

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5707

Xerogelstrukturen als Sensormatrices

**Eignungsuntersuchungen durch
Immobilisierung pH-sensitiver
Indikatoren**

S. Kraus

Institut für Radiochemie

Februar 1996

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5707

XEROGELSTRUKTUREN ALS SENSORMATRICES -
EIGNUNGSUNTERSUCHUNGEN DURCH IMMOBILISIERUNG
pH-SENSITIVER INDIKATOREN

Stefanie Kraus

Institut für Radiochemie

Von der Fakultät für Chemie 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

XEROGELSTRUKTUREN ALS SENSORMATRICES -- EIGNUNGSUNTERSUCHUNGEN DURCH IMMOBILISIERUNG pH-SENSITIVER INDIKATOREN

KURZFASSUNG

Der Sol-Gel-Prozeß erlaubt die Herstellung diverser Gel- und Glasstrukturen in einer vergleichsweise einfachen Verfahrensroutine. Durch eine geeignete Wahl der verschiedenen Verfahrensparameter lassen sich die physikalischen und chemischen Eigenschaften des Produkts gezielt beeinflussen. Die gegebene Transparenz dieser Gele ermöglicht die Detektion eines Analyten anhand von Änderungen im spektralen Verhalten eines eingelagerten Fluoreszenz- oder Absorptionsfarbstoffes, die sich durch Reaktion mit dem Analyten ergeben.

Durch die Immobilisierung von Sulfonphthaleinen als pH-sensitive Absorptionsindikatoren sollte im Rahmen der vorliegenden Arbeit untersucht werden, ob sich Xerogele (getrocknete Gele) auf Silikatbasis als Matrices für Sensoren eignen und welche Vor- bzw. Nachteile mit der Verwendung dieser Strukturen verbunden sind.

Unter dem Einsatz von Detergenzien (CTAB / Triton) konnten monolithische Gelstrukturen (Bulk-Gläser) sowie dünne Gelfilme durch Beschichtung von Glaträgern realisiert werden. Die Einflüsse diverser Verfahrensparameter, wie z.B. eingesetzte Katalyseform, Trocknungstemperatur oder Art des verwendeten Detergenzes, auf die chemische und physikalische Beschaffenheit des resultierenden Xerogels wurden charakterisiert. Die Reversibilität, das Ansprechverhalten und die chemische Stabilität der sensitiven Schicht wurden als maßgebende Anforderungen an einen chemischen Sensor detailliert untersucht.

Die variable Formgebung stellt einen bedeutenden Vorteil von Xerogelen dar. Vor allem dünne Gelfilme sind mittels spin-coating-Verfahren einfach herstellbar und eignen sich als sensitive Schichten in miniaturisierten Meßeinheiten. Durch die Verwendung von LEDs als Lichtquellen und den Einsatz von Faseroptik zur Lichtführung konnte ein entsprechend verkleinerter Meßaufbau zur Bestimmung des pH-Wertes realisiert werden.

XEROGELS AS MATRICES FOR SENSORS -- AN INVESTIGATION BY IMMOBILISATION OF pH-SENSITIVE INDICATORS

ABSTRACT

A large variety of xerogels and glasses can be prepared in a very simple way using the sol gel process. The physical and chemical properties of the resulting products are determined by systematically varying of different processing parameters. The transparency of these gels allows the specific detection of an analyte ion or -molecule due to the change of the fluorescence or absorption of a suitable dye, while reacting with the analyte.

This work presents an investigation of xerogels, which have been prepared from solutions of tetramethoxysilane as precursor, as matrices for optochemical sensors. Advantages and drawbacks of such sensor matrices are estimated by immobilisation of sulfonphthaleins as pH-sensitive absorbing indicators.

Monolithic xerogels (bulk-glasses) and thin films on glass substrates were achieved using CTAB and Triton as surfactants. The effects of different processing parameters, such as catalysts, drying temperature and kind of surfactant, on the chemical and physical qualities of the resulting gel were defined. The reversibility, the response time and the long-term stability of the sensitive gel structure were precisely investigated in order to prove typical important sensor requirements.

The possibility of tailoring gels and glasses represents a great advantage of the sol gel process. Thin films can be easily prepared by means of spin coating and are suitable as sensitive layers in miniaturized sensor systems. Using LEDs as light sources and fibers of PMMA for light guiding such a miniaturized optochemical sensor system for pH measurement could be realized.

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG.....	1
2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN.....	3
2.1 Chemische Sensoren.....	3
2.1.1 Definition und Klassifizierung chemischer Sensoren.....	3
2.1.2 Anforderungen an einen chemischen Sensor.....	4
2.1.3 Optochemische Sensoren	5
2.2 Sol-Gel-Technik.....	7
2.2.1 Der Sol-Gel-Prozeß.....	7
2.2.2 Reaktionskomponenten und Reaktionsmechanismus.....	8
2.2.3 Einflüsse wichtiger Prozeßparameter.....	9
2.2.3.1 Wirkungsweise von DCCAs und SAAs.....	9
2.2.3.2 Einfluß des Katalysators.....	10
2.2.4 Immobilisierungsmethoden.....	11
2.3 UV/VIS-Spektroskopie	13
2.4 pH-Indikatoren	14
2.4.1 Allgemeine Grundlagen.....	14
2.4.2 Sulfonphthaleinfarbstoffe als sensitive Reagenzien.....	16
2.4.2.1 Protonierungs-Deprotonierungs-Verhalten	16
2.4.2.2 Spektrales Verhalten.....	17
2.5 pH-Messung mit faseroptischen Sensoren.....	18
2.5.1 Faseroptische pH-Sensoren auf organischer Polymerbasis.....	18
2.5.2 Faseroptische pH-Sensoren auf Sol-Gel-Basis.....	19
3. EXPERIMENTELLES.....	21
3.1 Verwendete Chemikalien.....	21
3.2 Zusammensetzung der Eduktmischung.....	22
3.2.1 Mischungen zur Erprobung verschiedener DCCAs und SAAs.....	22
3.2.2 Mischungen zur Herstellung von Bulk-Gläsern und Gelfilmen.....	23
3.3 Herstellung der Sensoren.....	24
3.4 Absorptionsmessungen.....	26

3.4.1 Messungen in Lösung.....	26
3.4.2 pH-Messung mit Bulk-Gläsern.....	27
3.4.2.1 Messungen mit dem Absorptionsspektrometer	27
3.4.2.2 Messungen mit dem verkleinerten Meßaufbau	27
3.4.3 pH-Messung mit Gelfilmen	29
3.4.4 pH-Messung mit strukturierten Gelfilmen	30
3.5 Physikalische Charakterisierung der sensitiven Schichten.....	32
4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION	33
4.1 - 4.10 Untersuchungen zu Bulk-Gläsern	
4.1 Herstellung von Bulk-Gläsern	33
4.2 Charakterisierung der Farbstoffe in wässriger Lösung	35
4.3 Charakterisierung der immobilisierten Farbstoffe	37
4.4 Charakterisierung der Farbstoffe in wässriger CTAB-Lösung	39
4.5 Variation des CTAB-Gehalts im Bulk-Glas	41
4.6 Einflüsse verschiedener Prozeßparameter	42
4.6.1 Einfluß der Katalysatorkonzentration.....	43
4.6.2 Einfluß des Lösungsmittels.....	46
4.6.3 Einfluß der Trocknungstemperatur	47
4.6.4 Einfluß der CTAB-Konzentration	48
4.7 Coimmobilisierung der Farbstoffe in der Gelmatrix.....	50
4.8 Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung	52
4.9 Charakteristische Sensoreigenschaften	54
4.9.1 Ansprechverhalten.....	54
4.9.1.1 Definition der t_{90} -Zeit	54
4.9.1.2 Abhängigkeit der t_{90} -Zeit von der Schichtdicke	55
4.9.2 Reversibilität	57
4.9.3 Stabilität.....	58
4.9.3.1 Variation der Schichtdicke.....	59
4.9.3.2 Variation der Farbstoffkonzentration	60
4.9.3.3 Variation der Trocknungstemperatur.....	61
4.10 Realisierung eines verkleinerten Meßaufbaus zur pH-Wert-Bestimmung	62
4.10.1 LEDs als Anregungslichtquellen.....	63
4.10.2 Simultane pH-Wert-Bestimmung	63

4.11 - 4.19 Untersuchungen zu Gelfilmen	
4.11 Herstellung von Gelfilmen.....	65
4.11.1 Spin-coating als Beschichtungstechnik.....	65
4.11.2 Gemischte Katalyse.....	66
4.12 Charakterisierung der Farbstoffe in wässriger Lösung	68
4.13 Charakterisierung der Farbstoffe im Gelfilm	70
4.14 Charakterisierung von Bromkresolgrün in wässriger Triton-Lösung	72
4.15 Strukturierung von Gelfilmen	73
4.16 Coimmobilisierung der Farbstoffe im Gelfilm	75
4.17 Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung	77
4.18 Charakteristische Eigenschaften des Sensors	79
4.18.1 Ansprechverhalten.....	79
4.18.2 Reversibilität.....	80
4.18.3 Stabilität.....	81
4.19 Erweiterung des Meßbereichs durch den Einsatz von CTAB	82
4.19.1 Einfluß von Detergenzien auf den pK_s -Wert von Bromkresolgrün	82
4.19.2 Coimmobilisierung der Farbstoffe unter dem Einsatz von CTAB	83
5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK	85
6. LITERATUR	89
7. ANHANG	95
7.1 Verwendete Abkürzungen und Symbole.....	95
7.2 Strukturformeln organischer Reagenzien	96
7.2.1 Sulfonphthaleine.....	96
7.2.2 Triton X-100.....	97
7.3 Graphische Bestimmung des pK_s -Wertes eines Farbstoffs	97
7.4 Bestimmung der Porosität mittels N_2 -Adsorption	98
7.5 Reaktionsraten in Abhängigkeit vom pH-Wert.....	99

1. EINLEITUNG

Der Wunsch nach einer schnellen, zuverlässigen und kontinuierlichen Messung und Erfassung verschiedenster Prozeß- oder Regelgrößen führt zu einer umfangreichen Entwicklung und Erforschung chemischer Sensoren.

Sowohl Überwachungsaufgaben im Umweltbereich als auch die industrielle Prozeßsteuerung bezüglich Produktionseffektivität und Qualitätskontrolle bieten Einsatzmöglichkeiten für chemische Sensoren. Auf dem Gebiet der Arbeitssicherheit bewirkt eine ständige Aktualisierung gesetzlicher Richtlinien einen steigenden Bedarf an chemischen Analysen. Der größte Zuwachs bei der Anwendung chemischer Sensoren ist in der Medizintechnik sowie der Biotechnologie zu verzeichnen.

Der Trend zu Echt-Zeit-Messungen vor Ort und in-vivo-Messungen im lebenden Organismus fordern die Herstellung und den Einsatz kleiner, flexibler und auch kostengünstiger Sensorsysteme für eine kontinuierliche und reversible Messung verschiedener Analyte. Eine Miniaturisierung des chemischen Sensors bzw. des gesamten meßtechnischen Systems führt neben einem deutlich verminderten Chemikalienverbrauch und Materialaufwand durch Reduzierung der Größe und des Gewichts vor allem zu einer erheblich gesteigerten Mobilität. Bei einem Einsatz dieser chemischen Sensoren vor Ort kann auf eine umfangreiche Probenahme sowie aufwendige Probenvorbereitung verzichtet werden [1-3].

Die Bestimmung des pH-Wertes von Lösungen, Wässern und Körperflüssigkeiten stellt eine wichtige Aufgabe in chemischen Industrieprozessen, in der Umweltanalytik und in der medizinischen Diagnostik dar. Für solche Meßaufgaben werden üblicherweise elektrochemische Sensoren (Glaselektrode) eingesetzt. Durch Fortschritte auf dem Gebiet der Opto-Elektronik, der Faseroptik und der optischen Spektroskopie gelangen als Alternativmethode in zunehmendem Maße an Lichtleiter gekoppelte optochemische Sensoren, sog. Optroden, zur Anwendung [4,5].

Solche Optroden bieten einige Vorteile gegenüber elektrochemischen Sensoren, da eine Referenzelektrode vollständig entfällt, eine elektrische Isolierung wegen fehlender Interferenzen überflüssig wird und eventuell auftretende Drifteffekte durch Mehrwellenlängenverfahren minimiert werden können. Durch eine mögliche Miniaturisierung dieser Sensoren werden sie für in-vivo Messungen, wie z.B. zur pH-Wert-Bestimmung im Blut oder Magensaft, verfügbar. Eine leichte Handhabung, vergleichsweise geringe Kosten und eine gesteigerte Flexibilität, die Analysen vor Ort, an oder im Prozeß ermöglichen, fördern die zunehmende Entwicklung faseroptischer pH-Sensoren [6].

Das Kernstück einer Optrode zur pH-Messung bildet ein in einer festen Matrix immobilisierter, pH-sensitiver Fluoreszenz- oder Absorptionsindikator. Die meisten, bisher in der Literatur beschriebenen Sensormatrices basieren auf organischen Polymerverbindungen, wie Polymethylmethacrylat oder Cellulose. Gewisse Nachteile dieser Matrices, wie Eigenabsorption und -fluoreszenz oder eine teilweise unzureichende Photostabilität, können durch Wahl eines geeigneten anorganischen Polymers umgangen werden.

Der Sol-Gel-Prozeß, der bereits im Jahre 1846 entdeckt aber erst seit etwa 1960 mit wachsendem Interesse verfolgt wurde, bietet diese Möglichkeit. Dabei wird die Lösung eines Metallalkoxids, das Sol, durch Polykondensation in eine Polymermischung, das Gel, überführt. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung erhält man aus diesem Gel je nach gewähltem Temperaturbereich ein poröses und transparentes Xerogel bzw. Glas. Ein darin immobilisiertes sensitives Reagenz, häufig ein organischer Farbstoff, ändert durch Reaktion mit der angrenzenden Analytlösung (z.B. Komplexbildung, Protonierung-Deprotonierung) sein spektrales Verhalten. Über die Detektion der Lichtabsorption bzw. der Fluoreszenzemission der entsprechenden Indikatoren kann z.B. der pH-Wert einer Lösung bestimmt werden [7,8].

Die mit Hilfe der Sol-Gel-Technik erzielten Xerogel- bzw. Glasstrukturen finden als Fasern, diverse Keramiken sowie als sensitive Monolithe (Bulk-Gläser) und Filme vielfältige Anwendung. Eine flexible Formgebung ist entweder bereits während der Gelierungsphase oder aber nach der Trocknung durch mechanische Bearbeitung des Produkts möglich. Infolgedessen ist die Miniaturisierung eines auf dieser Matrix basierenden chemischen Sensors vergleichsweise einfach durchführbar [9-15].

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, durch die Immobilisierung eines pH-sensitiven Absorptionsindikators die Eignung von Xerogelen als Sensormatrices zu überprüfen.

Es soll festgestellt werden, ob durch eine Modifizierung der Matrix über die Variation verschiedener Prozeßparameter eine Veränderung bzw. gezielte Beeinflussung des charakteristischen Verhaltens des eingesetzten Indikators möglich ist. Dadurch wäre eine Anpassung des gewählten Sensorsystems an ein spezifisches Analysenproblem jederzeit durchführbar.

Zudem ist eine Miniaturisierung sowohl der sensitiven Schicht als auch des gesamten meßtechnischen Aufbaus erstrebenswert, um den Einsatz dieser Sensoren in analytischen Mikrosystemen zu ermöglichen.

2. THEORETISCHE GRUNDLAGEN

2.1 Chemische Sensoren

2.1.1 Definition und Klassifizierung chemischer Sensoren

Als chemischen Sensor bezeichnet man nach der INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC-Kommission) eine miniaturisierbare Einheit zur Erkennung und Umwandlung einer vorliegenden chemischen Information in ein analytisch verwertbares Signal. Dabei können sowohl die Konzentration einer einzelnen Probenkomponente als auch die komplette Probenzusammensetzung als chemische Information dienen. Diese resultiert entweder aus einer chemischen Reaktion des Analyten oder aus der Änderung einer physikalischen Eigenschaft des beobachteten Systems. Neben weiteren Einrichtungen für Probenahme, Probentransport und die Signal- und Datenverarbeitung ist der chemische Sensor ein wichtiger Baustein in einem sog. Analysator. Dieser kann in einem vollautomatisierten System integriert sein. Gemäß seiner Aufgabe besteht ein chemischer Sensor aus zwei funktionellen Einheiten: zum einen aus dem Rezeptor, der die chemische Information in eine bestimmte Energieform überführt, und zum anderen aus dem Transducer, der diese Energie in ein analytisch verwertbares Signal umwandelt. Zur Steigerung der Selektivität kann ein Separator, z.B. eine ionenselektive Membran, eingesetzt werden (Abb. 2.1) [16].

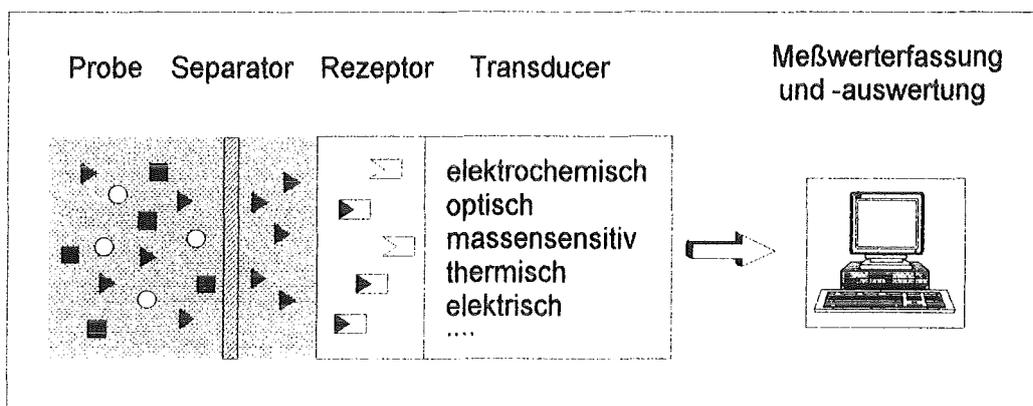


Abb. 2.1: Aufbau eines chemischen Sensors

Die Funktion des Rezeptors basiert auf drei unterschiedlichen Prinzipien:

1. **physikalisch:** es findet keine chemische Reaktion statt. Registriert wird die Änderung einer physikalischen Eigenschaft des Systems, z.B. Änderung des Brechungsindex, der Temperatur oder der Masse.

2. **chemisch**: der Analyt geht eine chemische Reaktion mit dem Rezeptormolekül ein und verursacht so den Meßeffect, z.B. spektrale Änderungen bei optochemischen Sensoren.
3. **biochemisch**: ein biochemischer Prozeß dient als Quelle des analytischen Signals. Die auf biologischen Erkennungsprinzipien beruhenden Sensoren bezeichnet man als Biosensoren.

Eine Klassifizierung chemischer Sensoren ist bezüglich der Art der vorliegenden Signalwandlung möglich (Tab. 2.1).

Tab. 2.1: Klassifizierung chemischer Sensoren

<u>Signalwandlung</u>	<u>Meßprinzip / Meßgröße</u>
optisch	Absorption, Reflexion, Fluoreszenz, Lumineszenz, Brechungsindex, Lichtstreuung
elektrochemisch	Feldeffekt, Potential, Strom
elektrisch	Oberflächenleitfähigkeit
massensensitiv	Piezoelektrizität, SAW
magnetisch	Paramagnetismus
thermometrisch	Reaktions-, Adsorptionswärme

Durch eine Kombination unterschiedlich selektiver Sensoren wird eine simultane Bestimmung mehrerer, verschiedener Analyten möglich. Unter Einsatz chemometrischer Verfahren können auch unspezifisch reagierende Sensoren in einem Sensorarray für eine Multikomponentenanalyse genutzt werden [2,3].

2.1.2 Anforderungen an einen chemischen Sensor

1. **Sensitivität**: eine befriedigende, problemorientierte Sensitivität sowie möglichst niedrige Nachweisgrenzen sind zwei maßgebende Forderungen, die an einen chemischen Sensor gestellt werden. Verbunden damit ist zumeist der Wunsch nach einem weiten dynamischen Meßbereich, der den interessierenden Konzentrationsbereich ausreichend sensitiv und mit gleichbleibender Genauigkeit abdeckt.

2. **Selektivität:** eine hohe Selektivität für einen spezifischen Analyten ist ein sehr wichtiger Aspekt, falls ein chemischer Sensor universell, d.h. matrixunabhängig, eingesetzt werden soll.

3. **Stabilität:** eine sowohl mechanische als auch chemische Beständigkeit unter zum Teil extremen Analysebedingungen (hoher pH-Wert, hohe Temperatur usw.) sind die Voraussetzungen für ein zuverlässiges Arbeiten des Sensors.

4. **Reversibilität:** die Reversibilität des Sensors sowie reproduzierbare Meßwerte sind grundlegend für eine kontinuierlich durchzuführende Messung. Infolgedessen sollte eine dem Analysenproblem angepaßte Langzeitstabilität des Sensors gewährleistet sein (s. Punkt 3). Wiederholt notwendige Kalibrierzyklen sollten vermieden werden.

5. **Ansprechzeit:** ein schnelles Ansprechen, möglichst im Sekundenbereich, ist bei Prozeßanalysen oder in der Medizintechnik häufig von großer Bedeutung. Diese Forderung, falls sie erfüllt wird, ist ein wichtiger Vorteil chemischer Sensoren gegenüber anderen analytischen Verfahren. Es erlaubt Echtzeit-Messungen und ermöglicht eine sofortige Reaktion auf das erhaltene Meßsignal.

6. **Geringe Größe:** eine vergleichsweise geringe Größe des Sensors führt zu einer gesteigerten Mobilität und ermöglicht Analysen vor Ort. Zudem werden sowohl der Chemikalienbedarf als auch der Materialverbrauch erheblich verringert.

7. **Geringe Kosten:** ein wesentlicher wirtschaftlicher Aspekt sind geringe Herstellungs- und Betriebskosten. Diese können durch die Produktion und den Einsatz eines miniaturisierten, benutzerfreundlichen und wartungsfreien chemischen Sensors erzielt werden [17].

2.1.3 Optochemische Sensoren

Elektrochemische und optochemische Sensoren bilden die beiden größten Gruppierungen innerhalb der chemischen Sensoren [17]. Ein Großteil der elektrochemischen Sensoren, die sog. ionenselektiven Elektroden, basiert auf dem potentiometrischen Meßprinzip.

Die bekannteste ionenselektive Elektrode stellt die Glaselektrode zur reversiblen und kontinuierlichen Messung des pH-Wertes dar. Sowohl eine hohe Sensitivität in einem weiten dynamischen Bereich als auch eine gute Stabilität und einfache Handhabung zeichnen diese Elektroden aus. Als maßgebliche Nachteile sind mögliche Drifterscheinungen durch Grenzflächenpotentiale und auftretende Störungen durch elektrische Felder oder Oberflächenpotentiale zu nennen.

Optochemische Sensoren, häufig in Verbindung mit Faseroptik, werden in Anlehnung an elektrochemische Sensoren als **optische Elektroden**, sog. **Optroden**, bezeichnet.

Der Ursprung des optischen Signals beruht hierbei auf zwei verschiedenen Prinzipien:

1. Der Analyt selbst besitzt optische Eigenschaften, wie Fluoreszenz- oder Absorptionsvermögen, die zu seiner Bestimmung genutzt werden können.
2. Die Reaktion des Analyten mit einem optisch aktiven Rezeptor führt zu spektralen Änderungen, die mit der Analytkonzentration korrelieren.

Optochemische Sensoren besitzen einige Vorteile, die sie gegenüber elektrochemischen Sensoren auszeichnen. Sie unterliegen weder elektrischen Störungen noch benötigen sie eine Referenzelektrode. Eine meist einfach zu realisierende Miniaturisierung gestattet die Fertigung kleiner und flexibler Fasersensoren. Damit werden online-Messungen möglich, was eine Probenahme häufig erspart. Durch eine Kombination verschiedener optochemischer Sensoren ist eine Simultanbestimmung mehrerer Komponenten durchführbar. Eventuell auftretende Drifterscheinungen können durch Mehrwellenlängenverfahren kompensiert werden. Schwankungen der Lichtintensität oder Störungen durch Umgebungslicht werden durch das Zweistrahlprinzip beseitigt.

Als gewisser Nachteil von optochemischen Sensoren ist eine begrenzte Langzeitstabilität durch Photodeaktivierung sowie Austrag des sensitiven Reagenzes zu nennen. Sowohl selektivere Indikatoren für diverse Analyten als auch verbesserte Immobilisierungstechniken müssen fortwährend entwickelt werden.

Optochemische Sensoren zur pH-Messung besitzen im Vergleich zur pH-Glaselektrode einen begrenzten dynamischen Bereich. Weiterhin wird bei einer optischen pH-Wert-Bestimmung die Konzentration des Indikatorfarbstoffs quantitativ bestimmt. Über das Protonierungs-Deprotonierungs-Gleichgewicht korreliert die Protonenkonzentration mit der Konzentration der optisch aktiven Form des Indikators. Dieses Gleichgewicht unterliegt den Einflüssen von Ionenstärke sowie Lösungsmittel- und Matrixzusammensetzung, was zu Fehlern und Fehldeutungen führen kann.

2.2 Sol-Gel-Technik

2.2.1 Der Sol-Gel-Prozeß

Beim Sol-Gel-Prozeß wird eine Eduktmischung, das Sol, durch den Ablauf von Polykondensationsprozessen in eine Polymermischung, das Gel, überführt. Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung erhält man aus diesem Gel je nach Wahl der verschiedenen Verfahrensparameter Glasprodukte mit unterschiedlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften (Abb. 2.2).

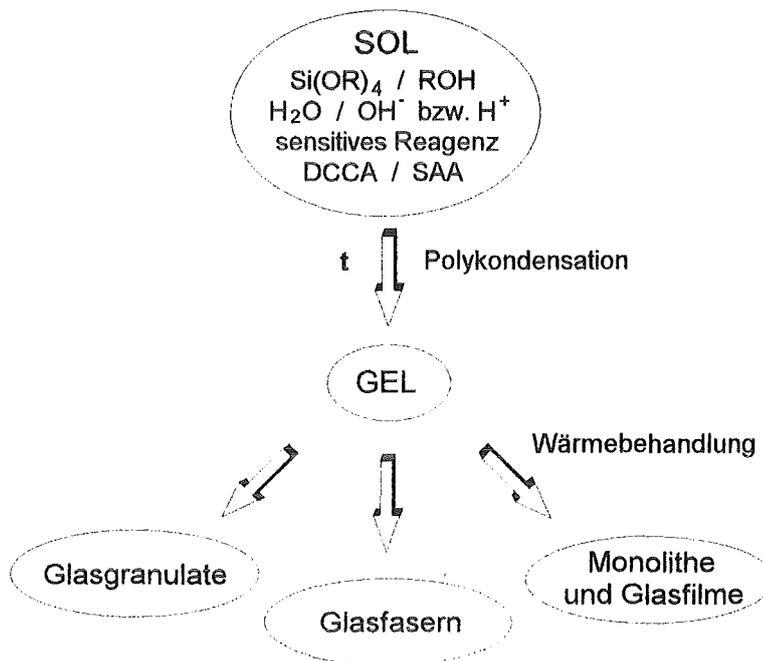


Abb. 2.2: Der Sol-Gel-Prozeß

Die Vorteile der Sol-Gel-Technik liegen vor allem in einer individuellen Formgestaltung, d.h. in maßgeschneiderten Gläsern und Keramiken mit weitreichenden Anwendungsmöglichkeiten [18,19].

Durch eine variable Zusammensetzung der Eduktmischung können mannigfaltige und konventionell nur schwer erzielbare Glaskompositionen hergestellt werden. Die Ausgangsmaterialien sind kostengünstig und die apparativen Einrichtungen zur Herstellung vergleichsweise einfach. Ein entscheidender Vorteil liegt in der niedrig wählbaren Temperatur bei der Wärmebehandlung. Während bei der konventionellen Glasproduktion aufgrund der hohen Schmelztemperaturen lediglich Salze in das Glas eingebettet werden können, ist es mit Hilfe der Sol-Gel-Technik möglich, organische Moleküle als sensitive Reagenzien in ein anorganisches Polymergerüst einzulagern [20,21].

Die durch die Zusammensetzung der Eduktmischung und die Wahl der Verfahrensparameter bestimmten Glaseigenschaften umfassen zum einen eine hohe Reinheit und Homogenität und zum anderen einen hohen Porositätsgrad. Das Glas ist thermisch, chemisch und photochemisch stabil und zudem im UV/VIS-Bereich vollständig transparent, was eine Anwendung in der analytischen Spektroskopie zuläßt.

Ein Nachteil dieser Gläser ist ihre Sprödigkeit, die eine leichte Rißbildung und eine eingeschränkte mechanische Stabilität mit sich bringt. Durch den Zusatz bestimmter Additive kann diese Einschränkung umgangen werden.

Trotz großem Interesse ist der gesamte Prozeß noch sehr komplex und nur bedingt modellierbar. Durch die lückenhafte Kenntnis der Einflüsse diverser Prozeßparameter bleibt der "black-box-character" des Sol-Gel-Prozesses auch weiterhin bestehen [22].

2.2.2 Reaktionskomponenten und Reaktionsmechanismus

Die Eduktmischung setzt sich zusammen aus einem Metallalkoxid, meist ein Alkoxysilan, als Monomerkomponente, Wasser zur Hydrolyse und dem entsprechenden Alkohol als Lösungsvermittler, um ein homogenes Reaktionsmedium zu gewährleisten. Durch die Zugabe einer Säure oder Base als Katalysator werden die Reaktionen zum Teil enorm beschleunigt. Als sensitive Reagenzien werden häufig Absorptions- bzw. Fluoreszenzindikatoren durch Zusatz zur Ausgangslösung im Xerogel bzw. Glas immobilisiert. Bestimmte oberflächenaktive Substanzen **SAA**s (surface active agent) bzw. die Trocknung kontrollierende Agenzien **DCCA**s (drying control chemical additive) erleichtern zum einen die Beschichtung von Substraten und sichern zum anderen die rißfreie Trocknung der erzielten Gele [23,24].

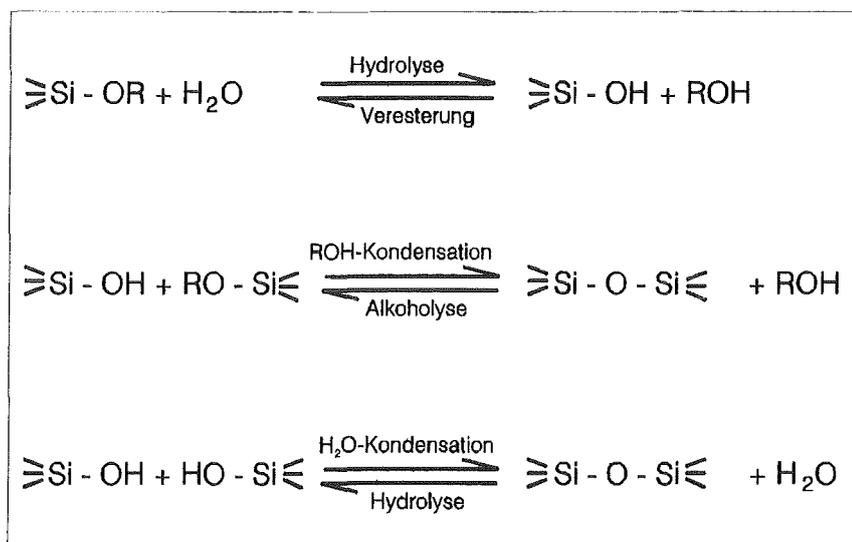


Abb. 2.3: Reaktionsschema

Die beiden simultan ablaufenden Reaktionen, Hydrolyse und Wasser- bzw. Alkohol-kondensation bestimmen den Sol-Gel-Prozeß (Abb. 2.3).

Durch den nukleophilen Angriff eines Hydroxylions bzw. eines Wassermoleküls am tetravalenten Si-Atom werden die Alkoxygruppierungen teilweise hydrolysiert. Durch die anschließende Alkohol- bzw. Wasserkondensation bilden sich Si-O-Si-Bindungen aus. Die Verknüpfung von Monomeren zu Dimeren sowie Oligomeren und ihre nachfolgende dreidimensionale Vernetzung führt schließlich zur Polymerstruktur. Die dabei eingesetzte Katalyseart besitzt einen entscheidenden Einfluß auf die Ausbildung des Netzwerks und demzufolge auf die Eigenschaften der entstehenden Produkte. Durch die darauffolgende Wärmebehandlung werden Reste von Wasser und Alkohol beseitigt und die Gerüstvernetzung vervollständigt. Es erfolgt je nach gewählter Trocknungs- bzw. Sintertemperatur der Übergang vom Gel zum Xerogel bzw. Glas.

2.2.3 Einflüsse wichtiger Prozeßparameter

Verschiedene physikalische und chemische Prozeßparameter bestimmen durch die Beeinflussung von Hydrolyse- und Kondensationsreaktion das Wachstum und die Zusammensetzung des entstehenden Gels [21]. Durch eine geeignete Auswahl der unterschiedlichen Größen wie Temperatur, Katalysator, verwendetes Metallalkoxid, Lösungsmittel sowie Konzentrationsverhältnis Metallalkoxid / Wasser / Lösungsmittel können bestimmte Eigenschaften des Gels wie Porosität, Brechungsindex und chemische Beschaffenheit der Oberfläche kontrolliert werden.

2.2.3.1 Wirkungsweise von DCCAs und SAAs

Ein Problem bei der Herstellung von Gel- bzw. Glasstrukturen mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses ist die während des Trocknungsvorgangs häufig eintretende Rißbildung, die meistens zum vollständigen Bruch der Struktur führt [8].

