 5 Hz den gleichen Wert für die Amplitude des Signals an. Erst bei Modulationsfrequenzen, die größer als 5 Hz sind, nimmt das Signal geringfügig ab. Wird die Modulationsfrequenz allerdings wesentlich größer, so nimmt auch das thermische Signal sehr schnell ab. Da die Modulationsfrequenz nahezu immer im Bereich unter 10 Hz eingestellt wurde, spielt die Wahl der Modulationsfrequenz nur eine untergeordnete Rolle.

4.1.4 Probenkammer

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ausschließlich mit Probenkammern gearbeitet, die bereits in Kapitel 3.2.4 erläutert und beschrieben wurden. Neben den herkömmlichen Küvetten wurden auch verspiegelte Küvetten eingesetzt. Im folgenden wird nun auf die Einflüsse des Designs dieser Küvetten und der damit verbundenen Strahlführung des Anregungs- und des Detektionslichtstrahls auf das thermische Signal eingegangen.

4.1.4.1 Abhängigkeit von der Position des Anregungslaserstrahls

Zuerst war die Feststellung über die Position des Anregungslichtstrahls in der Probenkammer wichtig. Es wurde ein Vergleich zwischen der Position des Anregungslichtstrahls am Spiegel und in der Mitte der Küvette untersucht, wie man in Abbildung 4.8 erkennen kann. Man muß allerdings hier vorausschicken, daß die Untersuchung mit einer Lösung von geringer Konzentration durchgeführt worden ist. Dadurch ist die Strahlungsleistung des Anregungslichtstrahls nahezu konstant über der Strecke. Es wurde jeweils die gesamte photothermisch induzierte Linse untersucht. Dies geschieht durch die Veränderung der Position von Anregungslaserstrahl zur Detektionsebene. Dadurch wird die photothermisch induzierte Linse in der gesamten Größe gemessen. Unter Verwendung der photothermischen Ablenkung erhält man im oberen Bereich der Linse eine Ablenkung in positiver Richtung der Detektionsachse (vgl. Abbildung 2.2) und im unteren Bereich der photothermisch induzierten Linse eine Ablenkung in negativer Richtung der Detektionsachse. Das Ergebnis dieser Messung erkennt man in Abbildung 4.9.

Es ist deutlich sichtbar, daß unter Verwendung einer Substanz mit schwachem Absorptionsverhalten, gegeben durch eine geringe Konzentration oder einen geringen Absorptionskoeffizienten, die Position des Anregungslichtstrahls keinen Einfluß auf das photothermische Signal hat.

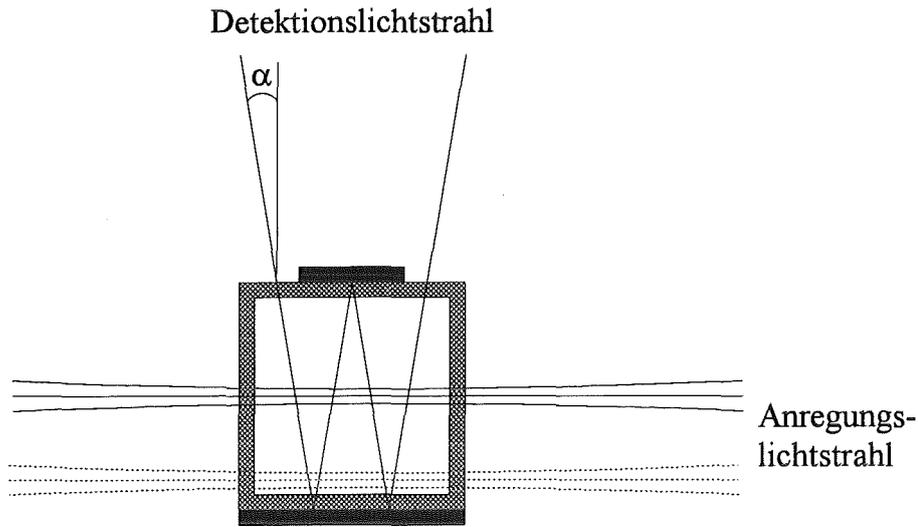


Abbildung 4.8: Schematische Darstellung der verspiegelten Küvette und den Strahlverläufen von Detektions- und Anregungslichtstrahl

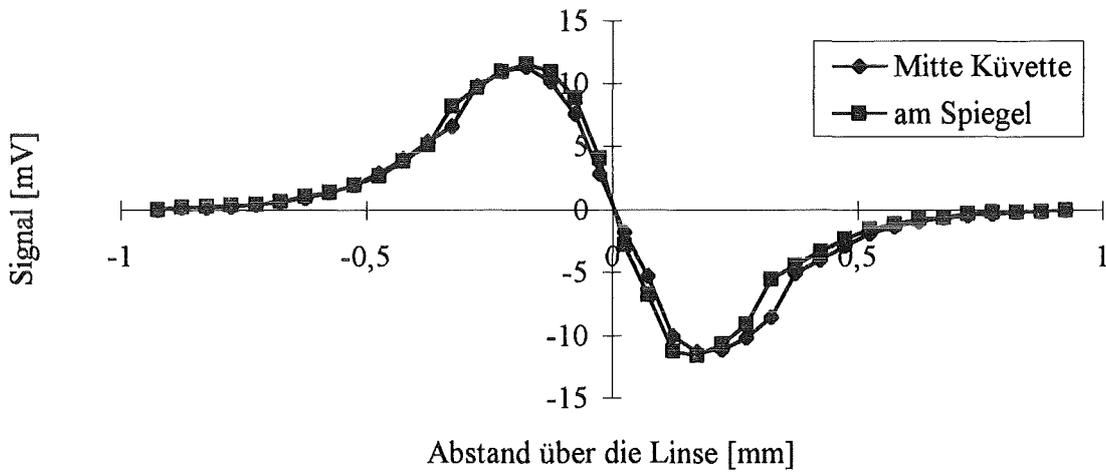


Abbildung 4.9: Abhängigkeit von der Position des Anregungslichtstrahls bei cw-modulierter Anregung mit Reaktivrot 123 (0,5 mg/l) bei einfacher Spiegelung

4.1.4.2 Abhängigkeit von der Anzahl der Wechselwirkungsstrecken

Durch die Wahl des Einstrahlwinkels α (siehe Abbildung 4.8) und dem damit verbundenen Strahlverlauf des Detektionslichtstrahls, ist es möglich, die Anzahl der Wechselwirkungsstrecken zwischen Detektionslichtstrahl und Anregungslichtstrahl zu verändern bzw. zu vergrößern.

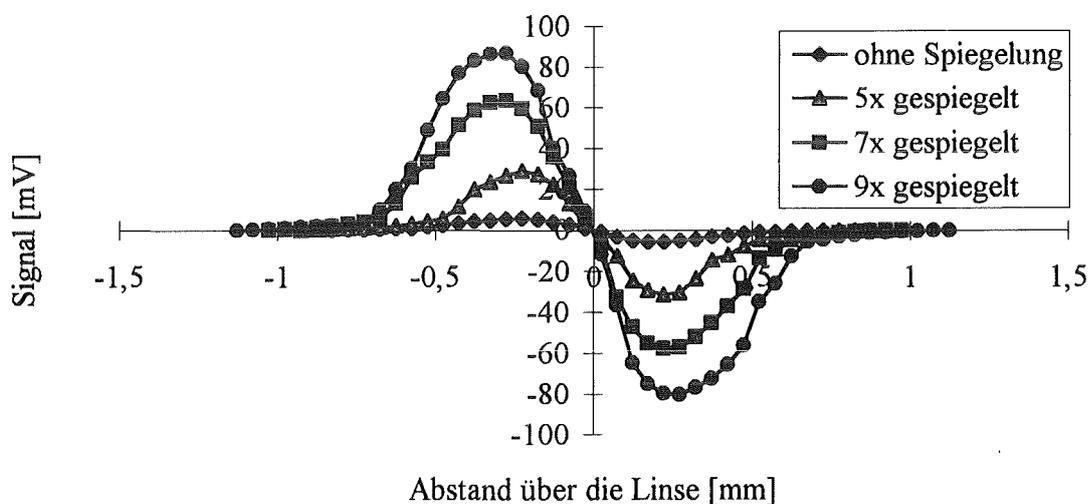


Abbildung 4.10: Abhängigkeit von der Anzahl der Wechselwirkungsstrecken bei cw-modulierter Anregung mit Reaktivrot 123 (0,5mg/l)

In Abbildung 4.10 wurde die Anzahl der Wechselwirkungsstrecken zwischen 1 und 10 variiert. Es ist deutlich zu erkennen, daß das photothermische Signal mit steigender Anzahl von Wechselwirkungsstrecken größer wird. Betrachtet man sich die Maxima der jeweiligen Messung, und trägt diese über der Anzahl der Wechselwirkungsstrecken auf, so erkennt man, daß das photothermische Signal linear mit der Anzahl der Wechselwirkungsstrecken ansteigt, wie dies in Abbildung 4.11 zu sehen ist. Diese Tatsache wird auch durch die Gleichung 4.1 erwartet. In dieser Gleichung ist eine lineare Abhängigkeit zwischen der Wechselwirkungsstrecke l und dem photothermischen Signal $S(t)$ gegeben. Die experimentell gefundenen Ergebnisse stimmen mit dieser Gleichung überein.

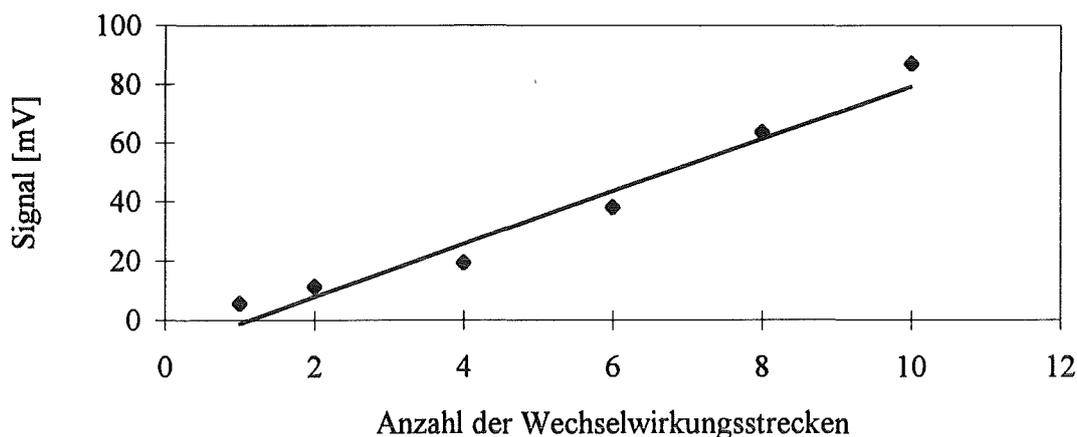


Abbildung 4.11: Lineare Abhängigkeit des photothermischen Signals von der Anzahl der Wechselwirkungsstrecken bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser)

Eine weitere Möglichkeit, die Anzahl der Wechselwirkungsstrecken zu erhöhen, ist die zusätzliche Spiegelung des Anregungslaserstrahls, wie man in Abbildung 4.12 erkennen kann. Diese zusätzliche Spiegelung wird entsprechend durch die Veränderung des Einstrahlwinkels β bewirkt.

Die Erhöhung der Wechselwirkungsstrecken auf diese Art wird sicher nur in einem begrenzten Umfang möglich sein, denn bei einer zu großen Ablenkung bzw. Aufweitung des Detektionslichtstrahls tritt dieser gar nicht oder nur noch in Randzonen durch die thermisch induzierte Linse. Der Detektionslichtstrahl würde dann keine weitere Ablenkung bzw. Aufweitung erfahren. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Messungen zwischen dem einfachen Durchgang bis zur dreifachen Spiegelung des Anregungslichtstrahls verglichen. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 4.13 zu sehen.

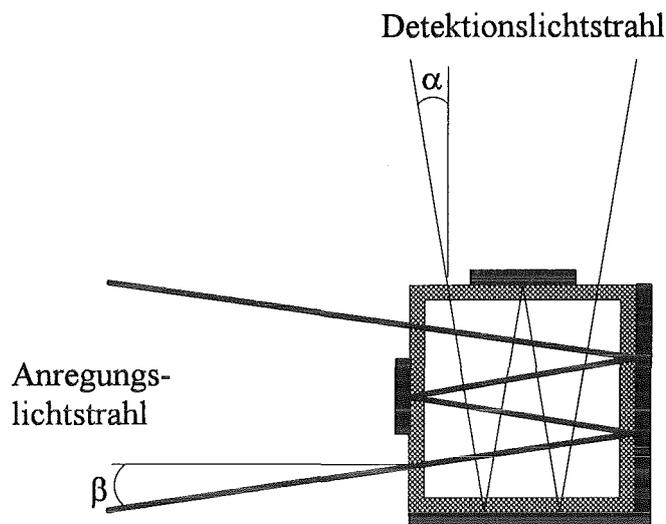


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung der mehrfach verspiegelten Küvette und den Strahlverläufen von Detektions- und Anregungslichtstrahl

Aufgrund der höheren Anzahl der Wechselwirkungsstrecken hätte man eine Steigerung des photothermischen Signals erwartet. Im Gegensatz dazu liefern die Ergebnisse allerdings keine erkennbare Veränderung. Um dies zu erklären, muß man sich die Probenkammer (Abbildung 4.12) nochmals genauer betrachten.

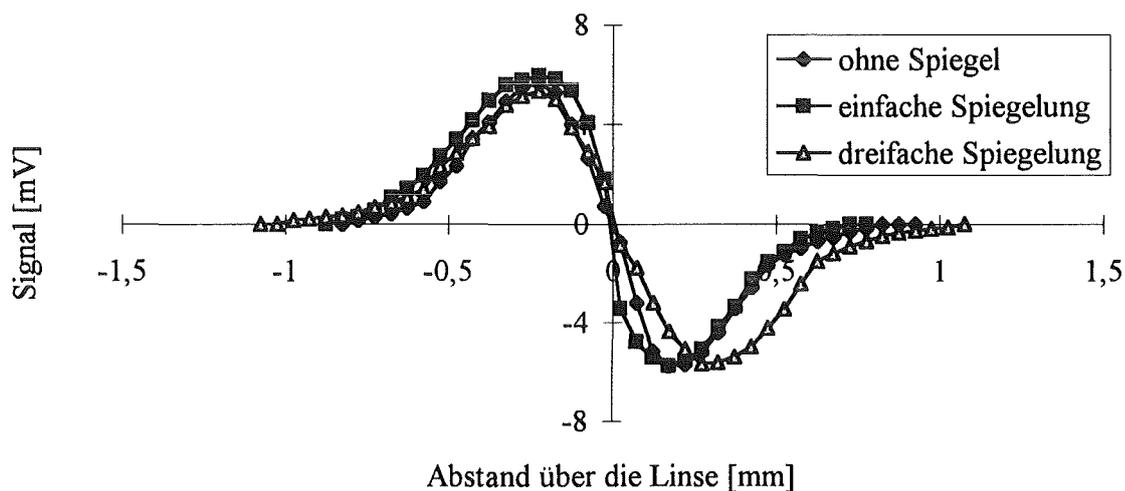


Abbildung 4.13: Abhängigkeit von der Anzahl der Spiegelungen des Anregungslichtstrahls bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser)

Die Verspiegelung der Küvette wurde an der äußeren Wand angebracht. Dies hat zum einen den Vorteil, daß die Spiegelschicht nicht von chemisch aggressiven Stoffen angegriffen und zerstört werden kann und zum anderen den Nachteil, daß der Lichtstrahl zuerst das Glas durchqueren muß, bevor er reflektiert wird. Dies hat zur Folge, daß der Lichtstrahl bei jeder Spiegelung vier Übergänge zwischen zwei Medien verschiedener Dichte überwinden muß. Zwangsläufig wird dadurch die Strahlungsleistung wesentlich verringert, da an jedem Übergang Anteile des Lichtstrahls reflektiert werden. Wird der Detektionslaserstrahl in seiner Strahlungsleistung verringert, so hat dies keinen Einfluß auf die Messung, solange die Strahlungsleistung oberhalb des Schwellwertes des Detektors liegt (vgl. Kapitel 4.1.2.2). Wird die Strahlungsleistung des Anregungslichtstrahls verringert, so hat dies direkte Folgen auf das photothermische Signal (vgl. Kapitel 4.1.1.2). Hinzu kommt, daß der Anregungslaserstrahl ohne Spiegelung im rechten Winkel in die Probenkammer und dadurch nahezu verlustfrei in die Probenkammer eingestrahlt wird. Im Vergleich dazu wird der Anregungslichtstrahl bei einfacher und dreifacher Spiegelung nicht im rechten Winkel in die Probenkammer eingestrahlt und verliert dadurch schon beim Eintritt in die Probenkammer Energie. Ein weiterer Aspekt ist die Abschwächung der Anregungslichtleistung durch die Absorption des Analyten. Je größer die Strecke, die der Anregungslaser im Analyten zurücklegt, um so kleiner wird durch die entsprechende Absorption seine Strahlungsleistung. Dies hat zur Folge, daß die photothermische induzierte Linse kleiner wird. All diese Eigenschaften bewirken, daß die Spiegelungen des Anregungslichtstrahls in diesem Fall keine weitere Verbesserung des photothermischen Signals bewirken.

4.1.5 Detektor

Wie schon bereits im Kapitel 3.2.3 beschrieben, kamen im Rahmen dieser Arbeit verschiedene Detektoren zum Einsatz. Unter Verwendung der photothermischen Ablenkung ist die laterale Photodiode (PSD) der empfindlichste Detektor, wie man auch aus der Abbildung 3.14 erkennen kann. In den folgenden Abschnitten wird mit diesem Detektor die Abhängigkeit des Abstandes zwischen Probenkammer und Detektor untersucht.

4.1.5.1 Abhängigkeit vom Abstand des Detektors von der Probenkammer

Bei der photothermischen Ablenkungsspektroskopie ist der Abstand zwischen dem Detektor und der Probenkammer einer der wichtigen Parameter für die Sensitivität des Meßsystems. Die Strecke zwischen der Probenkammer und dem Detektor sowie die Ablenkungsstrecke auf dem Detektor lassen sich einfach durch ein rechtwinkliges Dreieck beschreiben. Verlängert man nun die eine Kathete dieses Dreiecks (Abstand zwischen Probenkammer und Detektor), so vergrößert man auch linear die Länge der zweiten Kathete (Ablenkungsstrecke auf dem Detektor). Den mathematischen Beweis hierfür liefert die Grundbeziehung des Tangens.

$$\tan \alpha = \frac{a}{b} \quad (\text{Gl. 4.4})$$

Hier ist α der Ablenkungswinkel, a der Abstand zwischen Probenkammer und Detektor und b die Ablenkungsstrecke auf dem Detektor.

Die theoretische Erwartung, daß das photothermische Signal der photothermischen Ablenkungsspektroskopie linear abhängig ist vom Abstand zwischen Probenkammer und Detektor, zeigen die Ergebnisse in Abbildung 4.14. Es wurden Messungen mit drei verschiedenen Konzentrationen durchgeführt.

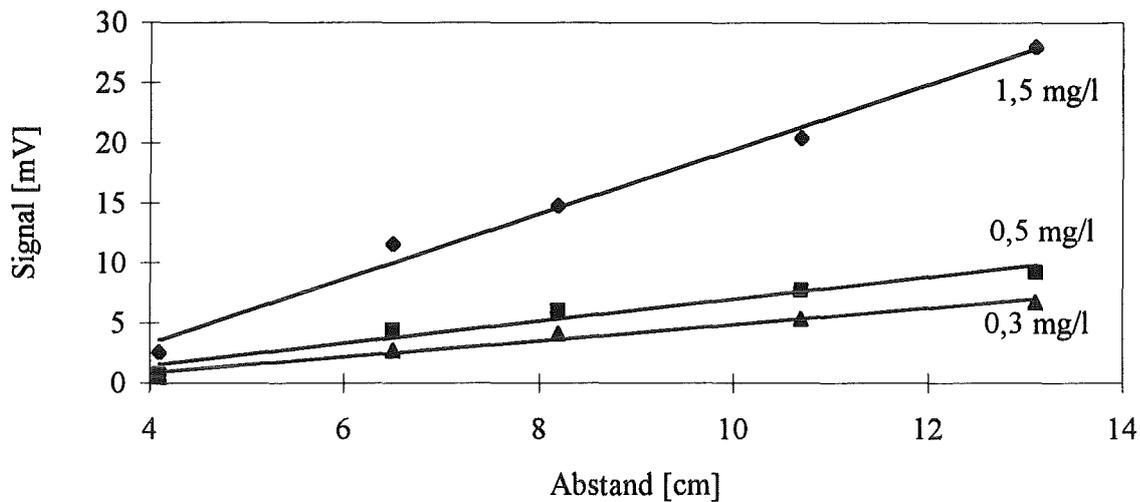


Abbildung 4.14: Abhängigkeit vom Abstand zwischen Probenkammer und Detektor bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser)

Mit diesen Meßergebnissen wird die Linearität zwischen dem photothermischen Signal und dem Abstand zwischen Detektor und Probenkammer gezeigt.

4.1.6 Zusammenfassung der Abhängigkeiten der apparativen Parameter auf das photothermische Signal

Die vorangegangenen Ergebnisse, bei denen die verschiedenen apparativen Parameter und deren Einfluß auf das photothermische Signal untersucht wurden, werden in der folgenden Tabelle 4.2 nochmals zusammengefaßt.

Anhand dieser Erkenntnisse über die Abhängigkeiten der einzelnen Parameter auf das photothermische Signal konnten die ersten Sensoren entwickelt, konstruiert und gefertigt werden. Diese Entwicklung wird im folgenden Kapitel beschrieben.

Kapitel 4.1 Abhängigkeiten der einzelnen Versuchsparmeter auf das photothermische Signal

Apparative Komponente	Einflußparameter	gefundene Abhängigkeiten
Anregungslichtquelle	- Strahlungsleistung - Strahldurchmesser	- linear - umgekehrt proportional zum Quadrat
Detektionslichtquelle	- Strahldurchmesser - Strahlprofil	- gering linear - gaußförmiges Strahlprofil unumgänglich
Modulator	- Frequenz	- kein Einfluß zwischen 2 und 5 Hz
Probenkammer	- Anzahl der Wechselwirkungsstrecken	- linear
Detektor	- Abstand	- linear

Tabelle 4.2: Gefundene Abhängigkeiten der einzelnen apparativen Komponenten

5 Photothermische Sensoren

Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung photothermischer Sensoren, die für eine mögliche Anwendung in der Industrie geeignet sind. Dazu wurden im Rahmen dieser Arbeit insgesamt sechs photothermische Sensoren entwickelt, konzipiert, gefertigt und untersucht. Es wurden jeweils drei Sensoren für die Meßmethode der photothermische Ablenkung und drei für die Meßmethode der Thermischen Linse entwickelt, die in den folgenden Abschnitten näher erläutert werden.

Sensorbezeichnung	Meßverfahren	Kurzbeschreibung	Abbildung
PDS-1	photothermische Ablenkung	Bauteile auf Grundplatte fixiert, Ablenkungsstrecke mit Prismen verlängert	Abbildung 5.1
PDS-2	photothermische Ablenkung	Bauteile auf Grundplatte fixiert, Ablenkungsstrecke mit Spiegeln verlängert	Abbildung 5.10
TL-1	Thermische Linse	Bauteile auf Grundplatte fixiert, Detektionseinheit	Abbildung 5.17
TL-2	Thermische Linse	Bauteile in einem Block direkt an Anregungslaser befestigt	Abbildung 5.22
TL-3	Thermische Linse	Bauteile in einem Block, mit Lichtwellenleiteranschluß	Abbildung 5.26

Tabelle 5.1: Sensorbezeichnung der entwickelten Sensoren

Die Charakterisierung der Sensoren wurde mit dem Textilfarbstoff Reaktivrot 123 in wäßriger Lösung durchgeführt. In der vorherigen Tabelle sind die Bezeichnungen für die einzelnen Sensoren erläutert.

5.1 Sensoren für die photothermische Ablenkung

Zuerst wurde versucht, den Laboraufbau, den man in Abbildung 3.2 erkennen kann, auf einen Würfel der Kantenlänge 150 mm zu reduzieren. Die einzelnen apparativen Komponenten wurden so angebracht, daß jede einzelne Komponente in jede Richtung verstellbar war. Dadurch wurde allerdings gegenüber dem ursprünglichen Laboraufbau in bezug auf die Justage keine Verbesserung erzielt. Die aufwendige „Erstjustage“, die große Anzahl an Justiermöglichkeiten für die apparativen Komponenten, die hohe Empfindlichkeit gegenüber externen Störungen und die noch relativ große Dimension dieses Sensors sind die wesentlichen Nachteile. Aus diesen Gründen wurde auf diesem Wege nicht weiter entwickelt.