Bei der Ausbildung des Gels verbleiben die flüssigen Reaktionskomponenten Wasser und Alkohol zunächst im weit verzweigten Porensystem zurück. In einer zylindrischen Pore steht die flüssige Phase unter einer Spannung bzw. einem Druck p , der durch die Laplace-Gleichung gegeben ist:

$$(1) \quad p = 2 \gamma_{lg} \cos\theta / r$$

γ_{lg} = Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase

θ = Kontaktwinkel zwischen flüssiger und fester Phase

r = Porenradius

Beim Trocknungsvorgang verdampft die flüssige Phase teilweise, wodurch eine weiterführende Quervernetzung stattfindet und eine spontane Schrumpfung des Gels eintritt. Die dabei zunehmenden Kapillardrücke bzw. -spannungen in den unterschiedlich großen Poren führen schließlich, falls die Trocknung zu schnell erfolgt, zur Ausbildung von Rissen und letztendlich zum Bruch.

Um dieses Risiko zu verringern, sind folgende Maßnahmen möglich:

1. Eine gewisse **Alterung** des Gels vor der Trocknung verstärkt durch eine zunehmende Quervernetzung das dreidimensionale Netzwerk. Dadurch wird die Beständigkeit des Polymers gegenüber Spannungen erhöht und die Tendenz zur Rißbildung reduziert.
2. Durch **überkritisches Trocknen** erhält man Gele ohne Volumenverlust. Diese sog. Aerogele sind jedoch sehr zerbrechlich und unterliegen einer starken Kontraktion beim Sintervorgang.
3. Eine dritte Möglichkeit liegt in der Zugabe bestimmter **chemischer Additive**, SAAs und DCCAs, zur Eduktmischung.

Oberflächenaktive Substanzen **SAAs** setzen die Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase herab und mindern dadurch nach Gleichung (1) die in der flüssigen Phase auftretende Spannung. Bei der Herstellung dünner Filme durch Beschichtung von Glaträgern steigern sie die Benetzbarkeit derselben und verbessern die Haftung zwischen Substrat und Gel. Es resultieren Filme von hoher Homogenität und mit einer glatten und rißfreien Oberfläche [23].

Die Trocknung kontrollierende Agenzien **DCCAs** erlauben eine schnellere Trocknung. Durch die Ausbildung größerer Poren wird die Spannung in der flüssigen Phase verringert (1). Als ein wichtiger Aspekt gilt hierbei die Einheitlichkeit der Porenradien; die zugesetzten DCCAs bewirken eine Reduzierung der Porengrößenverteilung. Die in den uniformen Poren auftretenden Drücke sind annähernd gleich; die flüssige Phase verdampft gleichmäßig und die Rißbildung bleibt aus [24,25].

2.2.3.2 Einfluß des Katalysators

Sowohl saure als auch basische Katalyse wirken sich auf die beiden simultan ablaufenden Reaktionen Hydrolyse und Kondensation aus [19,21,26,27].

Unter saurer Katalyse wird durch Protonierung einer OR- bzw. OH-Gruppe zum einen die Elektrophilie des koordinierten Si-Atoms erhöht und zum anderen eine gut austretende Abgangsgruppe geschaffen. Die am stärksten basisch reagierenden $\equiv\text{Si-OH}$ /-OR-Spezies, wie Monomere oder Kettenenden, werden bevorzugt protoniert.

Es kommt zur Ausbildung linearer Kettenpolymere, die sich mit zunehmender Kettenlänge ineinander verschlingen und durch eine schwache Quervernetzung das dreidimensionale Netzwerk aufbauen. Es resultieren sehr dichte Gelstrukturen mit kleinen Poren und geringem Porenvolumen (Abb. 2.4).

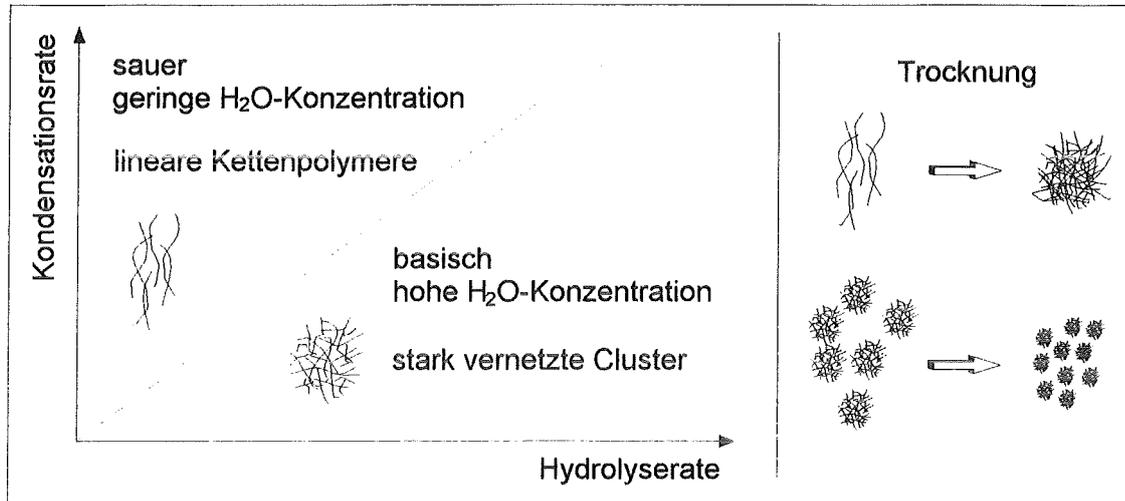


Abb. 2.4: Einfluß des Katalysators auf Hydrolyse, Kondensation und Polymerstruktur [vgl. 19]

Bei der basischen Katalyse wird durch die Ausbildung von OH^- - bzw. $\equiv\text{SiO}^-$ -Ionen die Nukleophilie der agierenden Teilchen gesteigert und ein Angriff am tetravalenten Si-Atom erleichtert. Höher substituierte $\equiv\text{SiOH}$ -Gruppen besitzen eine größere Acidität, wodurch eine Reaktion zwischen höher vernetzten Spezies und kleineren, weniger vernetzten Oligomeren gefördert wird.

Es entstehen stark vernetzte Cluster, die sich wie diskrete Teilchen verhalten. Durch eine weitergehende Verknüpfung der Cluster untereinander erhält man stark poröse Gelstrukturen.

2.2.4 Immobilisierungsmethoden

Um ein chemisch sensibles Reagenz in eine anorganische bzw. organische, poröse Polymermatrix einzubinden, stehen vier verschiedene Immobilisierungstechniken zur Verfügung. Imprägnierung, chemisches Doping, kovalente Anbindung und Copolymerisation unterscheiden sich hauptsächlich bezüglich der resultierenden Wechselwirkung zwischen sensitivem Reagenz und den aktiven Matrixgruppierungen [7,28].

1. **Imprägnierung:** durch Einlegen des Trägermaterials in eine konzentrierte Reagenzlösung und anschließende Lösungsmittelverdampfung wird das chemisch sensitive Reagenz durch Physi- bzw. Chemisorption an die Matrixoberfläche gebunden.

Diese Methode ist sehr flexibel; sie kann unter Beibehaltung der Herstellungsbedingungen auf verschiedene Reagenzien und Matrices angewendet werden. Die Adhäsion zwischen Reagenz und Matrix ist jedoch in der Regel so schwach, daß ein Einsatz der sensitiven Schicht in Lösung mit einem hohen Reagenzaustrag aus der Matrix verbunden ist. Die Imprägnierungstechnik ist demzufolge auf die Entwicklung von Sensoren zur Gasdetektion sowie sog. "Wegwerfsensoren" begrenzt.

2. **Chemisches Doping:** vor allem in der Sol-Gel-Technik stellt die Zugabe des sensitiven Reagenzes zur Ausgangsmischung eine einfache, kostengünstige und allgemein anwendbare Immobilisierungsmethode dar. Durch elektrostatische Wechselwirkung mit OH- und OR-Gruppen an der Matrixoberfläche werden die Reagenzmoleküle in Nischen und Höhlen des weitverzweigten Porensystems festgehalten. Eine gewisse Mobilität, die z.B. für die Ausbildung mehrzähliger Chelatkomplexe bei der Bestimmung eines Schwermetallions erforderlich ist, bleibt im Gegensatz zur kovalenten Anbindung erhalten. Der Austrag des sensitiven Reagenzes stellt ein Problem dar, das häufig durch eine geeignete Wahl bestimmter Prozeßparameter umgangen werden kann.

3. **Kovalente Anbindung:** durch die Ausbildung einer stabilen kovalenten Bindung, einer Amidbindung z.B., zwischen sensitivem Reagenz und spezifischer Matrixgruppierung wird der Austrag des Reagenzes verhindert. Häufig ist dies die einzige Möglichkeit, die geforderte Sensorstabilität über einen längeren Zeitraum zu gewährleisten. Die direkte Anbindung ist jedoch sehr spezifisch; die Reaktionsbedingungen sowie die Ausgangsstoffe müssen jeweils neu optimiert werden. Dies endet zumeist in einer kosten- und zeitintensiven Sensorentwicklung.

4. **Copolymerisation:** diese ebenfalls sehr spezifische Immobilisierungstechnik erfordert die Herstellung eines modifizierten Monomers, das das sensitive Reagenz kovalent gebunden enthält. Ebenso wie bei der kovalenten Anbindung an das Polymer unterbleibt auch hier der Austrag des sensitiven Reagenzes, was zu einer Steigerung der Sensorstabilität führt.

2.3 UV/VIS-Spektroskopie

Die Wechselwirkung zwischen elektromagnetischer Strahlung und Materie führt bei Erfüllung der Resonanzbedingung zu einer Absorption und damit zur Anregung unterschiedlicher Prozesse im Atom bzw. Molekül.

Die Absorption elektromagnetischer Strahlung wird quantitativ durch das Lambert-Beer-Bouguer'sche Gesetz erfaßt [29]:

$$(2) \quad E = \log(I_0 / I) = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

d = Schichtdicke [cm]

c = Konzentration des Analyten [mol/l]

I_0 = Intensität des Anregungslichts

ε = molarer Extinktionskoeffizient [l/mol·cm]

I = Intensität des Restlichts

Die zu detektierende Extinktion E ist abhängig von der Konzentration c des Analyten in der Lösung sowie der durchstrahlten Schichtdicke d . Gibt man die Extinktion als Funktion der Wellenlänge graphisch wieder, so resultiert daraus ein charakteristisches Absorptionsspektrum. Das hierbei auftretende Bandensystem ist auf die Überlagerung elektronischer Übergänge mit gleichzeitig stattfindender Rotations- und Schwingungsanregung zurückzuführen. Bei Aufnahme der Spektren im Dampfzustand der Probe oder bei tiefen Temperaturen wird die Schwingungsstruktur erkennbar [30].

Die Durchlässigkeit D (Transmission) und der Absorptionsgrad A sind wie folgt definiert:

$$(3) \quad D = I / I_0$$

$$(4) \quad A = (I_0 - I) / I_0 = 1 - D \quad \Rightarrow \quad D + A = 1$$

Das Lambert-Beer-Bouguer'sche Gesetz ist gültig für sich annähernd ideal verhaltende Lösungen, d.h. für verdünnte Lösungen mit $c \leq 0,01$ mol/l, und für streng monochromatisches Licht. Bei Temperaturänderungen oder beim Ablauf chemischer Prozesse in der Lösung, wie Dissoziation oder Assoziation von Molekülen, ergeben sich Abweichungen [31,32].

Die Voraussetzung für die Absorption im UV/VIS-Bereich ist die Existenz chromophorer Gruppen im Molekül. Die Kombination mehrerer chromophorer Gruppen führt zu einem chromophoren System. Je größer das konjugierte System, desto längerwellig und intensiver ist der energieärmste ($\pi \rightarrow \pi^*$)-Übergang. Eine starke Beeinflussung erfährt dieser Übergang durch sterische, induktive und mesomere Effekte.

Substituenten, die diese Effekte verursachen, bezeichnet man als auxochrome Gruppen. Folgende Effekte werden unterschieden:

- * bathochrom \Rightarrow Rotverschiebung des Absorptionsmaximums
- * hypsochrom \Rightarrow Blauverschiebung des Absorptionsmaximums
- * hyperchrom \Rightarrow Verstärkung der Absorption
- * hypochrom \Rightarrow Reduzierung der Absorption

2.4 pH-Indikatoren

2.4.1 Allgemeine Grundlagen

Indikatoren sind Reagenzien, mit denen man den Verlauf einer Reaktion verfolgen oder den Zustand eines chemischen Systems charakterisieren kann.

pH-Indikatoren im speziellen sind, wie bereits 1660 von Boyle erkannt wurde, organische Farbstoffe, die selbst schwache Säuren und Basen darstellen und bei ihrer Protonierung bzw. Deprotonierung eine Farbänderung aufweisen [33,34].

Das Gleichgewicht der Protonierungs-Deprotonierungs-Reaktion eines pH-Indikators wird durch die folgenden Gleichungen qualitativ sowie quantitativ erfaßt:



$$(6) \quad K_s = a(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot a(\text{Ind}^-) / a(\text{HInd})$$

$$(7) \quad \begin{aligned} \text{pH} &= \text{p}K_s - \log(a(\text{HInd}) / a(\text{Ind}^-)) \\ &= \text{p}K_s - \log(c(\text{HInd}) / c(\text{Ind}^-)) - \log(f(\text{HInd}) / f(\text{Ind}^-)) \end{aligned}$$

Für stark verdünnte Lösungen können die Aktivitätskoeffizienten f der beteiligten Indikatorspezies idealerweise gleich 1 gesetzt werden. Der Umschlagspunkt und der Umschlagsbereich eines Indikators sind wie folgt definiert:

$$\text{Umschlagspunkt: } c(\text{HInd}) = c(\text{Ind}^-) \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = \text{p}K_s$$

$$\text{Umschlagsbereich: } c(\text{HInd}) / c(\text{Ind}^-) = 1 / 10 \text{ bzw. } 10 / 1 \quad \Rightarrow \quad \text{pH} = \text{p}K_s \pm 1$$

Daraus resultiert ein Meßbereich eines pH-Indikators von etwa zwei pH-Einheiten.

Trägt man die Konzentration bzw. den prozentualen Anteil der Säure- oder Basenform gegen den pH-Wert auf, so erhält man die S-förmige Titrations- bzw. Umschlagskurve des Indikators.

Mögliche Fehlerquellen beim Einsatz von pH-Indikatoren ergeben sich u.a. durch [4]:

1. **Indikatorfehler:** der Indikator selbst kann als schwache Säure oder Base in gering gepufferten Systemen den pH-Wert der Lösung verfälschen. Bei einer um den Faktor 100 größeren Pufferkapazität ist dieser Fehler vernachlässigbar.

2. **Salzeffekt:** bei einer hohen Ionenstärke, d.h. bei einem Salzgehalt der Lösung von $c > 0,01$ mol/l, dürfen die Aktivitätskoeffizienten nicht mehr gleich 1 gesetzt werden. Die Ionenstärke I ist definiert als:

$$(8) \quad I = 0,5 \sum_i c_i z_i^2 \quad \begin{array}{l} c_i = \text{Konzentration des Ions } i \\ z_i = \text{Wertigkeit des Ions } i \end{array}$$

Das Debye-Hückel'sche Grenzgesetz für wässrige Lösungen beschreibt den Zusammenhang zwischen Ionenstärke und Aktivitätskoeffizient:

$$(9) \quad \log f = -0,509 z^2 I^{1/2} \quad \text{für } I < 0,1 \text{ mol/l}$$

$$(10) \quad \log f = -0,509 z^2 I^{1/2} (1 + 1,6 I^{1/2}) \quad \text{für } I > 0,1 \text{ mol/l}$$

Gleichung (10) gibt die empirische Erweiterung des Grenzgesetzes für eine Ionenstärke $> 0,1$ mol/l wieder. Die Abhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von der Ionenstärke verursacht eine Beeinflussung des pK_s -Wertes.

3. **Proteinfehler:** geladene Makromoleküle in der Lösung binden häufig durch elektrostatische Wechselwirkungen Indikatormoleküle an sich, wodurch es zu einer Verschiebung des pK_s -Wertes kommen kann.

2.4.2 Sulfonphthaleinfarbstoffe als sensitive Reagenzien

2.4.2.1 Protonierungs-Deprotonierungs-Verhalten

Als pH-Indikatoren werden am häufigsten Azofarbstoffe (Methylorange/rot), Nitrophenole, Phthaleine und Sulfonphthaleine verwendet. In ihrem Säure-Base-Verhalten unterscheiden sich Phthaleine und Sulfonphthaleine kaum voneinander. Phenolphthalein als einfachster Vertreter der Phthaleine zeigt die folgende Säure-Base-Charakteristik:

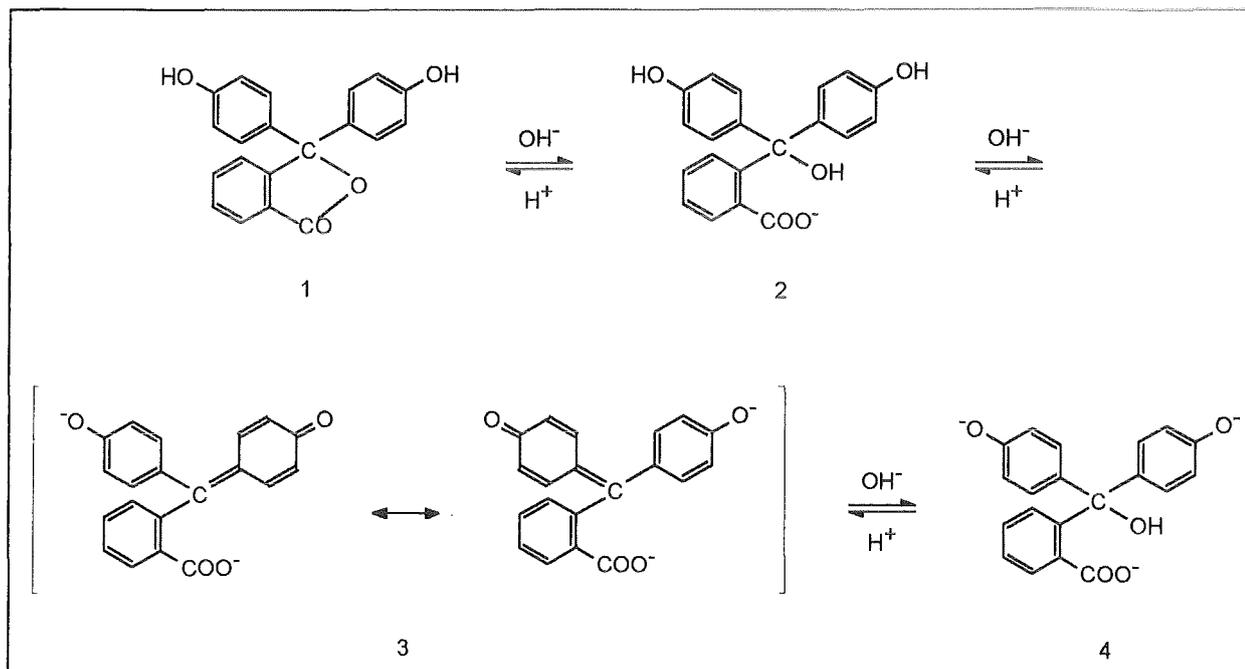


Abb. 2.5: Protonierungs-Deprotonierungs-Schema von Phenolphthalein

Im Sauren liegt Phenolphthalein als Lacton vor (1). Die tetraedrische Koordination des zentralen C-Atoms verhindert eine weitergehende Delokalisierung der π -Elektronen über das gesamte System. Das Molekül erscheint daher farblos. Unter Zugabe von Base öffnet sich der Lactonring durch den nukleophilen Angriff eines OH^- -Ions (2). Dies ermöglicht die Abspaltung eines Wassermoleküls durch einen zweiten basischen Angriff, was zu einem mesomeriestabilisierten, merichinoiden System führt. Durch die Planarität des Moleküls sind die π -Elektronen über drei Ringstrukturen delokalisiert; die konjugate Base ist tief rot gefärbt (3). Im stark Basischen schließlich bildet sich ein dreifach negativ geladenes, farbloses Triphenylmethanol aus (Abb. 2.5) [33,34].

Ein wesentlicher Unterschied zwischen Phthaleinen und Sulfonphthaleinen beruht auf einer höheren Stabilität der alkalischen Form. Die Bildung der Triphenylmethanolbase und damit der Farbverlust unter extrem basischen Bedingungen bleibt aus.

Zudem besitzen Sulfonphthaleine einen eindeutigen, scharf begrenzten Umschlagsbereich und eine durch die Sulfonsäuregruppe bedingte, wesentlich höhere Löslichkeit sowohl in Wasser als auch in Alkoholen [35].

Der einfachste Vertreter der Sulfonphthaleine stellt das Phenolrot dar (Abb. 2.6).

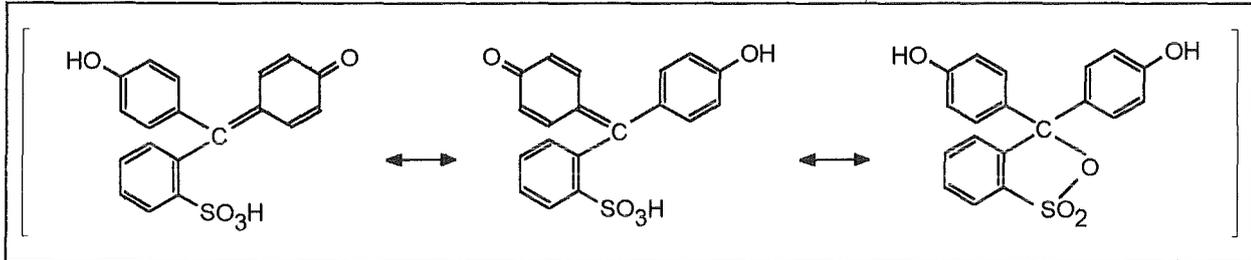


Abb. 2.6: Mesomere Grenzstrukturen von Phenolrot (saure Form)

2.4.2.2 Spektrales Verhalten

Sulfonphthaleinfarbstoffe verdanken ihren chromophoren Charakter und damit ihre Verwendung als pH-Absorptionsindikatoren einem ausgedehnten π -System. Im Gegensatz zu den Phthaleinen ist bereits die saure Form der Farbstoffe mehr oder minder stark gelb gefärbt, was die Vermutung zuläßt, daß das Molekül größtenteils offen, als merichinoides System, vorliegt. Die folgende Grafik zeigt die Absorptionsspektren von Phenolrot in wässriger Lösung mit steigendem pH-Wert.

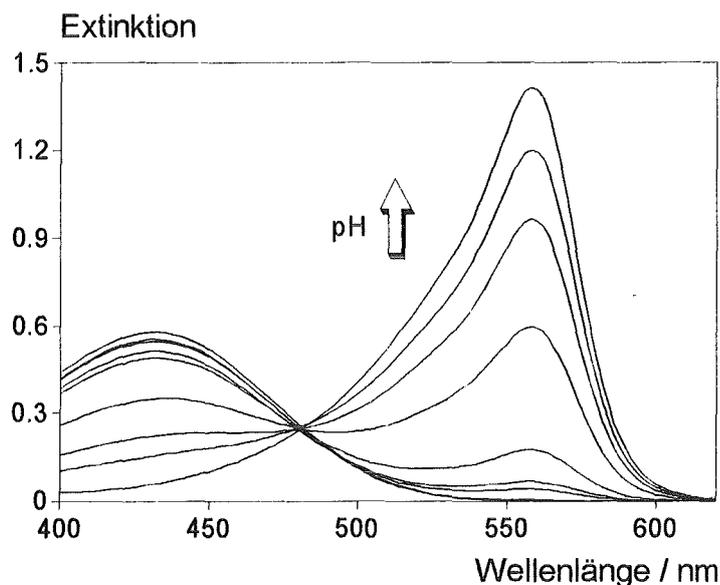


Abb. 2.7: Absorptionsspektren von Phenolrot in wässriger Lösung
($c = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$ cm, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Puffermischungen pH 1 - pH 10)

Die Vielfalt der Sulfonphthaleinfarbstoffe resultiert aus der Einführung verschiedener, funktioneller Substituenten an den beiden chinoiden Ringstrukturen. Je nach positivem bzw. negativem Induktiv- oder Mesomerieeffekt beeinflussen diese auxochromen Gruppen sowohl die Lage des Absorptionsmaximums als auch den pK_s -Wert und damit den Umschlagsbereich des Farbstoffs. Durch eine zunehmende Anzahl von Bromsubstituenten z.B. verschiebt sich der pK_s -Wert bzw. der Umschlagsbereich zu niedrigeren pH-Werten.

2.5. pH-Messung mit faseroptischen Sensoren

Durch Fortschritte auf dem Gebiet der Opto-Elektronik, der Faseroptik und der optischen Spektroskopie werden in zunehmendem Maße Optroden zur pH-Messung in diversen Flüssigkeiten herangezogen. Die bisher in der Literatur vorgestellten faseroptischen pH-Sensoren basieren auf den in Abbildung 2.8 gezeigten meßtechnischen Anordnungen [5,36,37]. Die einzelnen Konfigurationen A - D werden in den folgenden beiden Kapiteln anhand von Beispielen ausführlich erläutert.

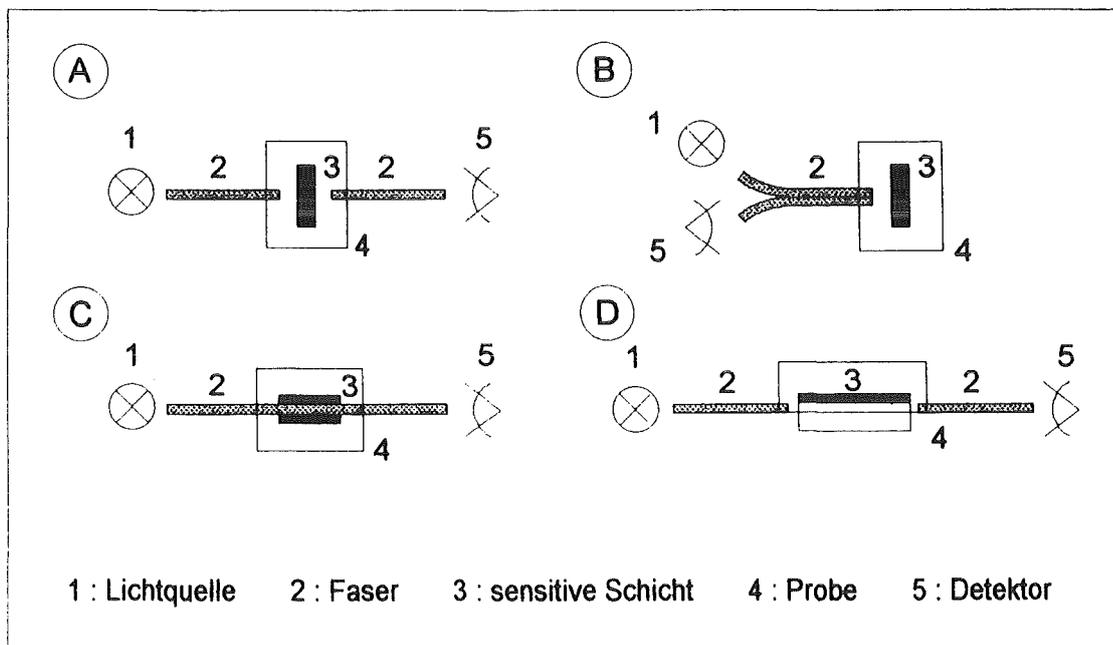


Abb. 2.8: Meßtechnische Anordnungen faseroptischer pH-Sensoren

2.5.1 Faseroptische pH-Sensoren auf organischer Polymerbasis

Den ersten faseroptischen pH-Sensor entwickelte Peterson im Jahre 1980 durch Immobilisierung von Phenolrot in Polyacrylamid [38].

Die auf einer organischen Polymermatrix basierenden Sensoren bestehen meist aus einem zweiarmigen Faserbündel (**B**), an welchem die mit der Probelösung in Kontakt stehende sensitive Schicht entweder chemisch oder mechanisch befestigt wird.

Ein direktes Aufbringen des sensitiven Reagenzes auf das Faserende ist zwar möglich, aber aufgrund der sehr geringen Oberflächenbelegung resultieren Signaländerungen, die nicht detektiert werden können. Wird jedoch zum einen das sensitive Reagenz in einem organischen Polymer immobilisiert und zum anderen das Faserende silanisiert, so ist durch eine kovalente Anbindung der Polymerschicht ($d = 10 \mu\text{m}$) an die Faser eine deutliche Steigerung der Reagenzkonzentration und damit der Fluoreszenzintensität erzielbar [39,40].

In den meisten Fällen sind die sensitiven Schichten auf einem Trägermaterial aufgebracht, das am Ende eines zweiarmigen Faserbündels fixiert wird. Die sensitiven Schichten bestehen aus einer silanisierten Cellulose-, CPG- (controlled porous glass) oder Anionenaustauschermatrix, an die das sensitive Reagenz über eine Amidbindung kovalent gebunden ist [41-45].

Erfolgt die Immobilisierung des sensitiven Reagenzes durch Adsorption auf einem Styrol/Divinylbenzol-Copolymer als Matrix, so ist die Sensorherstellung zwar sehr einfach durchführbar aber gleichzeitig mit einem extremen Austrag des sensitiven Reagenzes bei Lösungskontakt verbunden [46].

Probleme, die bei faseroptischen Sensoren auf organischer Polymerbasis auftreten, sind vor allem die Reproduzierbarkeit der Herstellung und eine z.T. unzureichende Photostabilität des immobilisierten Fluoreszenzindikators. Ein großer Vorteil ist die kovalente Anbindung des sensitiven Reagenzes an die Matrix; die Sensoren weisen keinen Austrag des organischen Farbstoffs aus der Matrix auf [45].

2.5.2 Faseroptische pH-Sensoren auf Sol-Gel-Basis

Die auf der Sol-Gel-Technik basierenden faseroptischen pH-Sensoren finden in allen der in Abb. 2.8 gezeigten meßtechnischen Anordnungen Verwendung.

Durch chemisches Doping des anorganischen Polymernetzwerks mit dem sensitiven Reagenz können sowohl Monolithe, dünne planare Filme auf einem Glaträger als auch teilweise oder vollständige Beschichtungen von Fasern realisiert werden.

Werden Monolithe, auch Bulk-Gläser genannt, als sensitive Schichten zwischen einer zu- und einer abführenden Faser genutzt (**A**), so resultiert eine konventionelle Anordnung, bei der die Fasern lediglich zur Lichtführung dienen [47].

Auch bei der Verwendung eines zweiarmigen Faserbündels (**B**) werden zum einen Bulk-Gläser und zum anderen mittels dip-coating auf Glasträger aufgebraute dünne Gelfilme eingesetzt [48].

Wie Anordnung (**C**) zeigt, kann eine Faser auch abschnittsweise bzw. vollständig modifiziert werden. Die Faser dient hierbei außer zur Lichtführung als Träger für ein optisch aktives "cladding", in dem das sensitive Reagenz im evaneszenten Feld der eindringenden Strahlung angeregt wird [49,50].

Ein Vorteil dieser Anordnung ist die vergrößerte optische Weglänge, die für eine wesentliche Zunahme der Wechselwirkung zwischen Strahlung und sensitivem Reagenz verantwortlich ist.

Eine Anregung im evaneszenten Feld liegt auch Anordnung (**D**) zugrunde, wobei ein zwischen zwei Fasern gekoppelter Glasträger als lichtleitendes Element und der sensitive Film wiederum als aktives "cladding" genutzt wird [51].

Die geringen Schichtdicken der dünnen Gelfilme (100 - 300 μm) bewirken kurze Diffusionsweglängen und damit Ansprechzeiten im Sekundenbereich (30 - 40 s) [48-51].

3. EXPERIMENTELLES

3.1 Verwendete Chemikalien

Die verwendeten Chemikalien wurden von den Firmen Merck (Darmstadt), Fluka (Neu-Ulm), Aldrich (Steinheim), Serva (Heidelberg) und Roth (Karlsruhe) in p.a.-Qualität bezogen. Zum Ansetzen von Pufferlösungen wurde deionisiertes Wasser verwendet.

1. Als Monomerkomponente wurde das folgende **Silan** eingesetzt :

* Tetramethoxysilan (TMOS) $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

2. Als sensitive Reagenzien wurden **Sulfonphthaleinfarbstoffe** in der Gelmatrix immobilisiert (Strukturformeln s. Anhang 7.2.1) :

* Bromphenolblau (BPB) * Bromkresolgrün (BKG)
* Bromkresolpurpur (BKP) * Phenolrot (PR)

Die Absorptionsindikatoren wurden zur Immobilisierung in Methanol gelöst; die entsprechenden Konzentrationsangaben sind bei den einzelnen Mischungszusammensetzungen vermerkt.

3. Zur Kontrolle des Trocknungsvorgangs fanden folgende **DCCAs** und **SAAs** Verwendung :

* Triton X-100 (70 mg/ml Methanol) (Strukturformel s. Anhang 7.2.2)
* Hexadecyltrimethylammoniumbromid (CTAB) $(\text{C}_{16}\text{H}_{33})\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
($8,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l Methanol)
* Benzyltrimethylammoniumbromid (BTAB) $(\text{C}_7\text{H}_7)\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
($8,2 \cdot 10^{-2}$ mol/l Methanol)
* Formamid H_2NCHO
* Oxalsäure Dihydrat $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

4. Als Probelösungen kamen verschiedene **Puffermischungen** zum Einsatz :

* Universalpuffer:	13,72 g	Natriumhydroxid
	3,54 g	Borsäure
	7,00 g	Citronensäuremonohydrat
	2,248 ml	ortho-Phosphorsäure (85 %ig)
		auf 1l Wasser

Der Universalpuffer ist im Bereich von pH 2 bis pH 12 anwendbar. Der gewünschte pH-Wert wurde mit HCl (5 mol/l) bzw. KOH (8 mol/l) eingestellt.

* je nach gewünschtem pH-Wert diverse Puffermischungen auf der Basis von:

* Glycin / Salzsäure:	pH 1
* Citrat / Salzsäure:	pH 2, pH 3, pH 4
* Citrat / Natronlauge:	pH 5, pH 6
* Phosphat:	pH 7
* Borat / Salzsäure:	pH 8
* Borat / Kaliumchlorid / Natronlauge:	pH 9, pH 10, pH 11
* Phosphat / Natronlauge:	pH 12
* Kaliumchlorid / Natronlauge:	pH 13

3.2 Zusammensetzung der Eduktmischung

Im Laufe dieser Arbeit wurden sowohl Bulk-Gläser mit Schichtdicken von 1 - 2 mm hergestellt als auch Glasträger mit dünnen sensitiven Gelfilmen ($d \approx 600$ nm) beschichtet. Die jeweils verwendeten, unterschiedlichen Eduktmischungen sind in den folgenden beiden Abschnitten aufgeführt.

3.2.1 Mischungen zur Erprobung verschiedener DCCAs und SAAs

Zur Erzielung mechanisch stabiler Bulk-Gläser wurden mehrere DCCAs bzw. SAAs überprüft. Bei diesen Untersuchungen wurden die folgenden Mischungen eingesetzt:

a) Formamid als DCCA :

- * 365 μ l Wasser
- * 300 μ l TMOS
- * 250 μ l Farbstofflösung
- * 250 μ l Formamid
- * 40 μ l konz. Salpetersäure

b) Oxalsäure als DCCA :

- * 750 μ l Wasser
- * 450 μ l TMOS
- * 250 μ l Farbstofflösung
- * 1,8 / 18 / 72 mg Oxalsäure

c) Triton X-100 als SAA :

- * 525 μ l Wasser
- * 300 μ l TMOS
- * 225 μ l Farbstofflösung
- * 225 μ l Triton-Lösung
- * 75 μ l Salzsäure (10^{-1} mol/l)

d) CTAB bzw. BTAB als SAA :

- * 230 μ l Wasser
- * 250 μ l TMOS
- * 250 μ l Methanol
- * 10 μ l Farbstofflösung
- * 50 μ l CTAB-Lösung
- * 50 μ l Natronlauge (10^{-3} mol/l)

Die in den Mischungszusammensetzungen a), b) und c) verwendete Farbstofflösung besaß eine Konzentration von $2 \cdot 10^{-3}$ mol/l, in Zusammensetzung d) eine Konzentration von 0,04 Gew%.

3.2.2 Mischungen zur Herstellung von Bulk-Gläsern und Gelfilmen

Zur Herstellung mechanisch stabiler Bulk-Gläser sowie rißfreier Gelfilme erwiesen sich letztendlich die folgenden Mischungszusammensetzungen als geeignet:

<u>Bulk-Glas :</u>	<u>Gelfilm :</u>
* 230 µl Wasser	* 200 µl Wasser
* 250 µl TMOS	* 200 µl TMOS
* 250 µl Methanol	* 200 µl Farbstofflösung
* 10 µl Farbstofflösung	* 50 µl Triton-Lösung
* 50 µl CTAB-Lösung	* 20 µl Salzsäure (10^{-1} mol/l)
* 50 µl Natronlauge (10^{-1} mol/l)	* 20 µl Natronlauge (10^{-1} mol/l)

Die verwendeten Farbstofflösungen besaßen folgende Konzentrationen:

Herstellung von Bulk-Gläsern: 0,04 Gew%

Herstellung von Gelfilmen: 10^{-2} mol/l

Falls einzelne Komponenten bei bestimmten Untersuchungen variiert wurden, so ist dies im folgenden entsprechend vermerkt.

3.3 Herstellung der Sensoren

Wie aus Abbildung 3.1 ersichtlich wird, erfolgte die Herstellung von Bulk-Gläsern und die Beschichtung von Glaträgern mit Gelfilmen in einem ähnlichen Verfahrensablauf. Der Unterschied der beiden Prozeßverläufe liegt außer in der Zusammensetzung der Eduktmischungen vor allem in der Wahl der Katalyseform.

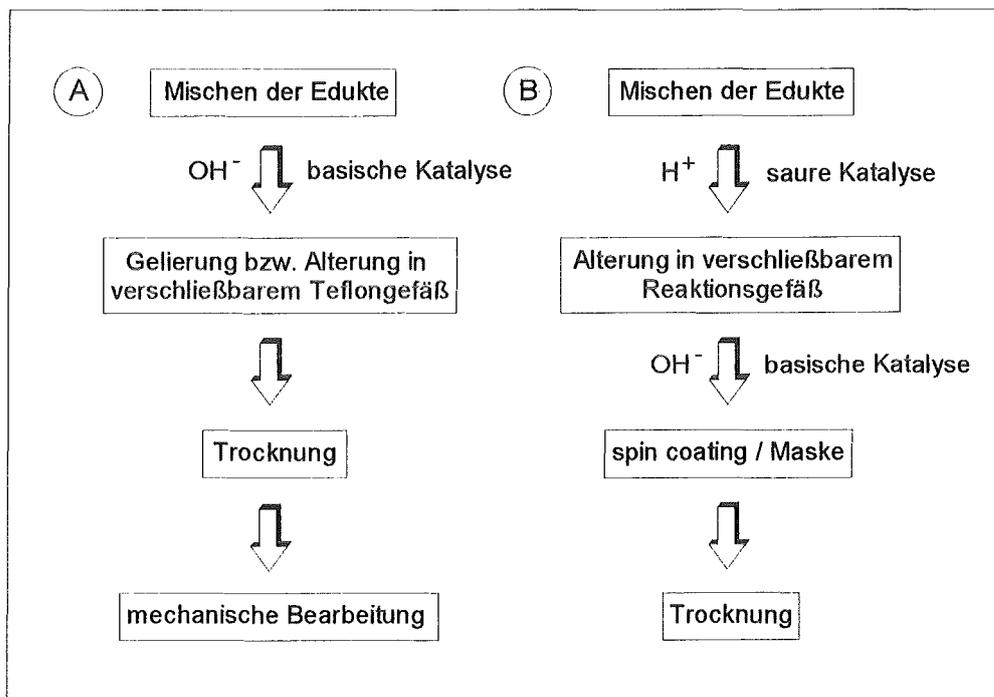


Abb. 3.1: Verfahrensablauf bei der Herstellung von Bulk-Gläsern (A) und Gelfilmen (B)

A) Bei der Herstellung von Bulk-Gläsern wurden die bereits erwähnten Edukte miteinander gemischt. Durch basische Katalyse geliert die Lösung binnen weniger Minuten. Die Alterung des erzielten Gels, das bedeutet eine weitere Quervernetzung und Gerüstumordnung unter moderaten Bedingungen, erfolgte in einem verschleißbaren Teflongefäß bei Raumtemperatur über einen Zeitraum von zwei Tagen. Nach einer vier-tägigen Trocknung bei 40°C ist eine mechanische Bearbeitung der Bulk-Gläser durch Schleifen und Polieren möglich.

In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, daß man bei einer Trocknungstemperatur von 40°C kein Glas sondern ein getrocknetes Gel, ein Xerogel, erhält. Der Gel-Glas-Übergang findet erst bei weit höheren Sintertemperaturen (> 700°C) statt. Dennoch werden die während dieser Arbeit hergestellten, monolithischen Xerogele als **Bulk-Gläser** bezeichnet, da dieser Begriff in der Literatur eingeführt ist und durchgehend verwendet wird.

B) Bei der Beschichtung von Glaträgern mit dünnen sensitiven Gelfilmen wurde eine gemischte, zweistufige Katalyse eingesetzt. Zunächst wurden die Edukte unter Zugabe von Säure miteinander gemischt. Die im Säuren sehr langsam verlaufende Gelierung (mehrere Tage bis Wochen) erfolgte in einem verschließbaren Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur. Nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden wurde in einem zweiten Katalyseschritt Natronlauge zugegeben. Durch die basische Katalyse verläuft die Gelierung innerhalb kürzester Zeit, die Viskosität des Sols steigt rasch an. Nach zehn Minuten wurde die nun dickerflüssige Mischung auf einen runden Glaträger ($\varnothing = 30$ mm, $d = 1$ mm), der in einem entsprechend gefertigten Adapter einer Zentrifuge positioniert wurde, aufgegeben. Nach weiteren zwei Minuten wurde die überschüssige Lösung mit einer Rotationsgeschwindigkeit von etwa 1000 U/min abgeschleudert. Die resultierenden Gelfilme wurden bei 40°C über einen Zeitraum von 24 Stunden getrocknet.

Den Adapter für das spin-coating-Verfahren zeigt Abbildung 3.2.

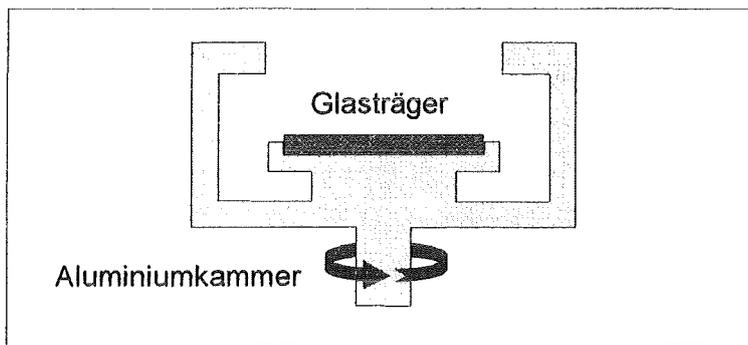


Abb. 3.2: Adapter für spin-coating-Verfahren

Zur Herstellung lateral strukturierter Gelfilme wurden rechteckige Glaträger (38 mm, 26 mm, $d = 1$ mm) über eine entsprechend gefertigte Maske aus selbstklebender Folie mittels spin-coating beschichtet. Die Zusammensetzung der Eduktmischung sowie der beschriebene Verfahrensablauf wurden beibehalten.

Nachdem die generelle Zusammensetzung der Eduktmischung und das Herstellungsverfahren für Xerogelstrukturen nun bekannt sind, soll an dieser Stelle kurz auf die Berechnung bzw. Abschätzung der Farbstoffkonzentration im Bulk-Glas bzw. Gelfilm eingegangen werden:

a) **Bulk-Gläser:** die Kenntnis des eingesetzten Volumens an Eduktmischung (V_{EM}) und die definierte Form des resultierenden Bulk-Glases ($d = 0,15$ cm und $\varnothing = 1,2$ cm) ermöglichen eine Berechnung der Farbstoffkonzentration in der Gelmatrix.

mit: $V_{EM} = 1 \text{ ml}$, $V_{Gel} = 0,17 \text{ cm}^3 = 0,17 \text{ ml}$, $c_{EM} (\text{BKG}) = 5,44 \cdot 10^{-6} \text{ mol/l}$
 $\Rightarrow c_{Gel} (\text{BKG}) = c_{EM} (\text{BKG}) \cdot V_{EM} / V_{Gel} = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$
 $\Rightarrow \text{Schrumpungsgrad } \alpha = V_{EM} / V_{Gel} = 1 \text{ ml} / 0,17 \text{ ml} \approx 6$

Auf dieser Grundlage wurden die Konzentrationen der verschiedenen Farbstoffkombinationen im Bulk-Glas bestimmt; die errechneten Werte sind in den Legenden der einzelnen Grafiken angegeben.

b) Bedingt durch den Einsatz des spin-coating-Verfahrens bei der Herstellung von Gelfilmen ist das Volumen der auf dem Glasträger verbleibenden Eduktmischung nicht bekannt. Eine zu Bulk-Gläsern analoge Berechnung der Farbstoffkonzentration im Gel ist unmöglich; sie kann lediglich anhand der beiden folgenden, unterschiedlichen Ansätze abgeschätzt werden:

1. Annahme: der Schrumpungsgrad bei Bulk-Glas und Gelfilm ist gleich.

mit: $c_{EM} (\text{BKG}) = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l} \Rightarrow c_{Gel} (\text{BKG}) = c_{EM} (\text{BKG}) \cdot \alpha = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

2. Annahme: die Extinktionskoeffizienten des Farbstoffs in wässriger Lösung und in der Gelmatrix sind gleich, d.h. $\epsilon_{\max} (616 \text{ nm}, \text{H}_2\text{O}) = \epsilon_{\max} (624 \text{ nm}, \text{Gel})$.

Mit dem in Kap 4.7 angegebenen Extinktionskoeffizienten von Bromkresolgrün in wässriger Lösung und der bekannten Schichtdicke der erzielten Filme kann die Farbstoffkonzentration im Gel nach das Lambert-Beer-Bouguer'schen Gesetz ermittelt werden:

mit: $d \approx 600 \text{ nm}$, $\epsilon_{\max} (616 \text{ nm}) = 4,6 \cdot 10^4 \text{ l/mol}\cdot\text{cm}$, $E (624 \text{ nm}) = 0,06$
 $c_{Gel} (\text{BKG}) = E / \epsilon_{\max} \cdot d = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol/l}$

Da in diesem Fall nur unter bestimmten, nicht belegten Annahmen eine Abschätzung erfolgen konnte, wurde in den Kapiteln über Untersuchungen zu Gelfilmen auf eine Konzentrationsangabe in den Legenden der Grafiken verzichtet.

3.4 Absorptionmessungen

3.4.1 Messungen in Lösung

Zur Aufnahme von Absorptionsspektren in wässriger Lösung wurden Farbstofflösungen mit einer Konzentration von $2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$ eingesetzt. Die Absorptionmessungen wurden mit einem Zweistrahlabsorptionsspektrometer der Firma Shimadzu, Modell UV-2100, durchgeführt.

3.4.2 pH-Messung mit Bulk-Gläsern

3.4.2.1 Messungen mit dem Absorptionsspektrometer

Bei der Beprobung von Bulk-Gläsern zur Bestimmung des pH-Wertes mit dem bereits oben genannten Absorptionsspektrometer wurde die in Abbildung 3.3 gezeigte Durchflußküvette eingesetzt.

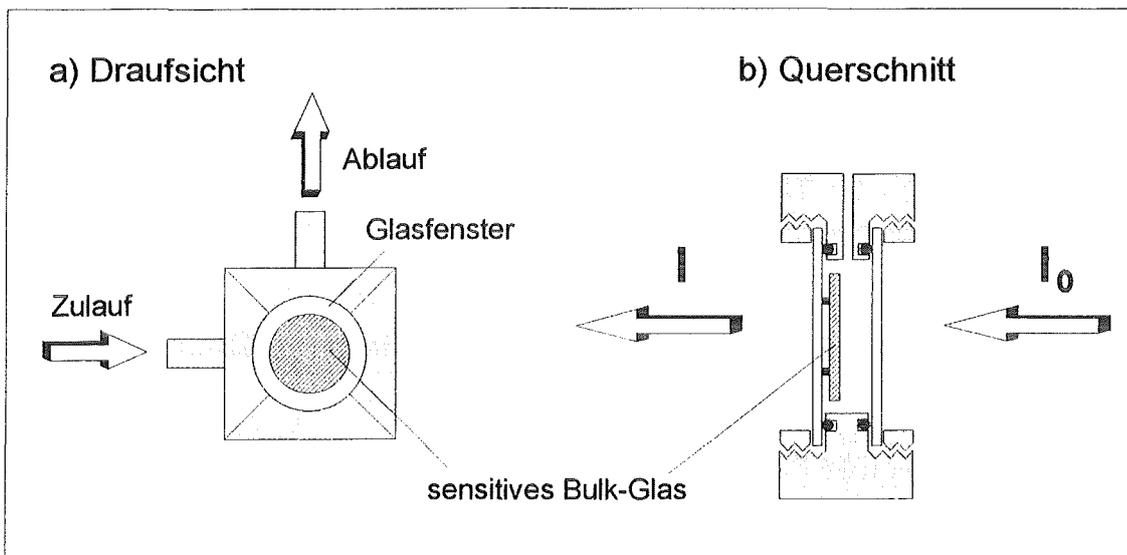


Abb. 3.3: Durchflußküvette zur pH-Bestimmung beim Einsatz von Bulk-Gläsern

Der Innenraum der vollständig aus Plexiglas bestehenden Durchflußküvette (44 mm x 44 mm x 20 mm) ist über O-Ringe und zwei Glasfenster ($\varnothing = 30$ mm) nach außen hin abgedichtet. Er faßt ein Probenvolumen von etwa 0,8 ml. Der Zulauf von der Seite und der Ablauf nach oben gewährleisten den blasenfreien Lösungstransport. Aufgrund ihrer Schichtdicke von ca. 1,5 mm wurden die Bulk-Gläser ($\varnothing = 12$ mm) mit kleinen Abstandhaltern an der Innenseite eines Glasfensters befestigt, um einen allseitigen Analytkontakt zu ermöglichen.

3.4.2.2 Messungen mit dem verkleinerten Meßaufbau

Durch eine Reduzierung des Durchmessers und der Schichtdicke durch mechanisches Bearbeiten, wie Schleifen und Polieren, konnten die Bulk-Gläser als sensitive Schichten in einem verkleinerten Meßaufbau verwendet werden. Durch die Immobilisierung der verschiedenen pH-Indikatoren BKG, BKP und PR in einzelnen Gelstrukturen wurde exemplarisch ein Sensorarray aufgebaut. Den hierfür zusammengestellten, verkleinerten sowie vereinfachten meßtechnischen Aufbau gibt Abbildung 3.4 wieder.

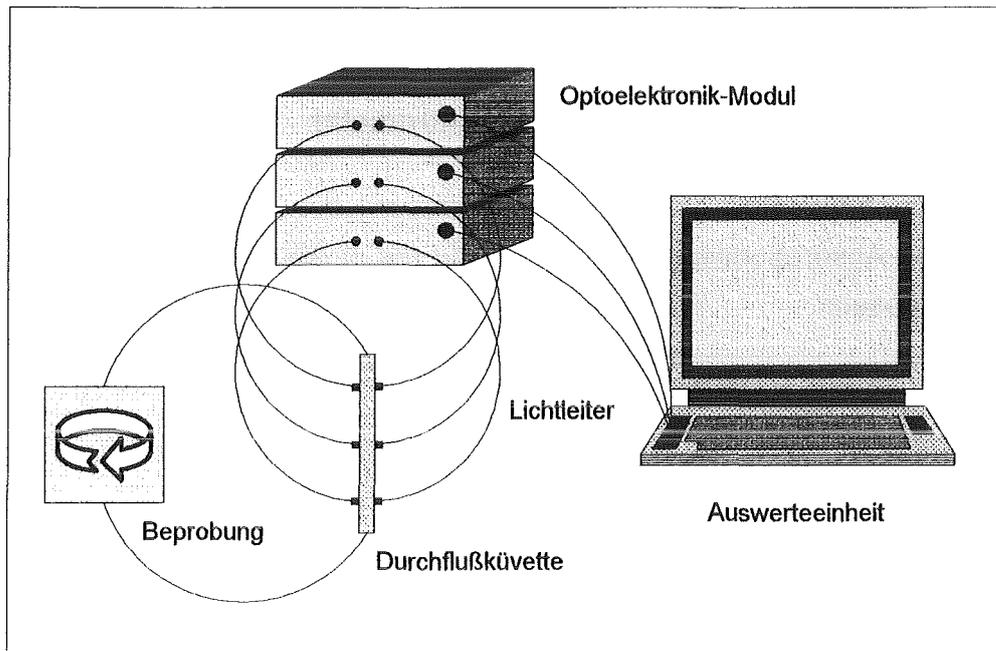


Abb. 3.4: Vereinfachter und verkleinerter meßtechnischer Aufbau

Durch den Einsatz von LEDs als Lichtquellen und Faseroptik zur Lichtführung wurde eine bedeutende Vereinfachung des Meßaufbaus möglich. Er setzt sich aus den folgenden Komponenten zusammen:

1. **Optoelektronik-Module:** sie enthalten als funktionelle Komponenten jeweils eine LED als Lichtquelle (grün, gelb, orange), eine Referenz-LED ($\lambda_{em} = 820 \text{ nm}$) sowie eine Photodiode als Detektor. Die verwendeten LEDs werden gepulst betrieben (1 kHz); die emittierte Strahlung wird über Lichtleiter zur sensitiven Schicht in der Durchflußküvette und weiter auf die Photodiode geführt. Durch einen Lock-in-Verstärker werden lediglich die Unterschiede des Meß- und Referenzkanals erfaßt; am Verstärkerausgang wird ein analoger, der Differenz der beiden Kanäle proportionaler Spannungswert ausgegeben.
2. **Beprobungseinheit:** eine Schlauchpumpe gewährleistet eine kontinuierliche Beprobung der sensitiven Schichten.
3. **Auswerteeinheit:** sie gibt als Signalverlauf die mit dem pH-Wert korrelierenden Spannungswerte als Funktion der Beprobungszeit wieder.
4. **Durchflußküvette:** sie besitzt den in Abbildung 3.5 dargestellten Aufbau. Die Durchflußzelle (40 mm x 40 mm x 18 mm) ist vollständig aus Plexiglas gefertigt und besteht aus vier Ebenen. Die beiden Außenteile dienen als Halterung für die fest fixierten, zu- und abführenden Lichtleitfasern ($\varnothing = 1 \text{ mm}$). Das erste Zwischenstück beinhaltet die drei sensitiven Schichten; drei größenreduzierte Bulk-Gläser ($\varnothing = 3 \text{ mm}$, $d = 1 \text{ mm}$) wurden mit Silikonkleber in den Vertiefungen der Plexiglasscheibe befestigt.

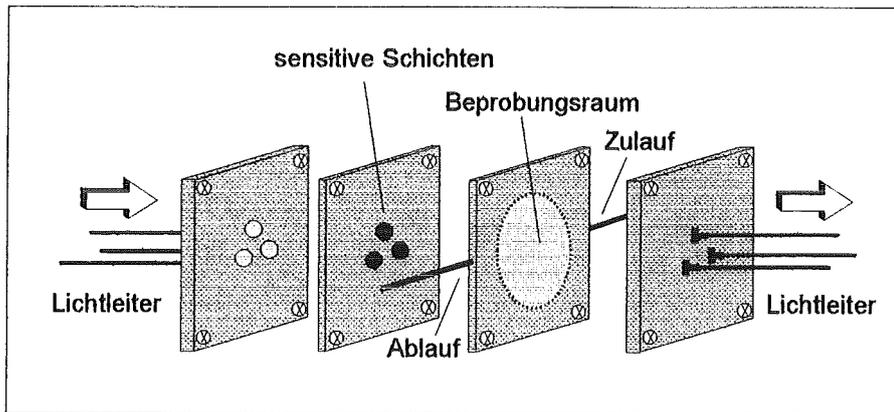


Abb. 3.5: Durchflußküvette zur Beprobung von Bulk-Gläsern

In das zweite Zwischenstück ist der Beprobungsraum eingelassen, der über einen O-Ring nach außen abgedichtet wird.

Die verwendeten LEDs besitzen die in Abbildung 3.6 gezeigten Emissionsspektren. Sie wurden mit einem Diodenarrayspektrometer der Firma Hewlett Packard vom Typ 8452A aufgezeichnet.

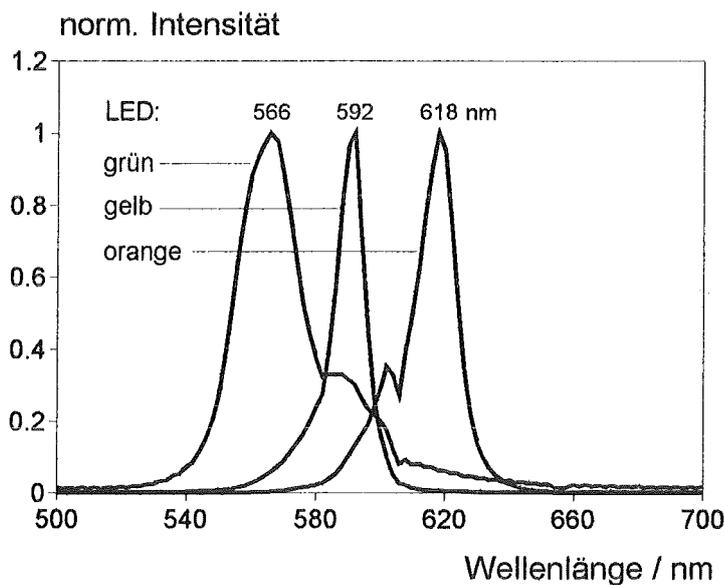


Abb. 3.6: Normierte Emissionsspektren der eingesetzten LEDs

3.4.3 pH-Messung mit Gelfilmen

Zur pH-Messung mit Gelfilmen wurde der in Abbildung 3.4 gezeigte, weiter vereinfachte meßtechnische Aufbau verwendet. Da die drei ausgewählten pH-Indikatoren im Gelfilm coimmobilisiert wurden, konnten die Messungen mit einem einzigen Optoelektronik-Modul (gelbe LED, $\lambda_{\max} = 592 \text{ nm}$) durchgeführt werden.

Der Einsatz einer einzelnen sensitiven Schicht neben einer einzigen zu- und abführenden Lichtleitfaser ermöglichten eine Vereinfachung der verwendeten, in Abbildung 3.7 dargestellten Durchflußküvette. Materialien und Abmessungen der Küvette blieben annähernd gleich; das Zwischenstück mit den drei bearbeiteten Bulk-Gläser als sensitive Schichten entfiel, da der beschichtete Glasträger in einer Vertiefung des Außenteils fixiert wurde.

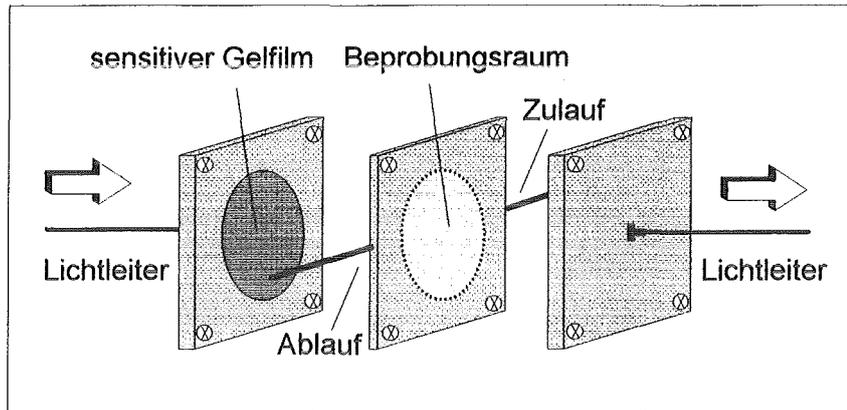


Abb. 3.7: Durchflußküvette zur Beprobung von Gelfilmen

3.4.4 pH-Messung mit strukturierten Gelfilmen

Unter Einsatz einer entsprechend gefertigten Maske konnten Glasträger mittels spin-coating mit strukturierten Gelfilmen beschichtet werden. Auf diese Weise wurden Strukturen in Streifengeometrie (38 mm, 1 mm, $d \approx 600$ nm) auf einem rechteckigen Glasträger aufgebracht.

Die pH-Messungen mit diesen strukturierten Gelfilmen erfolgten mit Hilfe eines Optical Simultaneous Multichannel Analyzers (OSMA) der Firma Spectroscopy Instruments.

Charakteristisch für dieses Spektrometer ist, daß mit einem Kontinuum angeregt wird und die spektrale Zerlegung des Lichts in die einzelnen Wellenlängen erst nach Durchstrahlung der Probe im Detektor erfolgt. Der Detektor besteht aus zwei Einheiten: zum einen aus einem optischen Gitter für die Auftrennung des Lichts und zum anderen aus einem Diodenarray, einer Zeile aus 1024 Photodioden, die eine simultane Detektion über den gesamten Spektralbereich gestatten.

Die verwendete Durchflußküvette (Abb.3.8) ist vollständig aus Teflon gearbeitet. Die sensitive Schicht steht über den Zu- und Ablauf mit der Probelösung in Kontakt. Zur Lichtführung werden Lichtfaserbündel eingesetzt.

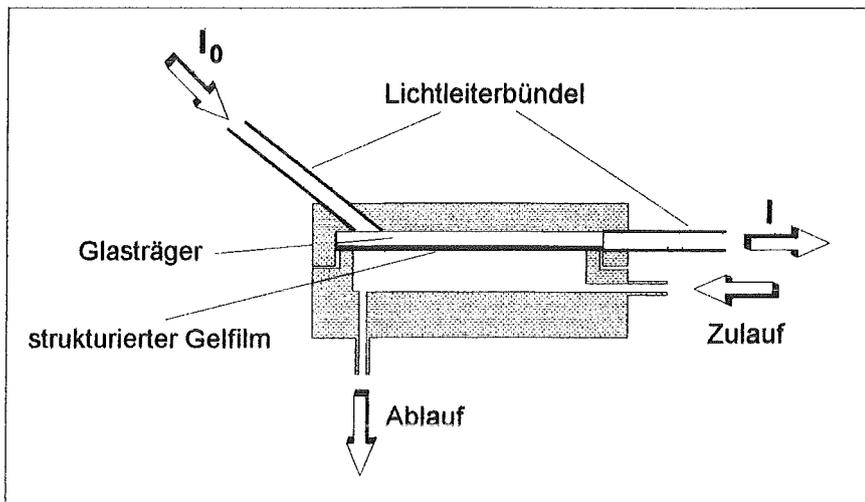


Abb. 3.8: Durchflußküvette zur Beprobung strukturierter Gelfilme

Wie im Rahmen einer Dissertation im Arbeitskreis gezeigt werden konnte [52], läßt sich bei schrägem Lichteinfall eine Mehrfachreflexion der Strahlung im Innenraum zwischen Boden und Decke der Küvette erzielen (Abb. 3.9).

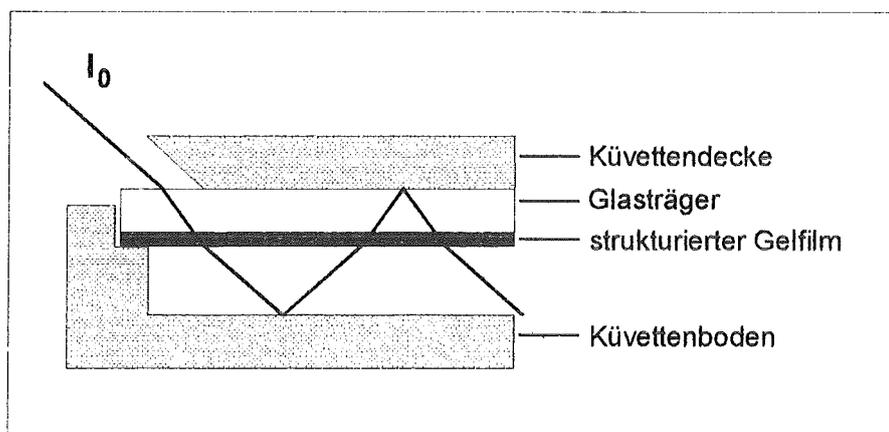


Abb. 3.9: Strahlungsverlauf in der Durchflußküvette

Die vielfache Wechselwirkung zwischen Anregungslicht und sensitiver Schicht führt zu einer Erhöhung der resultierenden Extinktionswerte. Ein Einstrahlwinkel von etwa 40° erwies sich als optimal und ergab eine Steigerung der Absorption um etwa den Faktor 10 im Vergleich zur einfachen, senkrechten Durchstrahlung der Schicht.

3.5 Physikalische Charakterisierung der sensitiven Schichten

1. **Rasterelektronenmikroskopie:** die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen wurden mit Hilfe eines Rasterelektronenmikroskops vom Typ SR50-A der Firma International Scientific Instruments aufgezeichnet. Sie dienten zur Bestimmung der Oberflächenbeschaffenheit sensitiver Gelfilme.
2. **Dektak:** zur Bestimmung der Schichtdicke von Gelfilmen stand im Institut für Mikrosystemtechnik des Forschungszentrums Karlsruhe ein Tastschnittgerät der Firma Tencor Instruments vom Typ P2 - Long Scan Profiler zur Verfügung.
3. **Porosimetrie:** Die Bestimmung der Porosität von Bulk-Gläsern erfolgte mittels N_2 -Adsorption. Diese Messungen wurden dankenswerterweise bei der Firma Merck im Labor von Herrn Dr. Krebs und Herrn Lubda durchgeführt.

4. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Vorstellung und Diskussion der Ergebnisse ist in die zwei folgenden Abschnitte unterteilt:

Untersuchungen an Bulk-Gläsern (Kap.4.1 - 4.10)

Untersuchungen an Gelfilmen (Kap.4.11 - 4.19)

4.1 Herstellung von Bulk-Gläsern

Ein bedeutendes Problem bei der Herstellung von Gel- bzw. Glasstrukturen mittels Sol-Gel-Technik ist die Ausbildung von feinen Haarrissen während des Trocknungsvorgangs und damit verbunden die Tendenz des erzielten Xerogels bzw. Glases zum Bruch bei mechanischer Beanspruchung. Die durch Kapillarkräfte bzw. -spannungen im trocknenden Gel verursachte Rißbildung kann durch eine sehr langsame und kontrollierte Verdampfung der Porenflüssigkeit vermieden werden. Wesentlich weniger zeitintensiv ist der Zusatz chemischer Additive zur Eduktmischung, die eine Verkürzung der Trocknungszeit unter Erhalt rißfreier Strukturen erlauben.

Sowohl die Trocknung kontrollierende Substanzen (DCCAs) als auch oberflächenaktive Agenzien (SAAs) wurden in unterschiedlichen Mischungszusammensetzungen verwendet, um ihren Einfluß auf die Beschaffenheit des resultierenden Xerogels zu charakterisieren (Tab. 4.1).

Tab. 4.1: Eignung verschiedener DCCAs und SAAs zur Vermeidung von Rißbildung

DCCA / SAA	rißfreie Trocknung	Sensoreinsatz
Oxalsäure	–	-----
Formamid	+	Bruch bei Kontakt mit H ₂ O
Triton X-100	–	-----
BTAB	+	Bruch bei Kontakt mit H ₂ O
CTAB	+	rißfreier Einsatz möglich

Durch eine Beeinflussung von Hydrolyse- und Kondensationsreaktion kontrollieren DCCAs die Porengrößenverteilung im Glas, demzufolge den jeweiligen Dampfdruck der Porenflüssigkeit und somit das Ausmaß der auftretenden Spannungen im trocknenden Gel [24].