Eine andere Möglichkeit bestand darin, die apparativen Komponenten auf einer starren Grundplatte entsprechend der Meßanordnung anzubringen. Dieser Weg zeigte sich als sehr erfolgreich und vor allem gut durchführbar. Auf diesem Wege sind zwei weitere Sensoren für die Meßmethode der photothermischen Ablenkung entstanden, auf die im weiteren Verlauf dieser Arbeit eingegangen wird. Bei diesen Sensoren wird der Detektionslaserstrahl und der Anregungslichtstrahl über die gleiche Mikrooptik mit integrierter Fokussierungslinse in die Probenkammer eingestrahlt. Die Strahldurchmesser der Lichtstrahlen haben jeweils bei der gleichen Lichtquelle entsprechend gleiche Werte. Der Detektionslichtstrahl hat im Bereich der Wechselwirkungsstrecke, d.h. im Bereich des Kreuzungspunktes zwischen Anregungs- und Detektionslichtstrahl einen Durchmesser von etwa 750 μm . Der Durchmesser des Anregungslichtstrahls beträgt bei Verwendung eines cw-Nd-YAG Lasers mit einem 200 μm Lichtwellenleiter etwa 255 μm . Wird die Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe als Anregungslichtquelle eingesetzt, so beträgt der Durchmesser unter Verwendung eines 200 μm Lichtwellenleiters etwa 315 μm . Die Strahldurchmesser entsprechen nicht den optimalen Strahldurchmessern, die in den vorangegangenen Kapiteln gefunden wurden. Es sind die Strahldurchmesser, die mit diesen Aufbauten erreicht wurden. Die Strahlführung und der

optische Aufbau der Sensoren wurden in den nachfolgenden Abschnitten näher erläutert. Aufgrund des Aufbaus auf einer Grundplatte und der damit verbundenen Erstjustage bzw. Fixierung der einzelnen Bauteile sind diese Sensoren bis auf die horizontalen Position der beiden Lichtstrahlen zueinander justagefrei.

5.1.1 Photothermischer Ablenkungssensor PDS-1

Der Aufbau und die Funktionsweise dieses Sensors ist fotografisch und schematisch in der Abbildung 5.1 dargestellt. Die Grundplatte, auf die die einzelnen apparativen Komponenten angebracht sind, ist 80 x 100 mm groß. Der Anregungslichtstrahl wird über einen 200 µm Multimode-Lichtwellenleiter zu dieser Grundplatte geführt. Beim Austritt aus dem Lichtwellenleiter wird er mittels eines Kollimators mit integrierter Linse (Fa. L.O.T. Oriol, Modell 77644) in die Probenkammer fokussiert. Nachdem der Lichtstrahl die Probenkammer passiert hat, trifft er auf eine Photodiode, die zur Messung der Strahlungsleistung des Anregungslichtstrahls dient.

Der Lichtstrahl einer Laserdiode wird über einen Monomode-Lichtwellenleiter ebenfalls zur Grundplatte geführt und übernimmt die Funktion als Detektionslaserstrahl. Beim Austritt aus dem Monomode-Lichtwellenleiter wird auch dieser Lichtstrahl mittels eines Kollimators (Fa. Schäfer + Kirchhoff) und einer integrierten Linse in die Probenkammer fokussiert. Die Probenkammer, die bei diesem Sensor eingesetzt wird, ist eine einseitig verspiegelte Standard-Küvette der Kantenlänge 12,5 mm. Der Detektionslaserstrahl trifft nun auf den Spiegel der Küvette und wird reflektiert. Nachdem der Detektionslaserstrahl aus der Küvette austritt, trifft dieser auf ein Prisma. Die Grundplatte des Sensors ist mit vier Prismen versehen. Sie dienen dazu, den Detektionslaserstrahl zu führen, um eine größere Ablenkungstrecke zu ermöglichen, wie es in Abbildung 5.1 schematisch dargestellt ist.

Nach der Strecke, die der Detektionslichtstrahl zwischen den Prismen zurücklegt, trifft er auf den positionsempfindlichen Detektor. Aufgrund der Anordnung der Prismen beträgt die Ablenkungstrecke bei diesem Sensor 24 cm.

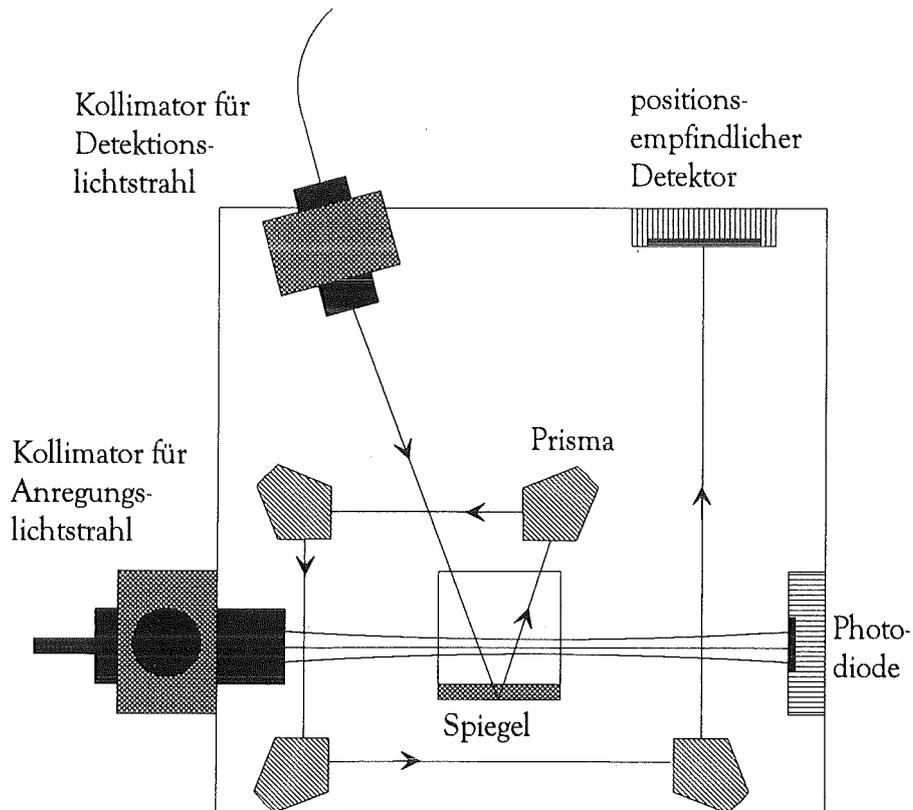
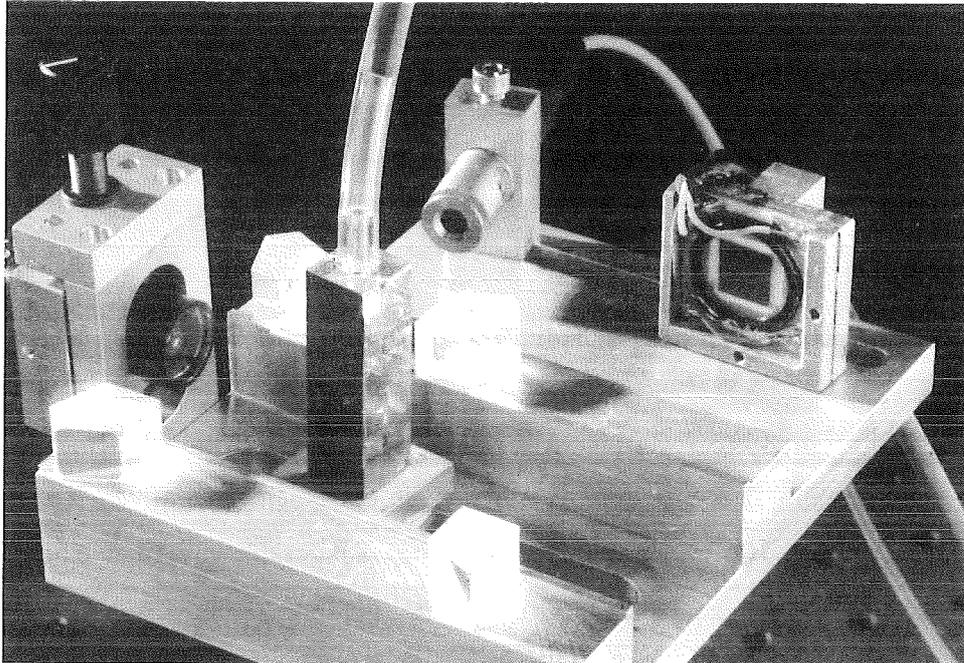


Abbildung 5.1: Fotografische und schematische Darstellung des photothermischen Ablenkungssensors PDS-1

Mit diesem Sensor wurden Experimente mit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe und mit dem diodengepumpten, frequenzverdoppelten cw-Nd-YAG Laser durchgeführt. Jede einzelne Messung wurde fünfmal wiederholt, um eine bessere Aussage über die Güte der Messung zu machen und um eine ausreichend genaue Fehlerbestimmung durchführen zu können.

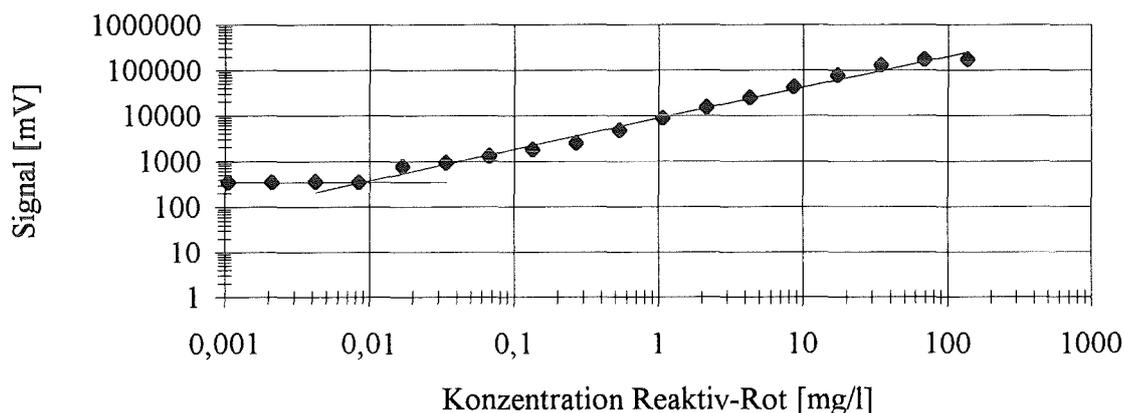


Abbildung 5.2: Konzentrationsmeßreihe bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 85,4 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor PDS-1

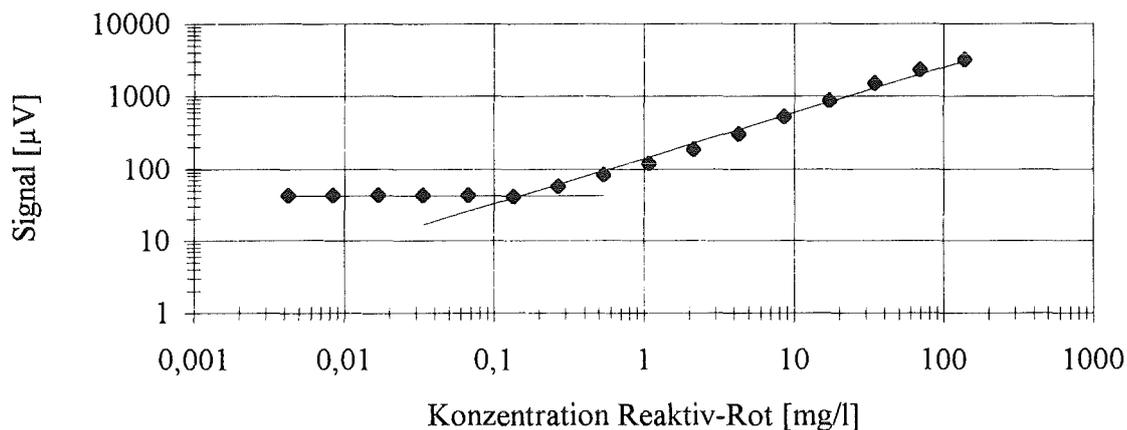


Abbildung 5.3: Konzentrationsmeßreihe bei modulierter Anregung (Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, 78,6 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor PDS-1

In den vorher gezeigten Abbildungen sind jeweils die arithmetischen Mittelwerte dargestellt. Zunächst wurden eine Konzentrationsmeßreihe aufgenommen und die Nachweisgrenze, die in Kapitel 5.3.1 definiert ist, für den Laser und für die Weißlichtquelle bestimmt. Die Messungen sind in Abbildung 5.2 und Abbildung 5.3 dargelegt.

In Abbildung 5.2 sind drei typische Kennzeichen für eine Konzentrationsmeßreihe der photothermischen Meßverfahren wahrzunehmen. Zum einen erkennt man ein Abknicken der Meßwerte bei höheren Konzentrationen (>100 mg/l). Dieses Abknicken wird im nachfolgenden Kapitel näher erläutert. Zum anderen erkennt man den großen linearen Bereich zwischen der Konzentration und dem photothermischen Signal. Bei allen Konzentrationsmeßreihen sind lineare Regressionen eingetragen, die über das kleinste Fehlerquadrat berechnet werden. Desweiteren ist eine waagerechte Linie in den Abbildungen mit Konzentrationsmeßreihen deutlich sichtbar. Diese Linie spiegelt die photothermischen Signale wieder, die durch Absorption des Lösungsmittels entstehen. Dadurch wird eine weitere Konzentrationsverringerng der zu untersuchenden Substanz nicht mehr detektiert.

Die Nachweisgrenze für die Anwendung mit dem cw-Nd-YAG Laser beträgt 0,016 mg/l, der Korrelationsfaktor ist 0,998. Bei der Anwendung der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe beträgt die Nachweisgrenze 0,156 mg/l, der Korrelationsfaktor ist 0,986. In beiden Abbildungen ist der große lineare Bereich sehr deutlich zu erkennen, in dem die Konzentration und das photothermisch erzeugte Signal korrelieren.

Nach diesen Messungen wurde die Langzeitstabilität für beide Anregungslichtquellen untersucht. Hierbei muß vorausgeschickt werden, daß die einmal eingestellte Konfiguration nicht verändert worden ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abbildung 5.4 und Abbildung 5.5 zu sehen.

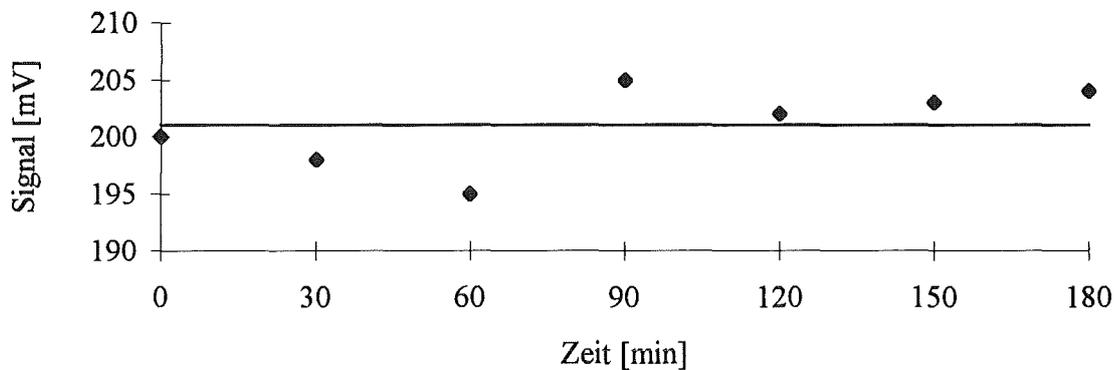


Abbildung 5.4: Langzeitstabilität bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 85,4 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 (10 mg/l) und Sensor PDS-1

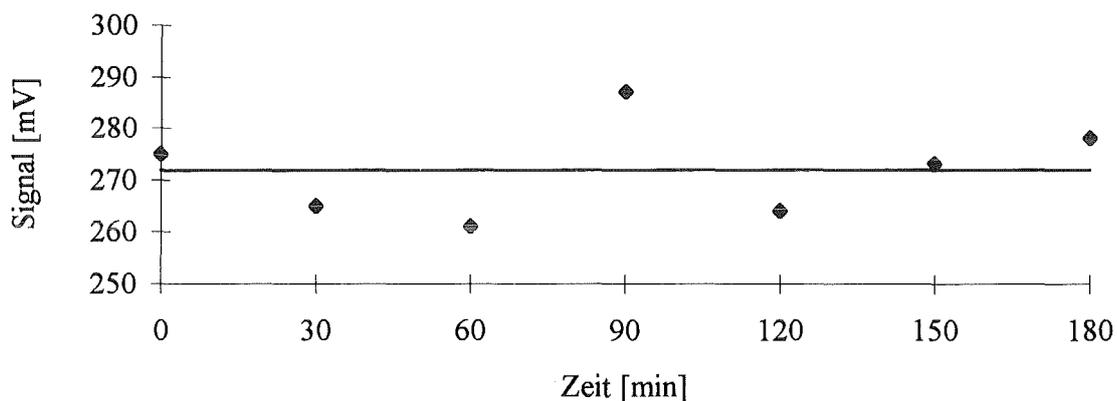


Abbildung 5.5: Langzeitstabilität bei modulierter Anregung (Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, 78,6 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 (10 mg/l) und Sensor PDS-1

Beide Abbildungen zeigen eine akzeptable Langzeitstabilität. Vor allem verdeutlichen diese Messungen, daß die untersuchte Substanz (Textilfarbstoff Reaktivrot123) trotz dieser langen Einstrahlzeit und der damit in diese Lösung eingebrachten Energie keine photochemische Reaktion eingeht und die Konzentration während der Messung konstant bleibt. Ein weiterer wichtiger Aspekt wird deutlich, wenn man den relativen Fehler der Messungen des Lasers und

der Weißlichtquelle vergleicht. Der relative Fehler der Messung mit dem cw-Nd-YAG Laser beträgt 1,76%, der Fehler der Messung mit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe 3,47%. Beide Werte liegen in einem akzeptablen Bereich, allerdings sollte hier noch einmal auf den Unterschied der beiden Werte eingegangen werden. Der relative Fehler der Messungen mit der Weißlichtquelle ist etwa um den Faktor 2 größer als der der Messung mit dem Laser. Dieser Unterschied läßt sich durch die größeren Schwankungen der Strahlungsleistung der Weißlichtquelle gegenüber der des Lasers erklären. Die Gründe hierfür wurden schon ausführlich in Kapitel 3.2.1.2 erörtert. Die Schwankungen der Strahlungsleistung der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe sind auch der Grund, weshalb bei den Messungen zur Reproduzierbarkeit der relative Fehler ebenfalls diesen Unterschied aufweist. Bei den Messungen zur Reproduzierbarkeit beträgt der relative Fehler beim Laser 1,41% und bei der Weißlichtquelle 5,33%. Auch hier spiegelt sich die Strahlungsleistungsabnahme der Weißlichtquelle im relativen Fehler wieder. Der Unterschied beträgt etwa um den Faktor 3. Der Grund für den größeren Unterschied des relativen Fehlers ist in den Schwankungen der Strahlungsleistung der Weißlichtquelle zu sehen, die vom mehrmaligen Zünden, der Pulsation des Stroms und anderen Faktoren abhängt.

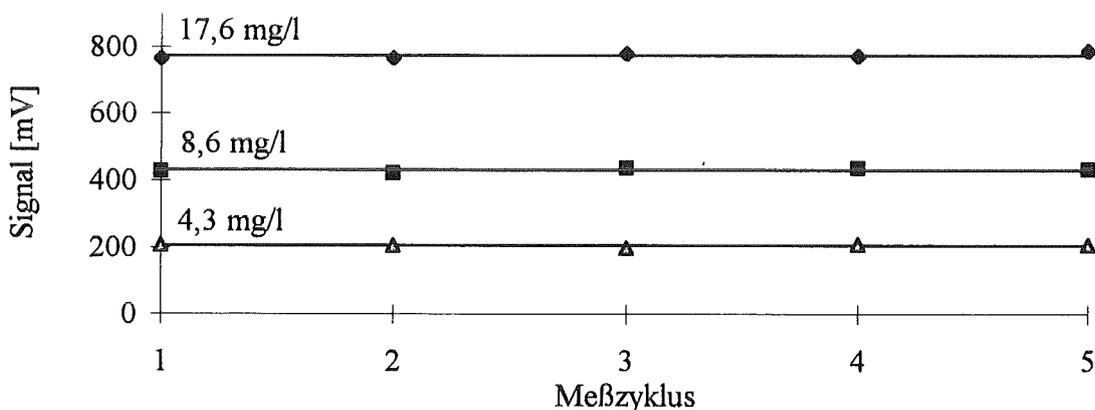


Abbildung 5.6: Reproduzierbarkeit mit drei verschiedenen Konzentrationen, bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 85,4 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor PDS-1

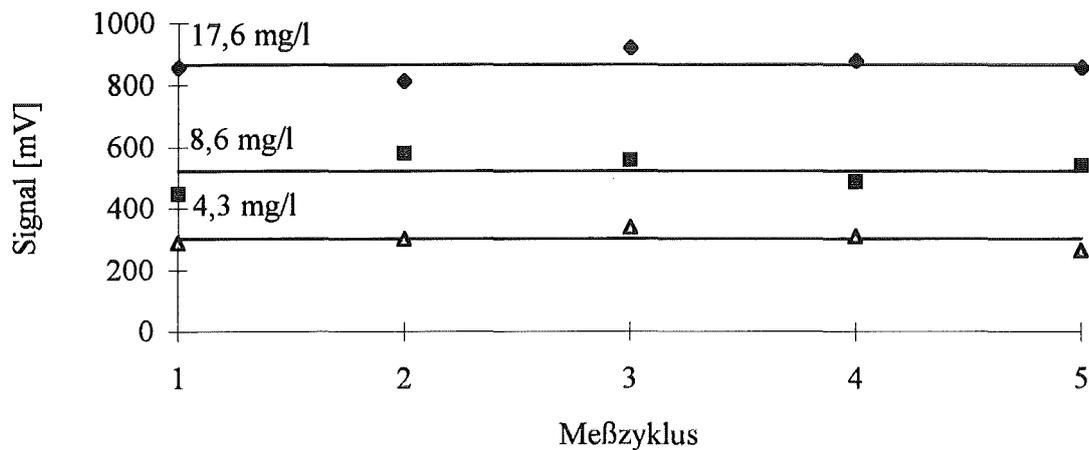


Abbildung 5.7: Reproduzierbarkeit mit drei verschiedenen Konzentrationen, bei modulierter Anregung (Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, 78,6 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor PDS-1

Dadurch ändert sich die Strahlungsleistung der Weißlichtquelle ebenfalls im Rahmen des relativen Fehlers. Zusätzlich wurde die Anordnung aus der ursprünglichen Lage verrückt und wieder neu justiert. Alle Messungen wurden auch hier fünfmal durchgeführt. In den Abbildungen sind jeweils die arithmetischen Mittelwerte der Messungen aufgetragen.

Die relativen Fehler der Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit liegen alle zwischen 1,41 und 5,33%. Dies ist sicher einer der Vorteile dieses Sensors.

Mit diesem Sensor wurde auch eine dreidimensionale Darstellung der photothermischen Ablenkung experimentell bestimmt. Hierzu wurde der Anregungslichtstrahl fest fixiert. Der Sensor wurde auf eine X-Y-Verschiebeeinheit aufgebracht, wie sie schon in Kapitel 3.2.1.3 zur Messung der Strahlprofile verwendet wurde. Die Verschiebeeinheit wurde allerdings so modifiziert, daß sie die Grundplatte des Sensors in Y- und Z-Richtung also senkrecht und in Richtung des Anregungslichtstrahls verschieben konnte. Der Sensor wurde nun entsprechend zur Position des Anregungslichtstrahls verschoben.

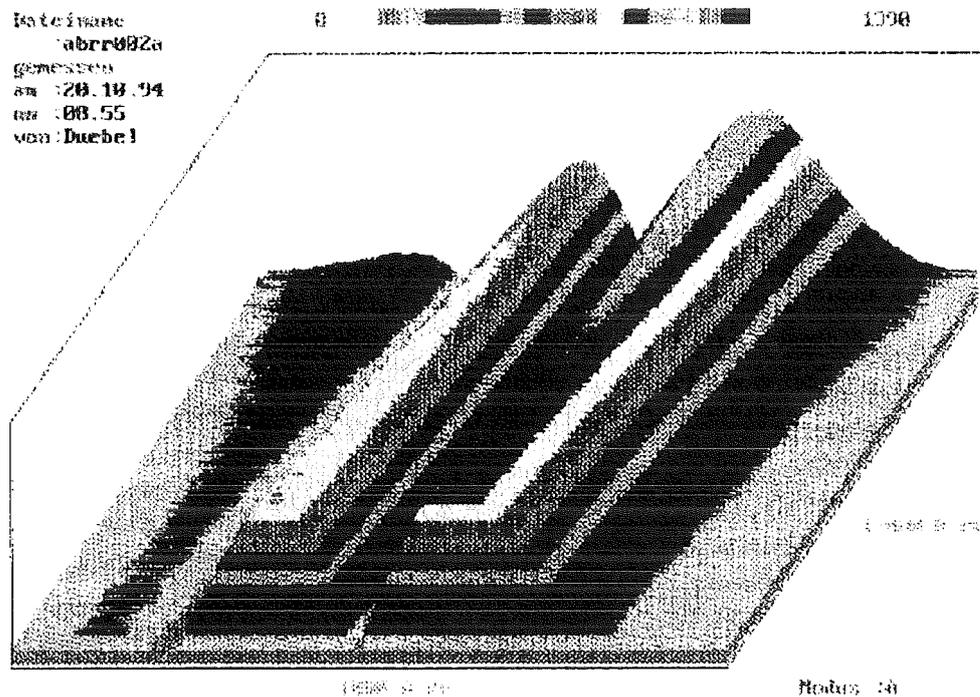


Abbildung 5.8: Dreidimensionale Darstellung der PDS (1500x7500 μm) bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 85,4 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 78 Hz, Reaktivrot 123 (10 mg/l) und Sensor PDS-1

An jeder Position nimmt der positionsempfindliche Detektor, der auf der Grundplatte fest justiert ist, Signale auf, die über einen Lock-in Verstärker mit der entsprechenden Software ausgewertet werden. Die Verschiebung in Y-Richtung entspricht der X-Richtung der folgenden Abbildungen. Die Resultate dieser Messung erkennt man in Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9. In den Abbildungen sieht man sehr deutlich die Unterschiede zwischen den verschiedenen Arten der Anregung und damit auch die Unterschiede der Anregungslichtquellen. Es sind jeweils die Signale der photothermischen Ablenkung über der Fläche aufgetragen. Hier sind zwei Unterschiede zwischen den verschiedenen Anregungen deutlich zu erkennen. Auf der einen Seite beträgt die Ausbreitung der photothermisch induzierte Linse bei der Anregung mit dem Laser in Y-Richtung (in der Abbildung in X-Richtung) ca. 850 μm , während auf der anderen Seite die Ausbreitung mit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe am Anfang etwa 1750 μm und nur in der Mitte ca. 1000 μm beträgt.

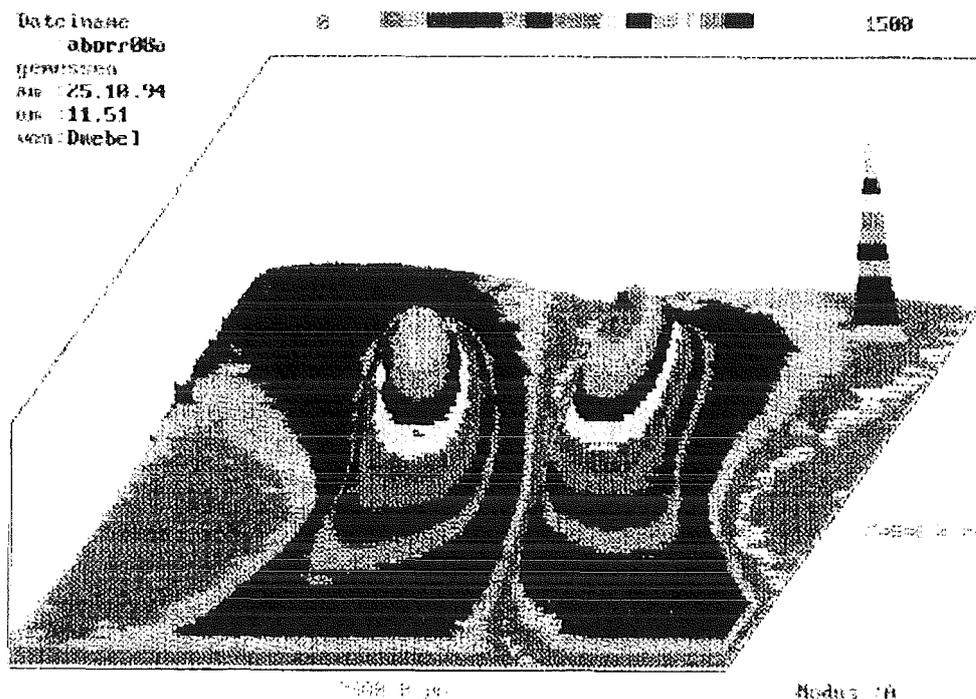


Abbildung 5.9: Dreidimensionale Darstellung der PDS (1500x7500 μm) bei modulierter Anregung (Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, 78,6 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 78 Hz, Reaktivrot 123 (10 mg/l) und Sensor PDS-1

Dies ist aufgrund der im Vergleich zum Laser starken Divergenz des Lichtes der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe zu erklären. Der Lichtstrahl der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe muß nach der Kollimationsoptik durch eine Fokussierungslinse mit wesentlich kleinerer Brennweite fokussiert werden als der Lichtstrahl des Lasers, um den gleichen Strahldurchmesser im Bereich des Kreuzungspunktes zwischen Detektions- und Anregungslichtstrahl zu erreichen. Der zweite Unterschied ergibt sich ebenfalls durch die Strahlführung der beiden Anregungslichtstrahlen. Die Position des Detektionslaserstrahls ist für die photothermischen Methoden sehr wichtig. Während man bei der Anregung durch einen Laser nur auf die Position in Y-Richtung achten muß (aufgrund der gleichen Signalhöhe über die gesamte Länge von 15000 μm), muß man bei Anregung mit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe die Position des Detektionslichtstrahls in Y- und Z-Richtung berücksichtigen, um ein optimales Signal zu erhalten. Bei der Anregung durch die Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe ist die optimale Position des Detektionslaserstrahls, d. h. das maximale photothermische Signal, bezüglich der Z-Richtung auf ca. 250 μm begrenzt. Dieser Unterschied der Ausbreitung der photothermisch induzierten Linse ist vor allem bei

Betrachtungen und Untersuchungen mit Multipassing-Zellen zu beachten. Während bei der Anregung durch den Laser bei jeder Wechselwirkung die gleiche Art der photothermisch induzierten Linse vom Detektionslaserstrahl durchquert wird, ändert sich die Form und die Größe der photothermischen Linse bei Anregung mit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe. Damit ändert sich der Einfluß auf den Detektionslaserstrahl und entsprechend auch auf die Sensitivität der Messung.

Die Vorteile des Sensors sind der Einsatz der Multipassing-Zelle und der Laserdiode als Detektionslaser sowie der justagefreie Aufbau. Hinzu kommen die für die photothermischen Verfahren typischen Eigenschaften der hohen Empfindlichkeit, des großen linearen Bereichs zwischen Konzentration und Signal und das kleine Meßvolumen. Durch die Anwendung der Lichtwellenleiter für Anregungs- und Detektionslichtquelle für die Untersuchung gefährlicher Stoffe möglich. Außerdem kann bei diesem Sensor die Weißlichtquelle eingesetzt werden.

Die Nachteile, die dieser Sensor mit sich bringt, sind vor allem die sehr umfangreiche Erstjustage. Daneben stehen noch die Aspekte, daß die Teile sehr genau gefertigt sein müssen und daß bei diesem Sensor die Ablenkungsstrecke und damit die Sensitivität noch vergrößert bzw. verbessert werden kann.

5.1.2 Photothermischer Ablenkungssensor PDS-2

Eine weitere Entwicklung eines Sensors für die photothermische Ablenkung ist der photothermische Ablenkungssensor PDS-2, wie er in Abbildung 5.10 fotografisch und schematisch dargestellt ist. Die Grundplatte dieser Meßanordnung hat die Abmessungen 60 x 70 mm.

Der Detektionslichtstrahl wird bei diesem Sensor ebenfalls über einen 200 µm Multimode-Lichtwellenleiter zur Grundplatte geführt und über einen Kollimator (Fa. L.O.T Oriel, Modell 77644) mit integrierter Fokussierungslinse in die Probenkammer fokussiert. Eine Photodiode dient zur Strahlungsleistungsüberwachung des Anregungslichtstrahls.

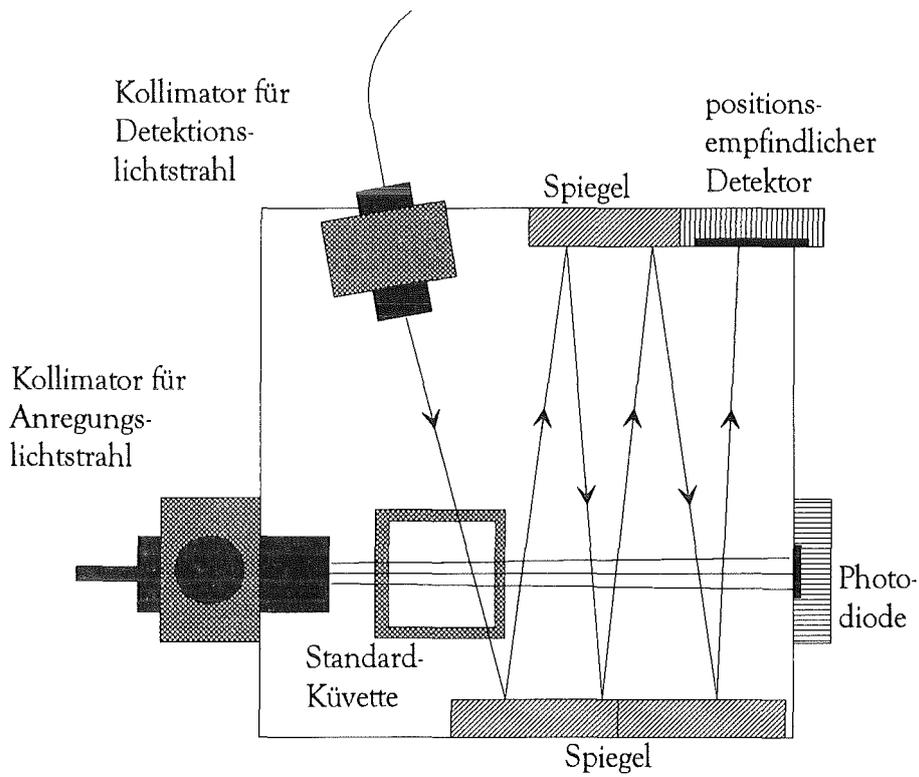
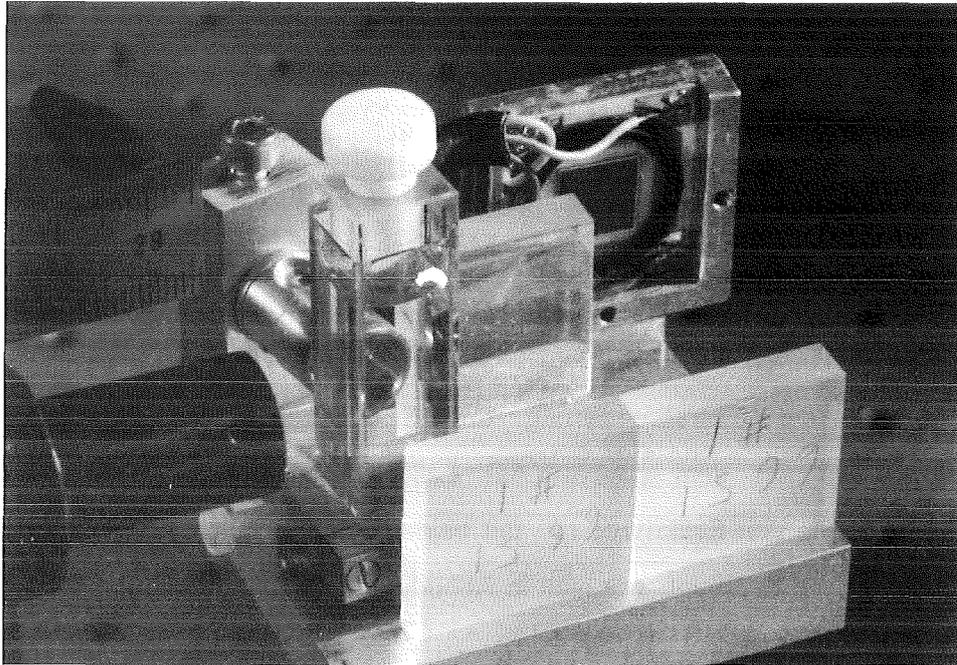


Abbildung 5.10: Fotografische und schematische Darstellung des photothermischen Ablenkungssensors PDS-2

Eine Laserdiode fungiert als Detektionslaserstrahl und wird mit Hilfe eines Monomode-Lichtwellenleiters ebenfalls zur Grundplatte geführt. Auch hier dient ein Kollimator (Fa. Schäfter und Kirchoff) mit integrierter Sammellinse zur Fokussierung des Detektionslaserstrahls in die Probenkammer. Nach Durchqueren der Probenkammer wird der Detektionslaserstrahl über Spiegel mehrfach hin und her gespiegelt, wie man aus der Abbildung 5.10 ersehen kann. Aufgrund dieser Mehrfachspiegelung vergrößert sich die Ablenkungsstrecke im Vergleich zum Ablenkungssensor mit Prismen um 12 cm und beträgt in dieser Anordnung 36 cm.

Auch hier wurde die Charakterisierung des Sensors mit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe und mit dem cw-Nd-YAG Laser durchgeführt. Zuerst wurde eine Konzentrationsmeßreihe von Reaktivrot 123 mit beiden Anregungslichtquellen aufgenommen und die Nachweisgrenze bestimmt, wie man in Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12 erkennen kann.

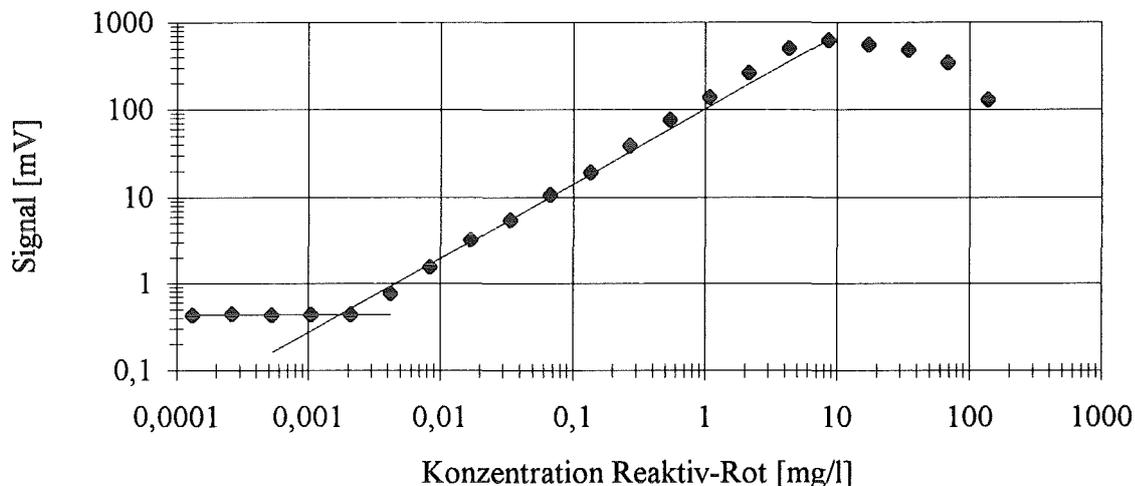


Abbildung 5.11: Konzentrationsmeßreihe bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 85,4 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μ m Lichtwellenleiters), Reaktivrot 123, Modulationsfrequenz 5 Hz und Sensor PDS-2

Beide Konzentrationsmeßreihen sind typisch für die photothermischen Meßmethoden. Zum einen kann man den großen linearen Bereich über etwa drei Größenordnungen für beide Arten der Anregung erkennen. Für die Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe liegt der Bereich ungefähr

zwischen 0,1 mg/l und 100 mg/l, für die Anregung mit dem cw-Nd-YAG Laser zwischen 0,01 mg/l und 10 mg/l. Zum anderen ist dieses „Abknicken“ der Geraden im Bereich größer werdender Konzentrationen deutlich sichtbar. Dieses Abknicken ist bei der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe sowie bei der Anregung mit dem cw-Nd-YAG Laser erkennbar. Dieser Rückgang des Signals läßt sich dadurch erklären, daß bei zu groß werdender Konzentration des zu untersuchenden Stoffes und entsprechender Absorption beim Eintritt des Anregungslichtstrahls die benötigte Lichtenergie des Anregungslichtstrahls nicht in den Bereich des Kreuzungspunktes des Detektions- und Anregungslichtstrahls kommt. Dies wurde durch die Messung der Strahlungsleistung des Anregungslasers bestätigt.

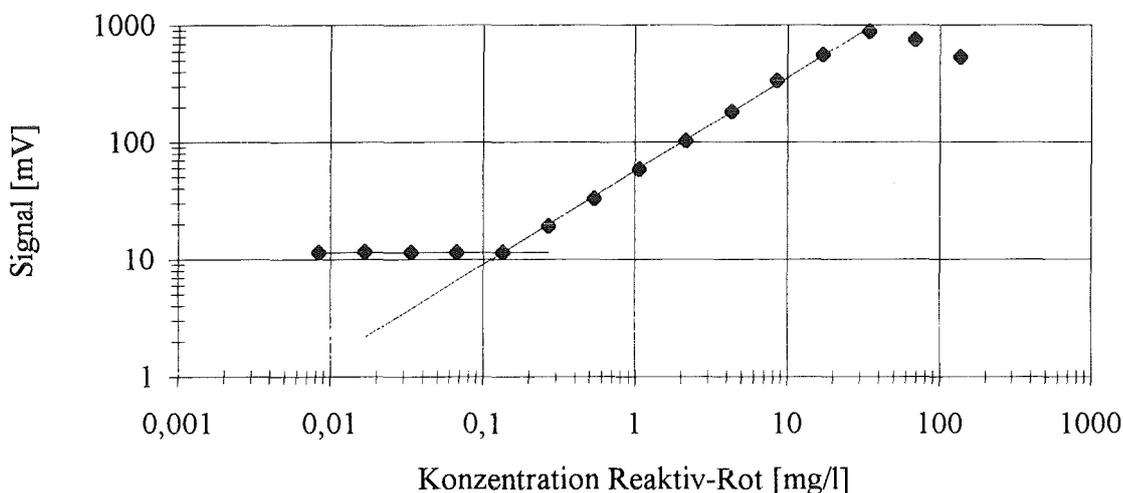


Abbildung 5.12: Konzentrationsmeßreihe bei modulierter Anregung (Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, 78,6 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor PDS-2

Ein weiterer Aspekt, den man der Abbildungen entnehmen kann, ist die Nachweisgrenze. Die Nachweisgrenze beträgt bei der Anregung mit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe 0,145 mg/l und bei der Anregung mit dem cw-Nd-YAG Laser 0,013 mg/l. Die Korrelationsfaktoren betragen bei der Weißlichtquelle 0,988 und beim Laser 0,999. Die Nachweisgrenze dieses Sensors ist im Vergleich zu dem Sensor mit den Prismen um 0,003 mg/l besser. Dies liegt vor allem an der Verlängerung der Ablenkungsstrecke zwischen der Probenkammer und dem positionsempfindlichen Detektor. Der Unterschied zwischen der Weißlichtquelle und dem

Laser läßt sich auch hier durch die unterschiedlichen Strahlungsdichten der beiden Lichtquellen erklären.

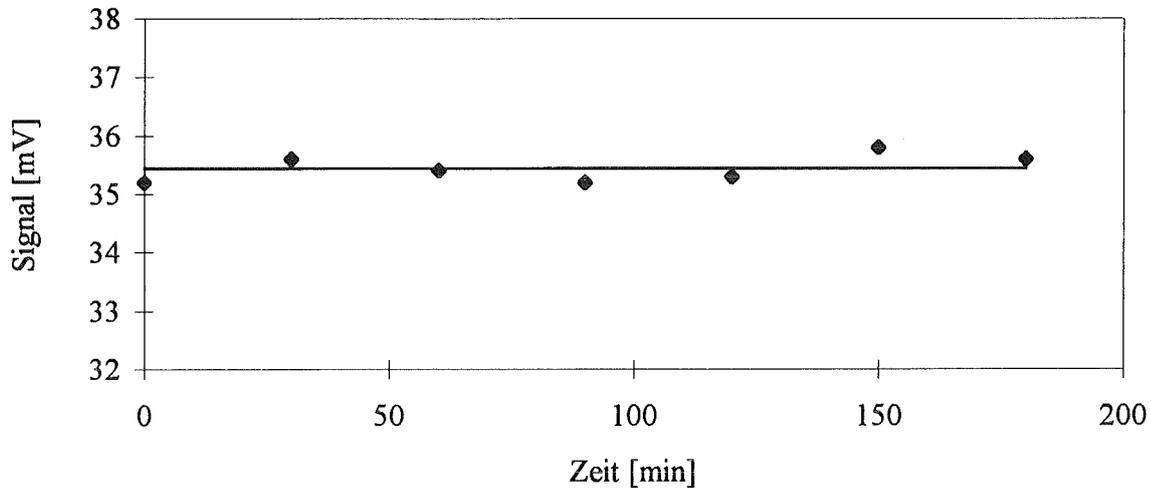


Abbildung 5.13: Langzeitstabilität bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 85,4 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 (10 mg/l) und Sensor PDS-2

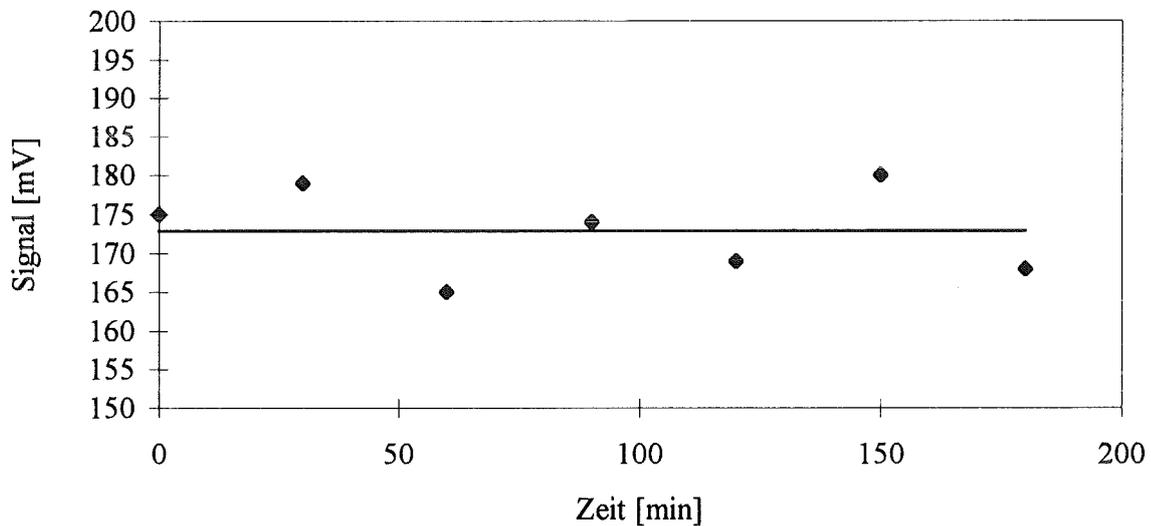


Abbildung 5.14: Langzeitstabilität bei modulierter Anregung (Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, 78,6 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 (10 mg/l) und Sensor PDS-2

Nach der Bestimmung der Nachweisgrenze und der Konzentrationsmessung wurde der Sensor auf die Langzeitstabilität untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.13 und Abbildung 5.14 zu sehen.

Jeder einzelne Meßpunkt ist der arithmetische Mittelwert von fünf Messungen. Die Messungen der Langzeitstabilität zeigen die gleichen Eigenschaften wie die Messungen bei dem Ablenkungsblock mit Prismen. Die relativen Fehler liegen ebenfalls im gleichen Bereich und betragen beim Laser 0,66% und bei der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe 3,05%. Auch hier liegen die Gründe dafür bei der Strahlungsleistungsschwankungen der Weißlichtquelle. Auf die Reproduzierbarkeit übertragen sich diese Schwankungen der Strahlungsleistung ebenfalls. Die relativen Fehler liegen ebenfalls im Bereich der Fehler der Messungen mit dem anderen Sensor der photothermischen Ablenkung. Der relative Fehler bei den Messungen zur Reproduzierbarkeit beträgt für die Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe 3,96% und für die Messungen mit dem Laser 1,35%. In Abbildung 5.15 und Abbildung 5.16 kann man wiederum die arithmetischen Mittelwerte von jeweils fünf Messungen mit drei verschiedenen Konzentrationen der zu untersuchenden Substanz erkennen.