Als DCCAs fanden Oxalsäure und Formamid Verwendung. Während sich durch den Zusatz von Oxalsäure die Ausbildung von Rissen und der Bruch des Bulk-Glases nicht verhindern ließ, gewährleistete Formamid eine rißfreie Trocknung des Gels.

Das durch seine Aminofunktion als Base wirkende Formamid behindert die Hydrolyse, indem es bei saurer Katalyse mit der entsprechenden Silankomponente in der Protonierungsreaktion in Konkurrenz tritt. Es fördert somit die Kondensation unvollständig hydrolysierter Spezies, was zu einem erhöhten Anteil an RO-Gruppen im SiO_2 -Gerüst führt [53,54]. Demzufolge resultiert ein weitmaschiges und vergleichsweise weniger dichtes, dreidimensionales Netzwerk mit großen, einheitlichen Poren. Ein größerer mittlerer Porenradius sowie eine stark verringerte Porengrößenverteilung reduzieren die unterschiedlichen Verdampfungsraten und gewähren das gleichmäßige Wachstum des Polymers.

Allerdings erwiesen sich die unter Zusatz von Formamid hergestellten Bulk-Gläser als stark hygroskopisch. Durch Adsorption von Luftfeuchtigkeit bildeten sich kleine Tröpfchen auf der Oberfläche aus. Zudem kam es bei Kontakt mit Wasser zum Bruch der Gelstruktur. Dies ist darauf zurückzuführen, daß ein Teil des hygroskopisch wirkenden Formamids auch nach der Trocknung in den Poren zurückbleibt. Die Adsorption von Wasser an der Oberfläche löst somit erneut Spannungen zwischen Bulk (dem Gelinneren) und der Geloberfläche aus.

Oberflächenaktive Substanzen verringern die Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase und vermindern dadurch die im trocknenden Gel auftretenden Spannungen. Auf ihre Eignung hin wurden sowohl Triton X-100, ein gemischter Polyether, als auch zwei quartäre Ammoniumsalze, BTAB und CTAB, untersucht.

Das beim Aufbringen dünner Gelfilme auf Glasträger mit Erfolg eingesetzte Triton X-100 führte bei der Herstellung von Bulk-Gläsern nicht zum gewünschten Ziel. Die Gelschichten brachen während der Trocknung entzwei, ein Sensoreinsatz war unmöglich.

Erfolgreicher gestaltete sich die Zugabe quartärer Ammoniumsalze zur Eduktmischung. Die Ausbildung von Rissen während der Wärmebehandlung konnte in beiden Fällen vermieden werden. Während jedoch die mit BTAB versetzten Bulk-Gläser bei Kontakt mit Wasser brachen, erwiesen sich die unter Zusatz von CTAB hergestellten Gelstrukturen als mechanisch stabil. Für die nachfolgenden Untersuchungen an Bulk-Gläsern wurde CTAB als stabilisierendes, chemisches Additiv der Eduktmischung zugesetzt.

Wie in der Literatur beschrieben, beruht die Wirkungsweise von CTAB u.a. auf der elektrostatischen Wechselwirkung zwischen freien Elektronenpaaren von Silanolgruppen an der Matrixoberfläche und dem positiv geladenen quartären Ammoniumion [55]. Durch diese Fixierung der Ammoniumionen wird die Geloberfläche mit einem hydrophoben Schutzfilm überzogen, der bei Kontakt mit Lösung den Wassereintritt in die Poren verlangsamt und so genügend Zeit zum Spannungsausgleich bietet. Eine weitergehende Diskussion des CTAB-Einflusses folgt in Kapitel 4.6.4.

4.2 Charakterisierung der Farbstoffe in wässriger Lösung

Die Titrationskurve eines pH-Indikators in einem bestimmten Medium erhält man durch Auftragung der am Absorptionsmaximum gemessenen Extinktionswerte als Funktion des pH-Wertes. Der quasi-lineare Teil der S-förmigen Kurve, der sich über etwa zwei pH-Einheiten erstreckt, gibt den Meßbereich des eingesetzten Indikators wieder. Um einen möglichst weiten Einsatzbereich abdecken zu können, wurden drei Absorptionsfarbstoffe ausgewählt, deren pK_s -Werte in dem Maße differieren, daß sich ihre jeweiligen Umschlagsbereiche gegenseitig überschneiden.

Als pH-Indikatoren wurden die Sulfonphthaleine Bromkresolgrün, Bromkresolpurpur und Phenolrot verwendet. Charakterisiert wurden die Farbstoffe in wässriger Lösung durch die graphische Ermittlung ihres pK_s -Wertes (s. Anhang 7.3) anhand der angegebenen, normierten Titrationskurven (Abb. 4.1).

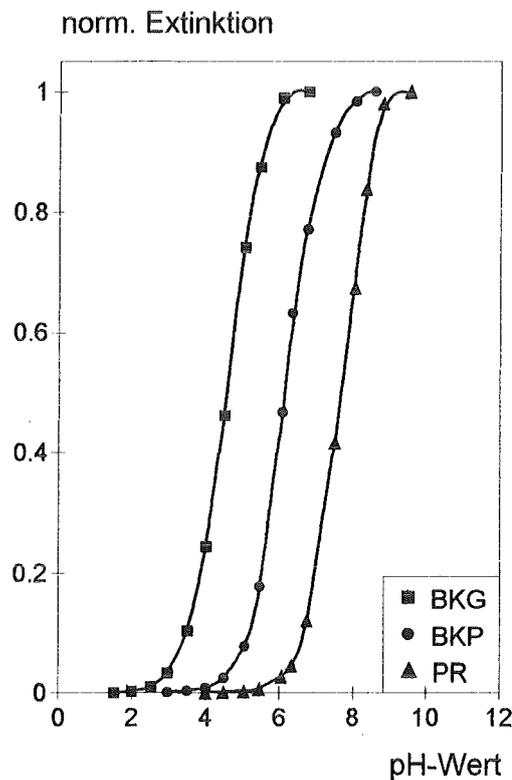


Abb. 4.1: Titrationskurven von BKG, BKP und PR in wässriger Lösung
($c = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$ cm, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Puffermischungen pH 1 - pH 10)

Die drei Absorptionsfarbstoffe unterscheiden sich in der Art sowie der Anzahl ihrer Substituenten an den beiden merichinoiden Ringstrukturen (vgl. Anhang 7.2.1). Diese beeinflussen sowohl die Lage des Absorptionsmaximums (Abb. 4.2) als auch den Säurecharakter und damit den pK_s -Wert des Indikators.

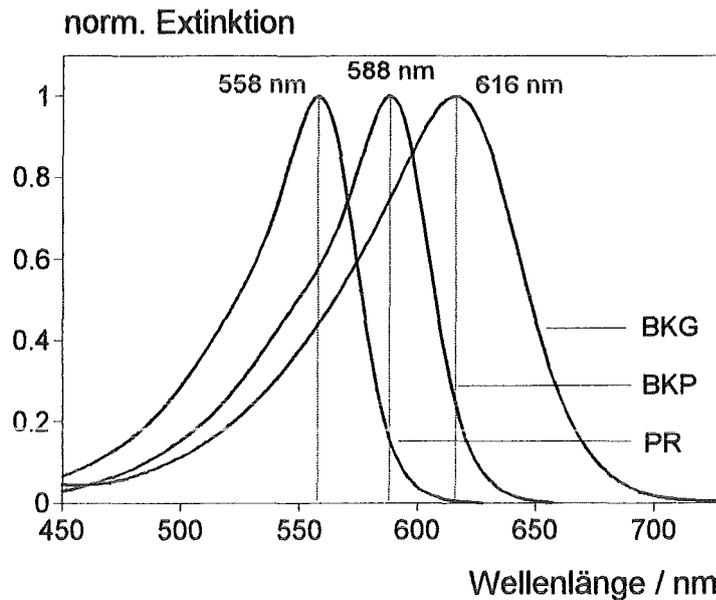


Abb. 4.2: Absorptionsmaxima von BKG, BKP und PR in wässriger Lösung
($c = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$ cm, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: pH 6 (BKG), pH 8 (BKP), pH 9 (PR))

Bromsubstituenten besitzen aufgrund ihrer freien Elektronenpaare einen +M-Effekt, d.h. sie vergrößern als Elektronendonatoren das delokalisierte π -Elektronensystem. Methylgruppen stellen durch Hyperkonjugation Elektronen zur Verfügung. Beide Gruppierungen bewirken einen bathochromen Effekt; das Absorptionsmaximum wird mit zunehmender Substituentenzahl zu höheren Wellenlängen verschoben. Zudem besitzen Bromatome aufgrund ihrer Elektronegativität einen -I-Effekt, d.h. sie ziehen Bindungselektronen stärker zu sich heran, polarisieren damit die entsprechende kovalente Bindung und verstärken dadurch die Acidität der benachbarten OH-Gruppe.

Mit steigender Anzahl an Bromsubstituenten verschiebt sich demzufolge der pK_s -Wert eines Sulfonphthaleins zu niedrigeren pH-Werten.

Tabelle 4.2 gibt sowohl die Absorptionsmaxima als auch die experimentell bestimmten sowie die aus der Literatur entnommenen pK_s -Werte der drei Indikatoren wieder [56].

Tab. 4.2: Absorptionsmaxima und pK_s -Werte von BKG, BKP und PR
in wässriger Lösung

Farbstoff	λ_{max} / nm	pK_s (exp)	pK_s (Lit.)
BKG	616	$4,6 \pm 0,06$	4,7
BKP	588	$6,1 \pm 0,04$	6,3
PR	558	$7,8 \pm 0,04$	7,9

Die experimentell ermittelten pK_s -Werte zeigen in allen Fällen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturdaten. Die pK_s -Werte der einzelnen Farbstoffe unterscheiden sich jeweils um etwa 1,5 - 1,7 pH-Einheiten, so daß sich eine genügend große Überschneidung ergibt und damit eine Erweiterung des Meßbereichs möglich sein sollte.

4.3 Charakterisierung der immobilisierten Farbstoffe

Durch chemisches Doping, d.h. durch Zugabe des sensitiven Reagenzes zur Eduktmischung, wurden die pH-Indikatoren in der Gelmatrix, vermutlich in Hohlräumen und Nischen des weitläufigen Porensystems, immobilisiert. Trotz der Fixierung über elektrostatische Wechselwirkung und der eventuellen Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen bleibt ihnen eine gewisse Beweglichkeit erhalten. Das Säure-Base-Verhalten des Farbstoffs ist, wie in Abbildung 4.3 zu erkennen ist, auch im immobilisierten Zustand gegeben.

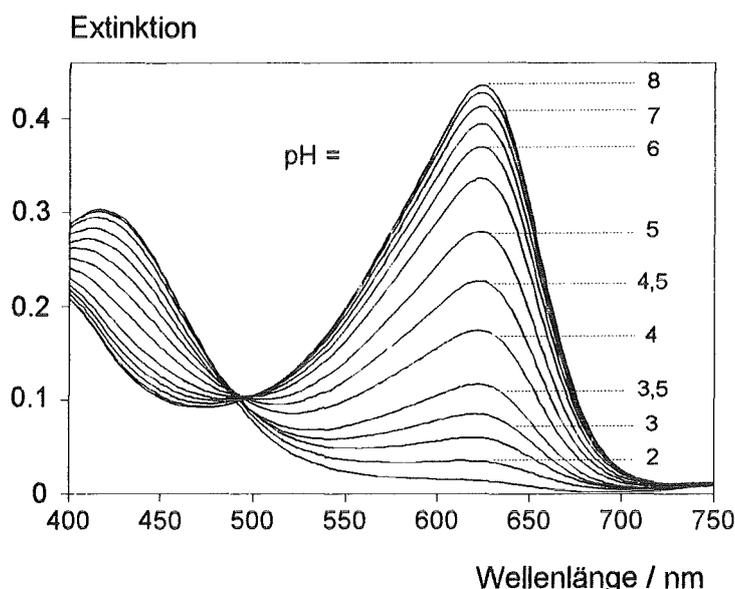


Abb. 4.3: Absorptionsspektren von immobilisiertem BKG mit steigendem pH-Wert ($c = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $T = 25^\circ\text{C}$, $d = 1,5 \text{ mm}$, Puffer: Puffermischungen pH 1 - pH 8)

Die Immobilisierung des Farbstoffs in der Gelmatrix resultiert in einer Änderung des Absorptionsmaximums und des pK_s -Wertes. Das Absorptionsmaximum von Bromkresolgrün wird um etwa 8 nm zu höheren Wellenlängen verschoben (Abb. 4.4).

Durch die Immobilisierung im Bulk-Glas verändert sich die chemische Umgebung des Farbstoffs [23]. Die unterschiedliche Polarität dieser Umgebung in den beiden Medien, wässrige Lösung und Gelmatrix, ist für die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums verantwortlich.

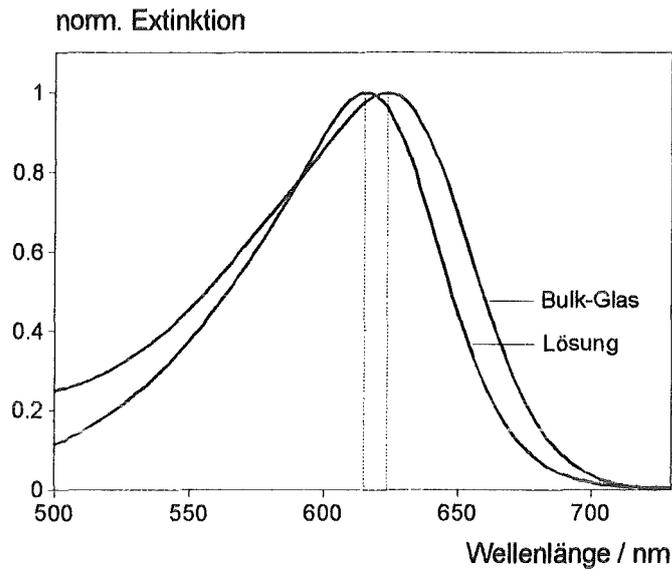


Abb. 4.4: Verschiebung des Absorptionsmaximums von BKG bei Immobilisierung (Bulk-Glas: $c = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $d = 1,5 \text{ mm}$, Lösung: $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: pH 8 bzw. pH 6)

Die Verschiebung des pK_s -Wertes zu niedrigeren pH-Werten durch Immobilisierung des Farbstoffs in der Gelmatrix zeigt Abbildung 4.5.

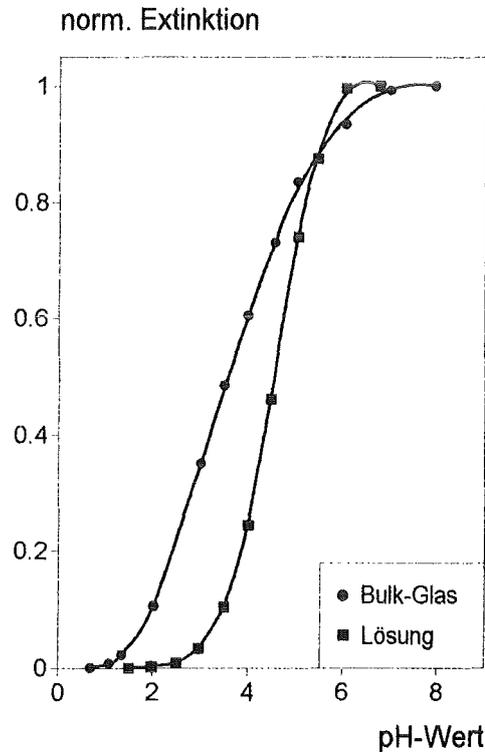


Abb. 4.5: Verschiebung des pK_s -Wertes von BKG bei Immobilisierung (Bulk-Glas: $c = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/cm}^3$, $d = 1,5 \text{ mm}$, Lösung: $c = 2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $d = 1 \text{ cm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Puffermischungen pH 1 - pH 8)

Tabelle 4.3 faßt die erhaltenen Werte für die immobilisierten Indikatoren zusammen.

Tab. 4.3: Absorptionsmaxima und pK_s -Werte von BKG, BKP und PR in wässriger Lösung und im Gel

Farbstoff	λ_{\max} (H ₂ O) / nm	λ_{\max} (Gel) / nm	pK_s (H ₂ O)	pK_s (Gel)
BKG	616	624	4,6	3,5 ± 0,07
BKP	588	596	6,1	5,2 ± 0,06
PR	558	564	7,8	6,5 ± 0,06

Ob für die Verschiebung des Absorptionsmaximums und des pK_s -Wertes des Farbstoffs die eventuell geringere Polarität der Matrixoberfläche verantwortlich ist, oder ob das Additiv CTAB einen entsprechenden Einfluß ausübt, wird in den beiden folgenden Kapiteln diskutiert.

4.4 Charakterisierung der Farbstoffe in wässriger CTAB-Lösung

Da die Herstellung CTAB-freier Bulk-Gläser trotz moderater Wärmebehandlung nicht gelang, wurde der Einfluß der oberflächenaktiven Substanz auf die Eigenschaften des Indikators in wässriger CTAB-Lösung untersucht. Das molare Verhältnis von Farbstoff zu CTAB wurde 1 : 1000 gewählt und entsprach so dem Verhältnis in der Gelmatrix. Tabelle 4.4 gibt die charakteristischen Eigenschaften der Absorptionsfarbstoffe in den drei verschiedenen Medien wieder.

Tab. 4.4: Absorptionsmaxima und pK_s -Werte von BKG, BKP und PR in verschiedenen Medien

Farbstoff	H ₂ O	H ₂ O / CTAB	Gel
λ_{\max} (BKG) / nm	616	625	624
λ_{\max} (BKP) / nm	588	599	596
λ_{\max} (PR) / nm	558	570	564
pK_s (BKG)	4,6	4,1 ± 0,05	3,5
pK_s (BKP)	6,1	5,8 ± 0,04	5,2
pK_s (PR)	7,8	7,5 ± 0,05	6,5

In wässriger Lösung bewirkt der Zusatz des Detergenzes CTAB eine Verschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 10 nm zu höheren Wellenlängen. Weiterhin ist eine Veränderung des pK_s -Wertes zu niedrigeren pH-Werten deutlich erkennbar.

Die Verschiebung des Absorptionsmaximums sowohl in wässriger CTAB-Lösung als auch im Gel ist auf den solvatochromen Charakter der Sulfonphthaleine zurückzuführen. Als Solvatochromie bezeichnet man die Beeinflussung spektraler Eigenschaften wie Lage, Intensität und Form der Absorptionsbande durch das Lösungsmittel [57,58]. Sulfonphthaleine sind negativ solvatochrome Farbstoffe [59], d.h. mit abnehmender Polarität des Lösungsmittels bzw. der direkten Umgebung findet eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums statt. Dies resultiert aus der Tatsache, daß ein polares Lösungsmittel den Grundzustand des Farbstoffmoleküls und ein weniger polares den angeregten Zustand stärker solvatisiert.

Die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von Bromkresolgrün ist demnach durch eine verringerte Polarität des Mediums bedingt.

In wässriger Lösung bilden sich durch den Zusatz von CTAB geladene Micellen aus ($c > cmc$). Die Farbstoffmoleküle sind an der Phasengrenzfläche Micelle - wässrige Lösung lokalisiert. Die effektive Dielektrizitätskonstante, die für diesen Grenzbereich zu etwa 40 bestimmt wurde [59], gibt die verminderte Polarität wieder.

Für die Veränderung der Umgebungspolarität bei Einlagerung des Farbstoffs in das Gel kann entweder ebenfalls das coimmobilisierte CTAB oder aber als weitere Möglichkeit die chemische Beschaffenheit der Matrixoberfläche verantwortlich sein.

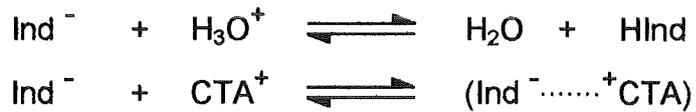
Der Einfluß der Matrix dürfte jedoch lediglich eine untergeordnete Rolle spielen, da aufgrund der relativ niedrigen Trocknungstemperatur von 40°C das resultierende Xerogel sowohl einen hohen Anteil an adsorptiv gebundenen Wassermolekülen als auch eine große Anzahl nicht kondensierter OH-Gruppen an der Oberfläche besitzt. Infolgedessen weist die Matrix einen ähnlich polaren Charakter wie eine wässrige Lösung auf [8,58]. Diese Überlegungen sprechen für die Annahme, daß auch im immobilisierten Zustand eine Wechselwirkung zwischen Detergenz und Indikator zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums führt.

Die Veränderung des pK_s -Wertes bei Immobilisierung des Farbstoffs in der Gelstruktur sollte ebenfalls durch das Detergenz CTAB bedingt sein. Die Verschiebung zu niedrigeren pH-Werten ist jedoch nicht auf die verringerte Polarität der Farbstoffumgebung zurückzuführen, da in diesem Falle der pK_s -Wert ansteigen müßte.

Zur Erklärung der Wirkungsweise des ionischen Detergenzes sind mehrere Ansätze denkbar:

1. Durch ihre direkte Nachbarschaft ist die Ausbildung eines Ionenpaares zwischen dem positiv geladenen, quartären Ammoniumion und dem negativ geladenen Farbstoffmolekül möglich [47,59].

Diese Verknüpfung durch elektrostatische Wechselwirkung kann entweder über das prototrope Phenolatanion oder aber über die Sulfonatgruppe erfolgen.



Die Wechselwirkung mit dem Phenolatanion führt zu einer Stabilisierung der deprotonierten Indikatorform. Eine höhere H^+ -Konzentration ist notwendig, um eine Protonierung der basischen Form zu erzielen. Der pK_s -Wert verschiebt sich folglich zu niedrigeren pH-Werten.

Eine Ionenpaarbildung kann, wie oben erwähnt wurde, auch zwischen der Sulfonatgruppe und dem positiven Ammoniumion erfolgen. Wie bereits für Brom- und Methylsubstituenten ausgeführt, übt die Sulfonatgruppierung ebenfalls einen Einfluß auf den pK_s -Wert des Indikators aus. Dieser Substituent wirkt aufgrund seiner negativen Ladung elektronenschiebend. Durch die Ausbildung des Ionenpaars wird diese Ladung weitgehend neutralisiert, der +I-Effekt der Sulfonatgruppe verschwindet und die Acidität des Indikators steigt.

2. Ein weiterer Ansatz zur Erklärung der pK_s -Wert-Verschiebung führt den Einfluß des ionischen Detergenzes auf einen Salzeffekt zurück: die Beeinflussung der Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Indikatorspezies im Grenzflächenbereich [60].

Eine Favorisierung von einem der beiden Ansätze, Ionenpaarbildung oder intermediärer Salzeffekt, ist anhand dieser Ergebnisse nicht möglich.

4.5 Variation des CTAB-Gehalts im Bulk-Glas

Durch eine Untersuchung von Bulk-Gläsern mit variierendem CTAB-Gehalt sollte die Annahme der Beeinflussung der Farbstoffeigenschaften durch CTAB gefestigt werden.

Tab. 4.5: Absorptionsmaximum und pK_s -Wert von BKG bei variierendem CTAB-Gehalt

Verhältnis BKG : CTAB	λ_{max} / nm	pK_s
1 : 1000 / Gel	624	$3,5 \pm 0,07$
1 : 100 / Gel	623	$3,8 \pm 0,06$
1 : 10 / Gel	623	$4,5 \pm 0,05$
wässrige Lösung, ohne CTAB	616	$4,6 \pm 0,06$

Der CTAB-Gehalt im Gel wurde stufenweise durch Verändern des BKG/CTAB-Verhältnisses von 1:1000 auf 1:100 bzw. 1:10 erniedrigt (Tab. 4.5).

Eine Abnahme der CTAB-Konzentration im Xerogel hat eine Zunahme des pK_s -Wertes des eingelagerten Farbstoffs zur Folge. Der Einfluß des coimmobilisierten CTAB's verringert sich und der pK_s -Wert des Indikators im Bulk-Glas nähert sich schrittweise dem Wert in rein wässriger Lösung an. Diese Beobachtungen bestätigen die Annahme, daß die Verschiebung des pK_s -Wertes bei Immobilisierung des Farbstoffs in der Gelmatrix auf die Anwesenheit von CTAB zurückzuführen ist.

4.6 Einflüsse verschiedener Prozeßparameter

Durch eine Beeinflussung der verschiedenen, beim Sol-Gel-Prozeß simultan ablaufenden Reaktionen steuern diverse Prozeßparameter die Struktur und somit die physikalischen und chemischen Eigenschaften der resultierenden Gel- bzw. Glasprodukte. Zu den wichtigsten Einflußgrößen zählen u.a. das molare Verhältnis zwischen Wasser und Silankomponente in der Eduktmischung sowie die Art und Konzentration des eingesetzten Katalysators. Kontrolliert werden zum einen Hydrolyse und Wasser- bzw. Alkoholkondensation und zum anderen diverse Rückreaktionen, wie Veresterung und Alkoholyse bzw. Hydrolyse, die für die Spaltung und Neuordnung von Siloxanbindungen verantwortlich sind (Abb. 4.6).

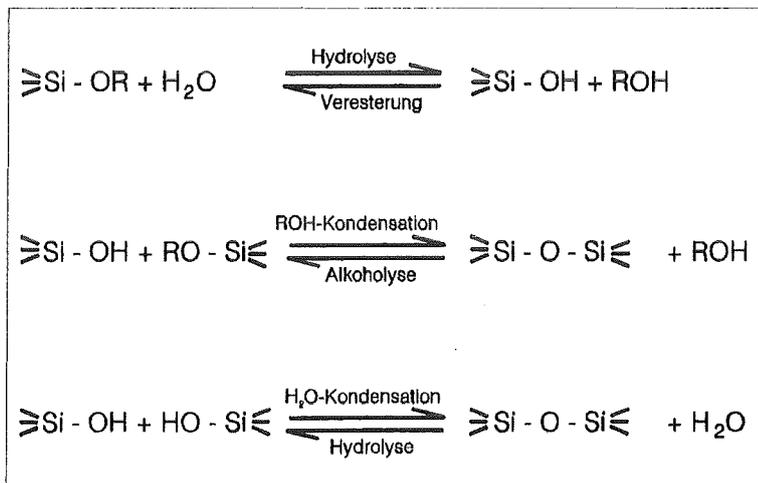


Abb. 4.6: Reaktionsschema

Durch den gleichzeitigen Ablauf der möglichen Reaktionstypen und die Vielfalt der beteiligten Reaktanten wird das Reaktionsschema wesentlich komplexer als in Abb. 4.6 gezeigt. Durch die Variation eines einzelnen Parameters verlagern sich die Gleichgewichte und ändern sich die Geschwindigkeitskonstanten. Der Einfluß einer einzelnen

Prozeßgröße kann nicht absolut bestimmt und festgelegt werden. Es können bei einer vorgegebenen Kombination verschiedener Parameter lediglich Trends aufgezeigt werden und mit Literaturwerten, die unter ähnlichen Bedingungen ermittelt wurden, verglichen werden.

Bezüglich ihres Einflusses auf die Gelierungszeit, die Porosität des erzielten Xerogels sowie auf den pK_s -Wert des immobilisierten Farbstoffs wurden die folgenden Prozeßparameter untersucht:

- * Konzentration des Katalysators
- * Gehalt des Lösungsmittels in der Eduktmischung
- * Trocknungstemperatur
- * CTAB-Konzentration

Der Einfluß der Trocknungstemperatur auf das Austragsverhalten des immobilisierten Farbstoffs aus der Matrix ist in Kapitel 4.9.3.3 gesondert aufgeführt.

4.6.1 Einfluß der Katalysatorkonzentration

Das molare Verhältnis zwischen Wasser und Silan in der Eduktmischung als wichtige Einflußgröße wurde bei diesen Untersuchungen konstant gehalten. Es betrug, durch die Mischungszusammensetzung für Bulk-Gläser vorgegeben, $H_2O / \text{Silan} = 8 / 1$. Ein derartiger Wasserüberschuß fördert i.a. die Hydrolyse von Monomeren, begünstigt aber auch die Spaltung bereits geknüpfter Siloxanbindungen.

Als Katalysator wurde bei der Herstellung von Bulk-Gläsern Natronlauge der Eduktmischung zugesetzt. Das zugegebene Volumen wurde konstant gehalten, während die Konzentration von 10^{-3} mol/l in Dekaden bis auf 1 mol/l gesteigert wurde. Die Herstellung der Xerogele verlief wie im experimentellen Teil angegeben.

In Übereinstimmung mit Literaturangaben konnte eine Abnahme der Gelierungszeit mit zunehmender Katalysatorkonzentration beobachtet werden [61].

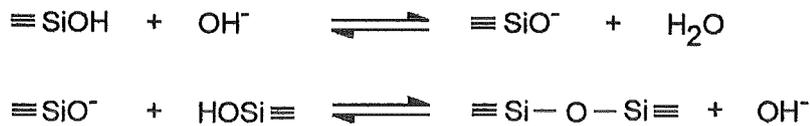
Erstreckt sich der Sol-Gel-Übergang bei Zugabe von 10^{-3} molarer Natronlauge über mehrere Stunden, so erfolgt die vollständige Gelierung durch Zusatz von 1 molarer Lösung in weniger als einer Minute.

Die Gelierungszeit wird häufig als Maß für die mittlere Kondensationsrate \bar{r}_{Kond} herangezogen. Zwischen den beiden Größen besteht der folgende Zusammenhang:

$$t_{\text{Gel}} \sim 1 / \bar{r}_{\text{Kond}}$$

Demnach sollte eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration eine Steigerung der Kondensationsrate bewirken.

Der isoelektrische Punkt von Silikat liegt etwa bei einem pH-Wert von 2. Jenseits dieses Wertes verläuft die Kondensationsreaktion basenkatalysiert, was zu einer direkten Proportionalität zwischen Kondensationsrate und OH^- -Konzentration führt [8]. Diese Abhängigkeit wird durch die angegebene Reaktionsfolge verdeutlicht:



Der steigende pH-Wert in der Eduktmischung (Tab. 4.6) verursacht somit eine Zunahme der Kondensationsgeschwindigkeit und damit eine Abnahme der Gelierungszeit.

Die Porosität der erzielten Gelstrukturen wurde mittels N_2 -Adsorption (s. Anhang 7.4) bestimmt. Tabelle 4.6 faßt die Ergebnisse dieser Messungen zusammen.

Tab. 4.6: Abhängigkeit der Porosität des Xerogels von der Katalysatorkonzentration

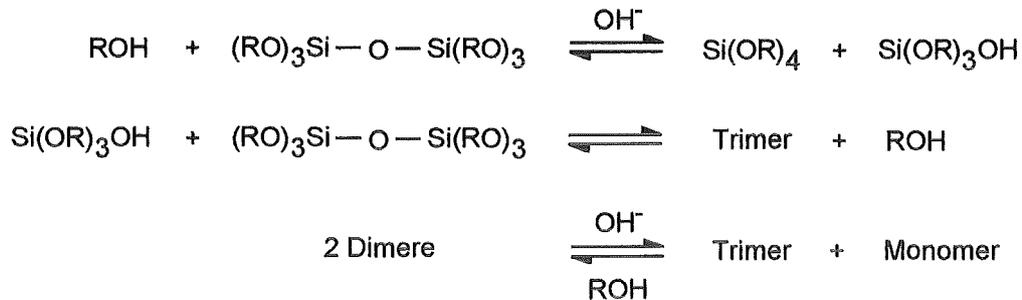
c (NaOH) / mol/l	pH (Sol)	A / m ² /g	V _P / cm ³ /g	d _p / nm
10 ⁻¹	ca. 6,5	542	0,607	4,48
10 ⁻²	ca. 5,5	518	0,588	4,55
10 ⁻³	ca. 4,5	700	0,433	2,47

Der in der Eduktmischung vorliegende pH-Wert wurde mit Hilfe von pH-Teststäbchen (Raster: 0,5 pH-Einheiten) abgeschätzt. Da ein wesentlicher Anteil der Mischung aus organischen Komponenten bestand, besitzen die angegebenen pH-Werte lediglich qualitativen Charakter; der ausschlaggebende Trend ist jedoch deutlich erkennbar.

Mit wachsender Katalysatorkonzentration nimmt die spezifische Oberfläche A des Xerogels ab, während sowohl das Porenvolumen V_P als auch der mittlere Porendurchmesser d_p ansteigen (vgl. [62]).

Wie bereits erwähnt, erfolgt in diesem pH-Bereich die Kondensation durch den nukleophilen Angriff einer SiO^- -Gruppe. Höher kondensierte SiOH -Spezies besitzen einen acideren Charakter und werden somit leichter deprotoniert. Demzufolge reagieren bevorzugt höher kondensierte Spezies mit kleineren, weniger verzweigten Oligomeren und Monomeren. Dieses Monomer-Cluster-Wachstum wird durch ein kontinuierliches Vorkommen an Monomeren gefördert, für das zwei unterschiedliche Effekte verantwortlich sind (Überblick: Reaktionsraten als Funktion des pH-Wertes s. Anhang 7.5) [8]:

einerseits wird durch die steigende OH^- -Konzentration und den hohen Wassergehalt die Spaltung von Dimeren durch Hydrolyse verstärkt; andererseits kommt es durch Alkoholyse zu einer Restrukturierung, d.h. zu einer Neuordnung von Siloxanbindungen unter Ausbildung höher kondensierter Systeme und der Freisetzung von Monomeren. Durch dieses Monomer-Cluster-Wachstum resultieren hoch kondensierte, vernetzte Einzelcluster.



Auch nach der vollständigen Gelierung laufen ununterbrochen chemische Reaktionen im Gel ab. Während dieser Alterungs- bzw. Trocknungsphase kommt es durch die Ausbildung weiterer Siloxanbrückenbindungen zu einer Erhöhung des Vernetzungsgrades, was zu einer Stärkung und Versteifung der Struktur führt. Durch die wachsende Löslichkeit von Silikat und die rasch ansteigende Hydrolyserate mit zunehmendem pH-Wert (Maximum bei pH7) wird eine Umstrukturierung durch Bindungslösung und -neuordnung gefördert. Stellt man sich die Polymerpartikel bzw. Cluster als Kugeln vor, so findet die Auflösung des Silikats durch Bindungsbruch bevorzugt an der Oberfläche der Partikel statt. Die Ablagerung des gelösten Materials durch Ausbildung neuer Bindungen erfolgt in den Nischen zwischen den einzelnen Polymerkugeln (Abb.4.7) [8,63].