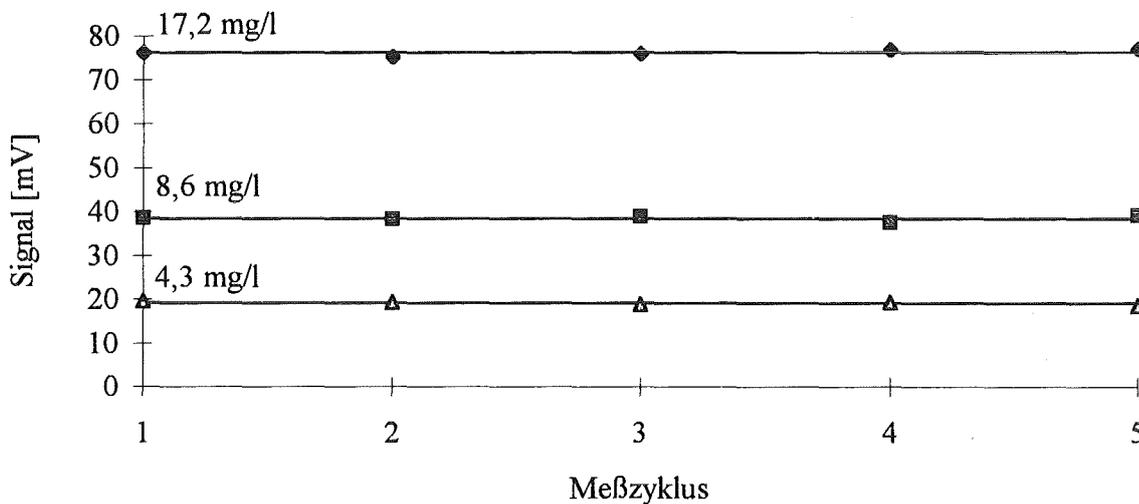


Abbildung 5.15: Reproduzierbarkeit mit drei verschiedenen Konzentrationen Reaktivrot 123, cw-modulierte Anregung (Nd-YAG Laser, 85,4 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz und Sensor PDS-2

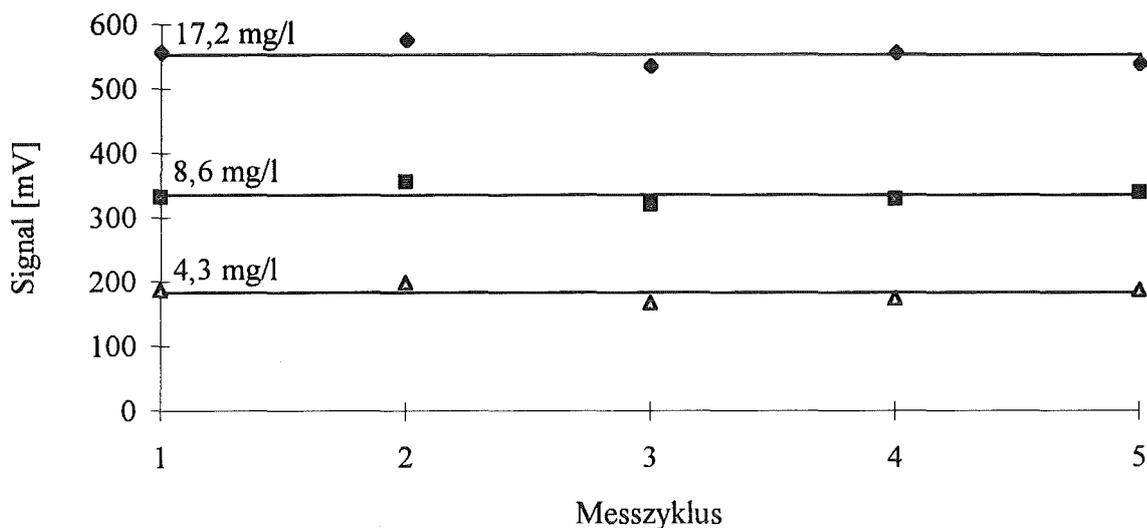


Abbildung 5.16: Reproduzierbarkeit mit drei verschiedenen Konzentrationen Reaktivrot 123, modulierte Anregung (Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, 78,6 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz und Sensor PDS-2

Die Reproduzierbarkeit der Messungen und der photothermischen Signale ist gut durchführbar. Die Vorteile dieses Sensors sind neben den Eigenschaften der photothermischen Methoden (großer linearer Bereich, geringe Nachweisgrenze, kleines Meßvolumen) die fast justagefreie Anordnung, die Verwendung von Lichtleitern für Anregungs- und Detektionslichtquelle sowie die Möglichkeit des Einsatzes einer Multipassing-Zelle und einer Weißlichtquelle. Zusätzlich überzeugt der Sensor noch durch seine gute Langzeitstabilität und gute Reproduzierbarkeit. Die Nachteile sind die sehr umfangreiche Erstjustage. Hinzu kommt, daß bei der Fertigung der einzelnen Bauteile sehr kleine Fertigungstoleranzen eingehalten werden müssen. Die Ablenkungsstrecke zwischen Probenkammer und positionsempfindlichen Detektor könnte dabei weiter vergrößert werden.

Als Fazit ist festzuhalten, daß die Sensoren der Meßmethode der photothermischen Ablenkung die Vorteile, der großer linearer Bereich zwischen Konzentration und photothermischen Signal, die geringe Nachweisgrenze und das kleine Meßvolumen der photothermischen Verfahren ausnutzen und in sich vereinen. Hinzu kommen die gute Langzeitstabilität und die gute Reproduzierbarkeit. Allerdings liegen die Nachweisgrenzen bei der Anwendung der Weißlichtquelle zu hoch, um sie zum standardmäßigen Einsatz in der Spurenanalytik anzuwenden.

5.2 Sensoren für die Meßmethode der Thermischen Linse

Mit den Erfahrungen der Entwicklung der Sensoren für die photothermische Ablenkung wurde für die Meßmethode der Thermischen Linse der erste Sensor ebenfalls direkt auf einer Grundplatte konstruiert. Mit diesem Sensor TL-1 wurden die ersten Messungen durchgeführt. Die Messungen mit diesem Sensor und die weitere Entwicklung zum Sensor TL-2 und zum Sensor TL-3 sowie die eingesetzten apparativen Komponenten werden im folgenden näher erläutert.

5.2.1 Thermische Linse Sensor TL-1

Dieser Sensor beruht auf dem Meßverfahren der Thermischen Linse. Der Sensor ist in Abbildung 5.17 fotografisch und schematisch dargestellt.

Die Grundplatte dieses Sensors beträgt 50 x 60mm. Auch hier wird der Anregungslichtstrahl über einen Lichtwellenleiter zur Grundplatte geführt. Über die entsprechende Kollimationsoptik (Fa. L.O.T Oriel, Modell 77644) wird er in die Probenkammer fokussiert. Nachdem der Anregungslichtstrahl durch die Probenkammer getreten ist, trifft er auf eine Photodiode zur Messung der Strahlungsleistung. Der Detektionslichtstrahl wird von einer Laserdiode mit der Wellenlänge 789 nm emittiert und wird über einen Monomode-Lichtwellenleiter ebenfalls zur Grundplatte geführt. Durch die entsprechende Kollimationsoptik (Fa. Schäfter + Kirchhoff) wird er in die Probenkammer fokussiert. Die Probenkammer ist bei diesem Sensor eine auf einer Seite ganz, auf der anderen Seite nur zum Teil verspiegelte Standard-Küvette mit der Kantenlänge 12,5 mm. Dadurch wird sie als Multipassing-Zelle eingesetzt. Der Detektionslaserstrahl wird mehrfach gespiegelt, ehe er wieder aus der Küvette austritt. Nach einer Strecke von 40 mm trifft der Detektionslaserstrahl auf eine Detektionseinheit, bestehend aus Pinhole, Bandpassfilter und Photodiode. Das Pinhole hat einen Durchmesser von 300 µm, der Bandpassfilter (Fa. Melles Griot) ist auf die Wellenlänge des Detektionslaserstrahls ausgerichtet und die Si-Photodiode ist in Kapitel 3.2.3.5 ausführlich beschrieben worden. Der Bandpassfilter sorgt dafür, daß möglichst wenig Streu- und Fremdlicht auf die Photodiode fällt.

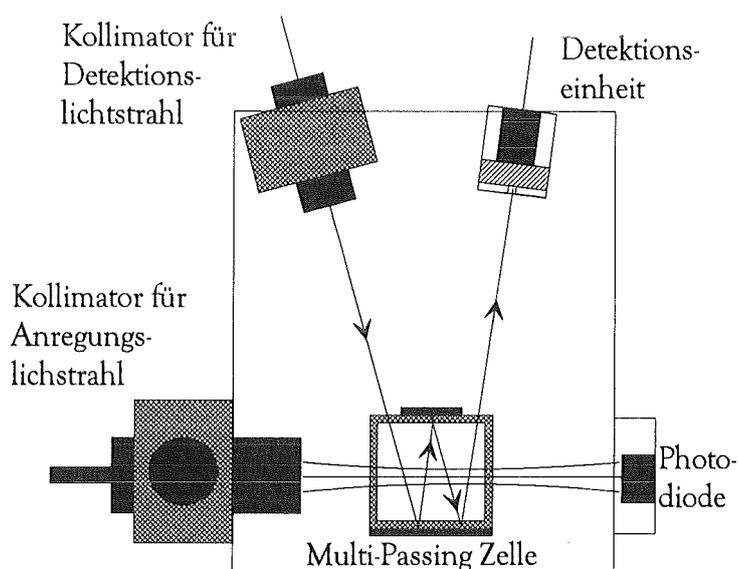
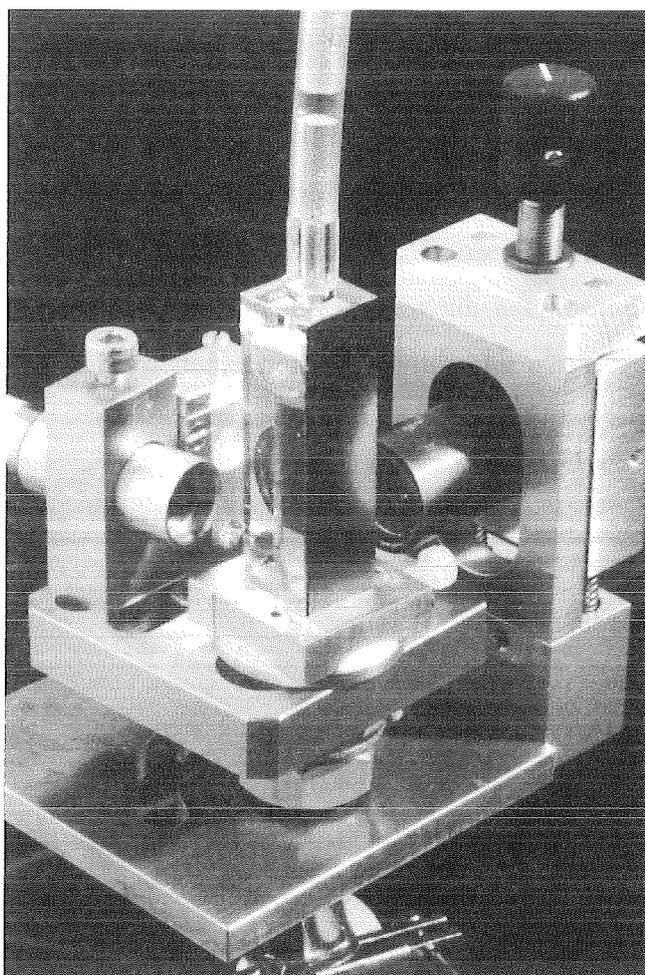


Abbildung 5.17: Fotografische und schematische Darstellung des Thermische Linse Sensors TL-1

Mit diesem Sensor wurden Messungen mit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe und mit dem cw-Nd-YAG Laser durchgeführt. Die Konzentrationsmeßreihen dieser Anregungslichtquellen sieht man in Abbildung 5.18 und in Abbildung 5.19.

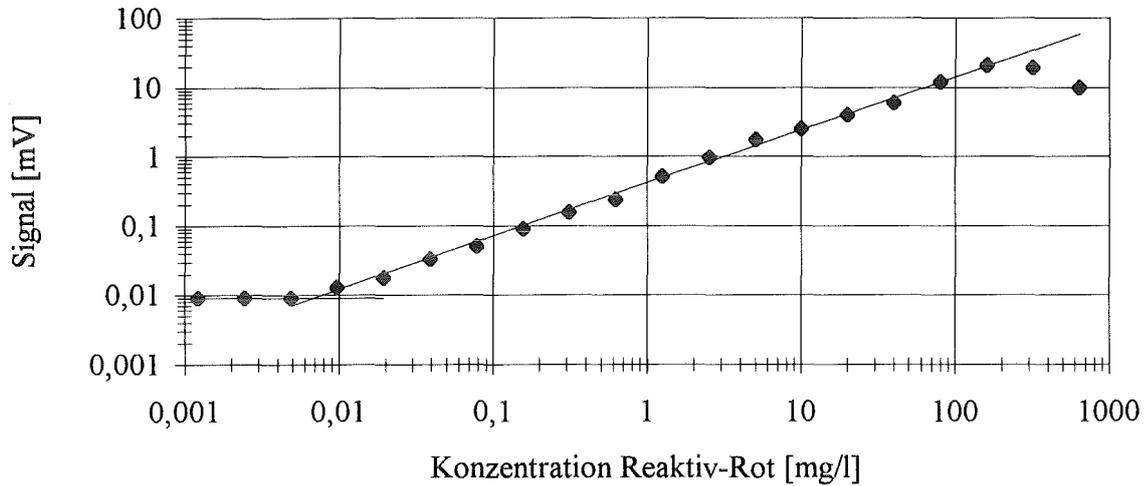


Abbildung 5.18: Konzentrationsmeßreihe bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 85,4 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 µm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor TL-1

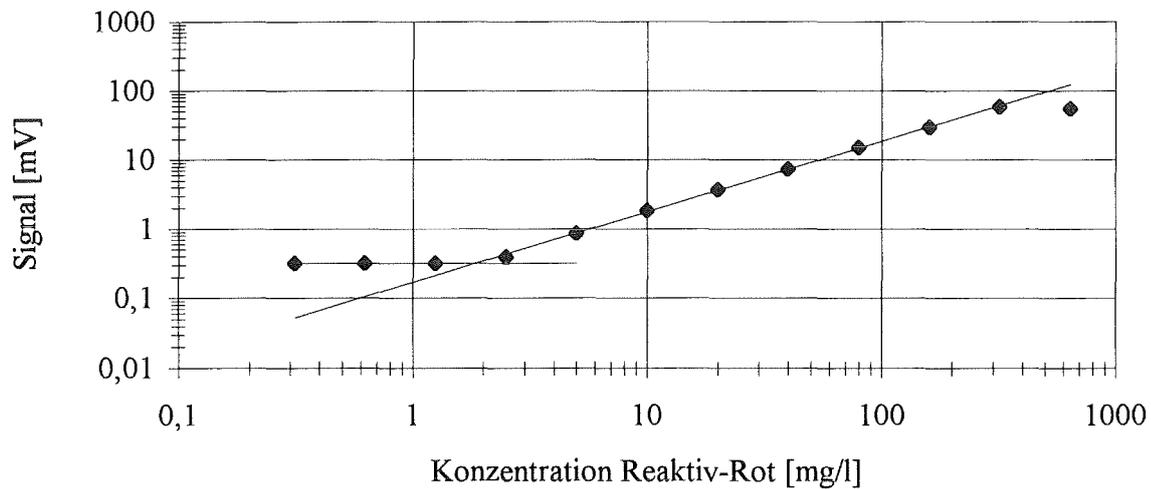


Abbildung 5.19: Konzentrationsmeßreihe bei modulierter Anregung (Quecksilberdampf Hochdrucklampe, 78,6 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 µm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor PDS-1

Auch hier erkennt man die Eigenschaften der photothermischen Meßverfahren wieder. Der große lineare Bereich, der sich über mehr als drei Größenordnungen erstreckt, und die hohe Nachweisempfindlichkeit. Die Nachweisgrenze beträgt bei den Messungen mit dem Laser 0,011 mg/l und mit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe 0,251 mg/l bei gleichen apparativen Bedingungen. Die Korrelationsfaktoren betragen für die Messungen mit dem Laser 0,988 und für die Messungen mit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe 0,982. Vergleicht man nun die Nachweisgrenze dieses Sensors mit der Nachweisgrenze der Sensoren der photothermischen Ablenkung, so fallen zwei wesentlich Dinge auf. Erstens liegt die Nachweisgrenze, die mit dem Laser erreicht wurde, im Bereich der Nachweisgrenzen der anderen Sensoren. Zweitens ist die Nachweisgrenze mit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe um einen Faktor 2 schlechter als die Nachweisgrenze der Sensoren der photothermischen Ablenkung. Dies ist auf die Anwendung einer Multipassing-Zelle zurückzuführen. Bei den vorliegenden Messungen wurde mit einer Anzahl von 10 Wechselwirkungsstrecken gemessen.

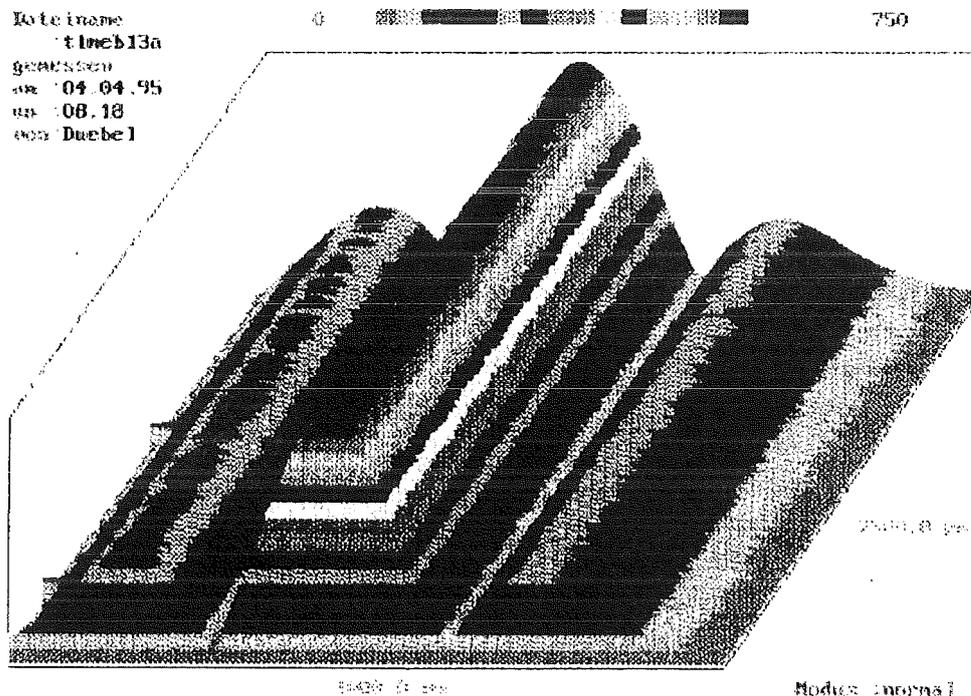


Abbildung 5.20: Dreidimensionale Darstellung der photothermisch induzierten Thermischen Linse 1500x7500 μm durch cw-modulierte Anregung (Nd-YAG Laser, 85,4 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 78 Hz, an den Rändern die photothermische Ablenkung, in der Mitte die Thermische Linse

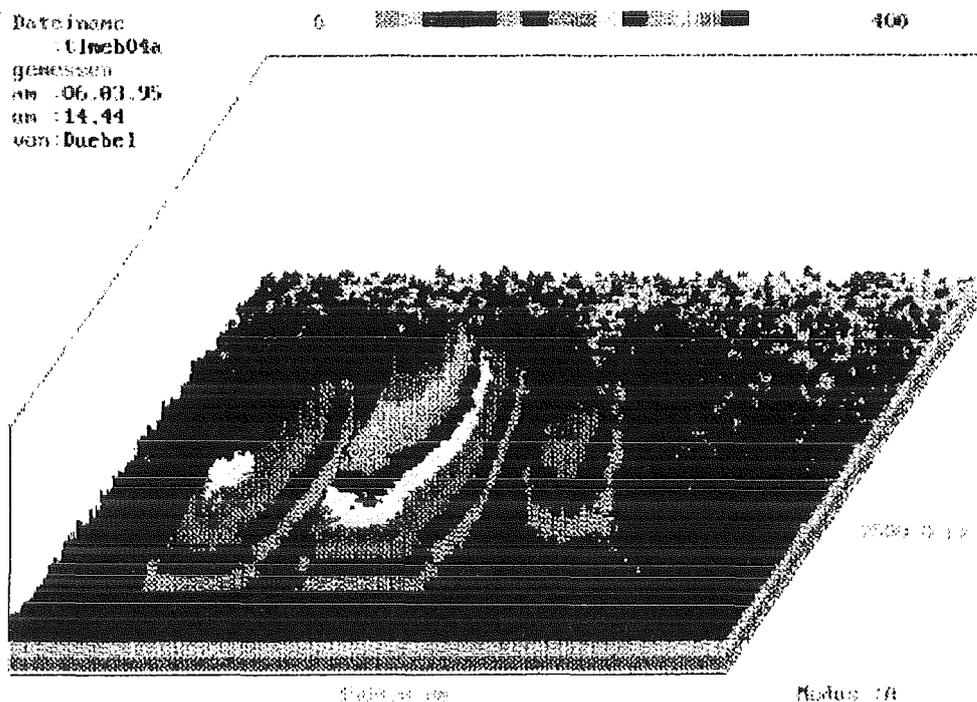


Abbildung 5.21: Dreidimensionale Darstellung der photothermisch induzierten Thermischen Linse 1500x7500 μm durch modulierte Anregung (Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, 78,6 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 78 Hz, an den Rändern die photothermische Ablenkung in der Mitte die Thermische Linse

Dadurch trifft der Detektionslaserstrahl über einen Bereich von etwa 8 mm auf die thermisch induzierte Linse. Die Thermische Linse, die durch den Laser erzeugt wird, ist in Abbildung 5.20 zu sehen. Man erkennt deutlich, daß die Thermische Linse über eine Strecke von 7500 μm nahezu konstant ist, während sie sich bei der Anregung mit der Weißlichtquelle örtlich verändert (Abbildung 5.21).

Betrachtet man die photothermisch induzierte Linse der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe so erkennt man, daß nur ein Bereich von ca. 250 μm ein Maximum aufweist und daß das Signal der Thermischen Linse zu beiden Seiten hin abnimmt. Aufgrund dieser Erkenntnis erklärt sich auch die Verschlechterung der Nachweisgrenze unter Verwendung der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe gegenüber der des Lasers.

Die Messungen in Abbildung 5.20 und in Abbildung 5.21 wurden auf die gleiche Art und Weise aufgenommen, wie auch die Messungen mit dem Sensor für die photothermische Ablenkung durchgeführt worden sind. In diesem Fall ist der Anregungslichtstrahl unabhängig von der Grundplatte fest fixiert. Die Grundplatte, auf der die anderen apparativen

Komponenten befestigt sind, ist in der entsprechenden Verschiebeeinheit befestigt und verschoben. Das entstehende photothermische Signal wird von der Detektionseinheit bestehend aus Pinhole, Bandpassfilter und Photodiode in ein elektrisches Signal umgewandelt. Mit einem Lock-in Verstärker und einer entsprechenden Software wird das Signal an jeder Position graphisch dargestellt. So erhält man die Ergebnisse der Abbildung 5.20 und Abbildung 5.21. Man erkennt in diesen Abbildungen neben der Thermischen Linse auch die photothermische Ablenkung. Es ist deutlich zu sehen, daß das Signal der photothermischen Ablenkung wesentlich kleiner ist als das der Thermischen Linse. Dies ist hier auf die Strecke von nur 40 mm zwischen Probenkammer und Detektionseinheit zurückzuführen. Bei einer solch kleinen Strecke kann die photothermische Ablenkung nicht optimal gemessen werden, wie es auch die in Kapitel 4.1.5.1 beschriebenen Untersuchungen zeigen. Die Thermische Linse hingegen wird hier im sogenannten Nahfeld detektiert. Die Besonderheiten des Nahfeldes wurden bereits in Kapitel 2.2.2 erläutert. Aus diesem Grunde eignet sich vor allem die Thermische Linse mit der Detektion im Nahfeld zur weiteren Miniaturisierung, wie auch der weitere Verlauf der Entwicklung der Sensoren zeigen wird.

Die Vorteile des Sensors für die Meßmethode der Thermischen Linse sind neben dem großen linearen Bereich der Nachweisgrenze und dem kleinen Meßvolumen vor allem die justagefreie Anordnung und die Möglichkeit des Einsatzes der Weißlichtquelle. Auch hier ist die sehr umfangreiche Erstjustage und die Größe des Sensors von Nachteil.

5.2.2 Thermische Linse Sensor TL-2

Dieser Sensor unterscheidet sich von den anderen Sensoren vor allem durch seine direkte Befestigung an die Anregungslichtquelle, in diesem Fall der cw-Nd-YAG Laser. Der Aufbau ist fotografisch und schematisch in Abbildung 5.22 dargestellt. Der Laserblock wird an der Stirnseite des cw-Nd-YAG Lasers befestigt. Er hat die Abmessung von 45 x 40 x 50 mm und integriert hierbei alle notwendigen apparativen Bauteile, angefangen vom Modulator bis hin zur Detektionseinheit für den Detektionslaserstrahl.

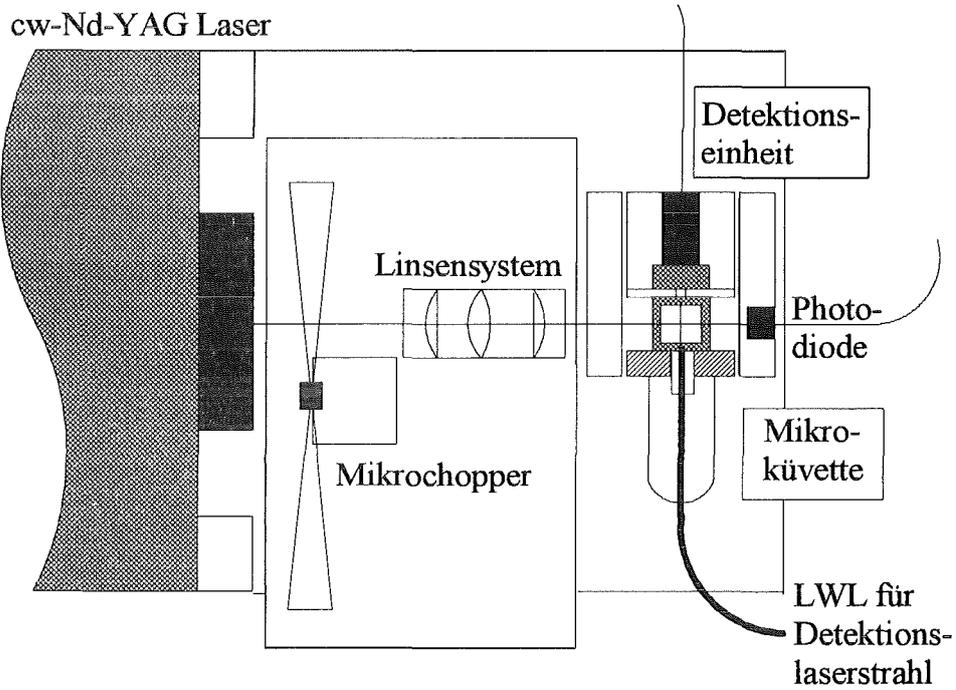
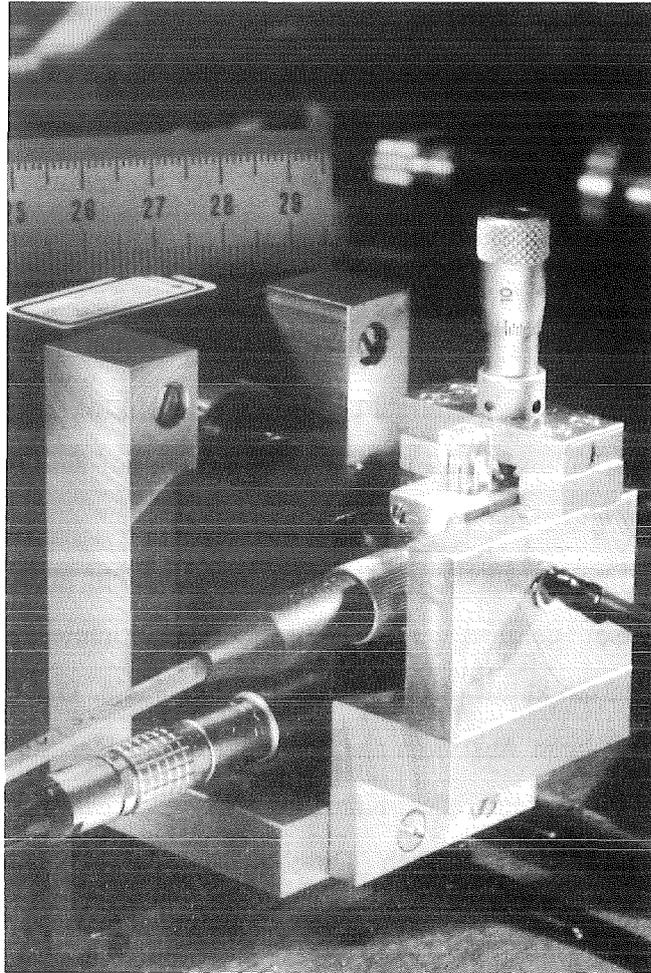


Abbildung 5.22: Fotografische und schematische Darstellung des Thermische Linse Sensors TL-2

Die Laserdiode ist das einzige Bauteil, das nicht in diesem Sensor untergebracht ist. Der Anregungslaserstrahl wird direkt über eine Mikro-Linse (Fa. Melles Griot) mit einer Brennweite von 6,8 mm in die Probenkammer fokussiert. Der Strahldurchmesser, der mit der in Kapitel 3.2.1.3 vorgestellten Apparatur gemessen wurde, beträgt aufgrund der Wahl und des Abstandes der Mikro-Linse etwa 120 μm .

Der integrierte Mikro-Chopper (Fa. Scientific Instruments, Modell 350 H) moduliert den Anregungslichtstrahl. Der Anregungslaserstrahl tritt durch eine Mikroküvette (Fa. Hellma) mit der Kantenlänge von 5 mm (Volumen 130 μl) und trifft danach auf eine Photodiode, die zur Strahlungsleistungsmessung vorhanden ist.

Eine Laserdiode wird als Detektionslichtquelle benutzt, dessen Licht über einen Monomode-Lichtwellenleiter zum Sensor geführt wird. Der Monomode-Lichtwellenleiter mit einem Durchmesser von 4 μm wird direkt auf die Mikroküvette angebracht. Der Öffnungswinkel des Detektionslichtstrahls beträgt beim Austreten aus der Faser 6,88°. Der Strahldurchmesser des Detektionslichtstrahls ist im Bereich des Kreuzungspunktes zwischen Detektions- und Anregungslichtstrahl etwa 550 μm . Nach Durchqueren der Mikroküvette trifft der Detektionslaserstrahl auf die direkt hinter der Küvette befindliche Detektionseinheit. Diese Detektionseinheit besteht aus einem Pinhole (Durchmesser 100 μm), einem entsprechend der Laserdiode ausgewählten Bandpassfilter und einer Si-Photodiode. Die durch die Photodiode erzeugten, elektrischen Signale werden mit Hilfe eines Lock-in Verstärkers ausgewertet.

Mit diesem Sensor wurden zunächst eine Konzentrationsmeßreihe mit Reaktivrot 123 aufgenommen und die Nachweisgrenze sowie der Korrelationsfaktor bestimmt. Wie auch bei den anderen Sensoren wurde jede Messung fünfmal durchgeführt. Der arithmetische Mittelwert dieser Messungen und die entsprechenden Regressionen sind in Abbildung 5.23 zu sehen.

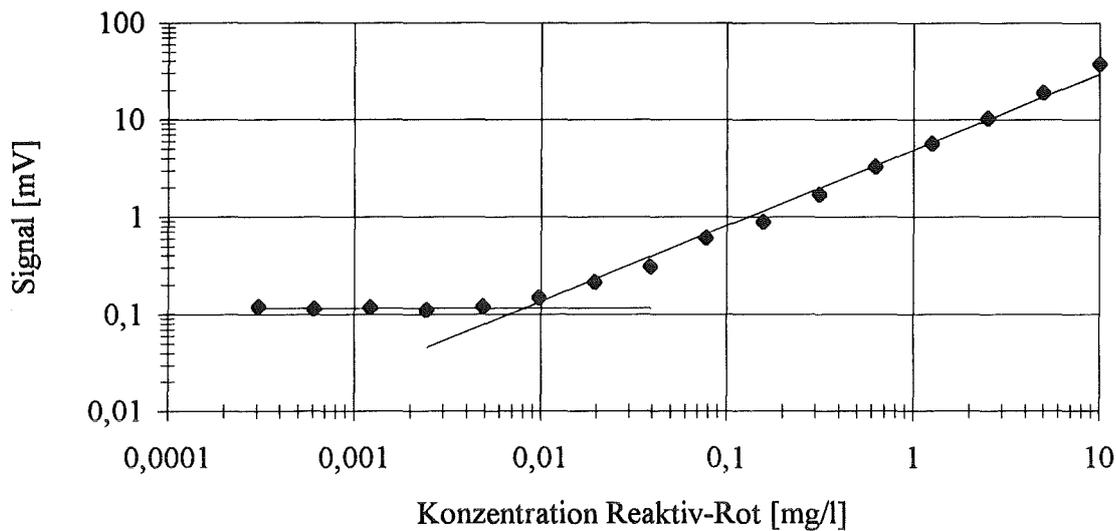


Abbildung 5.23: Konzentrationsmeßreihe bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 100 mW), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor TL-2

Die Nachweisgrenze beträgt 0,016 mg/l, der Korrelationsfaktor 0,994. Auch hier sieht man, daß die Nachweisgrenze im gleichen Bereich liegt, wie auch die Messungen mit den anderen Sensoren zeigen. Obwohl der Abstand zwischen der Probenkammer und der Detektionseinheit nur noch ca. 2 mm beträgt wird eine gute Nachweisgrenze erreicht. Die Erklärung hierfür ist die Ausbreitung und die Art der Detektion der Thermischen Linse im Nahfeld (siehe Kapitel 2.2.2). Zum anderen ist der Strahldurchmesser des Anregungslichtstrahls im Vergleich zu den Messungen mit dem Sensor TL-1 mit 120 µm gegenüber 255 µm um einen Faktor 2 kleiner. Der Einfluß des Strahldurchmessers wurde bereits in Kapitel 4.1.1.3 erläutert. Nach der Bestimmung der Nachweisgrenze und des Korrelationsfaktors wurde die Charakterisierung des Sensors mit der Untersuchung der Langzeitstabilität und der Reproduzierbarkeit durchgeführt. Die Messung der Langzeitstabilität ist in Abbildung 5.24 dargestellt. Der relative Fehler der Messungen zur Untersuchung der Langzeitstabilität beträgt 0,25%. Dies ist allerdings nicht auf die Miniaturisierung des Sensors, sondern auf die in diesem Zeitraum ausgesprochen konstante Strahlungsleistung des Lasers zurückzuführen.

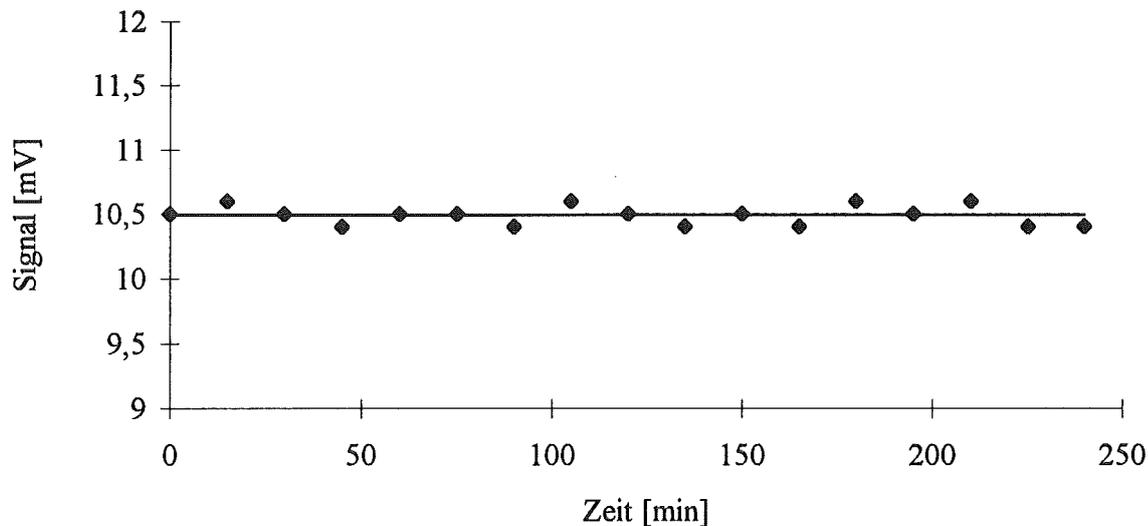


Abbildung 5.24: Langzeitstabilität bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 100 mW), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor TL-2

Der relative Fehler der Reproduzierbarkeit liegt mit 1,75% im Bereich der anderen Sensoren. Die Reproduzierbarkeit wurde mit vier verschiedenen Konzentrationen gemessen. Es stellte sich heraus, daß dieser Sensor wesentlich einfacher wieder in die ursprüngliche Meßposition gebracht werden konnte. Der Aufbau auf einer Grundplatte, wie die anderen Sensoren aufgebaut sind, läßt doch wesentlich mehr Möglichkeiten der Verstellung der einzelnen optischen Bauteile im Vergleich zum Laserblock zu. Die Messungen der Reproduzierbarkeit sieht man in Abbildung 5.25.

Neben der guten Langzeitstabilität ist auch hier die Reproduzierbarkeit der Messungen nur mit einem relativen Fehler von 1,75% versehen.

Der Thermische Linse Sensor TL-2 überzeugt vor allem durch seine Kompaktheit. Er integriert den Anregungslaser, den Modulator, die Probenkammer und die Detektionseinheit sowie die notwendigen optischen Bauteile in einer Einheit. Dadurch ist er sehr leicht zu handhaben. Vor allem die aufwendige Erstjustage, die bei den anderen Sensoren noch ein wesentlicher Nachteil ist, entfällt durch die genaue Fertigung und die exakte Anordnung der einzelnen Bauteile zueinander.

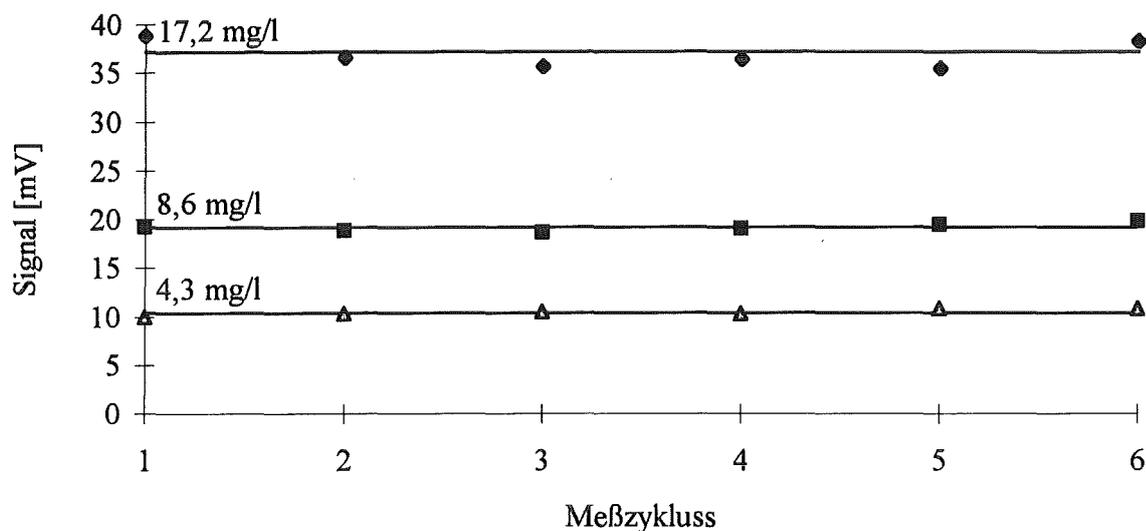


Abbildung 5.25: Reproduzierbarkeit mit drei verschiedenen Konzentrationen bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 100 mW), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor TL-2

In diesem Sensor wurde auch erstmals eine Mikroküvette mit einem Volumen von 130 μl eingesetzt. Auch eine Durchflußküvette ist einsetzbar, wie sie in Abbildung 5.26 zu sehen ist. Die durchgeführten Durchflußmessungen werden im folgenden näher beschrieben. Bei Betrachtung der Nachweisgrenze stellt sich heraus, daß keine Verschlechterung auftritt. Auch die Eigenschaften der photothermischen Methoden, die hohe Nachweisgrenze, der große, lineare Bereich und das kleine Meßvolumen beansprucht dieser Sensor für sich. Die Größe des Sensors zusammen mit dem Anregungslaser beträgt 140 x 60 x 50 mm. Es ist also eine kompakte Einheit zur Messung von verschiedenen Konzentrationen einer bestimmten Substanz. Eine Weißlichtquelle kann bei diesem Sensor allerdings aufgrund der bereits genannten Gründe nicht eingesetzt werden.

5.2.3 Thermische Linse Sensor TL-3

Der im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Thermische Linse Sensor TL-2 ist die Grundlage für die Entwicklung des Thermische Linse Sensors TL-3. Hier wird der Anregungslichtstrahl und der Detektionslichtstrahl über Lichtwellenleiter zum Sensor geführt. Dadurch besteht die Möglichkeit z.B. in explosiven, gefährlichen oder auch toxischen Substanzen oder an schwierig erreichbaren Stellen zu messen. Der Aufbau des Thermische Linse Sensor TL-3 ist in Abbildung 5.26 fotografisch und schematisch dargestellt. Die Abmessungen des Sensors betragen 21 x 25 x 36 mm.

Bei diesem Sensor werden der Anregungslichtstrahl und der Detektionslichtstrahl jeweils über Lichtwellenleiter zum Thermische Linse Sensor TL-3 transportiert. Der Anregungslichtstrahl wird vor dem Einkoppeln in den Lichtwellenleiter mit einem mechanischen Chopper (Fa. Scientific Instrument, Modell 300) moduliert. Die Detektionslichtquelle ist eine Laserdiode. Das Licht der Laserdiode wird über einen Monomode-Lichtwellenleiter zum Sensor geführt. Die Divergenz bzw. der Öffnungswinkel des Lichtes beim Austritt aus der Faser beträgt wie auch beim Laserblock $6,88^\circ$. Dadurch ist der Strahldurchmesser des Detektionslaserstrahls am Kreuzungspunkt der beiden Lichtstrahlen etwa $550 \mu\text{m}$. Das Anregungslicht wurde im Rahmen dieser Arbeit über verschiedene Lichtwellenleiter zum Sensor geführt. Zuerst wurde ein herkömmlicher Lichtwellenleiter mit einem Kerndurchmesser von $200 \mu\text{m}$ benutzt, um einen Vergleich der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe zum cw-Nd-YAG Laser untersuchen zu können. Nach diesen Ergebnissen wurde für den cw-Nd-YAG Laser ein spezieller Lichtwellenleiter (Fa. BTO, Sonderanfertigung) ausgewählt. Dies war ein Lichtwellenleiter mit einem Kerndurchmesser von $25 \mu\text{m}$ und einem speziellen Schliff an dem Ende, welches am Thermische Linse Sensor TL-3 befestigt wurde. Alle Lichtwellenleiter wurden direkt auf der Mikroküvette (Fa. Hellma) angebracht. Der Anregungslichtstrahl wurde nach Durchqueren der Mikroküvette von einer Photodiode erfaßt, und es wurde gleichzeitig die Strahlungsleistung gemessen.

Der Detektionslichtstrahl trifft nach Durchqueren der Mikroküvette direkt auf die Detektionseinheit, die aus einem Pinhole mit $100 \mu\text{m}$ Durchmesser, einem Bandpassfilter und einer Photodiode mit integriertem Vorverstärker (Fa. Hamamatsu, Modell S1406) besteht.

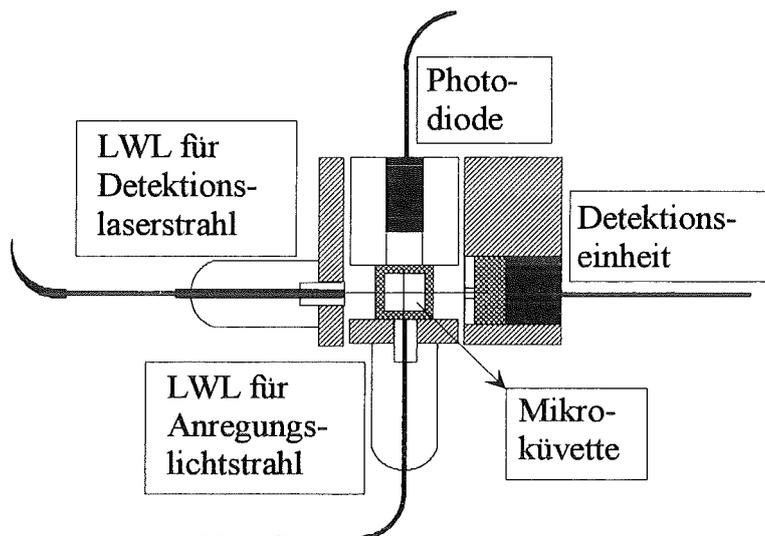
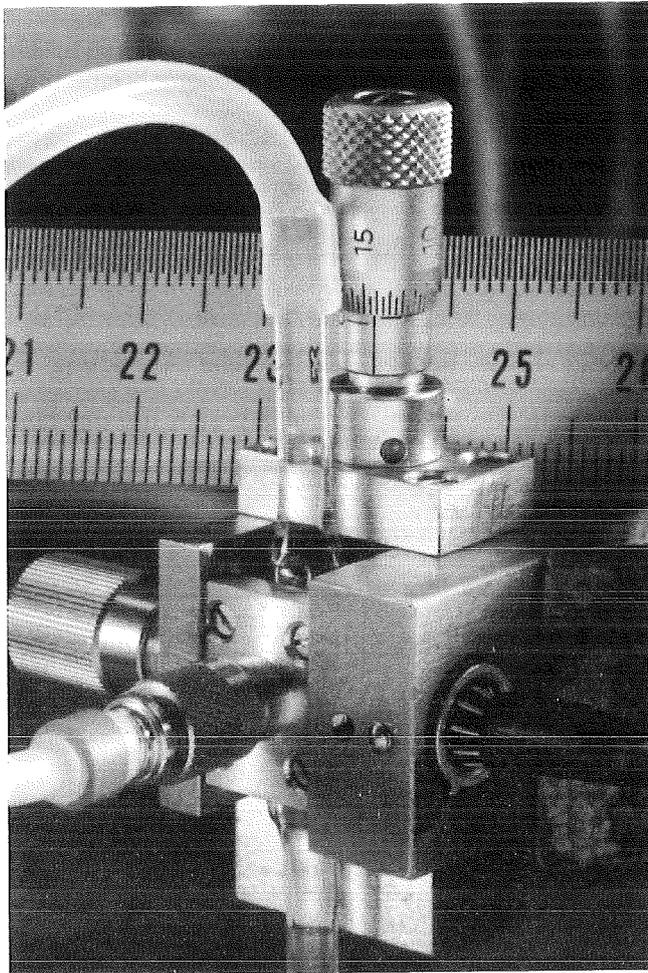


Abbildung 5.26: Fotografische und schematische Darstellung des Thermische Linse Sensors TL-3

Das durch die Photodiode erzeugte, elektrische Signal wird mittels eines Lock-in Verstärkers ausgewertet.

Auch mit diesem Sensor wurden zunächst eine Konzentrationsmeßreihe mit den verschiedenen Anregungslichtquellen durchgeführt und die Nachweisgrenze sowie der Korrelationsfaktor bestimmt. Die Meßergebnisse sind in Abbildung 5.27, Abbildung 5.28 und Abbildung 5.29 dargestellt. Die Nachweisgrenze beträgt für die Messung mit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe 6,37 mg/l.

Im Vergleich zum Thermischen Linse Sensor TL-1 (siehe Abbildung 5.19), bei dem die Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe eingesetzt wurde, läßt sich die um etwa einen Faktor 25 schlechtere Nachweisgrenze durch die Anzahl der Wechselwirkungsstrecken erklären. Bei dem Thermische Linse Sensor TL-3 kreuzen sich die Lichtstrahlen nur einmal, während sie sich bei dem anderen Sensor 10 mal kreuzen. Dadurch verkleinert sich die Wechselwirkungsstrecke zwischen den beiden Laserstrahlen. Folglich verkleinert sich auch das photothermische Signal (vgl. Kapitel 4.1.4.2).