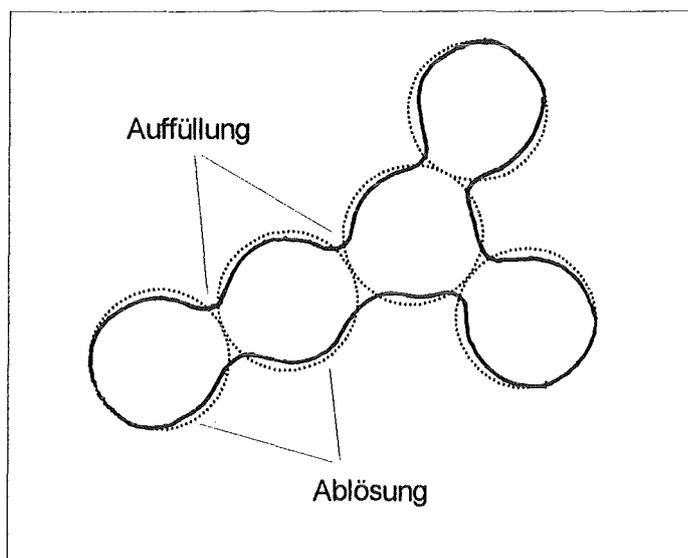


Abb. 4.7: Umstrukturierung während der Alterungsphase

Die kleinen Partikel lösen sich auf, die kleinen Poren werden gefüllt. Die spezifische Oberfläche nimmt ab, das Porenvolumen und der mittlere Porendurchmesser steigen an. Die Starrheit des Systems nimmt zu. Das Ausmaß dieser Stärkung beeinflusst einen zweiten Prozeß, der während der Alterung abläuft, nämlich die Schrumpfung des Netzwerks während der Verdampfung der Porenflüssigkeit. Die erhöhte Starrheit der aufeinanderstoßenden Cluster führt zu einem frühzeitigen Abbruch dieser Gelkontraktion.

Trotz der veränderten Porosität konnte keine Beeinflussung des pK_s -Wertes des immobilisierten Indikators durch die Katalysatorkonzentration festgestellt werden (Tab. 4.7).

Tab. 4.7: pK_s -Wert von immobilisiertem BKG mit variierender Katalysatorkonzentration

c (NaOH) / mol/l	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1
$pK_s (\pm 0,05)$	3,5	3,6	3,7	3,5

4.6.2 Einfluß des Lösungsmittels

Um eine homogene Reaktion zu gewährleisten, wurde Methanol als Lösungsvermittler eingesetzt. Zur Überprüfung eines eventuellen Einflusses des Methanolgehalts in der Eduktmischung auf den pK_s -Wert des immobilisierten Farbstoffs wurde das zugesetzte Standardvolumen an Methanol um den Faktor zwei bis vier erhöht.

Die Gelierungszeit nahm mit steigender Methanolkonzentration zu (vgl. [61]).

Als protisches Solvens behindert Methanol die basisch katalysierte Kondensationsreaktion. Durch Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen schwächt es den nukleophilen Charakter der SiO^- -Gruppierung. Zudem dient Methanol nicht nur als Lösungsmittel sondern wirkt auch als Reaktionskomponente auf die verschiedenen Gleichgewichte ein. Durch einen zunehmenden Methanolgehalt werden die beiden Rückreaktionen, Veresterung und Alkoholyse, gefördert [8].

Tab. 4.8: pK_s -Wert von immobilisiertem BKG mit variierendem Methanolgehalt (V_0 = Standardvolumen an Methanol in der Eduktmischung)

$x \cdot V_0$ (MeOH)	1	2	3	4
$pK_s (\pm 0,05)$	3,45	3,50	3,50	3,45

Der pK_s -Wert des immobilisierten Indikators zeigt in Abhängigkeit vom Methanolgehalt in der Eduktmischung keine Veränderung (Tab. 4.8).

4.6.3 Einfluß der Trocknungstemperatur

Wie bereits im experimentellen Teil angegeben wurde, erfolgte die vollständige Gelierung der Eduktmischung und die Alterung des erzielten Gels über einen Zeitraum von zwei Tagen bei Raumtemperatur (ca. 20°C). Die anschließende Trocknung der Bulk-Gläser verlief bei einer Temperatur von 40°C.

Verbunden mit dem Trocknungsprozeß sind zum einen ein Gewichtsverlust und zum anderen eine Kontraktion bzw. Schrumpfung der Gelstruktur. Je nach vorliegendem Temperaturbereich kommen die beiden Prozesse in unterschiedlichem Ausmaß zum Tragen.

Die gesamte Wärmebehandlung eines Gels bis hin zur Sinterung zum Glas läßt sich in drei verschiedene Temperaturbereiche einteilen [8].

Bereich 1: < 150 - 200°C, wenig Kontraktion, Gewichtsverlust vorherrschend

Der Gewichtsverlust in diesem Temperaturbereich resultiert aus der Desorption der an Silanolgruppen an der Geloberfläche gebundenen Wassermoleküle. Zudem werden noch vorhandene Lösungsmittelreste entfernt.

Bereich 2: 200 - 700°C, Gewichtsverlust und Kontraktion gleichbedeutend

Das Entfernen organischer Bestandteile, eine weiterführende Polymerisation und eine strukturelle Umordnung bzw. Entspannung des Netzwerks sind in diesem Temperaturintervall bestimmend. Die oxidative Zersetzung der oberflächlichen Alkoxygruppierungen bei 300 - 400°C führt zu einem Gewichtsverlust. Eine weitergehende Kondensation sowohl im SiO₂-Gerüst als auch an der Oberfläche ist für die Kontraktion der Gelstruktur und den proportionalen Gewichtsverlust verantwortlich. Die damit verbundene strukturelle Umordnung bzw. Entspannung durch Verminderung der Grenzfläche zwischen fester und gasförmiger Phase resultiert in einer weiteren Schrumpfung ohne zusätzlichen Gewichtsverlust.

Bereich 3: > 700°C, geringer Gewichtsverlust, Kontraktion maßgebend

Bei solch hohen Temperaturen, die nahe dem Glasübergang liegen, findet der Sinterungsprozeß statt. Durch Bindungsbruch und -neubildung kommt es zu einer zunehmenden Verdichtung der Struktur unter kontinuierlicher Reduktion der Oberfläche. Die Porosität des Xerogels geht verloren, die Gelstruktur geht in den Glaszustand über.

Aus einer Trocknung bei 40°C resultieren demzufolge Xerogele mit einem hohen Wassergehalt. Man sollte daher den Vorgang statt als Trocknung besser als Alterung des Gels bei gering erhöhter Temperatur bezeichnen.

Um den Einfluß der Temperatur auf die Porosität des Xerogels zu charakterisieren, erfolgte die Trocknung bzw. die zusätzliche Alterung bei Temperaturen von 20°C, 40°C und 80°C über den bereits angegebenen Zeitraum von vier Tagen.

Tabelle 4.9 zeigt die Ergebnisse der Porositätsbestimmung durch N₂-Adsorption.

Tab. 4.9: Abhängigkeit der Porosität des Xerogels von der Trocknungstemperatur

T / °C	A / m ² /g	V _P / cm ³ /g	d _P / nm
20	573	0,500	3,49
40	542	0,607	4,48
80	522	1,036	7,93

Mit steigender Temperatur während des Trocknungsprozesses nehmen sowohl das spezifische Porenvolumen als auch der mittlere Porendurchmesser zu, während die spezifische Oberfläche des Gels leicht abnimmt.

Für diese Tendenzen sind vermutlich die gleichen Effekte verantwortlich, die auch bei einer Veränderung des pH-Wertes in der Eduktmischung auftreten. Eine Steigerung der Temperatur hat sowohl eine Zunahme der Löslichkeit des Silikates als auch ein rasches Anwachsen der Hydrolyserate (Rückreaktion) zur Folge. Die Reaktionsrate steigt mit der Temperatur wesentlich schneller an als die Viskosität der Porenflüssigkeit erniedrigt wird, so daß bei einer Temperatur von 80°C genügend Wasser für den Bindungsbruch zur Verfügung steht. Es kommt zu einer Neuordnung von Bindungen - zu einer Umstrukturierung des Netzwerks. Der Anteil der großen Poren nimmt durch das Verschwinden kleiner Poren zu. Der Hauptteil der Gelkontraktion und damit verbunden die Verringerung der Oberfläche findet erst bei weit höheren Temperaturen statt, was die geringen Unterschiede der spezifischen Oberflächenwerte erklären könnte.

4.6.4 Einfluß der CTAB-Konzentration

CTAB wird, wie bereits mehrfach erwähnt, als stabilisierendes Agens zur Vermeidung von Rißbildung und Bruch der Eduktmischung zugesetzt. Seine Wirkungsweise wird aus dem folgenden verständlich:

Die flüssige Phase in einer zylindrischen Pore läßt sich mit einer Flüssigkeit in einer Kapillare vergleichen. Durch die Verdampfung der Porenflüssigkeit wird ein Teil der inneren Oberfläche freigelegt. Unter Benetzung der freien Oberfläche steigt die flüssige Phase an der Porenwand unter Krümmung des Flüssigkeitsspiegels empor. Auf die Porenflüssigkeit wirkt ein Kapillardruck p bzw. die Flüssigkeit steht unter einer Spannung, die gegeben ist durch:

$$(1) \quad p = 2 \gamma_{lg} \cos\theta / r \quad (\text{s. 2.2.3.1})$$

Das Resultat dieser Spannung ist die Kontraktion der festen Phase, um das Porenvolumen zu verkleinern und somit das durch kontinuierliche Verdampfung resultierende Absinken des Flüssigkeitsspiegels zu kompensieren. Würde diese Schrumpfung an jeder Stelle des Netzwerks gleichmäßig erfolgen, so würde die Trocknung des Gels ohne Reißbildung und Bruch verlaufen. Durch die geringe Permeabilität von Gelstrukturen (kleine d_p) ergeben sich jedoch Druckdifferenzen zwischen dem Bulk und der Flüssigkeitsoberfläche. Dieser Druckgradient verursacht eine örtlich, unterschiedlich starke Kontraktion des SiO_2 -Netzwerks, was zur Ausbildung von Rissen und letztendlich zum Bruch des Gels führen kann.

Die Auswirkung des Zusatzes eines Detergenzes zeigt sich in den Ergebnissen der Porositätsmessungen (Tab. 4.10).

Tab. 4.10: Abhängigkeit der Porosität des Xerogels von der CTAB-Konzentration

FS / CTAB	A / m ² /g	V _P / cm ³ /g	d _p / nm
1 / 1000	542	0,607	4,48
1 / 100	610	0,559	3,66
1 / 10	584	0,501	3,43

Mit zunehmender CTAB-Konzentration in der Eduktmischung steigen sowohl das spezifische Porenvolumen als auch der mittlere Porendurchmesser an. Die spezifische Oberfläche dagegen nimmt tendentiell ab.

Ein zugesetztes Detergenz reduziert die Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase γ_{lg} und vermindert somit die auftretende Spannung. Der Schrumpfungsgrad als Funktion von p wird verringert. Demzufolge steigen die Porosität und damit die Permeabilität der Gelstruktur an. Eine Reduzierung des Druckgradienten führt zu einer gleichmäßigeren Kontraktion des Gels; das Bruchrisiko sinkt [8].

In der Literatur wird ein für CTAB typisches Verhalten angeführt, das in diesem Fall ebenfalls eine Rolle spielen könnte [63]. Werden Silikatpartikel einer wässrigen CTAB-Lösung ausgesetzt, so adsorbieren CTAB-Moleküle durch die Wechselwirkung mit OH-Gruppen an der Partikeloberfläche.

Bei einer geringen CTAB-Konzentration in der Lösung kommt es zur Ausbildung einer Monolage. Dadurch wird die Oberfläche hydrophobiert. Diese Hydrophobie durch die Fixierung von CTAB-Molekülen soll für die Stabilität von Bulk-Gläsern bei Kontakt mit Wasser verantwortlich sein [55]. Bei einer höheren CTAB-Konzentration formieren sich Micellen, die an der Oberfläche gebunden werden. Durch diese Adsorption einer Doppelschicht (s. Abb. 4.8) nimmt die Oberfläche wieder einen hydrophilen Charakter an.

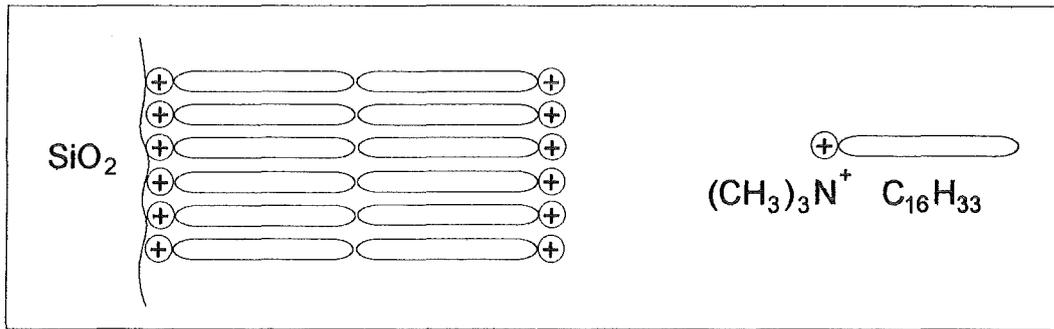


Abb. 4.8: Adsorption von CTAB-Molekülen an der Oberfläche von Silikatpartikeln bei hoher CTAB-Konzentration

Die kritische Micellenbildungskonzentration von CTAB in Wasser beträgt $8,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. Die Doppelschicht bildet sich bereits bei einer etwas geringeren Konzentration von etwa 10^{-4} mol/l aus [63]. In der vorliegenden Eduktmischung liegt eine CTAB-Konzentration von ca. $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, im resultierenden Bulk-Glas von $3 \cdot 10^{-2}$ mol/dm³ vor. Es wird sich demzufolge an der Phasengrenzfläche zwischen fester und flüssiger Phase eine hydrophile Doppelschicht ausbilden. Eine quasi-elektrostatische Anbindung des immobilisierten Farbstoffmoleküls aufgrund der Wechselwirkung mit dem positiven Ende des quartären Ammoniumions sollte möglich sein.

4.7 Coimmobilisierung der Farbstoffe in der Gelmatrix

Durch eine Coimmobilisierung mehrerer Farbstoffe in einer Matrix sollte es möglich sein, den Meßbereich, der bei einem einzelnen Indikator auf 2 pH-Einheiten begrenzt ist, entsprechend zu erweitern. Falls die verschiedenen pH-Indikatoren unabhängig voneinander auf den jeweils vorgelegten pH-Wert reagieren, so sollte sich durch eine formelle Addition der drei einzelnen Titrationskurven ein einheitlicher Kurvenverlauf mit einem gestreckten mittleren Bereich erzielen lassen.

Zur Coimmobilisierung von Bromkresolgrün, Bromkresolpurpur und Phenolrot wurde von 10^{-3} molaren Farbstofflösungen ausgegangen. Aus den Absorptionsspektren in wässriger Lösung wurde der Extinktionskoeffizient der jeweiligen Indikatorbase am Absorptionsmaximum nach $\varepsilon = E / c \cdot d$ bestimmt (Tab. 4.11).

Tab. 4.11: Berechnete Extinktionskoeffizienten der basischen Form von BKG, BKP und PR am jeweiligen Absorptionsmaximum

Farbstoff	λ_{\max} / nm	ε_{\max} / l/mol·cm
PR	558	$3,6 \cdot 10^4$
BKG	616	$4,6 \cdot 10^4$
BKP	588	$7,9 \cdot 10^4$

Um bei allen drei Farbstoffen vergleichbare Extinktionswerte zu erhalten, wurden die Indikatoren entsprechend ihrer Extinktionskoeffizienten in folgendem Volumenverhältnis eingesetzt: BKP / BKG / PR = 1 / 1,5 / 2,5.

Abbildung 4.9 zeigt die Absorptionsspektren der coimmobilisierten Farbstoffe mit steigendem pH-Wert. Wie deutlich zu erkennen ist, sprechen die Indikatoren gemäß ihrem pK_s -Wert sequentiell an. Eine Auswertung bei einer Wellenlänge (λ_{\max}) ist in diesem Fall nicht mehr sinnvoll. Daher wurden die Extinktionswerte bei den Maxima der drei Indikatoren von 620 nm (BKG), 597 nm (BKP) und 572 nm (PR) ermittelt, aufsummiert, normiert und gegen den pH-Wert aufgetragen. Die daraus resultierende Titrationskurve der coimmobilisierten Farbstoffe ist in Abbildung 4.10 dargestellt.

Die Coimmobilisierung der drei pH-Indikatoren Bromkresolgrün, Bromkresolpurpur und Phenolrot in einer Gelmatrix ermöglichte die Messung des pH-Wertes mit einem einzigen Sensor über einen weiten Bereich (pH 2 - pH 13) mit nahezu gleichbleibender Empfindlichkeit. Es konnte somit eine deutliche Erweiterung des Meßbereichs um mehrere pH-Einheiten erzielt werden.

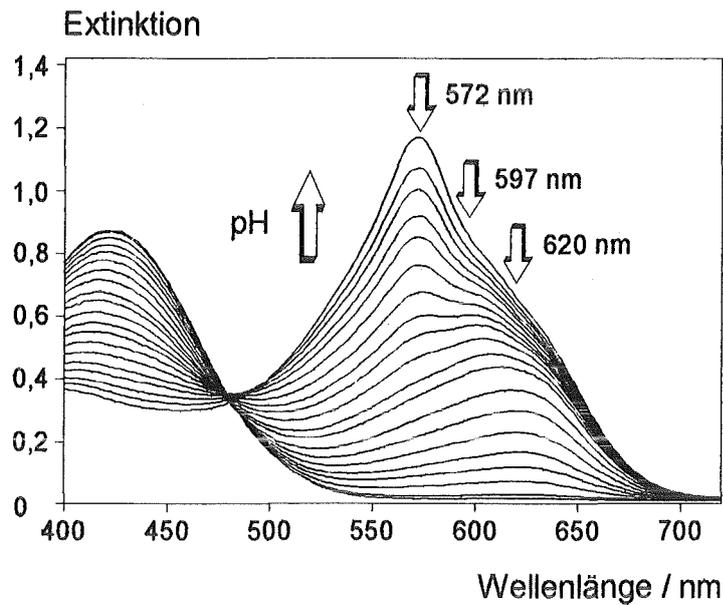


Abb. 4.9: Absorptionsspektren der coimmobilisierten Farbstoffe BKG, BKP und PR
($c(\text{FS}) = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $d = 1,5 \text{ mm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

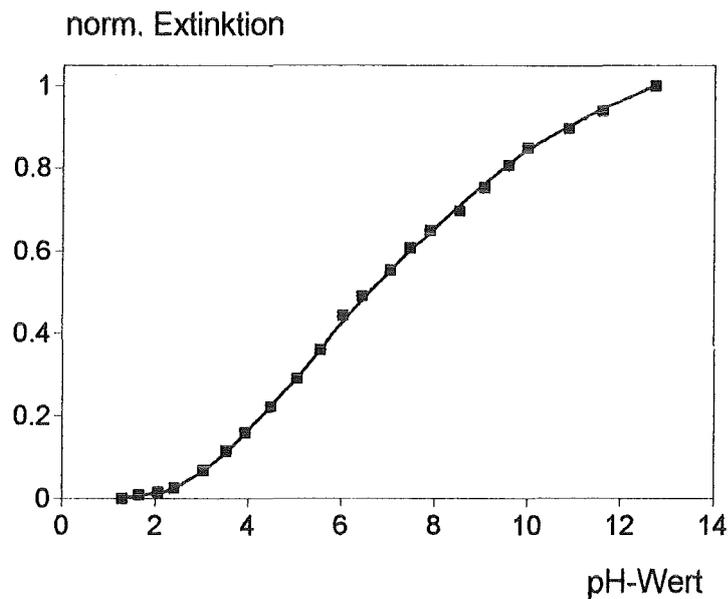


Abb. 4.10: Titrationskurve der coimmobilisierten Farbstoffe BKG, BKP und PR
($c(\text{FS}) = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $d = 1,5 \text{ mm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

4.8 Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung

Um eine Aussage über die Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens für Bulk-Gläser treffen zu können, wurden nach der in Kapitel 3.3 angegebenen Präparationsroutine zehn Sensoren gefertigt. Als pH-Indikator wurde Bromkresolgrün immobilisiert.

Aus den aufgenommenen Absorptionsspektren wurden die entsprechenden Titrationskurven der Sensoren ermittelt. Abbildung 4.11 zeigt die Meßwerte von fünf der zehn Sensoren sowie den gemittelten Kurvenverlauf.

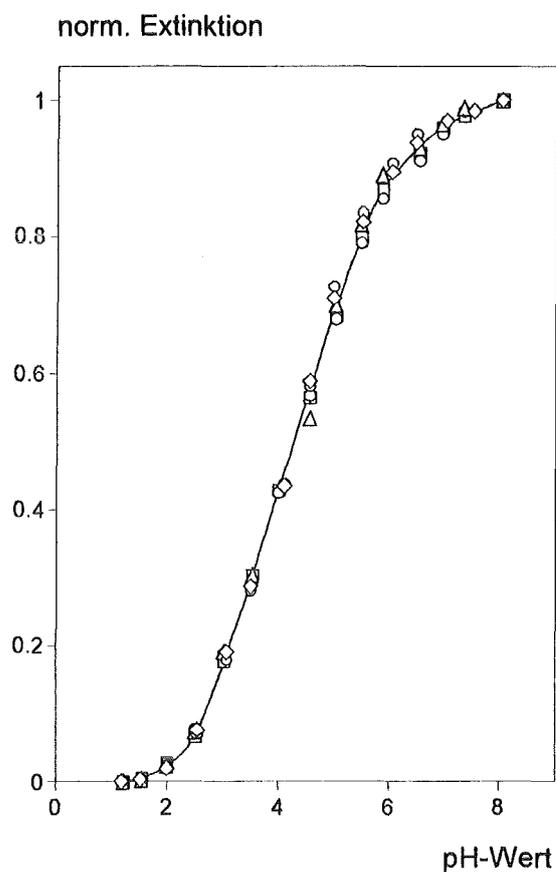


Abb. 4.11: Gemittelte Titrationskurve sowie Meßwerte von fünf Sensoren ($c(\text{BKG}) = 7 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $d = 1,5 \text{ mm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

Aus den Titrationskurven wurde der jeweilige pK_s -Wert des Indikators bestimmt. Der pK_s -Mittelwert und die lineare Standardabweichung ergeben sich zu:

$$\text{pK}_s = 4,28 \pm 0,09 = 4,28 \pm 2,1\% \quad (n = 10)$$

Bei niedrigen pH-Werten (pH 1 - pH 4) treten zwischen den Meßwerten der einzelnen Sensoren nur geringe Abweichungen auf. Bei höheren pH-Werten (pH 5 - pH 8) wird eine geringfügig höhere Streuung der Meßpunkte beobachtet.

Die insgesamt geringe Schwankung des pK_s -Wertes zeigt, daß bei Einhaltung der gewählten Herstellungsroutine der pK_s -Wert des immobilisierten Indikators unbeeinflusst bleibt. Diese Konstanz des pK_s -Wertes spiegelt die gute Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung wieder.

4.9 Charakteristische Sensoreigenschaften

In den folgenden Kapiteln werden als charakteristische Eigenschaften eines Sensors das Ansprechverhalten, die Reversibilität sowie die Stabilität des Sensors näher untersucht.

4.9.1 Ansprechverhalten

Ein schnelles Ansprechen, möglichst im Sekundenbereich, ist vor allem in der Medizintechnik und bei der Prozeßüberwachung von großer Bedeutung. Kurze Ansprechzeiten erlauben die Durchführung von Echtzeitmessungen sowie eine sofortige Reaktion auf das erhaltene Signal.

4.9.1.1 Definition der t_{90} -Zeit

Das zeitliche Ansprechverhalten eines Sensors wird üblicherweise durch die sog. t_{90} -Zeit charakterisiert. Als t_{90} -Zeit wird der Zeitabschnitt bezeichnet, in dem 90 % des Endsignals erzielt werden. Wird ein Sensor nach dem in Kapitel 3.3 angegebenen Verfahren hergestellt, so beträgt seine Schichtdicke ca. 1500 μm .

Abbildung 4.12 gibt das Ansprechverhalten eines solchen Sensors bei einem pH-Sprung von pH 1 auf pH 6 wieder. Die t_{90} -Zeit dieses Sensors ergibt sich aufgrund der großen Schichtdicke zu etwa 40 Minuten.

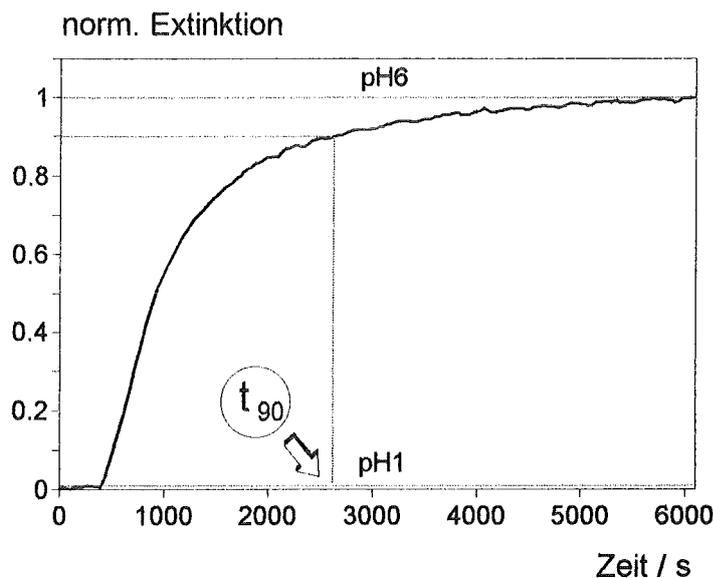


Abb. 4.12: Ansprechverhalten eines Sensors ($d = 1500 \mu\text{m}$) beim Wechsel pH 1 - pH 6 ($c(\text{BKG}) = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $d = 1,5 \text{ mm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

Das Ansprechen des Sensors auf den Analyten stellt eine heterogene Reaktion dar: ein in einer festen Phase, dem Xerogel, immobilisierter pH-Indikator reagiert mit einer flüssigen Phase, der Pufferlösung. Eine heterogene Reaktion läßt sich in zwei Teilvorgänge unterteilen: die Diffusion der Reaktanten an die Phasengrenzfläche bzw. den Reaktionsort und die eigentliche Reaktion. Die eigentliche Reaktion, die Protonierung bzw. Deprotonierung, verläuft sehr schnell, so daß allein die Diffusion im Gel als geschwindigkeitsbestimmender Faktor maßgebend ist [64].

Falls die Reaktion nur in einem kleinen Teil des gesamten Sensors, z.B. in einer dünnen Oberflächenschicht, stattfinden würde, so wäre eine Beeinflussung der Ansprechzeit durch eine Variation der Schichtdicke nicht möglich. Wenn jedoch die komplette Gelstruktur mit Analytlösung durchsetzt wird und somit an der Reaktion teilnimmt, so führt eine Verringerung der Schichtdicke des Bulk-Glases zu einer Abnahme der Ansprechzeit. Dies soll im folgenden Kapitel diskutiert werden.

4.9.1.2 Abhängigkeit der t_{90} -Zeit von der Schichtdicke

Die sensitiven Bulk-Gläser lassen sich nach der Wärmebehandlung mittels Schleifen und Polieren mechanisch bearbeiten. Auf diese Weise wurde die Schichtdicke zwischen 1500 μm und 300 μm variiert.

Von den jeweiligen Sensoren wurden während eines pH-Sprunges zeitliche Signalverläufe aufgenommen. In Abbildung 4.13 wird die Abhängigkeit des Ansprechverhaltens eines Sensors von der Schichtdicke deutlich.

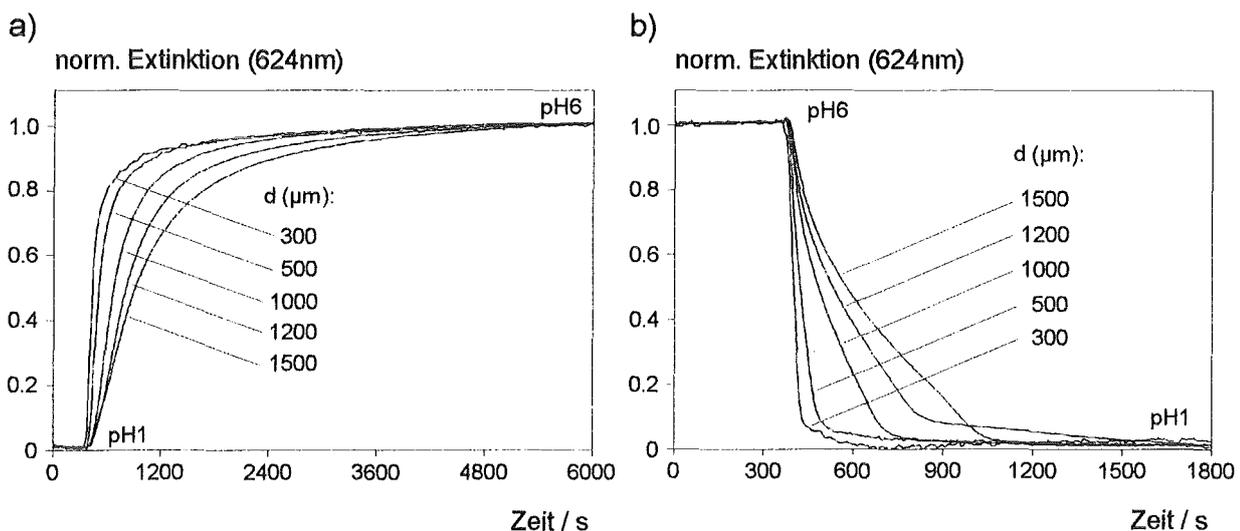


Abb. 4.13: Ansprechverhalten der Sensoren in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei einem pH-Sprung von: a) pH 1 → pH 6, b) pH 6 → pH 1 (c (BKG) = $3,2 \cdot 10^{-5}$ mol/dm³, T = 25°C, Puffer: Universalpuffer)

Aus den oben angegebenen zeitlichen Signalverläufen wurden die t_{90} -Zeiten der Sensoren ermittelt (Abb. 4.14). Wie beide Grafiken belegen, ermöglicht eine Reduzierung der Schichtdicke eine Verkürzung der Ansprechzeit.

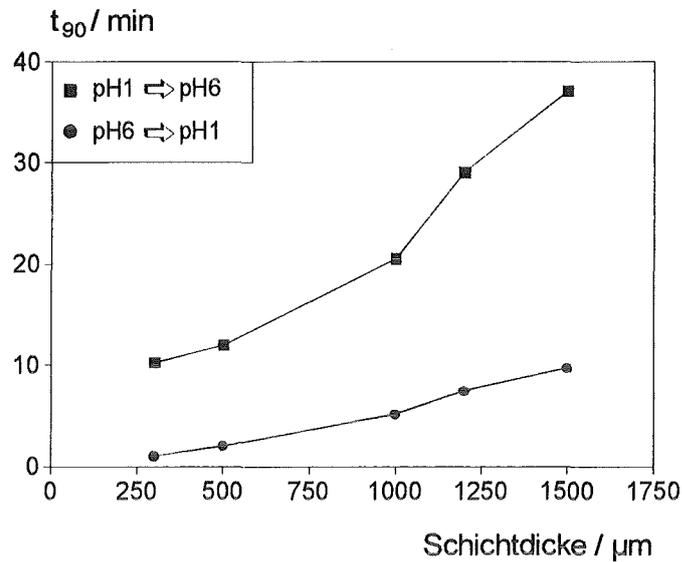


Abb. 4.14: t_{90} -Zeit als Funktion der Schichtdicke der sensitiven Xerogelstrukturen ($c(\text{BKG}) = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

Die Abhängigkeit der t_{90} -Zeit von der Schichtdicke läßt den Schluß zu, daß die gesamte sensitive Schicht mit Analytlösung in Kontakt steht und auf einen pH-Wechsel reagiert.

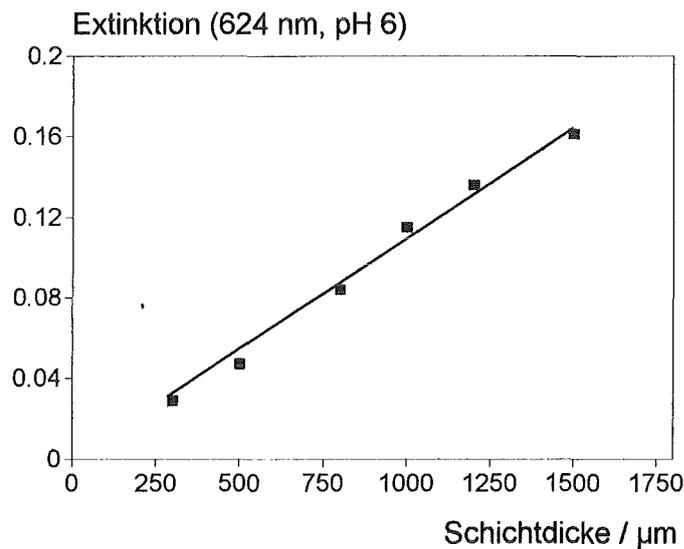


Abb. 4.15: Abhängigkeit der Extinktionswerte von der Schichtdicke des Sensors ($c(\text{BKG}) = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

Zusätzlich gefestigt wird diese Annahme durch eine Abnahme der maximalen Extinktionswerte bei Verringerung der Schichtdicke (Abb. 4.15). Der annähernd lineare Abfall der Absorption beweist eine homogene Verteilung des immobilisierten Farbstoffs über das gesamte Xerogelvolumen.