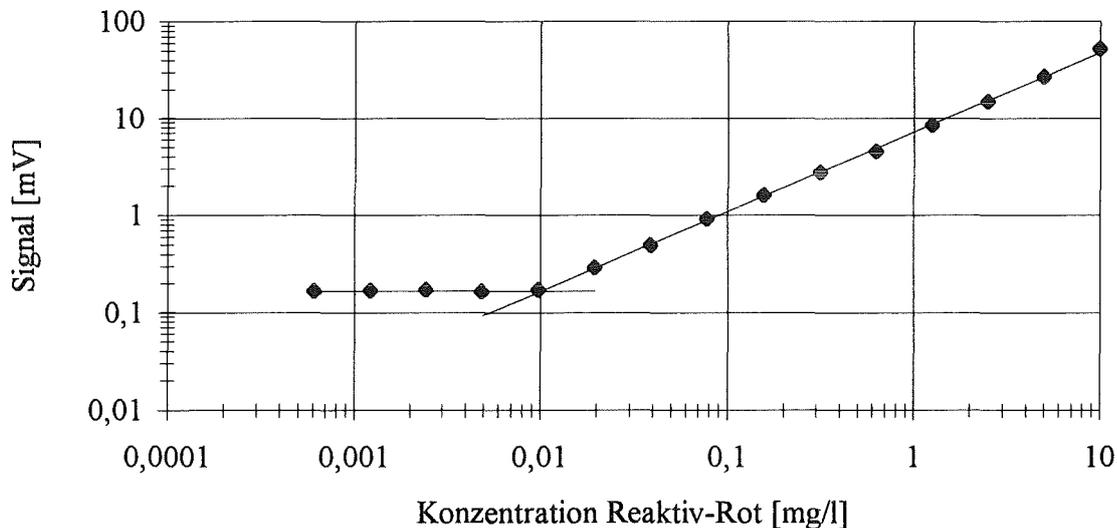


Abbildung 5.27: Konzentrationsmeßreihe bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 85,4 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 µm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor TL-3

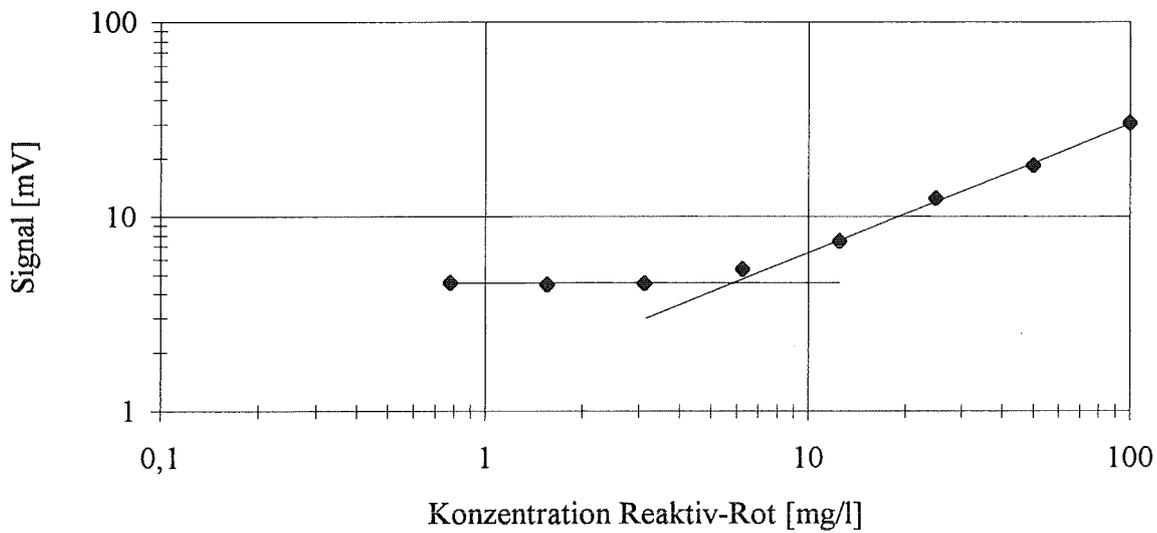


Abbildung 5.28: Konzentrationsmeßreihe bei cw-modulierter Anregung (Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, 78,6 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor TL-3

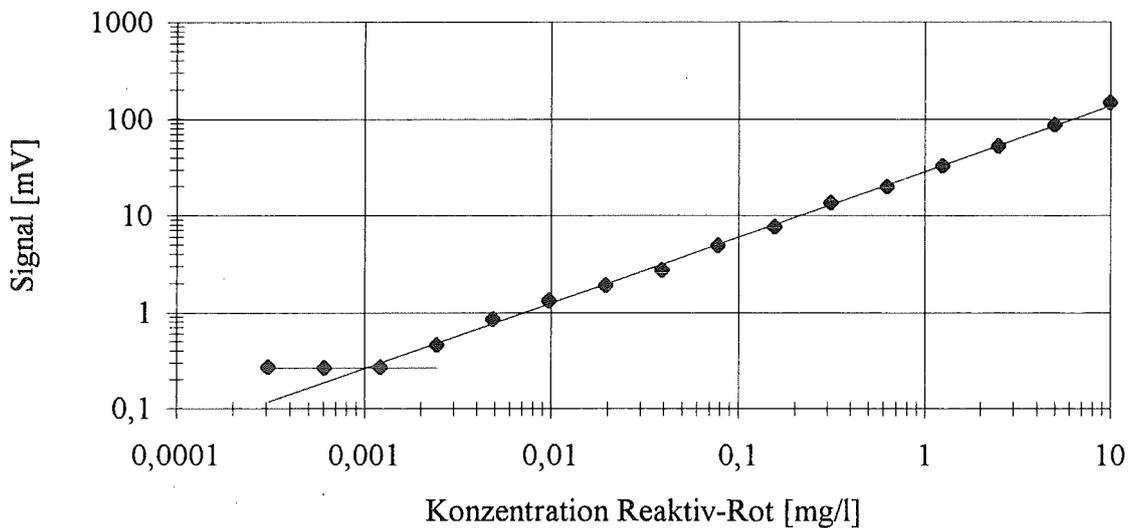


Abbildung 5.29: Konzentrationsmeßreihe bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 84,8 mW Strahlungsleistung am Ende eines 25 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor TL-3

Die Nachweisgrenzen der Messungen mit dem cw-Nd-YAG Laser betragen mit dem 200 μm Lichtwellenleiter 0,011 mg/l, mit dem 25 μm Lichtwellenleiter 0,0011 mg/l. Diese Verbesserung der Nachweisgrenze mit dem 25 μm Lichtwellenleiter ist ebenfalls nur auf die Größe bzw. den Durchmesser des Anregungslichtstrahls zurückzuführen. Der 25 μm Lichtwellenleiter ist zusätzlich noch am Faserende geschliffen, so daß der Strahl mit einem geringen Öffnungswinkel den Lichtwellenleiter verläßt (siehe Kapitel 3.2.5.3). Der Strahldurchmesser beträgt beim Kreuzungspunkt der beiden Lichtstrahlen etwa 115 μm . Der Strahldurchmesser der Messung mit einem 200 μm Lichtwellenleiter beträgt etwa 430 μm , also um den Faktor 3,7 größer. Da das photothermisch erzeugte Signal umgekehrt proportional zum Quadrat des Durchmesser ist, ist die Verbesserung der Nachweisgrenze um eine Größenordnung mit der Bestimmung der Strahldurchmesser erklärt. Die Korrelationsfaktoren liegen im Bereich zwischen 0,992 und 0,999.

Eine weitere Untersuchung dieses Sensors ist die Langzeitstabilität. Die Ergebnisse dieser Messungen kann man in den folgenden Abbildungen erkennen.

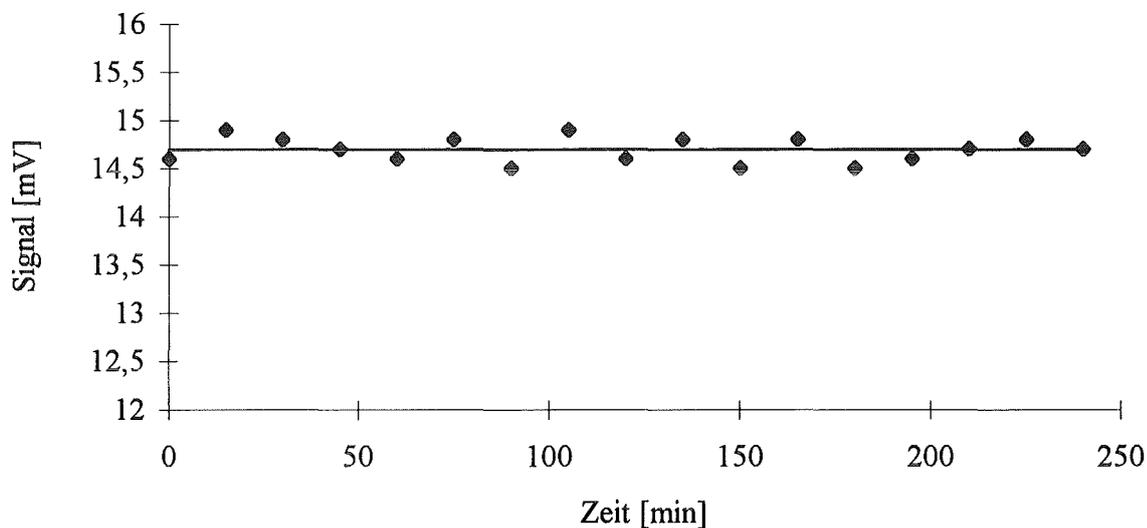


Abbildung 5.30: Langzeitstabilität bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 85,4 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor TL-1

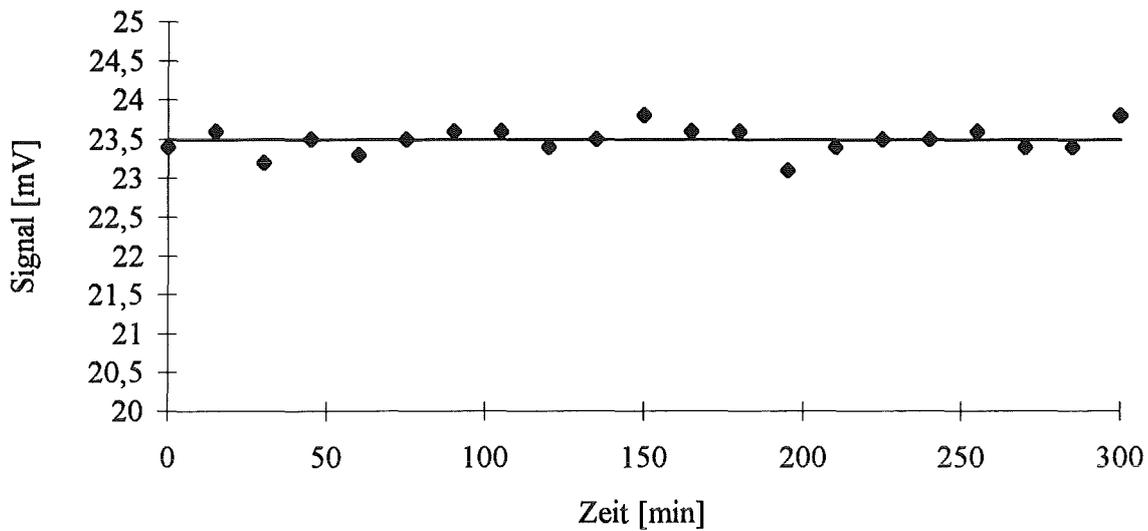


Abbildung 5.31: Langzeitstabilität bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 84,8 mW Strahlungsleistung am Ende eines 25 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor TL-3

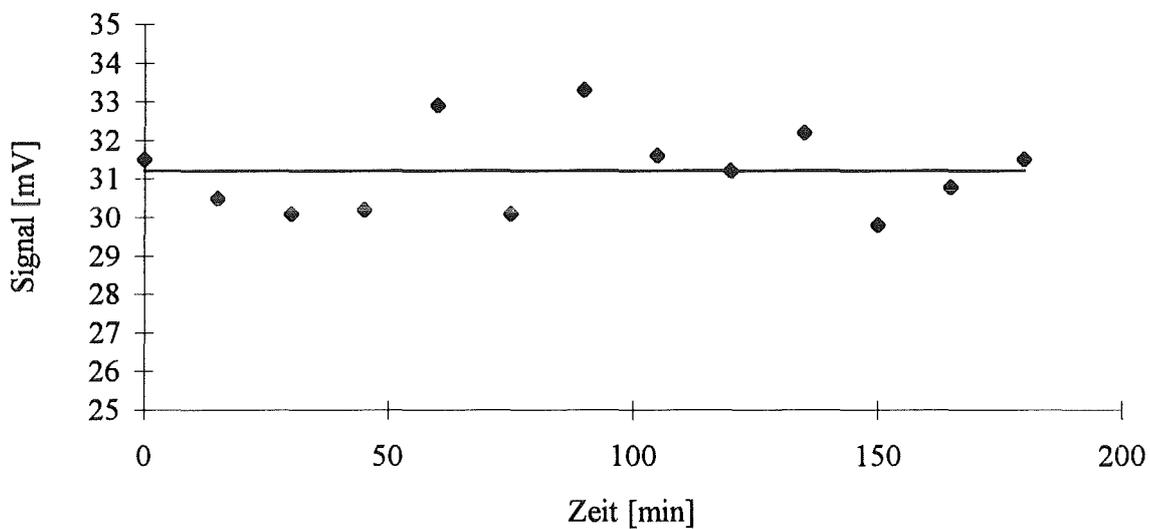


Abbildung 5.32: Langzeitstabilität bei modulierter Anregung (Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, 78,6 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor TL-3

Deutlich wird auch hier wiederum die gute Langzeitstabilität der Messungen. Der relative Fehler der Messungen, die auch hier jeweils fünfmal durchgeführt worden sind, beträgt mit dem Laser beim 200 μm Lichtwellenleiter 0,92 % und mit dem 25 μm Lichtwellenleiter 1,38 %. Bei den Messungen mit der Weißlichtquelle ist der relative Fehler aus den bereits bekannten Gründen etwas größer und liegt bei 3,41%.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen wurde mit diesem Sensor ebenfalls untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß unter Verwendung des 200 μm Lichtwellenleiters die Reproduzierbarkeit der Messungen sehr gut ist. Der relative Fehler ist bei den Messungen mit dem Laser 2,23% und mit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe 4,41%. Die Messungen mit dem 25 μm Lichtwellenleiter zeigten sehr große Schwankungen im Bereich von 19,17% auf. Diese Schwankungen wurden allerdings durch die apparativen Komponenten zum Einkoppeln des Anregungslichtstrahls in den Lichtwellenleiter hervorgerufen. Die Mikrometerschrauben, die im Bereich der Einkopplung verwendet wurden, zeigten keine ausreichende Empfindlichkeit, um die Faser immer exakt an die gleiche Position fixieren zu können. Bei einem Lichtwellenleiter mit einem Kerndurchmesser von 25 μm bringt dies eine große Veränderung der Strahlungsleistung am Faserende mit sich. Aus diesem Grunde sind zu den Messungen der Reproduzierbarkeit auch die Messungen der Strahlungsleistung des Anregungslaserstrahls aufgetragen.

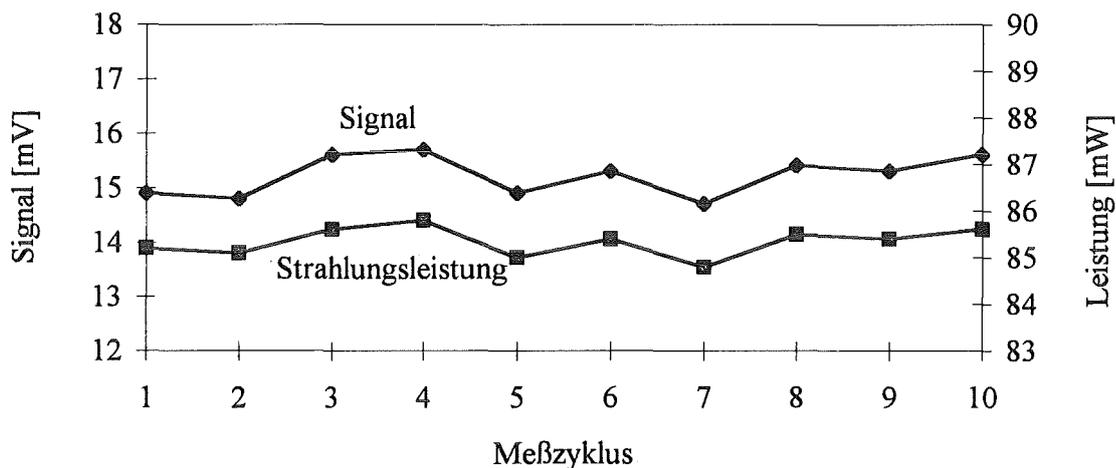


Abbildung 5.33: Reproduzierbarkeit und Strahlungsleistung bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor TL-3

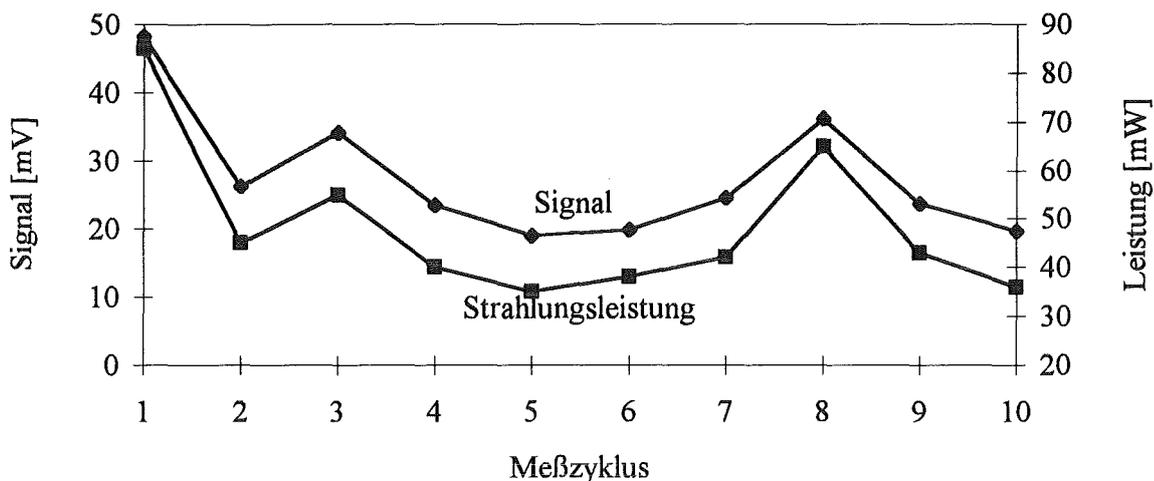


Abbildung 5.34: Reproduzierbarkeit und Strahlungsleistung bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, am Ende eines 25 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor TL-3

Man erkennt deutlich die direkte Abhängigkeit zwischen der Strahlungsleistung und dem photothermischen Signal bzw. der Reproduzierbarkeit der Messungen. Die Strahlungsleistung am Faserende des 25 μm Lichtwellenleiters schwankt zwischen 35 mW und 85 mW (Abbildung 5.34). Im Vergleich dazu schwankt die Strahlungsleistung am Faserende des 200 μm Lichtwellenleiters im Bereich von 84,8 mW und 85,8 mW, wie man aus der Abbildung 5.33 erkennen kann.

Da der große Wert des relativen Fehlers bei der Messung mit dem 25 μm Lichtwellenleiter auf die apparativen Komponenten, die bei der Einkopplung des Anregungslichtstrahls verwendet worden sind, zurückzuführen ist, kann hier die Beurteilung über die Reproduzierbarkeit bei diesem Sensor generell nicht gemacht werden. Die Vermutung liegt allerdings sehr nahe, daß auch mit dem 25 μm Lichtwellenleiter die gleiche Reproduzierbarkeit bei geeigneter Wahl der apparativen Komponenten zur Einkopplung des Anregungslichtstrahls z.B. Piezo-S tellelemente erreicht werden kann.

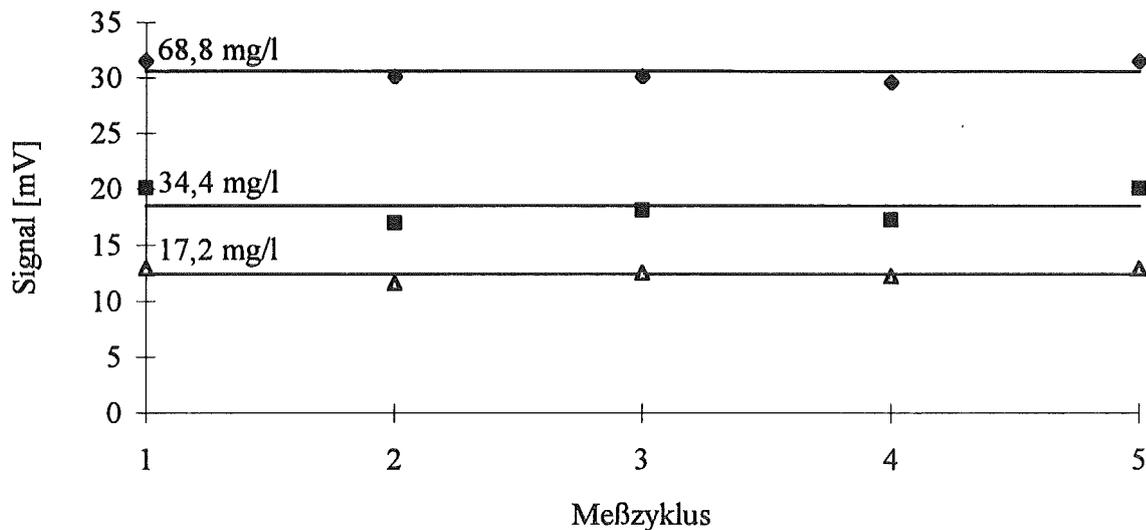


Abbildung 5.35: Reproduzierbarkeit mit drei verschiedenen Konzentrationen bei modulierter Anregung (Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, 78,6 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor TL-3

Die Vorteile der photothermischen Meßverfahren werden auch von diesem Sensor ausgenützt. Hinzu kommen der justagefreie Aufbau, die Möglichkeit im Durchfluß zu messen, die von den Lichtquellen entfernte Meßanordnung, die Möglichkeit des Einsatzes einer Weißlichtquelle, der kleine Meßaufbau und die integrierte Strahlungsleistungsüberwachung. Dem stehen die schlechte Nachweisgrenze bei Messungen mit der Weißlichtquelle und die Notwendigkeit der hohen Fertigungsgenauigkeit des Sensors als Nachteile gegenüber.

5.3 Vergleich der photothermischen Sensoren

Die Leistungsfähigkeit der einzelnen Sensoren ist durch die kleinste detektierbare Substanzmenge charakterisiert. Die einzelnen Sensoren können anhand dieser Größe untereinander verglichen werden. Im folgenden wird die verwendete Definition der Nachweisgrenze angegeben, nach der die Sensitivitäten der einzelnen Sensoren bestimmt worden sind.

5.3.1 Die Definition der Nachweisgrenze

Der Meßwert Y_{NWG} an der Nachweisgrenze ergibt sich aus dem Blindwertsmittelwert Y_B des Signals (photothermisches Signal bei reinem Lösungsmittel) und der Standardabweichung des Blindwertes σ_B gemäß [Doe 87, Tay 88]:

$$Y_{\text{NWG}} \geq Y_B + 3 \sigma_B \quad (5.1)$$

Nimmt man für die Streuung der Meßwerte eine gaußförmige Normalverteilung an, so ist ein Meßwert an der Nachweisgrenze mit 99,7%-iger Sicherheit vom Störpegel zu unterscheiden. Zur Angabe des Resultats muß der Meßwert Y_{NWG} in den Analysewert X_{NWG} umgerechnet werden. Hierzu wird experimentell eine Kalibriergerade mit der Funktion

$$Y = Y_B + b x \quad (5.2)$$

aufgestellt, wobei b die Empfindlichkeit des Verfahrens ist. Durch Einsetzen und Umformen der Gleichungen erhält man:

$$X_{\text{NWG}} = \frac{3\sigma_B}{b} \quad (5.3)$$

Diese Größe wird üblicherweise als Nachweisgrenze bezeichnet.

Die Steigung b der Kalibriergeraden erhält man durch homogene Regression, wobei die Qualität der Geraden durch den Korrelationskoeffizienten bzw. Korrelationsfaktor bestimmt wird.