Wie sowohl der Vergleich der beiden Zeitskalen in Abbildung 4.13 als auch die ermittelten t_{90} -Zeiten in Abbildung 4.14 deutlich erkennen lassen, unterscheidet sich das Ansprechverhalten des Sensors bei der Protonierungsreaktion (pH 6 \rightarrow pH 1) von dem der Deprotonierungsreaktion (pH 1 \rightarrow pH 6). Die t_{90} -Zeiten bei einer Erhöhung des pH-Wertes sind um den Faktor 4 - 10 größer als bei einer Erniedrigung. Diese Unterschiede werden anhand der folgenden Überlegungen verständlich:

Setzt man voraus, daß die Diffusion der Protonen durch die Nernst'sche Grenzschicht an der Sensoroberfläche schnell erfolgt, so wird das Ansprechverhalten des Sensors hauptsächlich durch die Diffusion des Analyten im Gel, d.h. im Bulk, bestimmt.

Bei einem pH-Wechsel von pH 6 nach pH 1 liegt in der wässrigen Lösung eine zeitlich konstante Protonenkonzentration von 10^{-1} mol/l vor, so daß der Konzentrationsgradient als treibende Kraft nur langsam abnimmt. Demzufolge wird bei der Diffusion des Analyten in die Gelstruktur ein hoher Teilchenfluß über einen längeren Zeitraum aufrechterhalten; der Sensor spricht "schnell" an.

Bei einem Wechsel des pH-Wertes von pH 1 nach pH 6 nimmt dagegen die Anfangskonzentration des Analyten im Sensor (10^{-1} mol/l) permanent ab. Im gleichen Zeitraum sinkt der vorliegende Gradient dadurch schneller ab; der Protonenfluß aus dem Gel ist vergleichsweise geringer, der Sensor spricht "langsamer" an.

Zusammenfassend ist somit festzuhalten, daß durch eine Verringerung der Schichtdicke von Bulk-Gläsern eine Reduzierung der t_{90} -Zeiten erzielt werden kann.

4.9.2 Reversibilität

Die Reversibilität des Sensors sowie reproduzierbare Meßwerte sind grundlegend für Messungen, die kontinuierlich durchgeführt werden sollen.

Zur Überprüfung der reversiblen Arbeitsweise sensitiver Bulk-Gläser wurden die oben beschriebenen Sensoren mit unterschiedlicher Schichtdicke einem mehrfachen pH-Wechsel zwischen pH 1 und pH 6 unterzogen. In Abbildung 4.16 sind die Ergebnisse dieser Messungen vergleichend dargestellt.

Unabhängig von der Schichtdicke zeigen alle Sensoren ein vollständig reversibles Verhalten, d.h. die Meßwerte sind reproduzierbar.

Die Grafik bestätigt zudem nochmals den Einfluß der Schichtdicke auf das Ansprechverhalten der Sensoren. Während das Signal einer 1500 μ m dicken Gelstruktur nach einer Beprobungsdauer von 10 Minuten noch immer stetig ansteigt, hat ein Sensor mit

einer Schichtdicke von 300 μm nach dieser Zeit bereits einen konstanten Meßwert erreicht.

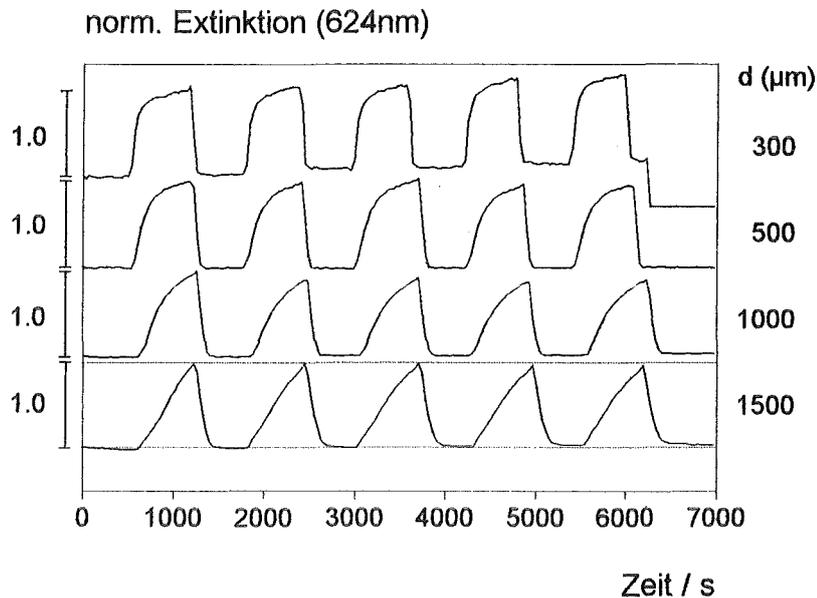


Abb. 4.16: Zeitliche Signalverläufe von Sensoren mit variierender Schichtdicke bei mehrfachem pH-Wechsel zwischen pH 1 und pH 6
($c(\text{BKG}) = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

4.9.3 Stabilität

Sowohl die mechanische als auch die chemische Beständigkeit sind Voraussetzungen für ein zuverlässiges Arbeiten des Sensors unter teilweise extremen Bedingungen (hohe Temperatur, hoher pH-Wert).

Bei Xerogelstrukturen, wie sie in diesen Untersuchungen eingesetzt wurden, sind zwei Vorgänge zu berücksichtigen, die die Stabilität eines Sensors weitgehend bestimmen:

1. **Austrag des Farbstoffs aus der Matrix:** der pH-Indikator wird über chemisches Doping in der Gelstruktur immobilisiert. Eine kovalente Anbindung und damit eine stabile Fixierung des Farbstoffmoleküls in der festen Phase findet nicht statt. Bei einer kontinuierlichen Beprobung des Sensors mit Analytlösung ist ein allmählicher Austrag des Indikators aus der Xerogelmatrix zu erwarten.

2. **Auflösung der Matrix:** aufgrund der niedrigen Trocknungstemperatur liegt als Endprodukt ein Xerogel vor, dessen chemische Beständigkeit im Vergleich zu einer gesinterten Glasstruktur herabgesetzt ist. Durch einen permanenten Kontakt mit Analytlösung wird der Bindungsbruch durch Hydrolyse gefördert. Die Gelstruktur löst sich im Laufe der Zeit auf.

Welcher Effekt für die chemische bzw. mechanische Stabilität des sensitiven Bulk-Glases maßgeblich verantwortlich ist, wurde durch Variation verschiedener Prozeßparameter, wie Schichtdicke, Indikatorkonzentration im Gel sowie Trocknungstemperatur, näher untersucht.

Das Stabilitätsverhalten eines Sensors wurde durch die Bestimmung des Extinktionswertes bei einer festgelegten Wellenlänge und einem vorgegebenen pH-Wert als Funktion der Beprobungsdauer charakterisiert. Dafür wurden die Sensoren mit Universalpuffer, pH6, kontinuierlich im Durchflußbetrieb beprobt.

4.9.3.1 Variation der Schichtdicke

Drei Sensoren mit Schichtdicken von 500, 1000 und 1500 μm wurden über einen Zeitraum von etwa 110 Tagen kontinuierlich beprobt. Abbildung 4.17 gibt die bei einer Wellenlänge von 624 nm ermittelten Extinktionswerte wieder.

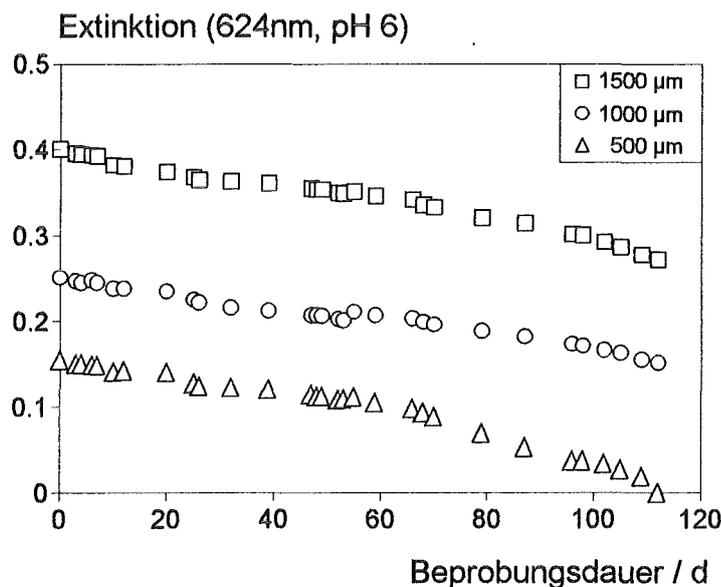


Abb. 4.17: Stabilitätsverhalten der Sensoren in Abhängigkeit von der Schichtdicke
($c(\text{BKG}) = 1,28 \cdot 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

Eine Verringerung der Schichtdicke führt zwar zu einer Reduzierung der t_{90} -Zeit aber auch, wie die Anfangsextinktionswerte der Sensoren belegen, erwartungsgemäß zu einer verminderten Empfindlichkeit des Sensors.

Deutlich zu erkennen ist eine gleichförmige, zeitliche Abnahme der Extinktionswerte bei allen drei Sensoren. Das Bulk-Glas mit einer Schichtdicke von 500 μm hat sich nach etwa vier Monaten vollständig aufgelöst, während die Sensoren mit Schichtdicken von 1000 bzw. 1500 μm noch etwa 55 bzw. 70 % ihres Anfangswertes erreichen.

Diese Beobachtungen lassen den Schluß zu, daß für das Absinken der Extinktion vor allem die langsame Auflösung des Xerogels bei kontinuierlicher Beprobung verantwortlich ist. Aufgrund der stabilisierenden elektrostatischen Wechselwirkung zwischen Farbstoffmolekül und quartärem Ammoniumion scheint der Farbstoffaustrag aus der Gelmatrix kaum eine Rolle zu spielen.

4.9.3.2 Variation der Farbstoffkonzentration

Eine Steigerung der Sensorempfindlichkeit ist durch eine Erhöhung der Farbstoffkonzentration im Xerogel möglich. Dies spielt vor allem dann eine entscheidende Rolle, wenn die Schichtdicke des Sensors reduziert werden soll, um eine kurze Ansprechzeit zu erzielen.

Die Konzentration des Indikators im Gel wurde um den Faktor 2, 4 bzw. 8 erhöht. Das Stabilitätsverhalten dieser Sensoren zeigt Abbildung 4.18.

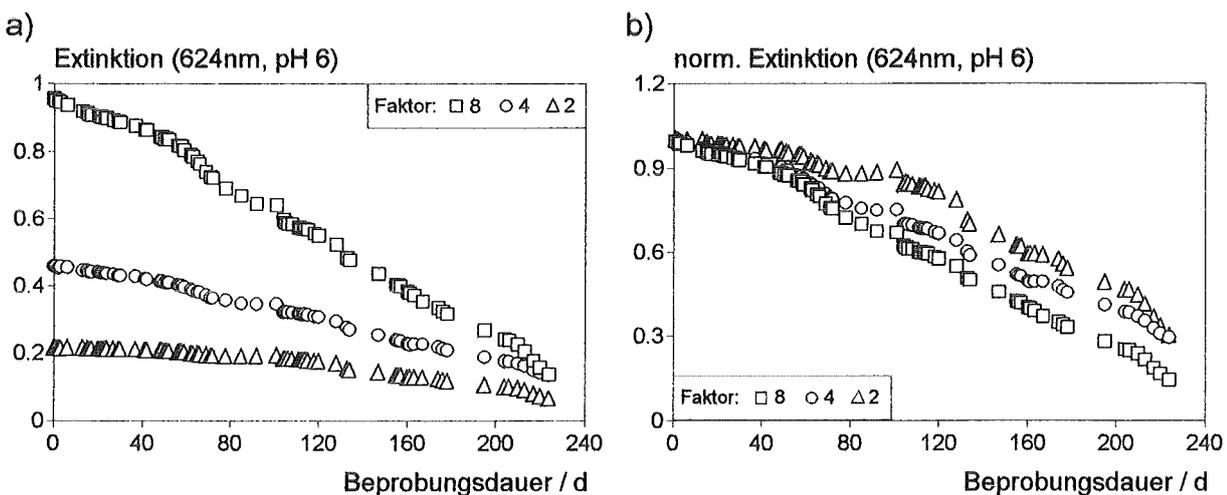


Abb. 4.18: Sensorstabilität in Abhängigkeit vom Farbstoffgehalt im Gel

a) absolute Extinktionswerte b) normierte Extinktionswerte

(c (BKG) = $6,4 \cdot 10^{-5}$, $1,28 \cdot 10^{-4}$, $2,56 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, $d = 1,5$ mm, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

Wie man aus Abbildung 4.18 a) deutlich erkennen kann, ist eine Steigerung der Sensorempfindlichkeit durch Erhöhung der Farbstoffkonzentration im Gel erzielbar. Eine Normierung der Meßwerte (Abb. 4.18 b)) zeigt eine verstärkte zeitliche Abnahme des Extinktionswertes mit zunehmendem Farbstoffgehalt im Xerogel.

Die allmähliche Auflösung des Bulk-Glases wird in diesem Fall nicht mehr allein für den Meßwertabfall verantwortlich sein. Der Austrag des Indikators aus der Matrix spielt insbesondere bei stark erhöhtem Farbstoffgehalt ebenfalls eine Rolle.

4.9.3.3 Variation der Trocknungstemperatur

Wie bereits in Kapitel 4.6. beschrieben, ist mit einer Erhöhung der Temperatur während des Alterungs- bzw. Trocknungsprozesses eine zunehmende Verstärkung und Verfestigung der Xerogelstruktur verbunden. Demnach sollte eine Temperatursteigerung zu einer Zunahme der Stabilität führen. Abbildung 4.19 gibt das Stabilitätsverhalten von Sensoren wieder, die bei Temperaturen von 20°C, 40°C, 80°C und 120°C getrocknet wurden.

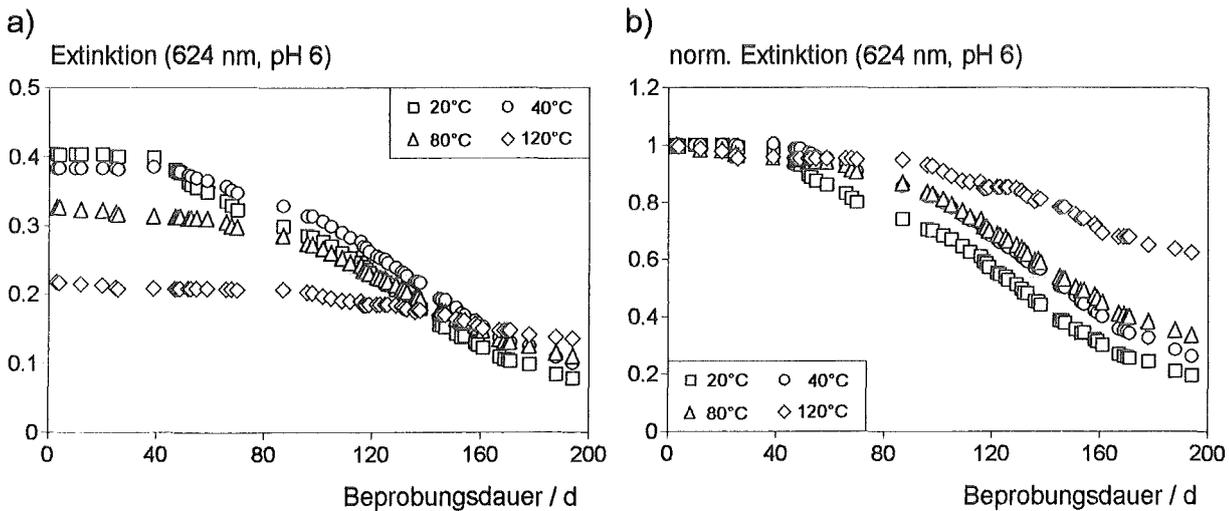


Abb. 4.19: Sensorstabilität in Abhängigkeit von der Trocknungstemperatur

a) absolute Extinktionswerte b) normierte Extinktionswerte

(c (BKG) = $1,28 \cdot 10^{-4}$ mol/dm³, d = 1,5 mm, T = 25°C, Puffer: Universalpuffer)

Wie man Abbildung 4.19 a) entnehmen kann, nimmt bei gleichbleibendem Farbstoffgehalt in der Gelmatrix die Empfindlichkeit des Sensors mit steigender Trocknungstemperatur ab. Da die augenscheinliche, blaue Färbung der sensitiven Xerogelstrukturen mit zunehmender Temperatur entsprechend nachlassen, ist dieser Effekt vermutlich auf eine teilweise thermische Zerstörung des organischen Farbstoffs zurückzuführen. Aus Grafik 4.19 b) geht desweiteren eindeutig hervor, daß mit einer Erhöhung der Temperatur während der Wärmebehandlung ein Anwachsen der chemischen Beständigkeit der Gelstruktur verbunden ist. Während ein Sensor, der bei Raumtemperatur getrocknet wurde, nach etwa 7 Monaten lediglich noch 20% seines Anfangswertes besitzt, erreicht die Extinktion eines bei 120°C getrockneten Bulk-Glases noch 60% ihres ursprünglichen Wertes.

Aufgrund dieser Ergebnisse kann zusammenfassend festgehalten werden, daß - wie bei der Beprobung von Sensoren mit reduzierter Schichtdicke deutlich wurde - vor allem die Auflösung der Gelstruktur eine bedeutende Rolle für das Stabilitätsverhalten

des Sensors spielt. Eine entsprechende Erhöhung der Trocknungstemperatur bietet die Möglichkeit, diesen unerwünschten Prozeß erheblich zu verringern. Die mit zunehmender Trocknungstemperatur verbundene Verminderung der Sensorempfindlichkeit kann durch eine moderate Steigerung der Farbstoffkonzentration im Xerogel kompensiert werden.

4.10 Realisierung eines verkleinerten Meßaufbaus zur pH-Wert-Bestimmung

Die Immobilisierung eines sensitiven Reagenzes durch chemisches Doping ist ein vergleichsweise einfacher Prozeß zur Herstellung sensitiver Gelstrukturen. Eine Kombination entsprechend spezifischer Indikatoren ermöglicht prinzipiell eine simultane Bestimmung verschiedener Analyte. Dies ist i. a. durch zwei unterschiedliche Maßnahmen realisierbar:

1. Eine Möglichkeit ist die Coimmobilisierung mehrerer Rezeptorfarbstoffe für unterschiedliche Analytmoleküle in einer Matrix, z.B. zur simultanen Bestimmung des pH-Wertes und einer Metallionenkonzentration. Der Vorteil bei dieser Vorgehensweise liegt in der einfachen meßtechnischen Handhabung eines einzelnen Sensors. Es muß jedoch beachtet werden, daß das Herstellungsverfahren, dessen Prozeßparameter zur Einlagerung eines einzigen Rezeptors ausgearbeitet wurden, bei Zusatz einer neuen sensitiven Komponente in der Regel neu optimiert werden muß. Bei stark differierenden Parameterwerten ist eine Coimmobilisierung z.T. nicht mehr möglich.
2. Eine zweite Alternative bietet der Einsatz eines Sensorarrays, bestehend aus mehreren, jeweils für einen Analyten selektiven Gelstrukturen.

Durch die Immobilisierung von Bromkresolgrün, Bromkresolpurpur und Phenolrot in Xerogelen wurde exemplarisch ein Sensorarray aus drei Sensoren aufgebaut. Eine Verkleinerung und vor allem eine Vereinfachung des meßtechnischen Aufbaus zur pH-Wert-Bestimmung wurde durch die folgenden Maßnahmen ermöglicht:

- * Verwendung von LEDs als Anregungslichtquellen
- * Einsatz von Faseroptik zur Lichtführung
- * Anpassung der Größe und Geometrie der sensitiven Bulk-Gläser

Die Verwendung von LEDs als Lichtquellen sowie die Durchführung von pH-Messungen mittels verkleinertem meßtechnischem Aufbau wird im folgenden näher diskutiert.

4.10.1 LEDs als Anregungslichtquellen

Der Übergang von einer kontinuierlichen Lichtquelle auf eine LED als Anregungslichtquelle mit einem engen, scharf begrenzten Emissionsbereich erlaubt eine deutliche Verkleinerung des gesamten optischen Systems. Überlappen die Emissionsbereiche der LEDs mit den Absorptionsbanden der im Gel immobilisierten Indikatoren, so ist eine Verwendung dieser miniaturisierten Lichtquellen durchaus möglich.

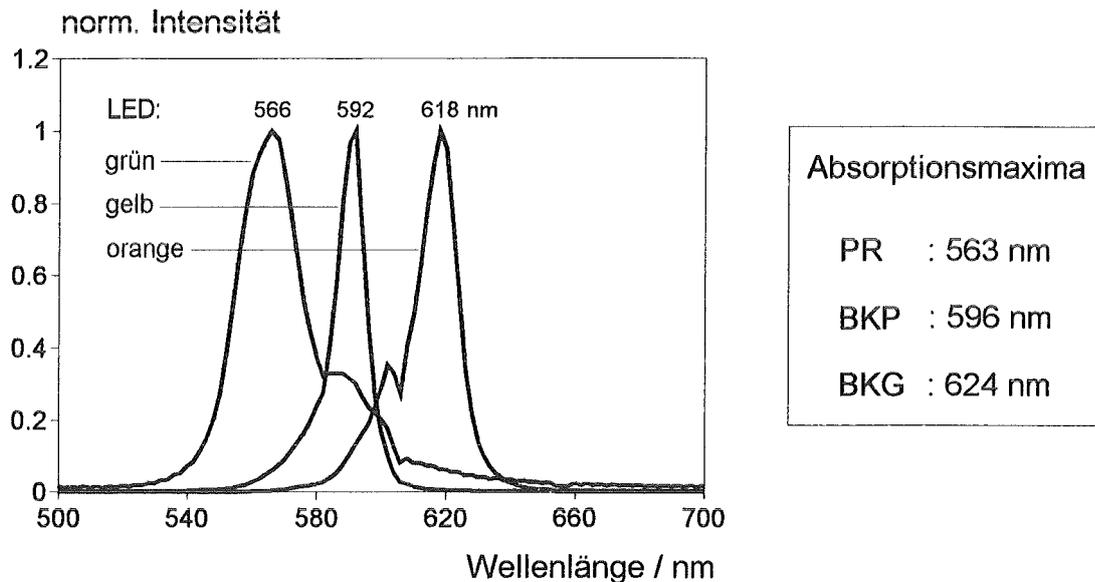


Abb. 4.20: Emissionsspektren der verwendeten LEDs und Absorptionsmaxima der eingesetzten pH-Indikatoren

Wie Abbildung 4.20 zeigt, stimmen die Emissionsmaxima der LEDs von 566 nm (grün), 592 nm (gelb) und 618 nm (orange) sehr gut mit den Absorptionsmaxima der immobilisierten Farbstoffe von 563 nm (PR), 596 nm (BKP) und 624 nm (BKG) überein.

4.10.2 Simultane pH-Wert-Bestimmung

Als Sensoren kamen mechanisch bearbeitete, sensitive Bulk-Gläser mit einer Schichtdicke von 1 mm und einem Durchmesser von 3 mm zum Einsatz. Da die Sensoren mit Silikonkleber in Vertiefungen einer Plexiglasscheibe fixiert wurden, standen sie nur einseitig mit der Probelösung in Kontakt.

Es zeigte sich die erwartete Korrelation zwischen erhaltenem Spannungswert und dem jeweils vorliegenden pH-Wert (Abb. 4.21). Für Bromkresolgrün und Bromkresolpurpur ergaben sich die erwarteten S-förmige Titrationskurven. Eine Bestimmung des pH-Wertes mit immobilisiertem Phenolrot war nicht möglich, da der Umschlag des Farb-

stoffs bei pH 12 noch nicht vollständig erfolgt ist. Jedoch konnte gezeigt werden, daß eine Messung des pH-Wertes mit dem verkleinerten und vereinfachten meßtechnischen Aufbau durchgeführt werden kann.

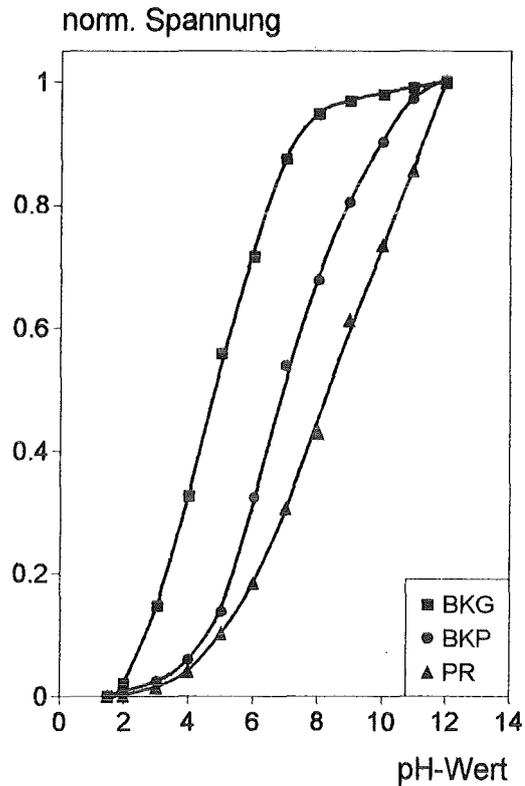


Abb. 4.21: Resultierende Titrationskurven von BKG, BKP und PR bei simultaner pH-Messung

($c(\text{FS}) = 3,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol/dm}^3$, $d = 1 \text{ mm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

4.11 Herstellung von Gelfilmen

In Bezug auf eine einfache und bruchfreie Handhabung von Bulk-Gläsern stößt man bei der mechanischen Reduzierung der Schichtdicke unterhalb von etwa 300 µm an die Grenze der Bearbeitungsmöglichkeiten. Eine weitergehende Verminderung der Ansprechzeiten durch Verringerung der Sensorschichtdicke kann durch eine Beschichtung von Trägermaterialien mit dünnen Gelfilmen erzielt werden. Die flüssige Konsistenz der Eduktmischung ist eine ideale Voraussetzung zum Aufbringen von Filmen auf einem Glassubstrat. Als Beschichtungstechniken finden vor allem "dip-coating", "spin-coating" und "spray-coating" Verwendung. Ein einfaches und etabliertes Herstellungsverfahren ist diesen drei Methoden gemeinsam. Der Vorteil gegenüber diversen anderen Beschichtungsverfahren besteht in der möglichen Steuerung verschiedener Prozeßparameter, wie z.B. pH-Wert oder Wasser/Silan-Verhältnis in der Eduktmischung, und somit in der gezielten Kontrolle der strukturellen Eigenschaften des resultierenden Gelfilms.

4.11.1 Spin coating als Beschichtungstechnik

Zur Beschichtung von Glasträgern wurde das spin-coating-Verfahren eingesetzt. Der Vorteil dieser Methode liegt in der exakten Kontrolle der Prozeßparameter, wie z.B. Rotationsgeschwindigkeit oder -zeit, was zu einer höheren Reproduzierbarkeit der Schichtdicke führt. Zudem wird eine homogene und gleichmäßige Ausbildung des Films gewährleistet, so daß Spannungen im Gel vermindert und das daraus resultierende Risiko der Rißbildung reduziert wird. Der Vorgang des spin-coating-Prozesses kann folgendermaßen unterteilt werden [65-67]:

1. Aufgabe der Eduktmischung
2. Beschleunigung der Rotation = spin up
3. Abbremsen der Rotation = spin off
4. Verdampfung der Porenflüssigkeit

Das Aufbringen der Eduktmischung ist sowohl im ruhenden als auch im rotierenden Zustand des Glasträgers möglich. Eine gleichmäßigere Verteilung der Lösung und eine bessere Haftung zwischen Substratmaterial und Gelfilm resultiert aus einer Aufgabe im ruhenden Zustand. Während der spin up und spin off Phase kommt es zum Abschleudern der überschüssigen Lösung sowie zu einer Homogenisierung der Schicht. Die Verdampfung der Porenflüssigkeit führt zu einer Verdichtung der Gelstruktur. Die verschiedenen Prozesse laufen jedoch nicht nacheinander ab, sondern die einzelnen Bereiche überschneiden sich zeitlich, so daß im Vergleich zu monolithischen Xerogelen zwei wesentliche Unterschiede auftreten:

a) gleichzeitige Gelierung und Verdampfung; es kommt zu einer Konkurrenz zwischen Kondensationsreaktion (Verstärkung des Netzwerks und wachsender Widerstand gegen Kontraktion des Gels) und der Verdampfung der Porenflüssigkeit (Verdichtung der Struktur durch Schrumpfung). Bei der Herstellung von monolithischen Xerogelen laufen Gelierung und Trocknung bzw. Verdampfung weitgehend getrennt voneinander ab.

b) Zeitskala; die vollständige Gelierung und Trocknung von Gelfilmen erfolgen innerhalb weniger Sekunden bzw. Minuten, während sie sich bei Bulk-Gläsern über einen Zeitraum von mehreren Tagen bis Wochen erstrecken können.

Durch diese beiden Effekte werden eine weitergehende Quervernetzung und demzufolge eine Verstärkung des Netzwerks zurückgedrängt. Es resultieren dichtere und kompaktere Xerogelstrukturen. Welche Rolle der in der Eduktmischung vorliegende pH-Wert bzw. die eingesetzte Katalyseart spielt, wird im folgenden Kapitel näher erläutert.

4.11.2 Gemischte Katalyse

Ein Wasser / Silan-Verhältnis von 10 / 1, wie es in der Eduktmischung zur Herstellung von Gelfilmen vorlag, fördert sowohl die Hydrolysereaktion als auch die Auflösung bereits geknüpfter Siloxanbindungen. Zur Beschichtung von Glasträgern mit sensitiven Gelfilmen wurden drei verschiedene Katalysearten untersucht.

1. **Einstufige basische Katalyse:** als Eduktmischung wurde die Zusammensetzung zur Herstellung von Bulk-Gläsern verwendet. Unter diesen Bedingungen ist aufgrund der raschen vollständigen Gelierung eine Beschichtung von guter Qualität über spin-coating nur schwer zu erreichen. Die Schichtdicke der erzielten Filme ist entweder zu gering (ca. 300 nm), was zu sehr niedrigen, kaum detektierbaren Extinktionswerten führt, oder zu hoch ($> 1 \mu\text{m}$), woraus eine sofortige Rißbildung und die Ablösung der Schicht resultieren. In Abbildung 4.22 a) ist eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer unter basischer Katalyse hergestellten Gelschicht gezeigt. Die stark poröse Struktur und die inhomogene Beschaffenheit der Oberfläche sind deutlich zu erkennen.

2. **Einstufige saure Katalyse:** hierbei wurde die gleiche Eduktmischung, wie zur Herstellung von Gelfilmen angegeben, eingesetzt, jedoch ohne die spätere Zugabe von Base. Ein Aufbringen von Gelstrukturen auf das Substrat über spin-coating ist in diesem Fall gut durchführbar. Der Nachteil dieser Schichten liegt jedoch in ihren langen Ansprechzeiten begründet. Durch die geringe Quervernetzung unter saurer Katalyse und die dadurch verursachte gute Durchdringbarkeit der einzelnen Polymersysteme ist eine sehr dichte Packung unter Kontraktion des Gels möglich. Es resultieren überaus dichte und wenig poröse Filme.

3. Zweistufige, gemischte Katalyse: diese Katalyseart erfolgt in zwei Abschnitten - erstens, zu Beginn des Prozesses, erfolgt der Einsatz von saurer Katalyse und zweitens, nach einer gewissen Reaktionszeit, die Erhöhung des pH-Wertes in der noch flüssigen Polymermischung durch Zugabe von Base. Analog zur Untersuchung von Bulk-Gläsern wurde auch hier der pH-Wert in der vorliegenden Eduktmischung bestimmt (Tab. 4.12).

Tab. 4.12: pH-Wert während der gemischten Katalyse

Medium	pH
Eduktmischung / Zugabe von Säure	2 - 3
Eduktmischung / Zugabe von Base	4 - 4,5

1.Stufe - saure Katalyse: unter den angegebenen Bedingungen verläuft die Hydrolyse schnell und nahezu vollständig, die Kondensation dagegen sehr langsam. Bedingt durch eine Kondensation zu Dimeren und kleineren Oligomeren werden die Monomerteilchen rasch verbraucht. Durch die saure Katalyse reagieren die basischsten Systeme (Monomere und Kettenenden). Die Monomerkonzentration sinkt unter Ausbildung von linearen Kettenpolymeren sehr schnell ab. Da die Auflösung bereits gebildeter Bindungen im Säuren stark herabgesetzt ist, werden auch keine Monomere durch Bindungsumordnung nachgeliefert. Die Kettenenden reagieren schließlich mit zweifach vernetzten Si-Atomen (Kettenmitten). Durch dieses Cluster-Cluster-Wachstum resultieren schwach quervernetzte, labile Gelstrukturen.

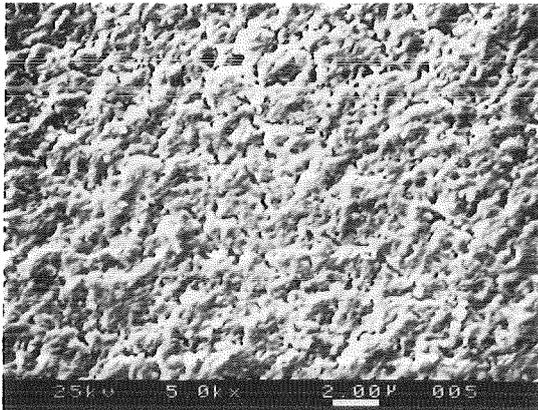
2.Stufe - Zugabe von Base: zu der noch flüssigen Polymermischung wird nach einer Gelierungsdauer von zwei Stunden eine Säure-äquivalente Menge an Base zugegeben. Die Viskosität der Mischung nimmt in den folgenden Minuten kontinuierlich zu. Die vollständige Gelierung erfolgt innerhalb von etwa 30 Minuten. Während dieser Zeit ist eine Beschichtung des Substrats durch spin-coating sehr gut durchführbar.