5.3.2 Die Nachweisgrenze, der Korrelationsfaktor, die Langzeitstabilität und die Reproduzierbarkeit der Sensoren im Vergleich

Zunächst werden die Sensoren der photothermischen Ablenkung miteinander verglichen. Die Messungen bzw. die erreichten Ergebnisse mit den beiden Sensoren PDS-1 und PDS-2 sind in der Tabelle 5.2 dargestellt.

Die beiden Sensoren zeigen in allen vier Messungen gleiche Eigenschaften. Die Langzeitstabilität, die Reproduzierbarkeit und der Korrelationsfaktor sind nahezu identisch. Die Nachweisgrenze des Sensors PDS-2 ist mit 0,013 mg/l gegenüber 0,016 mg/l mit dem Sensor PDS-1 etwas besser.

Sensortyp	Messung	cw-Nd-YAG Laser	Hg-Dampf-Kurzbogenlampe
PDS-1	Nachweisgrenze	0,016 mg/l	0,156 mg/l
	Korrelationsfaktor	0,998	0,986
	Langzeitstabilität	1,76 %	3,47 %
	Reproduzierbarkeit	1,41 %	5,33 %
PDS-2	Nachweisgrenze	0,013 mg/l	0,145 mg/l
	Korrelationsfaktor	0,999	0,988
	Langzeitstabilität	0,66 %	3,05 %
	Reproduzierbarkeit	1,35 %	3,96 %

Tabelle 5.2: Die Sensoren der photothermischen Ablenkung im Vergleich

Dies kommt durch die Vergrößerung der Ablenkungsstrecke zustande. Die beste Nachweisgrenze unter Einsatz eines cw-Nd-YAG Lasers mit einem 200 µm Lichtwellenleiter beträgt 0,013 mg/l, bei Einsatz einer Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe als Anregungslichtquelle mit einem 200 µm Lichtwellenleiter 0,145 mg/l.

Die nachfolgende Tabelle zeigt den Vergleich der Sensoren der Meßmethode der Thermischen Linse. Auch hier werden in den Messungen für den Korrelationsfaktor, die Langzeitstabilität und die Reproduzierbarkeit gleiche Werte erreicht. Die Reproduzierbarkeit der Messung mit dem Thermische Linse Sensor TL-3 und dem 25 µm Lichtwellenleiter ist aus den vorher beschriebenen Gründen im Vergleich zu den anderen Thermische Linse Sensoren wesentlich schlechter.

Sensortyp	Messung	cw-Nd-YAG Laser		Hg-Dampf-Kurzbogenlampe
		Ø 200 µm	Ø 25 µm	
TL-1	Nachweisgrenze	0,011 mg/l		0,251 mg/l
	Korrelationsfaktor	0,996		0,988
		Ø 200 µm	Ø 25 µm	
TL-3	Nachweisgrenze	0,011 mg/l	0,0011 mg/l	6,37 mg/l
	Korrelationsfaktor	0,999	0,992	0,996
	Langzeitstabilität	0,92 %	1,38 %	3,41 %
	Reproduzierbarkeit	2,23%	19,17%	4,41%
TL-2	Nachweisgrenze	0,016 mg/l		
	Korrelationsfaktor	0,994		
	Langzeitstabilität	0,25 %		
	Reproduzierbarkeit	1,75 %		

Tabelle 5.3: Die Sensoren der Thermischen Linse im Vergleich

Die Nachweisgrenzen spiegeln die unterschiedlichen Strahldurchmesser des Anregungslichtstrahls wieder. So ist der Thermische Linse Sensor TL-3 mit dem 25 μm Lichtwellenleiter der im Vergleich eindeutig sensitivste Sensor. Die Nachweisgrenze beträgt hier 0,0011 mg/l. Bei Einsatz einer Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe ist der Thermische Linse Sensor TL-1 mit 0,251 mg/l der sensitivste Sensor.

5.4 Durchflußmessungen mit den photothermischen Sensoren

Alle Sensoren können bei Bedarf mit einer Durchflußküvette ausgestattet werden. Die nachfolgenden Messungen wurden mit dem Laserblock und mit dem Thermische Linse Sensor TL-3 durchgeführt.

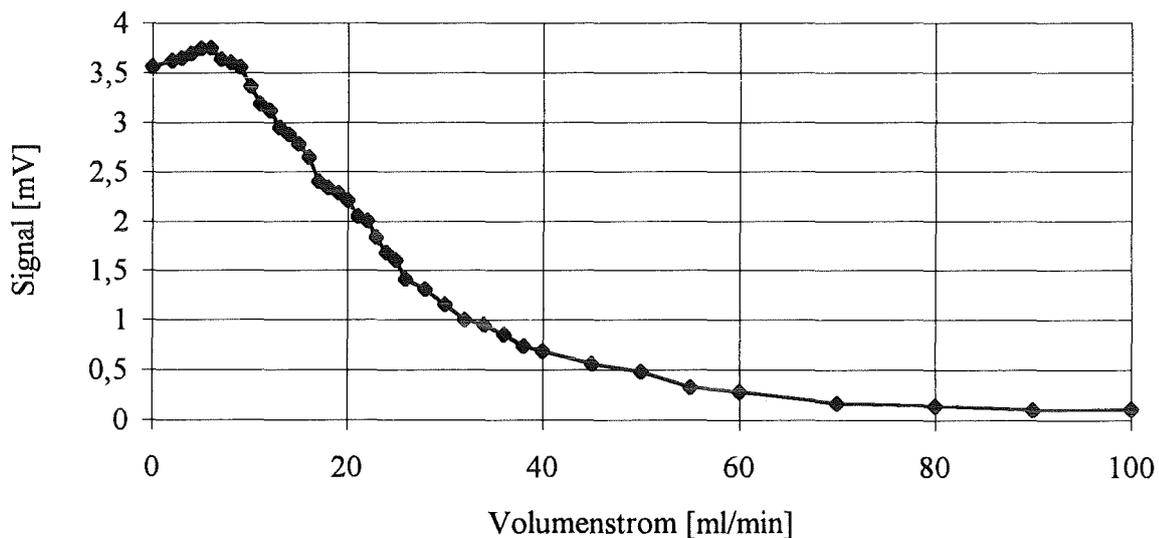


Abbildung 5.36: Durchflußmessung bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 85,4 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 (10 mg/l) und Sensor TL-3

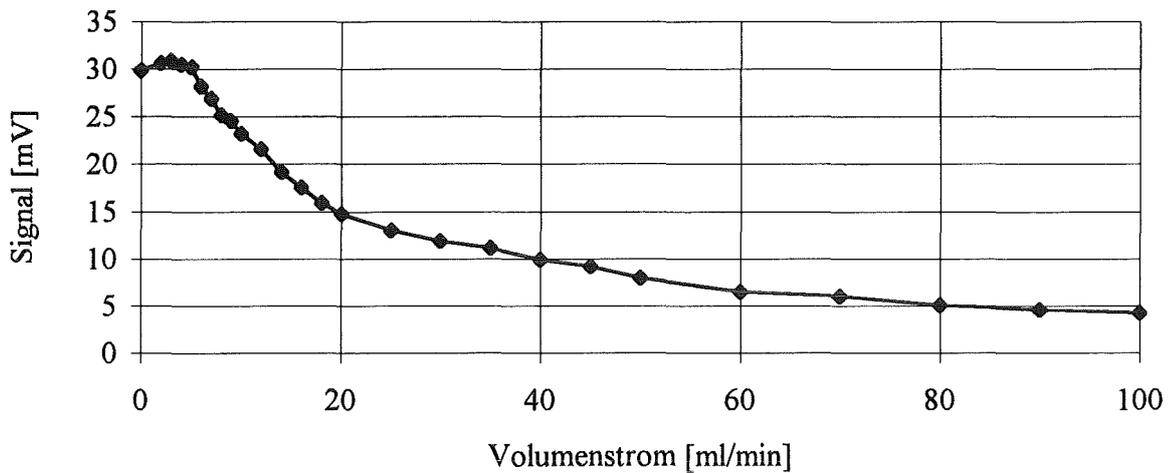


Abbildung 5.37: Durchflußmessung bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 85,4 mW Strahlungsleistung am Ende eines 25 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 (10 mg/l) und Sensor TL-3

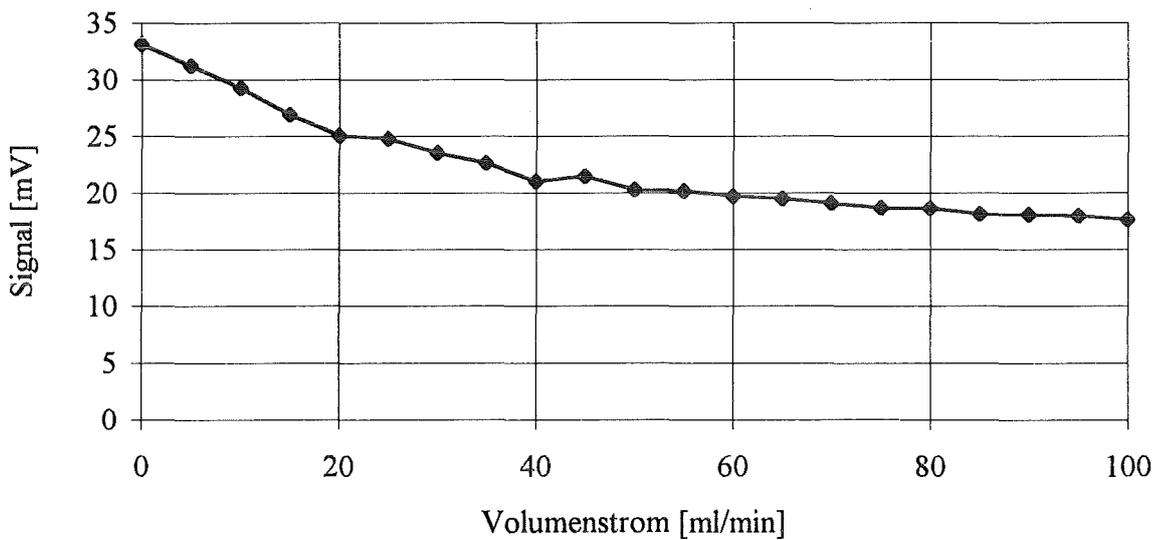


Abbildung 5.38: Durchflußmessung bei modulierter Anregung (Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe, 78,6 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μm Lichtwellenleiters), Modulationsfrequenz 5 Hz, Reaktivrot 123 und Sensor TL-3

Hierzu wurde die Mikroküvette, die bei den stationären Messungen verwendet wurde, am Boden geöffnet und mit einem Glasrohr mit einem Innendurchmesser von 3 mm verschmolzen. Diese Durchflußküvette, die in Abbildung 5.26 zu sehen ist, konnte in beiden Sensoren benutzt

werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind den vorangegangenen Abbildungen zu entnehmen.

Hier muß zunächst zwischen dem Nd-YAG Laser und der Weißlichtquelle unterschieden werden. Die Messung mit der Weißlichtquelle zeigt den für Durchflußmessungen erwarteten Signalverlauf. Das Signal fällt stetig mit steigendem Volumenstrom bzw. Strömungsgeschwindigkeit.

Bei den Messungen mit dem Nd-YAG Laser als Anregungslichtquelle wird bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten ein Maximum erreicht, bevor das Signal nach Überschreiten des Maximums wie erwartet stetig fällt. Erklärungen über die Meßwertmaxima bei geringeren Strömungsgeschwindigkeiten waren bereits Gegenstand von mehreren Forschungsarbeiten [Del 91, Gup 92, Sch 94, Khu 94, Sei 95]. In diesen Arbeiten wird der Einfluß der verbleibenden Thermischen Linse auf das photothermische Signal beschrieben. Aufgrund dieser Arbeiten wurde auch im Rahmen der vorliegenden Arbeit der Einfluß der verbleibenden Thermischen Linse auf das photothermische Signal untersucht. Diese Untersuchung gliedert sich zum einen auf den Einfluß der Frequenz und zum anderen auf den Einfluß der Strahlungsleistung des Anregungslichtstrahls. Beide Verfahren beinhalten eine Verringerung der eingebrachten und damit absorbierten Energie in der Probe.

Zunächst ist die Untersuchung der Strömungsform wichtig. Eine Aussage dazu liefert die Reynoldszahl.

$$\text{Re} = \frac{\rho \cdot c \cdot l}{\eta} \quad (5.4)$$

mit ρ Dichte, η dynamische Viskosität, l Länge und c Strömungsgeschwindigkeit

Der Volumenstrom wird im Bereich zwischen 1 und 100 ml/min variiert. Dadurch ergibt sich eine Strömungsgeschwindigkeit zwischen $1,852 \cdot 10^{-6}$ und $185,2 \cdot 10^{-6}$ m/s. Die dynamische Viskosität für Wasser beträgt bei 20°C $1002,6 \cdot 10^{-6}$ kg/m s, die Dichte $998,3$ kg/m³. Daraus resultiert ein Bereich für die Reynoldszahl von $5,5 \cdot 10^{-4}$ bis 0,55. Da der interessierende Bereich des Maximums im Bereich von 1-10 ml/min liegt, ist die Reynoldszahl hier wesentlich kleiner als 1. Daraus folgt, daß die Strömung eine sogenannte schleichende Strömung (Stokessche Strömung) ist [Zie 87]. Dabei können die nichtlinearen Trägheitsglieder in den Bewegungsgleichungen oft ganz vernachlässigt werden. Daraus folgt näherungsweise, daß die

verbleibende Thermische Linse während der Dunkelphase neben Ihrer Verbreiterung auch durch die Strömung parallel verschoben wird. Diese Parallelverschiebung hat eine Veränderung der Detektionsstrahlungsleistung zur Folge. Würde eine Strahlungsleistungsüberwachung des Detektionslichtstrahls durchgeführt, so würde man dieses Phänomen entdecken. Bei Berücksichtigung der Schwankung der Detektionsstrahlungsleistung sollte das photothermische Signal unabhängig von der Detektionsstrahlungsleistung sein [Gup 92]. Die Parallelverschiebung und die Größe der verbleibenden Thermischen Linse während der Dunkelphase sind die Einflüsse, die das photothermische Signal bei geringeren Strömungsgeschwindigkeiten größer werden läßt.

Um diese Aussage zu bekräftigen, wurden Messungen mit verschiedenen Modulationsfrequenzen durchgeführt, wie man in Abbildung 5.39 erkennen kann. Durch eine größer werdende Modulationsfrequenz wird die zeitlich eingebrachte Energie aufgrund des geringeren Zeitintervalls kleiner. Dadurch wird die photothermisch induzierte Linse ebenfalls kleiner. Zusätzlich wird in der Zeit der Dunkelphase die verbleibende Thermische Linse bei höheren Modulationsfrequenzen aufgrund des kürzeren Zeitintervalls weniger weit parallel verschoben als bei geringeren Modulationsfrequenzen. Somit verschiebt sich das Maximum bei Messungen mit höheren Modulationsfrequenzen in Richtung höherer Strömungsgeschwindigkeiten. Wird die Modulationsfrequenz weiter erhöht, tritt das Signalmaximum nicht mehr auf. Abbildung 5.39 zeigt den Einfluß der Modulationsfrequenz bei Untersuchung von strömenden Medien.

Ein weiterer Versuch, die Existenz und den Einfluß der verbleibenden thermischen Linse bei Strömungen festzustellen, ist die Änderung der Strahlungsleistung des Anregungslichtstrahls. Bei geringer Strahlungsleistung ist auch die photothermisch induzierte Linse kleiner und damit auch die verbleibende Thermische Linse während der Dunkelphase.

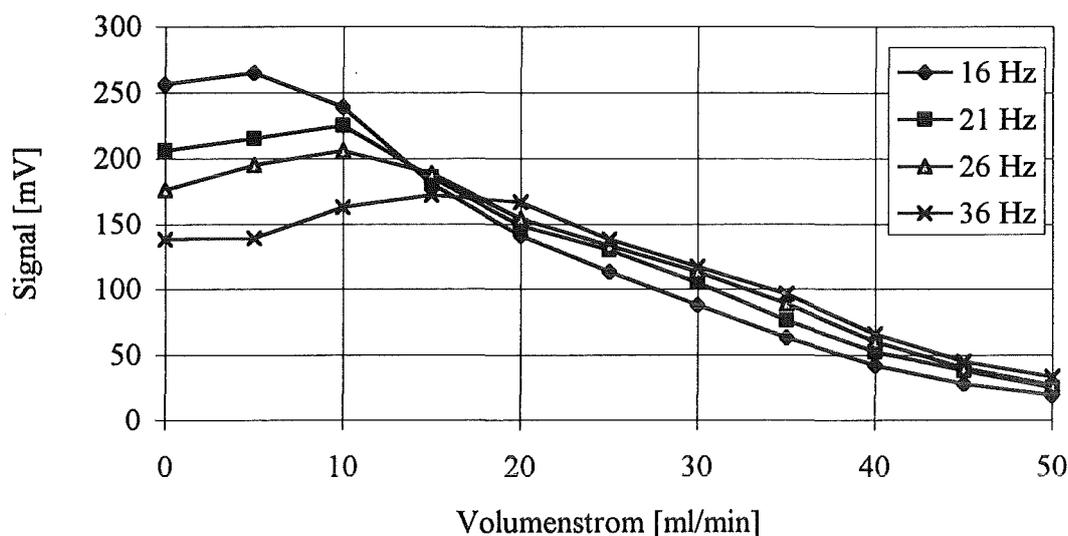


Abbildung 5.39: Durchflußmessung mit verschiedener Modulationsfrequenzen bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser, 85,4 mW Strahlungsleistung am Ende eines 200 μ m Lichtwellenleiters), Reaktivrot 123 (10 mg/l) und Sensor TL-3

In Abbildung 5.40 erkennt man die Meßergebnisse der Untersuchung mit Veränderung der Strahlungsleistung. Da das photothermische Signal linear von der Strahlungsleistung des Anregungslichtstrahls abhängt, wurden die Meßergebnisse auf das entsprechende Signal im stationären Zustand normiert. Somit lassen sich die Messungen besser vergleichen.

Man erkennt deutlich, daß je größer die photothermisch induzierte Linse ist desto größer ist auch das Maximum des Signals bei der entsprechenden Strömungsgeschwindigkeit. Zusätzlich erkennt man auch, daß das Maximum immer bei der gleichen Strömungsgeschwindigkeit auftritt. Hinzu kommt, daß bei weiterer Verringerung der Strahlungsleistung des Anregungslichtstrahls das Maximum nicht mehr erscheint.

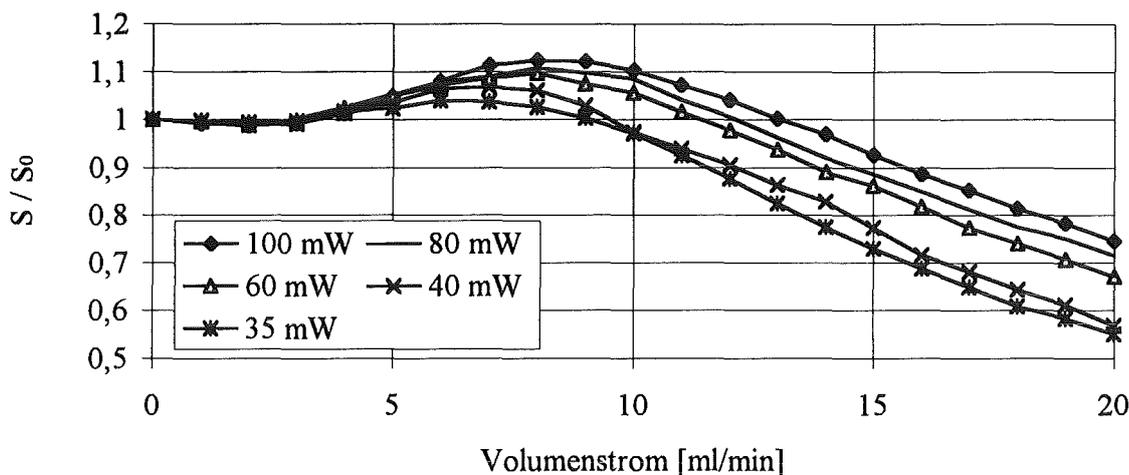


Abbildung 5.40: Durchflußmessung mit verschiedener Strahlungsleistungen am Ende eines 200 µm Lichtwellenleiters bei cw-modulierter Anregung (Nd-YAG Laser), Modulationsfrequenz 5Hz, Reaktivrot 123 (10 mg/l) und Sensor TL-2

Als Fazit ist festzuhalten, daß der Einfluß der verbleibenden Thermischen Linse bei strömenden Proben ein nicht zu vernachlässigende Größe darstellt. Bei geeigneter Wahl der Strahlungsleistung des Anregungslichtstrahls und/oder der Veränderung der Modulationsfrequenz kann der Einfluß allerdings minimiert werden.

5.5 Messung realer Proben (PCB's)

Im Rahmen dieser Arbeit wurde in Zusammenarbeit mit der Firma BRAL, Berlin die Untersuchung an polychlorierten Biphenylen mit Hilfe der photothermischen Methoden durchgeführt. Es stellte sich die Frage, ob die photothermischen Methoden eine Konzentration von 1 ppm polychlorierten Biphenyle nachweisen können. Zu diesem Zweck stellte uns die Firma eine Reihe von Proben mit definierter Konzentration polychlorierter Biphenyle zur Verfügung.

Es waren fünf verschiedene Proben, wobei die größte Konzentration 11800 mg/kg und die kleinste Konzentration 1,2 mg/kg betrug. Diese Konzentrationsangaben wurden vom Hersteller angegeben. Das Absorptionsspektrum der polychlorierten Biphenyle ist in Kapitel 3.2.7.2 zu

sehen. Aufgrund dieses Absorptionsspektrums wurde ein gepulster frequenzvierfacher Nd-YAG Laser mit einer Wellenlänge von 266 nm, einer Repititionsrate von 10 Hz und einer Strahlenergie von 2,07 mJ eingesetzt. Der Versuchsaufbau wurde bereits in Kapitel 3.1.2 schematisch dargestellt.

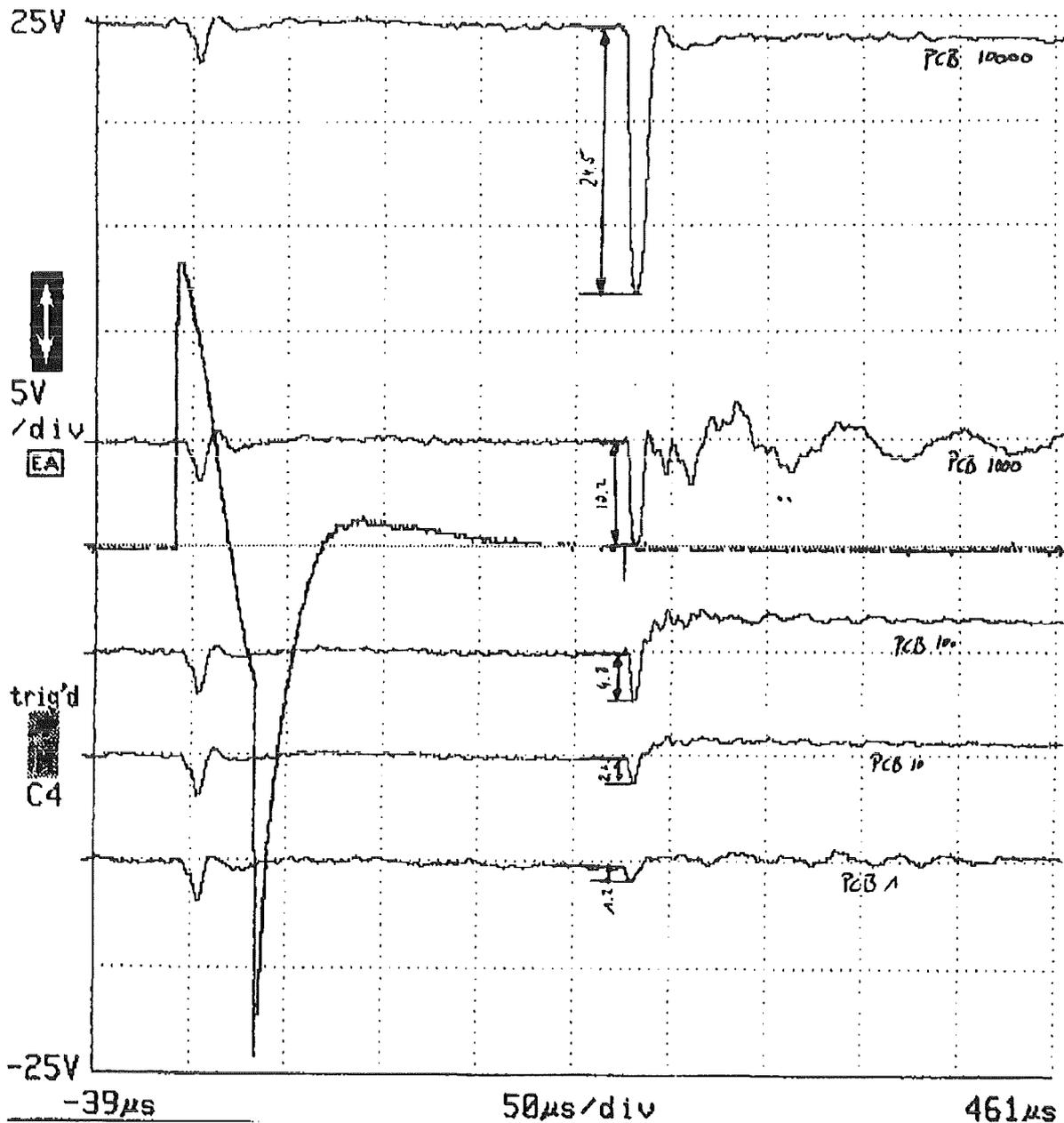


Abbildung 5.41: Meßwerterfassung der photothermischen Signale von polychlorierten Biphenylen mittels eines digitalen Speicheroszilloskop bei gepulster Anregung (Nd-YAG Laser, 2,07 mJ, Repititionsrate 10 Hz)

Als Detektionslichtquelle wurde hier ein He-Ne Laser mit einer Strahlungsleistung von 1 mW eingesetzt. Das zur Detektion eingesetzte Pinhole hatte einen Durchmesser von 100 μm . Zur Auswertung wurde ein digitales Speicheroszilloskop verwendet. Aufgrund der Schwankungen der Strahlenergie des Anregungslasers wurden für jede Messung 512 einzelne Meßwerte gemittelt. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 5.41 zu sehen.