Mit steigendem pH-Wert in der Polymermischung nimmt die Geschwindigkeit sowohl der Bindungslösung durch Hydrolyse als auch der Bindungsbildung durch Kondensation zu. Durch diese Förderung der beiden Prozesse findet eine zunehmende Quervernetzung im Gel statt. Durch die Bindungsumordnung erfolgt eine wachsende Verstärkung des Netzwerks. Die Kontraktion während der Verdampfung der Porenflüssigkeit ist geringer und die Porosität der resultierenden Gelstruktur demzufolge höher als bei einer rein sauren Katalyse.

Durch diese Kombination von Säure- und Baseneinsatz werden die Vorteile beider Katalysearten (homogene Schichten durch spin-coating und höhere Porosität) genutzt,

ohne die jeweiligen Nachteile der einzelnen Methoden (lange Ansprechzeiten und Rißbildung) in Kauf nehmen zu müssen. Wie Abbildung 4.22 b) zeigt, resultieren homogene Gelstrukturen mit einer glatten und rißfreien Oberfläche.

a)



b)

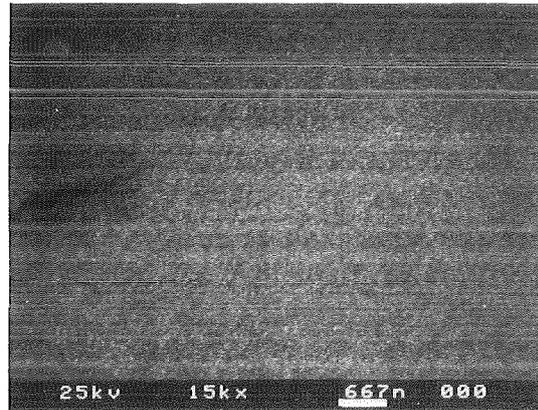


Abb. 4.22: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Gelfilmen, hergestellt unter a) einstufiger basischer Katalyse
b) zweistufiger gemischter Katalyse

Die auf diese Art und Weise erhaltenen Filme besitzen eine mittlere Schichtdicke von $600 \text{ nm} \pm 4\%$ ($n = 5$). Durch den hohen Farbstoffgehalt in der Matrix ist eine Absorptionsmessung bei einfacher, senkrechter Durchstrahlung der sensitiven Schicht möglich. Die sensitiven Gelfilme können als Sensoren im verkleinerten und vereinfachten Meßaufbau zur Bestimmung des pH-Wertes eingesetzt werden.

4.12 Charakterisierung der Farbstoffe in wässriger Lösung

Eine Auswahl der Absorptionsfarbstoffe, die im Gelfilm immobilisiert werden sollten, wurde nach den folgenden drei Kriterien getroffen:

1. **Hohe Löslichkeit des Farbstoffs in Methanol:** Gelfilme, die nach dem angegebenen Verfahren hergestellt wurden, besitzen eine Schichtdicke von weniger als $1 \mu\text{m}$. Um genügend hohe Extinktionswerte des eingelagerten Indikators erzielen zu können, muß ein hoher Farbstoffgehalt in der Matrix vorliegen. Deshalb wurden konzentrierte, 10^{-2} molare, methanolische Farbstofflösungen eingesetzt.

2. **Angemessene Differenz der pK_s -Werte:** Um bei einer Coimmobilisierung der drei Indikatoren in der Gelmatrix eine entsprechende Erweiterung des mittleren, quasi-linearen Bereichs der gemeinsamen Titrationskurve zu erzielen, sollten sich die pK_s -Werte der verwendeten Farbstoffe um etwa 1,5 - 2 pH-Einheiten unterscheiden.

3. **Lage der Absorptionsmaxima:** Die Absorptionsmaxima der ausgewählten pH-Indikatoren sollten im Bereich des Emissionsmaximums der eingesetzten LED liegen.

Entsprechend dieser Voraussetzungen fanden die Sulfonphthaleinfarbstoffe Bromphenolblau, Bromkresolgrün und Bromkresolpurpur Verwendung. Das zur Herstellung sensitiver Bulk-Gläser eingesetzte Phenolrot besitzt eine begrenzte, für diesen Fall unzureichende Löslichkeit in Methanol. Die aus den Titrationskurven ermittelten pK_s -Werte der Farbstoffe sind in Tabelle 4.13 aufgeführt.

Tab. 4.13: pK_s -Werte und Absorptionsmaxima von BPB, BKG und BKP in wässriger Lösung

Farbstoff	λ_{\max} / nm	pK_s (exp)	pK_s (Lit.)
BPB	591	$3,7 \pm 0,05$	4,2
BKG	616	$4,6 \pm 0,06$	4,7
BKP	588	$6,1 \pm 0,04$	6,3

Bromkresolgrün und Bromkresolpurpur unterscheiden sich in ihrem pK_s -Wert um etwa 1,5 pH-Einheiten, während die pK_s -Werte von Bromphenolblau und Bromkresolgrün lediglich 0,9 pH-Einheiten voneinander getrennt liegen. Diese zu geringe Differenz widerspricht der zweiten Bedingung, die an den pH-Indikator gestellt wurde. In den folgenden Kapiteln wird darauf noch näher eingegangen.

Abbildung 4.23 gibt die normierten Absorptionsspektren der eingesetzten Farbstoffe in wässriger Lösung sowie das Emissionsspektrum der verwendeten gelben LED wieder. Die Absorptionsmaxima der eingesetzten Farbstoffe (Tab. 4.13) liegen in allen drei Fällen in ausreichender Nähe zum Emissionsmaximum der verwendeten LED von 592 nm. Bei einer Coimmobilisierung der Indikatoren in der Gelmatrix sollte eine simultane Anregung der drei Farbstoffe durch den Einsatz der gelben LED möglich sein und demzufolge eine weitere Vereinfachung des meßtechnischen Aufbaus realisiert werden können.

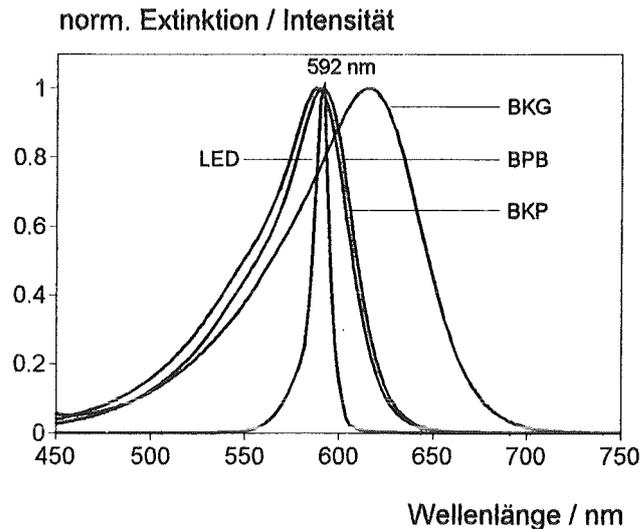


Abb. 4.23: Absorptionsspektren von BPB, BKG und BKP in wässriger Lösung sowie Emissionsspektrum der gelben LED
(c (FS) = $2 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$ cm, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

4.13 Charakterisierung der Farbstoffe im Gelfilm

Die ausgewählten Sulfonphthaleine Bromphenolblau, Bromkresolgrün und Bromkresolpurpur wurden zunächst einzeln im Gelfilm immobilisiert. Als oberflächenaktive Substanz wurde Triton X-100 der Eduktmischung zugesetzt. Anhand von Bromkresolgrün sind die Veränderungen der charakteristischen Eigenschaften des Farbstoffs, die aus der Einlagerung in die Gelmatrix resultierten, aufgeführt. Wie Abbildung 4.24 erkennen läßt, führte der Medienwechsel erneut zu einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums des eingelagerten Farbstoffs um etwa 10 nm.

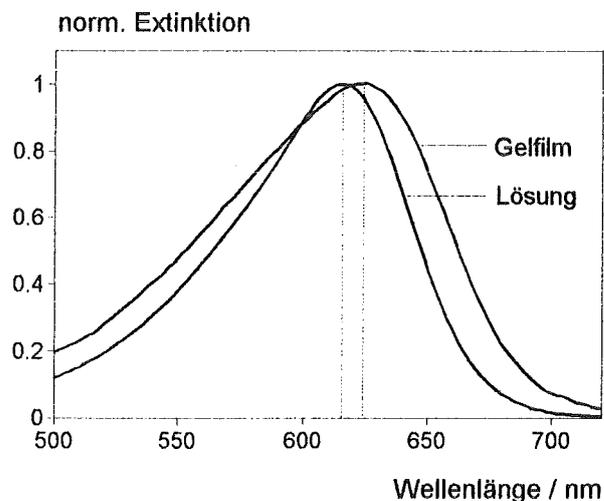


Abb. 4.24: Absorptionsmaximum von BKG in wässriger Lösung sowie im Gelfilm
(Lösung: $c = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$ cm; Gel: $d \approx 600$ nm, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

Die zur Ermittlung der Titrationskurve von Bromkresolgrün im Gelfilm relevanten Extinktionswerte wurden bei der Wellenlänge des Emissionsmaximums der verwendeten LED von 592 nm bestimmt. Abbildung 4.25 zeigt die Titrationskurven des pH-Indikators in wässriger Lösung sowie im Gelfilm.

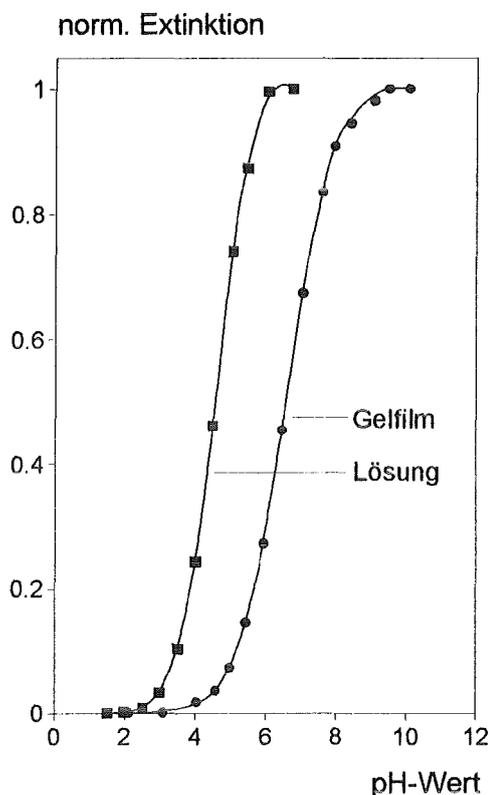


Abb. 4.25: Titrationskurve von BKG in wässriger Lösung sowie im Gelfilm (Lösung: $c = 2 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $d = 1$ cm; Gel: $d \approx 600$ nm, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

Mit der Immobilisierung des Farbstoffs in der Gelmatrix erfolgt eine Verschiebung des pK_s -Wertes des Indikators um etwa zwei pH-Einheiten zu höheren pH-Werten. Tabelle 4.14 gibt die veränderten charakteristischen Eigenschaften der drei pH-Indikatoren wieder.

Tab. 4.14: pK_s -Werte und Absorptionsmaxima von BPB, BKG und BKP in wässriger Lösung sowie im Gelfilm

Farbstoff	λ_{max} (H ₂ O) / nm	λ_{max} (Gel) / nm	pK_s (H ₂ O)	pK_s (Gel)
BPB	591	601	3,7	$6,0 \pm 0,08$
BKG	616	624	4,6	$6,6 \pm 0,04$
BKP	588	596	6,1	$8,4 \pm 0,06$

Infolge der Immobilisierung ergab sich eine weitere Verringerung der Differenz zwischen den pK_s -Werten von Bromphenolblau und Bromkresolgrün. Für eine deutliche Streckung des Meßbereichs bei einer Coimmobilisierung der drei Indikatoren in einer Matrix erwies sich dieser Unterschied, wie in Kapitel 4.16 noch gezeigt werden wird, als zu gering.

Ob für die Verschiebung des pK_s -Wertes sowie des Absorptionsmaximums des immobilisierten Indikators das Detergenz Triton X-100 verantwortlich ist, sollten die folgenden Untersuchungen klären.

4.14 Charakterisierung von Bromkresolgrün in wässriger Triton-Lösung

Da ohne den Zusatz des SAA's Triton X-100 zur Eduktmischung eine einwandfreie Beschichtung des Glassubstrats unmöglich war, wurde der Einfluß des Detergenzes auf das Absorptionsmaximum und den pK_s -Wert des eingesetzten Farbstoffs anhand wässriger Triton-Lösungen überprüft.

Als Triton X-100 wird der gemischte Polyether mit der folgenden Formel bezeichnet:



Die Strukturformel des nichtionischen Tensids ist in Kapitel 7.2.2 im Anhang aufgeführt. Eine einheitliche, absolute Molmasse kann nicht angegeben werden. Geht man von einer mittleren Molmasse von 646 g/mol ($n = 10$) aus, so ergibt sich ein molares Farbstoff / Triton-Verhältnis in der Eduktmischung von 1 / 2,7.

Zwei verschiedene Tritonkonzentrationen wurden untersucht, zum einen gleiches Farbstoff / Triton-Verhältnis wie in der Eduktmischung (A) und zum anderen ein um den Faktor 20 erhöhter Tritongehalt (B).

Tabelle 4.15 gibt das ermittelte Absorptionsmaximum sowie den pK_s -Wert von Bromkresolgrün in den unterschiedlichen Medien zusammenfassend wieder.

Tab. 4.15: Absorptionsmaximum und pK_s -Wert von BKG in unterschiedlichen Medien

Medium	$\lambda_{\text{max}} / \text{nm}$	pK_s
H ₂ O	616	4,6 ± 0,06
H ₂ O / Triton (A)	616	4,7 ± 0,05
H ₂ O / Triton (B)	621	5,7 ± 0,05
Gel	624	6,6 ± 0,04

Bei gleicher Konzentration des Detergenzes wie in der Eduktmischung zur Herstellung von Gelfilmen ist keine Veränderung der charakteristischen Eigenschaften des vorliegenden Farbstoffs zu erkennen (A). Bei einer erhöhten Konzentration zeigt sich in wässriger Triton-Lösung eindeutig eine Beeinflussung des Absorptionsmaximums und des pK_s -Wertes von Bromkresolgrün durch die oberflächenaktive Substanz (B).

Die bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums weist aufgrund des negativ solvatochromen Charakters der Sulphonphthaleinfarbstoffe auf eine verringerte Polarität der Mikro-Umgebung des pH-Indikators hin. Durch die Ausbildung von Micellen kommt es zu einer Anreicherung des organischen Farbstoffmoleküls im Grenzflächenbereich zwischen wässriger Lösung und Micelle. Laut Literaturangaben ergibt sich aus Vergleichen mit verschiedenen Dioxan-Wasser-Mischungen eine effektive Dielektrizitätskonstante für diesen Grenzbereich von 38 ± 6 [59]. Diese im Vergleich mit wässriger Lösung stark reduzierte Polarität der direkten Umgebung des Farbstoffmoleküls ist demzufolge sowohl für die Verschiebung des Absorptionsmaximums als auch für die Veränderung des pK_s -Wertes von Bromkresolgrün in wässriger Triton-Lösung sowie im Gelfilm verantwortlich. Spezifische molekulare Wechselwirkungen zwischen Indikator und Detergenz, wie im Fall des ionischen SAA's CTAB, scheinen hier nicht vorzuliegen. Die Verschiebung des pK_s -Wertes zu höheren pH-Werten ist allein auf den Einfluß der veränderten Solvenseigenschaften des umgebenden Systems auf das Säure-Base-Gleichgewicht des Sulphonphthaleins zurückzuführen. In dieser weniger polaren Umgebung des Grenzbereichs Micelle - wässrige Lösung wird der protonierte Zustand des Farbstoffmoleküls stabilisiert.

4.15 Strukturierung von Gelfilmen

Der Aufbau eines Sensorarrays sollte durch eine Strukturierung von Gelfilmen, d.h. durch das gezielte Aufbringen einer vorgegebenen geometrischen Form der sensitiven Schicht auf das Substrat, möglich sein. Falls in den einzelnen Strukturen unterschiedlich spezifische Reagenzien immobilisiert werden, könnte auf diese Weise eine simultane Messung mehrerer Analyten realisiert werden.

Durch Beschichtung über eine entsprechend strukturierte Maske aus Klebefolie wurde auf einem rechteckigen Glasträger ein sensitiver Gelfilm in Streifenform (38 mm, 1 mm, $d \approx 600$ nm) aufgebracht. Als pH-Indikator wurde Bromkresolgrün immobilisiert; die Zusammensetzung der Eduktmischung sowie das Herstellungsverfahren für Gelfilme blieben gleich.

Wie bei der Beschreibung des Meßaufbaus im experimentellen Teil ausgeführt wurde, wird der Lichtstrahl, der über ein Lichtleiterbündel zum Glasträger geführt wird, im Inneren der Küvette zwischen Boden und Decke mehrmals reflektiert. Demzufolge

kommt es zu einer mehrfachen Durchstrahlung der sensitiven Gelschicht. Die Summe dieser einzelnen Absorptionsvorgänge wird schließlich durch die Abführung des Restlichts über einen Lichtleiter zum Diodenarray detektiert. Abbildung 4.26 zeigt die erhaltenen Absorptionsspektren von Bromkresolgrün im strukturierten Gelfilm.

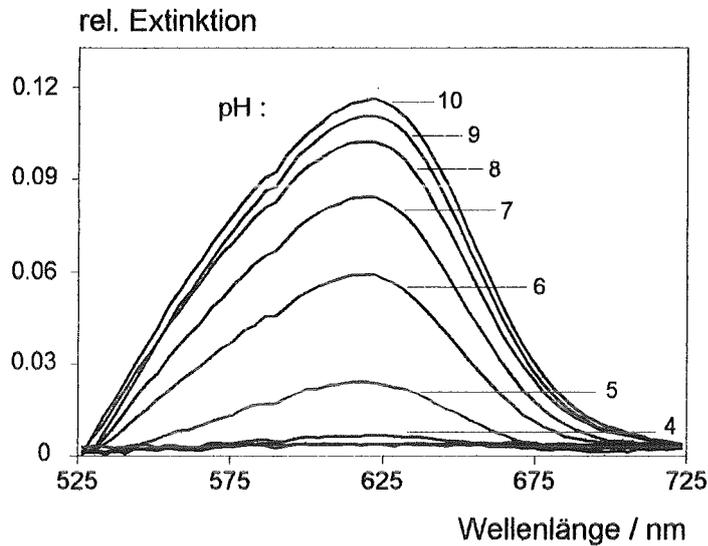


Abb. 4.26: Absorptionsspektren von BKG im strukturierten Gelfilm (Referenz pH 2)
(d (einfach) ≈ 600 nm, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

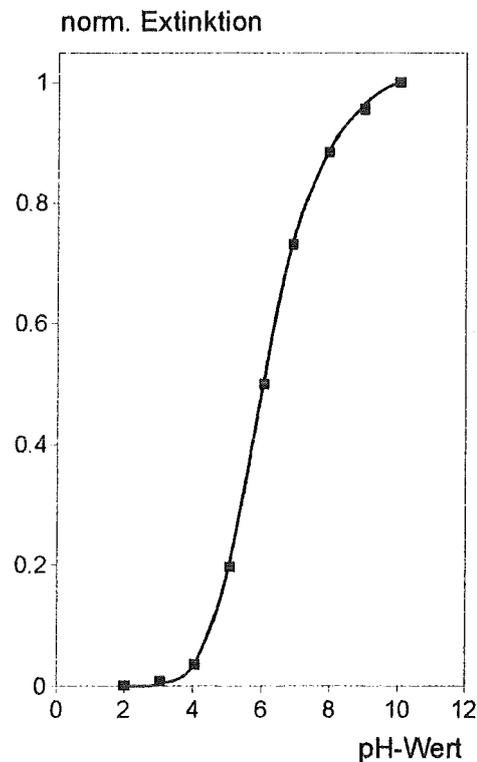


Abb. 4.27: Titrationskurve von BKG im strukturierten Gelfilm
(d (einfach) ≈ 600 nm, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

Die Empfindlichkeit der sensitiven Schicht ist bei dieser Meßanordnung ausreichend. Die pH-Wert-Bestimmung in strukturierter Gelschicht durch die Detektion von Mehrfachabsorption ist durchaus möglich. Die aus den Spektren ermittelte Titrationskurve in Abbildung 4.27 weist den erwarteten S-förmigen Verlauf auf.

Prinzipiell können mehrere Streifenstrukturen, in denen verschieden spezifische Rezeptoren immobilisiert werden, auf einem Substrat durch Verwendung einer geeigneten Maske aufgebracht werden. Dementsprechend wäre der Aufbau eines Sensorarrays realisierbar.

4.16 Coimmobilisierung der Farbstoffe im Gelfilm

Wie bereits bei den Bulk-Gläsern beschrieben, kann eine Erweiterung des Meßbereichs eines einzelnen pH-Indikators durch eine Coimmobilisierung der drei Farbstoffe in einer Gelmatrix erzielt werden. Da die Absorptionsänderungen der eingelagerten Sulfonphthaleine mit einer LED erfaßt werden können, läßt sich eine weitere Vereinfachung und Verkleinerung des meßtechnischen Aufbaus durchführen.

Die pH-Indikatoren wurden in gleicher Konzentration in drei separaten Eduktmischungen eingesetzt. Die einzelnen, getrennten Mischungen wurden erst kurz vor Aufgabe der Lösung auf den zu beschichtenden Glasträger miteinander vereinigt.

In Abbildung 4.28 sind die Absorptionsspektren (mit dem herkömmlichen Absorptionsspektrometer aufgenommen) der im Gelfilm coimmobilisierten Farbstoffe dargestellt.

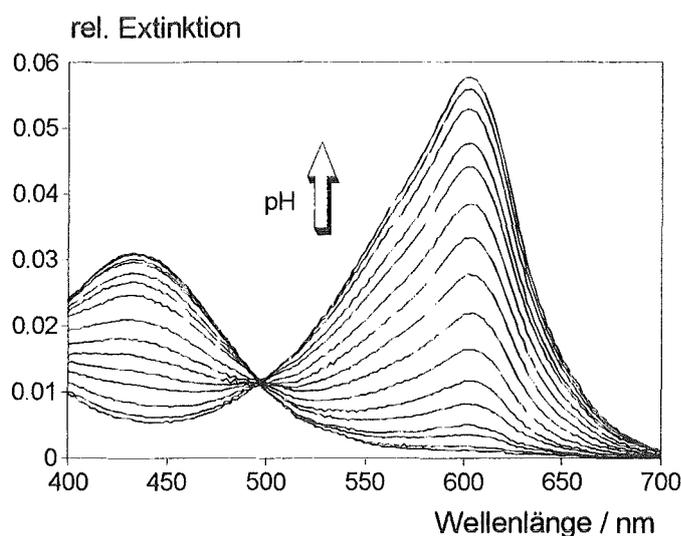


Abb. 4.28: Absorptionsspektren der coimmobilisierten Farbstoffe BPB, BKG und BKP ($d \approx 600 \text{ nm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

Im Vergleich zur Coimmobilisierung im Bulk-Glas ergeben sich bei der Einlagerung von Bromphenolblau, Bromkresolgrün und Bromkresolpurpur in die Filmmatrix Spektren mit

einem annähernd gleichbleibenden, einheitlichen Maximum. Eine Einwellenlängenauswertung zur Ermittlung der resultierenden, gemeinsamen Titrationskurve ist hier somit möglich. In Abbildung 4.29 ist der zeitliche Verlauf des Sensorsignals dargestellt, wie er mit dem vereinfachten meßtechnischen Aufbau erhalten wird.

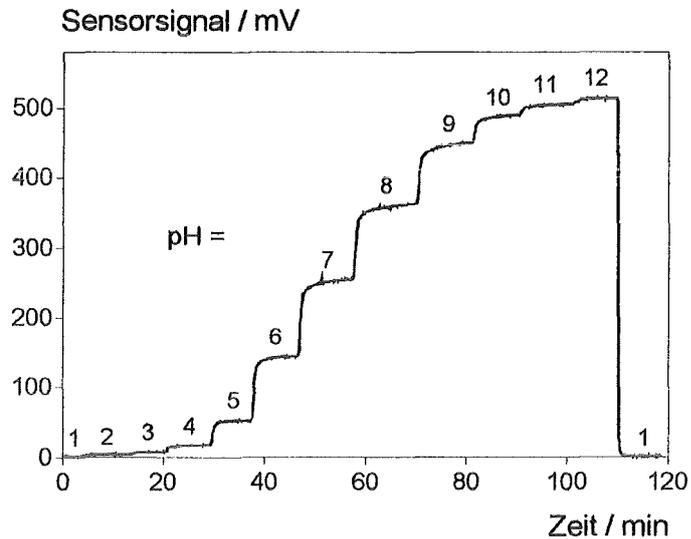


Abb. 4.29: Zeitlicher Verlauf des Sensorsignals mit ansteigendem pH-Wert
($d \approx 600 \text{ nm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

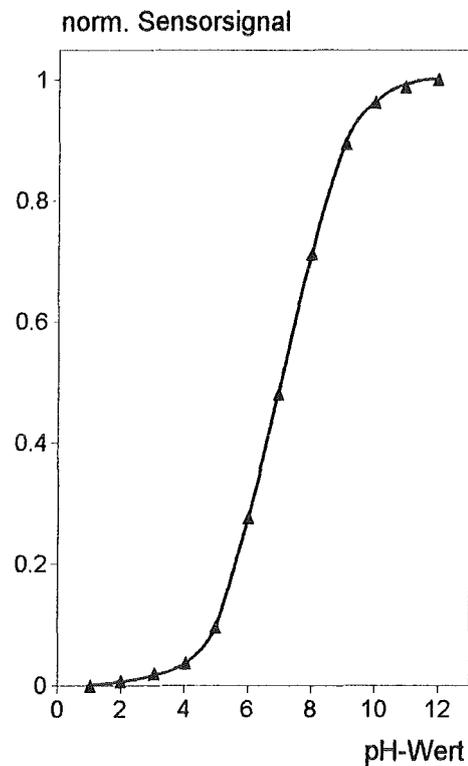


Abb. 4.30: Titrationskurve der coimmobilisierten Farbstoffe BPB, BKG und BKP
($d \approx 600 \text{ nm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

Die aus diesen Signalamplituden ermittelte Titrationskurve der coimmobilisierten pH-Indikatoren weist, wie in Abbildung 4.30 zu sehen ist, einen mittleren quasi-linearen Bereich auf, der sich über etwa drei pH-Einheiten erstreckt (pH 5,4 - pH 8,6).

Bei einer Coimmobilisierung von drei pH-Indikatoren wäre ein mittlerer Bereich der Titrationskurve von etwa vier bis fünf pH-Einheiten zu erwarten gewesen. Für die Streckung dieses Bereichs über lediglich drei pH-Einheiten ist der geringe Unterschied zwischen den pK_s -Werten von Bromphenolblau und Bromkresolgrün verantwortlich. Die Titrationskurven der beiden Farbstoffe liegen zu dicht beieinander, d.h. Bromkresolgrün und Bromphenolblau verhalten sich quasi wie ein einziger Indikator. Der sehr geringe pK_s -Wert-Unterschied von 0,6 pH-Einheiten reicht für die gewünschte Meßbereichserweiterung nicht aus.

Wie Untersuchungen an Bulk-Gläsern ergaben, kann der pK_s -Wert eines immobilisierten Farbstoffs durch den Zusatz des Detergenzes CTAB in gewissen Grenzen eingestellt werden. Wie in Kapitel 4.19 noch gezeigt werden wird, kann eine weitergehende Streckung des Meßbereichs der im Gelfilm coimmobilisierten Farbstoffe durch die Einlagerung von CTAB in die Matrix erzielt werden.

Anhand dieses hier beschriebenen Sensors werden in den folgenden Kapiteln die Reproduzierbarkeit der Herstellung sensitiver Gelfilme sowie die charakteristischen Eigenschaften des Sensors, wie Ansprechzeit, Reversibilität und Stabilität, diskutiert.

4.17 Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung

Um die Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens für sensitive Gelfilme erfassen zu können, wurden fünf Glassubstrate nach der in Kapitel 3.3 angegebenen Präparationsroutine mit dünnen Filmen beschichtet. Wie bereits erwähnt, wurden als pH-Indikatoren Bromphenolblau, Bromkresolgrün und Bromkresolpurpur in der Matrix coimmobilisiert. Die Sensoren wurden sukzessive mit Pufferlösungen von pH 2 bis pH 12 beprobt. Aus den aufgezeichneten zeitlichen Signalverläufen wurden die jeweiligen Titrationskurven ermittelt.

Abbildung 4.31 zeigt eine gemittelte Titrationskurve der drei coimmobilisierten Farbstoffe sowie die dazugehörigen Meßwerte der fünf Sensoren.

Aus den einzelnen Titrationskurven wurde der Mittelpunkt des Kurvenverlaufs bestimmt. Die Bezeichnung dieses Mittelpunkts als pK_s -Wert ist eigentlich nicht korrekt, da es sich hierbei erstens um eine Kombination aus mehreren Farbstoffen handelt und zweitens eine Gelmatrix statt einer wässrigen Lösung vorliegt. Um jedoch zu dem Farbstoffverhalten in wässriger Lösung Vergleiche ziehen zu können, wird in analoger Weise der Ausdruck pK_s -Wert verwendet.

norm. Sensorsignal

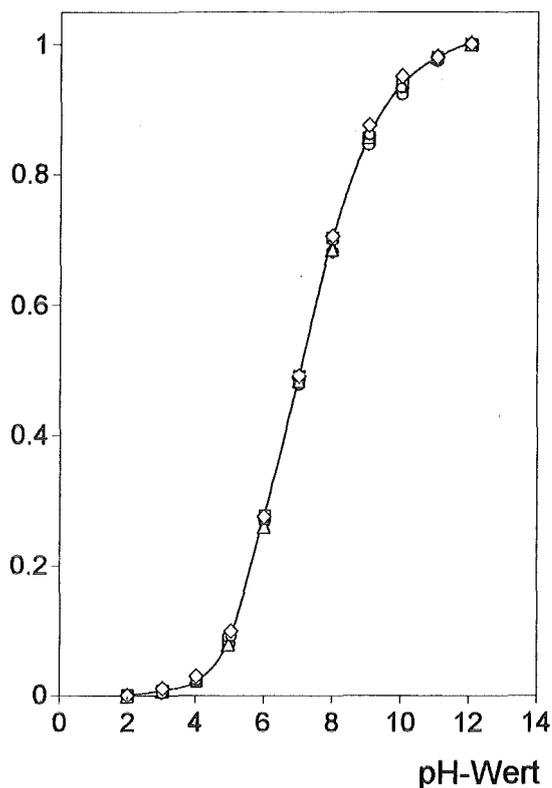


Abb. 4.31: Gemittelte Titrationskurve von BPB, BKG und BKP sowie Meßwerte der fünf Sensoren ($d \approx 600 \text{ nm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

Der pK_s -Wert sowie die absolute bzw. relative Standardabweichung ergeben sich zu:

$$pK_s = 7,01 \pm 0,05 = 7,01 \pm 0,7\% \quad (n = 5)$$

Wie die gute Übereinstimmung der Meßwerte und die geringe Schwankung des Mittelpunkts der gemittelten Titrationskurve von 0,7 % belegen, ist eine Beeinflussung des Kurvenverlaufs der drei immobilisierten Farbstoffe durch eventuelle Fehler während der Herstellung nicht gegeben.

Tabelle 4.16 faßt die maximalen, absoluten Signalamplituden der fünf Sensoren, die bei einem pH-Wert von 12 detektiert wurden, zusammen.

Tab. 4.16: Signalamplituden der Sensoren bei pH 12

Sensor	1	2	3	4	5
U (pH 12) / mV	725	675	700	665	695

Das mittlere, maximale Sensorsignal sowie die lineare Standardabweichung berechnen sich wie folgt zu:

$$U(\text{pH } 12) = 692 \text{ mV} \pm 21 \text{ mV} = 692 \text{ mV} \pm 3 \% \quad (n = 5)$$

Eine Standardabweichung von lediglich 3,5 % spiegelt die sehr gute Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung wieder.

4.18 Charakteristische Eigenschaften des Sensors

Das Ansprechverhalten bzw. die t_{90} -Zeiten, die Reversibilität und die Stabilität des sensitiven Gelfilms wurden als charakteristische Eigenschaften des Sensors näher untersucht.

4.18.1 Ansprechverhalten

Aufgrund ihrer geringen Schichtdicke von lediglich 600 nm sollten Gelfilme im Vergleich zu Bulk-Gläsern wesentlich geringere t_{90} -Zeiten aufweisen. Bei einem zweimaligen pH-Wechsel der Probelösung von pH 10 auf pH 1 und zurück auf pH 10 ergibt sich der in Abbildung 4.32 dargestellte zeitliche Signalverlauf.