In Abbildung 5.41 erkennt man deutlich das für die gepulste Anregung typische Signal der photothermischen Meßmethoden (vergleiche Kapitel 3.1.2). Die Auswertung dieser Ergebnisse erfolgte über die Amplitude der Signale. Trägt man die Amplituden dieser Messungen gegen die Konzentration der PCB's auf, so erhält man die dazu gehörige Kalibriergerade, wie in Abbildung 5.42 gezeigt.

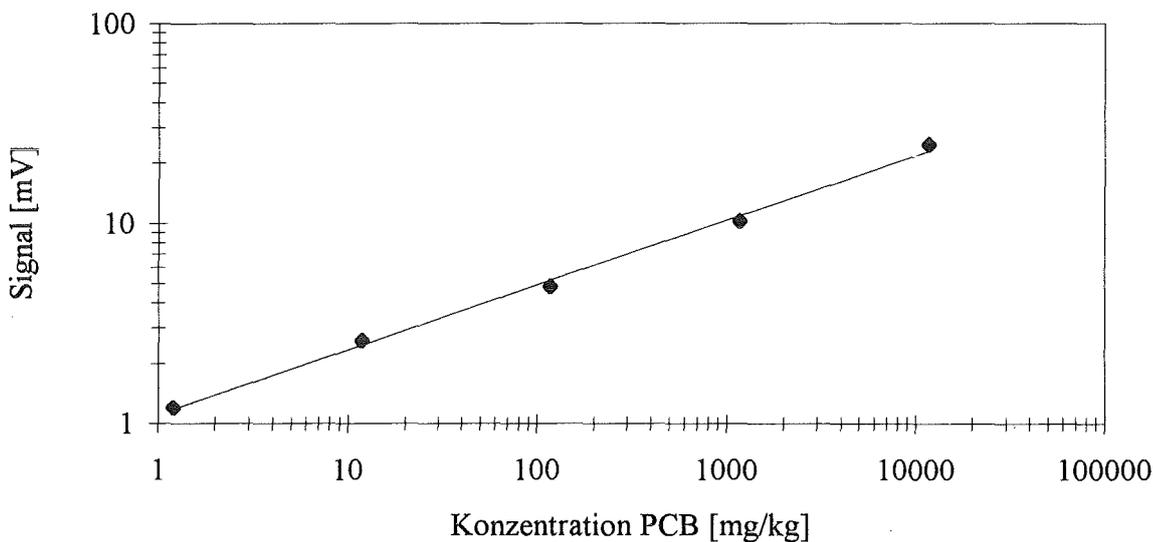


Abbildung 5.42: Kalibriergerade der Messung mit polychlorierten Biphenylen

Man erkennt deutlich die für die photothermischen Methoden typische Gerade. Eine Aussage über die Nachweisgrenze kann hier nicht getroffen werden, da zum einen nicht die optimale Meßwerterfassung und nicht die optimalen einzelnen, optischen Bauteile verfügbar waren. Desweiteren war die Anzahl der zur Verfügung gestellten Proben begrenzt. Die Fragestellung, ob die photothermischen Methoden eine Konzentration von 1 ppm nachweisen können, konnte nach diesen Ergebnissen bejaht werden. Aufgrund dieser Resultate steht eine Kooperation über die Machbarkeit einer Vor-Ort-PCB-Analyse zur Diskussion.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die transversale photothermische Ablenkung, die gepulste sowie die cw-Nahfeld-Thermische Linse aufgebaut und weiterentwickelt.

Um der Aufgabenstellung dieser Arbeit gerecht zu werden, mußten zuerst im Laboraufbau die Einflüsse der einzelnen Parameter bzw. Komponenten auf das photothermische Signal untersucht werden. Dabei stellte sich heraus, daß die entscheidenden Größen die Strahlungsleistung und der Strahldurchmesser der Anregungslichtquelle sind. Während die Strahlungsleistung das photothermische Signal linear beeinflusst, hängt das photothermische Signal umgekehrt proportional vom Quadrat des Strahldurchmessers ab. Daraus folgt: je mehr Energie pro Flächeneinheit von der Anregungslichtquelle zur Verfügung gestellt werden kann, um so besser und damit entsprechend empfindlicher ist das photothermische Verfahren.

Ein weiterer wichtiger Aspekt ist die Anzahl der Wechselwirkungsstrecken zwischen dem Detektions- und Anregungslichtstrahl in der Probenkammer. Unter Verwendung einer Multipassing-Zelle konnte die lineare Abhängigkeit des photothermischen Signals von der Anzahl der Wechselwirkungsstrecke festgestellt werden. Als Detektionslichtquelle ist der Einsatz einer Lichtquelle mit einem gaußförmigen Intensitätsprofil notwendig. Unter Verwendung eines Monomode-Lichtwellenleiters entspricht das Strahlprofil einer Laserdiode diesem Kriterium. Dadurch ist der Einsatz von Laserdioden in den photothermischen Verfahren möglich.

Mit der Erkenntnis, daß die Strahlungsleistung und der Strahldurchmesser des Anregungslichtstrahls eine entscheidende Rolle bei den photothermischen Methoden spielt, wurden die Kriterien für die Auswahl einer Weißlichtquelle festgelegt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei herkömmliche Weißlichtquellen miteinander verglichen. Aufgrund der höheren Leuchtdichte, des spektralen Bereichs des emittierten Lichtes und des kleineren Elektrodenabstandes wurde die Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe im Vergleich zur Xe-D1 Gasentladungslampe als geeigneter eingestuft und in den photothermischen Verfahren eingesetzt. In diesem Rahmen wurde ein Vergleich zwischen der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe und den üblicherweise eingesetzten Anregungslichtquellen (Laser) durchgeführt. Es stellte sich heraus, daß die Strahldichte d.h. die Strahlungsleistung pro Flächeneinheit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe um zwei bis drei Größenordnungen kleiner ist, als die der Laser. Daraus resultiert die schlechtere Nachweisgrenze bei den

photothermischen Messungen bei gleichen Versuchsparametern mit der Quecksilberdampf-Kurzbogenlampe (6,37 mg/l Reaktiv Rot 123 in wäßriger Lösung) gegenüber den Messungen mit einem Laser (0,011 mg/l Reaktiv Rot in wäßriger Lösung). Allerdings liegt die Nachweisgrenze in einem Bereich, der sich für die Prozeßkontrolle eignet.

In Zusammenhang mit den Erfahrungen der Abhängigkeiten des photothermischen Signals wurden verschiedene Sensoren für die Meßmethode der photothermischen Ablenkung und der Thermischen Linse entwickelt, konstruiert, gefertigt und charakterisiert. Der Laboraufbau von ca. 1 m², der in Abbildung 1.1 (Seite 3) zu sehen ist, konnte für die Sensoren der photothermischen Ablenkung auf eine Grundplatte von 60 x 70mm verkleinert werden. Dies entspricht einer Verkleinerung der Fläche um einen Faktor 238.

Die justagefreien Sensoren wurden mittels der Untersuchung der Nachweisgrenze, der Langzeitstabilität und der Reproduzierbarkeit charakterisiert. Die wesentlichen Vorteile dieser Sensoren sind die hohe Nachweisempfindlichkeit unter Verwendung eines Nd-YAG Lasers im Bereich von 0,015 mg/l (15 ppb), die einfache Handhabbarkeit, die gute Reproduzierbarkeit und Langzeitstabilität sowie die Möglichkeit des Einsatzes einer Weißlichtquelle, für die die Nachweisgrenze ca. 0,15 mg/l beträgt. Dem steht die sehr umfangreiche und aufwendige Erstjustage als wesentlicher Nachteil gegenüber.

Zusätzlich zur Miniaturisierung der photothermischen Ablenkung wurden 3 Sensoren für die Meßmethode der Thermischen Linse entwickelt, gefertigt und charakterisiert. Die weitere Miniaturisierung wurde durch eine Mikroküvette mit einfacher Strahlkreuzung realisiert. Der Thermische Linse Sensor TL-2, dessen Abmessung 140 x 60 x 50 mm beträgt, integriert die Anregungslichtquelle, den Mikro-Chopper und die zur Messung notwendigen optischen Bauteile. Auch dieser Sensor überzeugt durch seine Nachweisgrenze im Bereich von 0,01 mg/l (10 ppb). Aufgrund der komplexen Anordnung und der hohen Fertigungsgenauigkeit der einzelnen Komponenten entfällt hier die aufwendige Erstjustage. Die Positionierung der Lichtstrahlen zueinander kann durchaus über Piezostellelemente mit iterativem Schaltkreis betrieben werden. Damit wäre der Sensor absolut justagefrei bzw. selbstkalibrierend.

Ein weiterer Sensor ist der Thermische Linse Sensor TL-3, der auf dem gleichen Prinzip basiert, wie der Thermische Linse Sensor TL-2. Hier wird allerdings der Anregungslichtstrahl über Lichtwellenleiter zum Sensor geführt. Der Anregungslichtstrahl wird vor der Einkopplung in den Lichtwellenleiter mittels eines mechanischen Choppers moduliert. Unter Verwendung des Nd-YAG Lasers mit einem speziellen Lichtleiter (Kerndurchmesser 25 µm) beträgt die

Nachweisgrenze dieses Sensors 0,0011 mg/l (1,1 ppb). Dieser Sensor kann auch zum Einsatz von explosiven, gefährlichen oder toxischen Stoffen oder an schlecht zugänglichen Stellen in der Konzentrationsüberwachung eingesetzt werden, da er von der Anregungslichtquelle unabhängig einsetzbar ist. Die Abmessungen betragen 21 x 25 x 36 mm das entspricht einer Verkleinerung der Fläche im Vergleich zum Laboraufbau um einen Faktor 1905. Gerade wegen dieser enormen Verkleinerung besitzt der Sensor eine sehr gute Langzeitstabilität und Reproduzierbarkeit. Hinzu kommt, daß wie auch bei den anderen Sensoren der Thermische Linse Sensor TL-3 justagefrei ist. Beim Einsatz der Weißlichtquelle beträgt die Nachweisgrenze allerdings nur 6,37 mg/l, die vor allem durch die große Divergenz und die geringe Strahlungsdichte der Weißlichtquelle zustande kommt.

Ferner wurde erstmals mittels der Sensoren eine dreidimensionale Darstellung der photothermischen Ablenkung und der Thermischen Linse verwirklicht. Bei dieser Art der Darstellung ist besonders der Vergleich der verschiedenen Anregungslichtquellen gut erkennbar. Die gefundenen Ergebnisse sind für das Verständnis der photothermischen Ablenkung und der Thermischen Linse besonders aufschlußreich.

Die Untersuchungen über den Einsatz der photothermischen Methoden bei der Bestimmung der Konzentration von polychlorierten Biphenylen wurde in Zusammenarbeit mit der Firma BRAL, Berlin durchgeführt. Es wurden reale Proben aus einem Elektronikrecyclingprozeß untersucht. Es stellte sich heraus, daß die photothermischen Methoden durchaus in der Lage sind, die geforderten Bestimmungen auszuführen bzw. die von der Firma geforderten Mindestkonzentrationen zu messen.

Die vorliegende Arbeit hat die Nachteile voluminöser Aufbau und die hohen Kosten für die Anregungslichtquellen der photothermischen Verfahren beseitigen können. Die Größe der Sensoren beträgt nur noch ein Bruchteil der Anordnung des ursprünglichen Laboraufbaus, ohne dabei die Vorteile der Verfahren zu verlieren. Der Einsatz in industriellen Applikationen ist das nun folgende Ziel, um die photothermischen Verfahren weiter voranzutreiben. Die Kostensenkung der Anregungslaser wurde bereits in den letzten Jahren durch die Hersteller solcher Lichtquellen durchgeführt und wird auch weiterhin von den entsprechenden Anbietern praktiziert. Der Einsatz von Weißlichtquellen wird sich aufgrund der fehlenden Nachweisempfindlichkeit zunächst nur auf eine Prozeßkontrolle beschränken.

Eine weitere Miniaturisierung mit Hilfe der Mikrostrukturtechnik ist durchaus denkbar und durchführbar, denn der Bereich der Messung beträgt nur einige Nanoliter. Ein weiteres

Einsatzfeld ist die Kapillarelektrophorese, bei der sich ebenfalls aufgrund des kleinen Volumens die photothermischen Verfahren anbieten.

Als Fazit ist festzuhalten, daß die photothermischen Methoden in der Lage sind, die Überwachung und die Konzentrationsbestimmung interessierender Substanzen durchzuführen. Die entwickelten Sensoren sind durchaus auch unter realen Bedingungen einsetzbar. Die Hauptaufgabe liegt nun darin, weitere geeignete Anwendungen für den Einsatz dieser Sensoren zu finden.

7 Literaturverzeichnis

- [Ade 92] K. Adelhelm, *Laserinduzierte Photoakustische Spektroskopie zum Nachweis organischer Schadstoffe in Lösungen*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1992)
- [Aur 91] K. Aurand, *Die Trinkwasserverordnung*, Erich Schmidt Verlag, Berlin, 3. Auflage, (1991)
- [BC 77] D. Beyens, P. Calmettes, Temperature dependence of the refractive indices of liquids: deviation from the lorentz-lorenz formula, *J. Chem. Phys.*, **66**, (1977), 766-771
- [Bel 1880] A. G. Bell, On the production and reproduction of sound, *Am. J. Sc.*, **20**, (1880), 305-324
- [BFJA 80] A. C. Bocarra, D. Fournier, W. Jackson, N. M. Amer, Sensitive photothermal deflection technique for measuring absorption in optically thin media, *Opt. Lett.*, **5**, (1980), 377-379
- [Boh 92] B. Bohnert, *Transversale und kollineare Photothermische Ablenkungsspektroskopie zur Untersuchung wäßriger Systeme anorganischer und umweltrelevanter organischer Schadstoffe*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1992)
- [Con 28] E. U. Condon, *Nuclear Motions Associated with Electron Transitions in Diatomic Molecules*, *Phys.Rev.* **32**, (1928) 858-872.
- [CS 94] C. Christofides, A. Seas, Two-layer model for pyroelectric spectroscopy, *J. Phys. IV*, (1994), C7-385-388
- [Dav 80] C. C. Davis, Trace Detection of Gases Using Phase Fluctuation Optical Heterodyne Spectroscopy, *Appl. Phys. Lett.*, **36**, (1980), 515-518
- [Die 89] G. J. Diebold, Applications of the Photoacoustic effect to studies of gas phase in chemical kinetics, In *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases* (P. Hess, Ed.), *Top. Curr. Phys.*, Springer Verlag, Volume **46**, (1989), Kapitel 6, 125-172
- [Doe 87] K. Doerffel, *Statistik in der analytischen Chemie*, VEB Verlag, Leipzig, (1987)
- [Dov 87] N. J. Dovichi, Thermo-optical spectrophotometries in analytical chemistry, *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **17**, (1987), 357-423
- [Fra 26] J. Franck, *Elementary Processes of Photochemical Reaction* *Trans. Faraday Soc.* **21**, (1926), 536-542.

- [FH 89] M. Fiedler, P. Hess, Laser excitation of acoustic modes in cylindrical and spherical resonators: Theory and applications, In *Photoacoustic, Photothermal and Photochemical Processes in Gases* (P. Hess, Ed.), Top. Curr. Phys., Springer Verlag, Volume 46, (1989), Kapitel 5, 85-123
- [FS 83] H. L. Fang and R. L. Swofford, *The thermal lens in absorption spectroscopy* (David S. Klinger, Ed.), Ultrasensitive LASER-Spectroscopy, Aca. Press, New York, (1983), chapter 3, pages 175-232
- [FSA 95] W. Faubel, B. S. Seidel and H. J. Ache, *Trace analysis of water pollutants by photothermal phase shift spectroscopy with an integrated optical microinterferometer*, Spie Vol. 2508, (1995), 312-323
- [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*, Jur. de Phys.-Coll., (1994), C7, 531-534
- [GLM 64] J. P. Gordon, C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. S. Porto, J. R. Whinnery, Long Transient Effects in Lasers with Inserted Samples, Bull. Am. Phys. Soc., 9, (1964), 501
- [Gup 88] R. Gupta, *Photothermal investigations of solids and fluids*, Academic Press, New York, (1988), Kapitel 3
- [GSF 72] F. R. Grabnier, D. R. Siebert, G. W. Flynn, Laser induced time-dependent thermal lensing studies of vibrational relaxation: Translational cooling in CH₃F, Chem. Phys. Lett., 17, (1972), 189-192
- [Hos 85] T. Hoshimiya, Photothermal Interference Spectroscopy, Japan. J. Appl. Phys., 24, (1985), L739-L741
- [Isr 81] H. Israel, Der Lock-In Verstärker, Funkschau 8,(1981), Seite 68
- [Jab 33] A. Jablonski, *Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes*, (1933), Nature 131, 839-840
- [KA 68] L. E. Kerr, J. G. Atwood, The laser illuminated absorptivityspectrophone: A method of measurement weak absorptivity in gases at laser wavelengths, Appl. Opt. 7, (1968), 915-921
- [Khu 94] Q. E. Khuen, *Kolloid- und Farbstoffuntersuchungen mit der transversalen photothermischen Ablenkung*, Dissertation Uinversität Karlsruhe, (1994)
- [KM 89] M. Klessinger, J. Michl *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim, (1989), Kapitel 5
- [Lee 88] S. Lee, Technical Information Bulletin, TIB-88-7, (1988)

- [LH 81] R. A. Leach, J. M. Harris, Thermal lens calorimetry. Application to chromatographic detection, *J. Chromatogr.*, **218**, (1981), 15-19
- [LSA 76] M. E. Long, R. L. Swofford, A. C. Albrecht, Thermal Lens Technique: a New Method of Absorption Spectroscopy, *Science*, **191**, (1976), 183-185
- [Luf 43] K. F. Luft, Über eine neue Methode der registrierenden Gasanalyse mit Hilfe der Absorption ultraroter Strahlen ohne spektrale Zerlegung, *Z. Tech. Phys.*, **24**, (1943), 97-104
- [MD 91] D. L. Mazzone, C. C. Davis, Trace Detection of hydrazines by optical homodyne interferometry, *Appl. Opt.*, **30**, (1991), 756-764
- [MF 88] K. V. Miles and T. E. Furtak, *Optik*, Springer Verlag, 2. Auflage, Berlin, (1988)
- [MZ 85] A. Mandelis, Y.M. Zver, Theory of photopyroelectric spectroscopy of solids, *J. Appl. Phys.*, **57**, (1985), 4421-4428
- [Pap 68] A. Papoulis, *System and transforms with applications in optics*, McGraw-Hill, New York, (1968)
- [Pow 90] J. F. Power, Pulsed mode thermal lens effect detection in the near field via thermally induced probe beam spatial phase modulation: a theory, *Appl. Opt.*, **29**(1):52-63, (1990)
- [Ray 1881] J. W. Rayleigh (Lord), The photophone, *Nature (London)*, **23**, (1881), 274-275
- [Rön 1881] W. C. Röntgen, Über Töne, welche durch intermittierende Bestrahlung eines Gases entstehen, *Ann. Phys. u. Chem.*, **12**, (1881), 155-159
- [RR 93] G. Ramis-Ramcs, Analytical characteristics, applications and perspectives in thermal lens spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **283**:623-634, (1993)
- [Saf 84] S. Safe, *Polychlorinated Biphenyls (PCB's) and Polybrominated Biphenyls (PBB's): Biochemistry, Toxicology and Mechanism of Action*, *Critical Reviews in Toxicology* **13**, 319-395, (1984)
- [Sch 30] W. Schottky, Über den Entstehungsort der Photoelektroden in Kupfer-Kupferoxydul-Photozellen, *Physikalische Zeitschrift* **31**, (1930), 913-925
- [Sch 94] T. S. Schulz, *Die Thermische Linse als Detektorsystem für die Spurenanalytik in flüssigen Systemen*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1994)
- [Sei 95] B. S. Seidel, *Die Photothermische Interferometrie als miniaturisiertes Detektorsystem für Schadstoffe in Flüssigkeiten und Gasen*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1995)

- [SDFA 96] B. S. Seidel, O. Dübel, W. Faubel, H.J. Ache, *Trace analysis of pollutants in water using the photothermal interferometry as HPLC detektor*, Fresenius J. Anal. Chem., (1996) in press
- [SFK 95] A. Salnik, W. Faubel, H. Klewe-Nebenius, A. Vendl, H. J. Ache, Photothermal Studies of Copper Patina formed in the Atmosphere, *Corr. Science*, **37**, (1995), 741-767
- [Sig 94] M. W. Sigrist, Air monitoring by laser photoacoustic spectroscopy, In *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques* (M.W. Sigrist, Ed.), Chemical Analysis, John Wiley & Sons, Vol **127**, Kapitel 4, (1994), 163-227
- [SLMR 87] W. Streck, E. Lukowiak, M. Marchewka, H. Ratajczak, *Photoacoustic Spectra of Rare Earth Pentaphosphores*, *Appl. Spectrosc.*, **41**, (1987), 693-695
- [SPE 95] Sicherer Betrieb von Bogenlampen, *Spectrum* 61, (1995)
- [Sta 92] B. Stahr, *Quantitative und chelatometrische Bestimmung von Ni²⁺ sowie Np⁴⁺, NpO₂²⁺ in wäßrigen Lösungen mittels der Laserinduzierten Gepulsten Photoakustischen Spektroskopie*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1992)
- [Sto 72] J. Stone, Measurements of the Absorption of Light in Low-Loss Liquids, *J. Opt. Soc. Am.*, **62**, (1972), 327-333
- [Sto 73] J. Stone Thermooptical Technique for the measurement of Absorption Loss Spectrum in Liquids, *Appl. Optics*, **12**, (1973), 1828-1830
- [Tam 88] A. C. Tam, Overview of photothermal spectroscopy, In *Photothermal investigations of solids and fluids* (J.A. Sell, Ed.), Academic Press, chapter 1, (1988), 1-31
- [Tam 91] A. C. Tam, Signal enhancement and noise suppression considerations in photothermal spectroscopy, In *Photoacoustic and photothermal phenomena III* (D. Bicanic, Ed.), Springer Verlag, chapter 6, (1991), 447-462
- [TAY 88] J. R. Taylor, *Fehleranalyse*, Verlag Chemie, Weinheim, (1988)
- [Tyn 1881] J. Tyndall, Action of an intermittent beam of radiant heat upon gaseous matter, *Proc. Roy. Soc.*, **31**, (1881), 307-317
- [VG 88] R. Vyas, R. Gupta, Photothermal lensing spectroscopy in a flowing medium: theory, *Appl. Opt.*, **27**(22):4701-4711, (1988)
- [WSM 93] N. D. Weston, P. Sakthivel, P. Mukherjee, Ultrasensitive spectral trace detection of individual molecular components in atmospheric binary mixture, *Appl. Opt.* **32**, (1993), 828-835
- [Zie 87] J. Zierrep, *Grundzüge der Strömungslehre*, G. Braun Verlag, Karlsruhe, (1987)