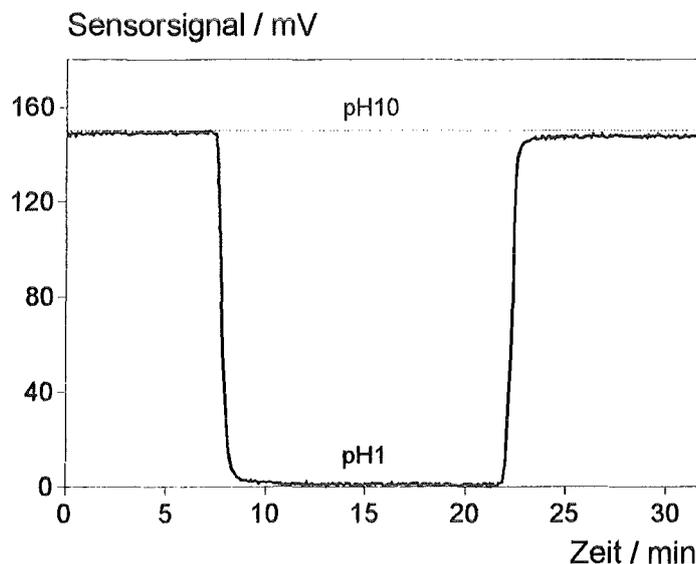


Abb. 4.32: Signalverlauf des Sensors beim Wechsel pH 10 - pH 1 - pH 10
($d \approx 600 \text{ nm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

Aus dem oben angegebenen Kurvenverlauf wurden die t_{90} -Zeiten für die beiden pH-Sprünge ermittelt.

$$t_{90} (\text{pH } 1 \rightarrow \text{pH } 10) = 51 \text{ s}$$

$$t_{90} (\text{pH } 10 \rightarrow \text{pH } 1) = 32 \text{ s}$$

Auch hier differieren die jeweiligen t_{90} -Zeiten in Abhängigkeit von einer Erniedrigung (pH 10) bzw. einer Erhöhung (pH 1) der Protonenkonzentration in der Puffermischung. Eine Erklärung für diesen Effekt wurde bereits in Kapitel 4.9.2.2 geliefert.

Bei diesen Zeitangaben muß weiterhin berücksichtigt werden, daß der vollständige Austausch des gesamten Probevolumens der Durchflußküvette innerhalb von etwa 30 Sekunden erfolgt. Dies legt die Vermutung nahe, daß der Sensor bereits nach wenigen Sekunden sein stabiles Endsignal erreicht hat.

4.18.2 Reversibilität

Ein reversibles Ansprechverhalten ist die Voraussetzung für den kontinuierlichen Einsatz eines Sensors. Abbildung 4.33 gibt den zeitlichen Signalverlauf des Sensors bei einem kontinuierlichen Wechsel des pH-Wertes zwischen pH 1 und pH 10 wieder.

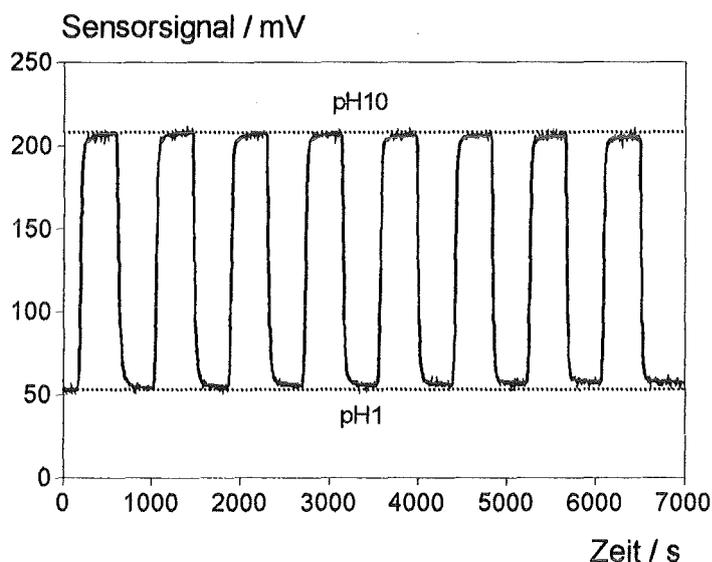


Abb. 4.33: Signalverlauf des Sensors bei kontinuierlichem Wechsel zwischen pH 1 und pH 10 ($d \approx 600 \text{ nm}$, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

Der Sensor ist vollständig reversibel, die Meßwerte sind reproduzierbar. Die mittleren Amplituden bei einem pH-Wert von 1 bzw. 10 sowie die lineare Standardabweichung ergeben sich zu:

$$U (\text{pH } 1) = 56 \pm 1,4 \text{ mV} = 56 \pm 2,5\% \quad (n = 9)$$

$$U (\text{pH } 10) = 206 \pm 0,8 \text{ mV} = 206 \pm 0,4\% \quad (n = 8)$$

Die geringen Werte der Standardabweichung von 2,5 und 0,4 % belegen die Reproduzierbarkeit der einzelnen Messungen.

4.18.3 Stabilität

Zur Überprüfung der chemischen Stabilität des sensitiven Gelfilms wurde der Sensor kontinuierlich im Durchfluß mit Pufferlösung, pH 6, beprobt. Der Extinktionswert wurde am Absorptionsmaximum von 604 nm ebenfalls bei pH 6 ermittelt. Abbildung 4.34 zeigt die Extinktionswerte des Sensors in Abhängigkeit von der Beprobungsdauer.

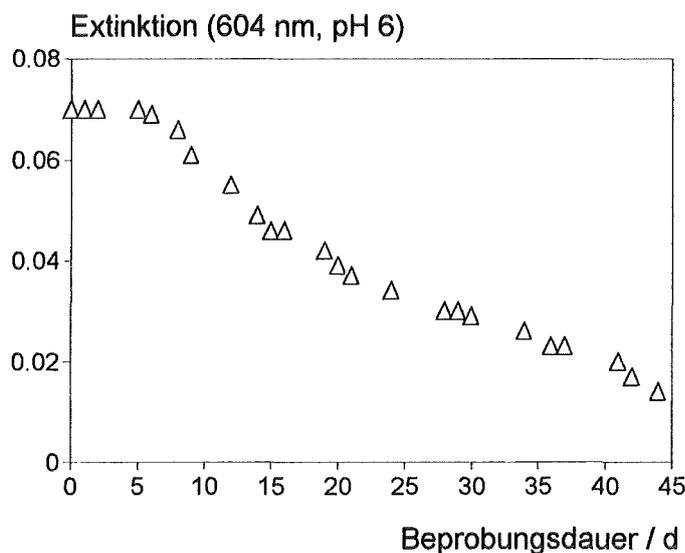


Abb. 4.34: Extinktionswerte des Sensors in Abhängigkeit von der Beprobungszeit (d \approx 600 nm, T = 25°C, Puffer: Universalpuffer)

Nach einer stabilen Phase über einen Zeitraum von sechs Tagen führte die kontinuierliche Beprobung der sensitiven Schicht zu einer stetigen Abnahme der Extinktionswerte. Nach einer Beprobungsdauer von etwa sechs Wochen wurden lediglich noch 25 % des ursprünglichen Wertes (d = 0) erreicht.

Eine Bestimmung der Schichtdicke des beprobten Sensors zeigte, daß der Gelfilm nach der genannten Beprobungsdauer noch vollständig vorhanden war. Infolgedessen ist hier nicht die Auflösung der Schicht bei kontinuierlicher Beprobung, wie bei Bulkgläsern, sondern der Austrag des Farbstoffs aus der Gelmatrix für das zeitliche Absinken der Meßwerte verantwortlich.

4.19 Erweiterung des Meßbereichs durch den Einsatz von CTAB

Die Anwesenheit oberflächenaktiver Substanzen wie CTAB oder Triton X-100 beeinflusst das Säure-Base-Gleichgewicht des als pH-Indikator eingesetzten Sulfonphthaleinfarbstoffs. Durch eine Steuerung der Detergenzkonzentration in der Xerogelmatrix sollte es demzufolge möglich sein, den pK_s -Wert des immobilisierten Indikators gezielt zu verschieben. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen werden im folgenden Kapitel anhand der ermittelten pK_s -Werte von Bromkresolgrün näher erläutert.

4.19.1 Einfluß von Detergenzien auf den pK_s -Wert von Bromkresolgrün

Als oberflächenaktive Substanzen fanden zwei organische Reagenzien Verwendung:

- a) das ionische Tensid CTAB zur Herstellung rißfreier, monolithischer Xerogelstrukturen (Bulk-Gläser)
- b) das nichtionische Tensid Triton X-100 zur gleichmäßigen und rißfreien Beschichtung von Glassubstraten mit Xerogelfilmen

Wie bereits diskutiert, kommt es durch die elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem quartären Ammoniumion und dem negativ geladenen Farbstoffmolekül zu einer Stabilisierung der Indikatorbase. Der pK_s -Wert des eingelagerten Farbstoffs wird durch den Zusatz von CTAB zur Eduktmischung zu niedrigeren pH-Werten verschoben.

Die Coimmobilisierung von Triton X-100 im Xerogelfilm führt zu einer Verschiebung des pK_s -Wertes des eingesetzten Farbstoffs zu höheren pH-Werten. Bedingt durch die Ausbildung von Micellen und die nachfolgende Anreicherung der Farbstoffmoleküle im Grenzbereich Micelle - wässrige Lösung resultiert im Vergleich zu Wasser eine wesentlich geringere Polarität der direkten Umgebung des Indikatormoleküls. Durch diesen reduziert polaren Charakter der Mikro-Umgebung wird die Säureform des Sulfonphthaleins stabilisiert.

Bei diesen Untersuchungen wurde der Triton-Gehalt in der Eduktmischung zur Herstellung von Xerogelfilmen konstant gehalten. CTAB wurde in zwei unterschiedlichen Volumina an methanolischer Lösung der Ausgangsmischung zugesetzt. Tabelle 4.17 gibt eine Zusammenfassung der ermittelten pK_s -Werte von immobilisiertem Bromkresolgrün bei variierendem Einsatz von Triton und CTAB wieder.

Mit steigendem CTAB-Gehalt (bei gleichbleibendem Triton-Gehalt) in der Gelmatrix ist eine zunehmende Verschiebung des pK_s -Wertes von Bromkresolgrün zu niedrigeren pH-Werten zu verzeichnen.

Das molare Verhältnis der drei organischen Substanzen in der Eduktmischung betrug:

$$\text{BKG} / \text{Triton} / \text{CTAB} \approx 1 / 3 / 2 \text{ bzw. } 1 / 3 / 4$$

Tab. 4.17: pK_s -Werte von immobilisiertem BKG unter Einsatz von Triton und CTAB

Gel	Bulk-Glas	Gelfilm		
SAA	CTAB	Triton	Triton / CTAB : 3 / 2	Triton / CTAB : 3 / 4
pK_s	$3,6 \pm 0,07$	$6,6 \pm 0,04$	$5,0 \pm 0,06$	$3,3 \pm 0,07$

Triton und CTAB sollten daher auch in der Gelmatrix in beiden Fällen in annähernd gleichem Mengenverhältnis vorhanden sein. Demzufolge legt die deutliche pK_s -Wertsverschiebung die Vermutung nahe, daß das Farbstoffmolekül der ionischen Wechselwirkung mit dem quartären Ammoniumion den Vorzug gibt.

Wird der pK_s -Wert eines einzelnen Farbstoffs auf diese Art und Weise verändert, so sollte bei einer Coimmobilisierung der drei Indikatoren eine weitere Streckung des mittleren Bereichs der Titrationskurve von ca. drei pH-Einheiten möglich sein.

4.19.2 Coimmobilisierung der Farbstoffe unter dem Einsatz von CTAB

Voraussetzung zur Beeinflussung des pK_s -Wertes eines einzelnen Farbstoffs sind separate Eduktmischungen. Für jeden Indikator wurden daher getrennt voneinander die vorgegebenen Edukte zusammengegeben. Lediglich bei Bromkresolgrün wurde das Detergenz CTAB zugesetzt. Behandelt wurden die drei Lösungen wie im experimentellen Teil erläutert. Erst kurz vor Aufgabe der Polymermischung auf den Glasträger wurden die Mischungen der drei Farbstoffe miteinander vereinigt. Die quasi-linearen pH-Bereiche der Titrationskurven, die aus diesen Ansätzen resultieren, faßt Tabelle 4.18 zusammen.

Tab. 4.18: Quasilinearer pH-Bereich der resultierenden Titrationskurven bei Coimmobilisierung der Indikatoren unter Einsatz von CTAB

CTAB / Triton	pH-Bereich	ΔpH
0 / 3	5,4 - 8,6	3,2
2 / 3	4,8 - 8,4	3,6
4 / 3	4,0 - 9,0	5,0

Die Streckung des mittleren, quasi-linearen Bereichs der Titrationskurve dient als Maß für die Erweiterung des gesamten Meßbereichs des Sensors. Durch den Einsatz von CTAB konnte eine Streckung dieses Bereichs von zunächst drei auf fünf pH-Einheiten erzielt werden.

Zusammenfassend sind in Abbildung 4.35 die Titrationskurven, die sich aus der Einlagerung eines einzelnen Farbstoffs sowie aus der Coimmobilisierung mehrerer pH-Indikatoren in der Gelmatrix mit und ohne Zusatz von CTAB ergeben, dargestellt. Tabelle 4.19 gibt die zugehörigen pK_s -Werte der immobilisierten Indikatoren wieder.

Tab. 4.19: pK_s -Werte der immobilisierten Indikatoren in Sensor A - C

Farbstoff	Sensor A	Sensor B	Sensor C
BKG	6,6	6,6	3,3
BPB	---	6,0	6,0
BKP	---	8,4	8,4

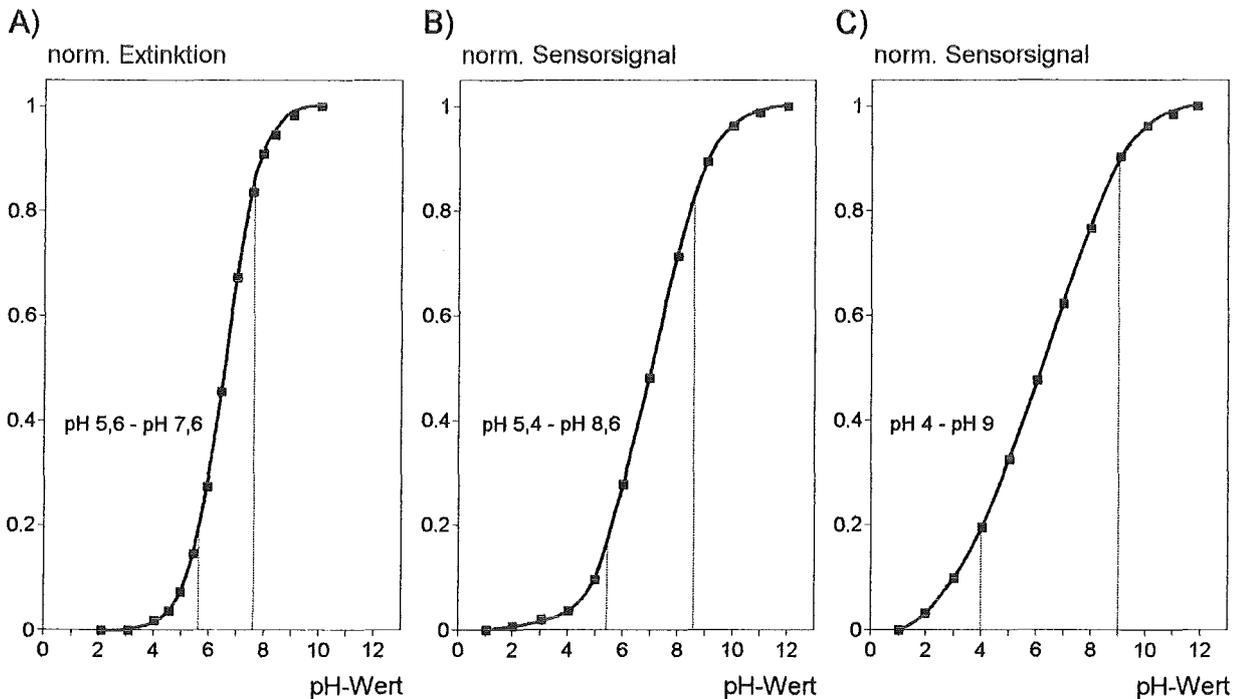


Abb. 4.35: Titrationskurven von A) BKG immobilisiert im Gelfilm

B) BPB, BKG, BKP coimmobilisiert im Gelfilm

C) BPB, BKG, BKP, CTAB coimmobilisiert im Gelfilm

($d \approx 600$ nm, $T = 25^\circ\text{C}$, Puffer: Universalpuffer)

Somit kann als Ergebnis dieser Optimierung festgehalten werden, daß durch den gezielten und definierten Einsatz von CTAB und die Coimmobilisierung der drei Sulfonphthaleinfarbstoffe Bromphenolblau, Bromkresolgrün und Bromkresolpurpur als pH-Indikatoren im Gelfilm eine Erweiterung des Meßbereichs des Sensors um mehrere pH-Einheiten realisiert werden konnte.

5. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

Die Sol-Gel-Technik erlaubt die Herstellung von Gel- und Glasprodukten in einer vergleichsweise einfachen Verfahrensroutine. Durch eine geeignete Wahl der verschiedenen Prozeßparameter ist eine gezielte Beeinflussung der physikalischen und chemischen Eigenschaften des Produkts möglich. Ein entscheidender Vorteil dieser Technik liegt in der variablen Formgebung, d.h. je nach Kombination der einzelnen Verfahrensparameter können unterschiedliche Gel- bzw. Glasstrukturen, z.B. Monolithe von variierender Größe und Schichtdicke sowie dünne Filme, realisiert werden. Ein weiterer Vorteil, vor allem in Bezug auf den Einsatz solcher Matrices in der Sensorik, resultiert aus einer individuell abstimmbaren, vergleichsweise niedrigen Trocknungstemperatur, die die Einlagerung eines organischen Farbstoffs als sensitives Reagenz in das polymere Netzwerk erlaubt.

Durch die Immobilisierung von Sulfonphthaleinen als pH-sensitive Absorptionsindikatoren sollte untersucht werden, in welchem Maße sich Xerogele auf Silikatbasis als Matrices für Sensoren eignen, welche Einflüsse die wichtigsten Verfahrensparameter auf die chemische und physikalische Beschaffenheit der Gelmatrix ausüben und ob sich dadurch Veränderungen im chemischen Verhalten des immobilisierten Indikators ergeben. Zudem sollte geprüft werden, ob eine Miniaturisierung sowohl des Sensors als auch des gesamten meßtechnischen Aufbaus durchgeführt werden kann.

Mit Hilfe des Sol-Gel-Prozesses wurden zwei unterschiedliche Xerogelstrukturen dargestellt: einerseits monolithische Xerogele (Bulk-Gläser) mit einer Schichtdicke von 1,5 mm und andererseits durch Beschichtung von Glasträgern sensitive Gelfilme mit einer Schichtdicke von etwa 600 nm.

Die Untersuchungen an **Bulk-Gläsern** führten zu den folgenden Ergebnissen:

Die Neigung von Xerogelen zur Rißbildung und zum Bruch der Gelstruktur durch Kontraktion des Netzwerks während der Wärmebehandlung konnte durch den Zusatz des ionischen Detergenzes Cetyltrimethylammoniumbromid (CTAB) in der Gelmatrix vollständig unterbunden werden; die hergestellten Sensoren erwiesen sich als mechanisch stabil.

Als pH-Indikatoren wurden die Sulfonphthaleine Bromkresolgrün, Bromkresolpurpur und Phenolrot im Bulk-Glas immobilisiert. Die Einlagerung des Indikators in die Gelmatrix ist mit einer bathochromen Verschiebung des Absorptionsmaximums und einer Verlagerung des Säure-Base-Gleichgewichts und damit des pK_s -Wertes des Farbstoffs zu niedrigeren pH-Werten verbunden. Da in wässriger Lösung beim Zusatz von CTAB analoge Veränderungen der genannten Farbstoffeigenschaften beobachtet wurden, liegt der Schluß nahe, daß das veränderte Verhalten des Indikators im Gel auf eine

elektrostatische Wechselwirkung zwischen dem quartären Ammoniumion und dem negativ geladenen Farbstoffmolekül zurückzuführen ist.

Verschiedene Verfahrensparameter, wie Katalyseart oder Trocknungstemperatur, beeinflussen die beim Sol-Gel-Prozeß simultan ablaufenden Gleichgewichtsreaktionen und wirken sich somit auf die Eigenschaften des resultierenden Xerogels aus:

Das eingesetzte Detergenz CTAB verringert durch Reduktion der Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase die in der Gelstruktur auftretende Spannung sowie die dadurch erzwungene Kontraktion des Netzwerks. Eine zunehmende CTAB-Konzentration führt demzufolge zu einer erhöhten Porosität des Gels.

Die sensitiven Bulk-Gläser wurden unter Verwendung einer einstufigen, basischen Katalyse hergestellt. Eine Erhöhung der Katalysatorkonzentration und damit des vorliegenden pH-Wertes in der polykondensierenden Mischung bewirkt einen Anstieg der Porosität des Xerogels. Eine Steigerung der Trocknungstemperatur hat ebenfalls eine Zunahme der Porosität zur Folge. Eine Beeinflussung des Indikatorverhaltens durch die beiden oben genannten Verfahrensparameter, d.h. eine Verschiebung des pK_s -Wertes des immobilisierten Farbstoffs, war nicht erkennbar.

Der Umschlags- bzw. Meßbereich eines einzelnen Indikators ist auf zwei pH-Einheiten begrenzt. Durch eine Coimmobilisierung der drei Sulfonphthaleine in der Gelmatrix konnte eine Erweiterung dieses Bereichs um mehrere pH-Einheiten erzielt werden. Über eine Summenauswertung ist mit annähernd gleichbleibender Empfindlichkeit eine Bestimmung des pH-Wertes im Bereich von pH2 bis pH13 durchführbar.

Die Reproduzierbarkeit des Herstellungsverfahrens für Bulk-Gläser erwies sich als sehr gut ($\Delta pK_s = 2,1\%$ für $n = 10$).

Aufgrund ihrer Schichtdicke von 1,5 mm weisen Bulk-Gläser lange Ansprechzeiten auf (ca. 40 min). Da die komplette sensitive Schicht an der diffusionskontrollierten Reaktion teilnimmt, führte eine Reduzierung der Schichtdicke des Bulk-Glases zu einer Verminderung der Ansprechzeiten um den Faktor vier bis zehn.

Der Sensor arbeitete vollständig reversibel; die Meßwerte waren reproduzierbar.

Die Stabilität von Sensoren, die auf der verwendeten Immobilisierungstechnik basieren, wird in der Regel durch den Austrag des Farbstoffs aus der Matrix bestimmt. Im vorliegenden Fall jedoch wird durch die spezifische Wechselwirkung zwischen Farbstoffmolekül und CTAB der Indikatorverlust weitgehend unterbunden. Da die chemische Beständigkeit eines bei 40°C getrockneten Xerogels im Vergleich zu der eines gesinterten Glases gering ist, spielt vor allem die fortwährende Auflösung der Gelschicht bei kontinuierlicher Beprobung eine entscheidende Rolle. Durch eine Erhöhung der Trocknungstemperatur ließ sich eine Steigerung der Stabilität des Bulk-Glases erzielen; nach sieben Monaten wurden bei einer Trocknungstemperatur von 120°C noch 60 % (im Vergleich zu 20 % bei 20°C) des ursprünglichen Sensorsignals erreicht.

Durch Untersuchungen an sensitiven **Gelfilmen** wurden die folgenden Ergebnisse gewonnen:

Die Herstellung von Gelfilmen erfolgte durch die Beschichtung von Glassubstraten mit Hilfe des spin-coating-Verfahrens. Eine Kombination von Säure- und Baseneinsatz bei der Verwendung einer zweistufigen, gemischten Katalyse sowie der Einsatz des Detergenzes Triton X-100 führten zu homogenen, porösen Gelstrukturen mit einer Schichtdicke von etwa 600 nm, die eine glatte und rißfreie Oberfläche aufwiesen.

Als sensitive Reagenzien wurden die Sulfonylphthaleine Bromphenolblau, Bromkresolgrün und Bromkresolpurpur in der Gelmatrix immobilisiert. Mit der Einlagerung des Farbstoffs in das Xerogel ist erneut eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums sowie eine Veränderung des Säure-Base-Gleichgewichts des Indikators verbunden. Der pK_s -Wert des Farbstoffs wurde um etwa zwei pH-Einheiten zu höheren pH-Werten verschoben. Wie die Charakterisierung von Bromkresolgrün in wässriger Triton-Lösung zeigte, ist das nichtionische Tensid für diese Effekte verantwortlich. Die Ausbildung von Micellen und die anschließende Anreicherung des Indikators im Grenzgebiet wässrige Lösung - Micelle bedingt eine verringerte Polarität der Mikroumgebung des Farbstoffmoleküls. Dies führt aufgrund des negativ solvatochromen Charakters der Sulfonylphthaleine zu einer Verschiebung des Absorptionsmaximums und durch eine Stabilisierung des Farbstoffs im protonierten Zustand zu einer Veränderung des pK_s -Wertes zu höheren pH-Werten.

Die Reproduzierbarkeit der Sensorherstellung erwies sich aufgrund der minimalen Mittelpunktsschwankung des resultierenden Kurvenverlaufs (0,7 %) sowie der geringen Streuung der Meßwerte um die gemittelte Titrationskurve als überaus gut.

Die ermittelten Ansprechzeiten lagen unterhalb einer Minute.

Die Reversibilität des Sensorsignals war gegeben, die Meßwerte waren mit einer maximalen Abweichung von 2,5 % ebenfalls sehr gut reproduzierbar.

Die chemische Stabilität der sensitiven Schicht wurde im Gegensatz zu Bulk-Gläsern vor allem durch den Austrag des Farbstoffs aus der Matrix bestimmt: nach etwa sechs Wochen konnten noch ca. 25 % des Anfangsextinktionswertes erzielt werden.

Durch den Einsatz einer entsprechend ausgelegten Maske beim spin-coating-Verfahren wurden sensitive Gelfilme als Streifenstrukturen auf einem Glasträger aufgebracht. Die optische Detektion erfolgte in diesem Fall mittels einer speziell konstruierten Küvette, in der die Anregungsstrahlung mehrfach reflektiert wird und dadurch die sensitive Schicht vielfach durchstrahlt. Die erhaltene Signalamplitude gestattet ohne weiteres eine pH-Bestimmung.

Durch die Verwendung von LEDs als Lichtquellen und den Einsatz von Faseroptik zur Lichtführung konnte ein verkleinerter und vereinfachter, meßtechnischer Aufbau zur Bestimmung des pH-Wertes realisiert werden, der vor allem bei Gelfilmen als sensitiven Schichten zur Anwendung kam.

Da die Absorptionsbanden der verwendeten Farbstoffe mit dem Emissionspeak der gelben LED sehr gut überlappen, ist bei einer Coimmobilisierung der Indikatoren im Gelfilm eine einzige LED als Meßlichtquelle vollkommen ausreichend.

Durch die Einlagerung der drei Farbstoffe in die Xerogelmatrix ergab sich ein gemeinsamer Umschlagsbereich von etwa drei pH-Einheiten.

Durch einen definierten Zusatz von CTAB zur Eduktmischung, der eine gezielte Einstellung des pK_s -Wertes von Bromkresolgrün im Gelfilm ermöglichte, konnte dieser Bereich um zwei pH-Einheiten erweitert werden.

Eine Coimmobilisierung der drei Indikatoren Bromkresolgrün, Bromphenolblau und Bromkresolpurpur führte auf diese Weise zu einer Streckung des Meßbereichs über fünf pH-Einheiten (pH 4 - pH 9).

Die Herstellung sensitiver Xerogele ist nach einer Optimierung der verschiedenen Verfahrensparameter einfach durchführbar. Allerdings sei einschränkend bemerkt, daß gerade diese Optimierung den generellen Übertrag des Prozesses auf andere sensitive Reagenzien bzw. Analyten aufgrund wechselnder Einflüsse der verschiedenen Prozeßgrößen erschweren kann. Es ist abzusehen, daß die maßgebenden Verfahrensparameter und deren Auswirkungen bei dem jeweils aktuellen Analyseproblem z.T. neu charakterisiert werden müssen.

Die variable Formgebung stellt einen bedeutenden Vorteil von Xerogelen dar. Vor allem dünne sensitive Gelfilme sind über das spin-coating-Verfahren einfach herstellbar und eignen sich in Kombination mit LEDs für den Einsatz in miniaturisierten Meßeinheiten.

Die eingeschränkte chemische Stabilität des Sensors durch Austrag des Farbstoffs aus der Matrix könnte durch eine kovalente Anbindung des sensitiven Reagenzes über eine Amidbindung unter vorheriger Silanisierung der Geloberfläche vermieden werden. Der nächste Schritt wäre eine Coimmobilisierung verschiedener sensitiver Reagenzien im Xerogel. Der prinzipielle Weg einer simultanen, optochemischen Bestimmung unterschiedlicher Analyten ist damit aufgezeigt.

6. LITERATUR

- [1] H.-J.Ache, "Chemische Mikroanalysesysteme",
GIT Fachz. Lab., 12 (1994), 1330 - 1336.
- [2] R.Nießner, "Chemische Sensoren - Prinzipien und Anwendungen",
Handbuch für Analytiker, 7 (1988), 55 - 87.
- [3] K.Cammann, U.Lemke, A.Rohen, J.Sander, H.Wilken, B.Winter,
"Chemo- und Biosensoren - Grundlagen und Anwendungen",
Angew. Chemie, **103** (1991), 519 - 541.
- [4] H.Galster, "pH-Messung - Grundlagen, Methoden, Anwendungen, Geräte",
Verlag Chemie, Weinheim, (1990).
- [5] F.Baldini, "Recent progress in fiber optic pH sensing",
Chemical, Biochemical and Environmental Fiber Sensors II, SPIE, **1368** (1990),
184 - 190.
- [6] O.S.Wolfbeis, "Analytical chemistry with optical sensors",
Fresenius Z. Anal. Chem., **325** (1986), 387 - 392.
- [7] O.Lev, M.Tsionsky, L.Rabinovich, V.Glezer, S.Sampath, I.Pankratov, J.Gun,
"Organically modified sol-gel sensors",
Analyt. Chem., **67** (1) (1995), 22A - 30A.
- [8] C.J.Brinker, G.W.Scherer,
"Sol-Gel Science, the physics and chemistry of sol-gel processing",
Academic Press, London, (1990).
- [9] G.Pouskouleli,
"Metallorganic compounds as preceramic materials II. Oxide ceramics",
Ceram. Internat., **15** (1989), 255 - 270.
- [10] Ph.Colomban,
"Gel technology in ceramics, glass-ceramics and ceramic-ceramic composites",
Ceram. Internat., **15** (1989), 23 - 50.
- [11] J.Y.Ding, D.E.Day,
"Preparation of silica glass microspheres by sol-gel processing",
J. Mat. Res., **6** (1) (1991), 168 - 174.
- [12] I.Kuselman, B.I.Kuyavskaya, O.Lev,
"Disposable tube detectors for water analysis",
Analyt. Chim. Acta, **256** (1992), 65 - 68.

- [13] S.Braun, S.Rappoport, R.Zusman, D.Avnir, M.Ottolenghi,
"Biochemically active sol-gel glasses: the trapping of enzymes",
Mat. Lett., **10** (1,2) (1990), 1 - 5.
- [14] O.Lev, B.I.Kuyavskaya, I.Gigozin, M.Ottolenghi, D.Avnir,
"A high-sensitivity photometric method based on doped sol-gel glass detectors:
determination of sub-ppb divalent iron",
Fresenius Z. Anal. Chem., **343** (1992), 370 - 372.
- [15] B.I.Kuyavskaya, I.Gigozin, M.Ottolenghi, D.Avnir, O.Lev,
"Spectrophotometric detection of heavy metals by doped sol-gel glass detectors"
J. Non-Cryst. Solids, **147,148** (1992), 808 - 812.
- [16] A.Hulanicki, S.Glab, F.Ingman,"Chemical sensors, definitions and classification",
Pure & Appl. Chem., **63** (9) (1991), 1247 - 1250.
- [17] O.S.Wolfbeis, "Chemical sensors - survey and trends",
Fresenius Z. Anal. Chem., **337** (1990), 522 - 527.
- [18] G.E.Badini, K.T.V.Grattan, A.N.Palmer and A.C.C.Tseung,
"Development of pH-sensitive substrates for optical sensor applications",
in: H.J.Arditty, J.P.Dakin, R.Th.Kerstew (eds.), "Optical Fiber Sensors",
Springer, Proceed. Phys., **44** (1989), 436 - 442.
- [19] K.T.V.Grattan, G.E.Badini, A.W.Palmer and A.C.C.Tseung,
"Use of sol-gel techniques for fibre-optic sensor applications",
Sensors and Actuators A, **25-27** (1991), 483 - 487.
- [20] R.Zusman, C.Rottman, M.Ottolenghi and D.Avnir,
"Doped Sol-Gel Glasses as chemical sensors",
J. Non-Cryst. Solids, **122** (1990), 107 - 109.
- [21] B.Dunn, J.I.Zink,
"Optical properties of sol-gel glasses doped with organic molecules",
J. Mat. Chem., **1** (6), (1991), 903 - 913.
- [22] H.Reuter, "Sol-gel processes", Adv. Mat., **3** (5) (1991), 258/59.
- [23] D.Avnir, V.R.Kaufman and R.Reisfeld,
"Organic fluorescent dyes trapped in silica and silica titania thin films by the
sol-gel method. Photophysical, film and cage properties",
J. Non-Cryst. Solids, **74** (1985), 395 - 406.
- [24] L.L.Hench, "Use of drying control chemical additives (DCCAs) in controlling sol-
gel processing",
in: L.L.Hench, D.R.Ulrich, "Science of ceramic chemical processing",
J.Wiley, New York, (1986), 52 - 64.

- [25] N.Uchida, N.Ishiyama, Z.Kato, K.Uematsu,
"Chemical effects of DCCA to the sol-gel reaction process",
J. Mat. Science, **29** (1994), 5188 - 5192.
- [26] A.M.Buckley, M.Greenblatt, "The sol-gel preparation of silica gels",
J. Chem. Educ., **71** (7) (1994), 599 - 602.
- [27] G.E.Martin, S.H.Garofalini,
"Sol-gel polymerization: analysis of molecular mechanisms and the effect of
hydrogen", J. Non-Cryst. Solids, **171** (1994), 68 - 79.
- [28] O.Lev, "Diagnostic applications of organically doped sol-gel porous glass",
Analysis, **20** (1992), 67 - 77.
- [29] M.Hesse, H.Meier, B.Zeeh,
"Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie",
Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1987), 1 - 24.
- [30] P.W.Atkins, "Physikalische Chemie", Verlag Chemie, Weinheim, (1987).
- [31] Römpp Chemielexikon, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, (1989).
- [32] H.-H.Perkampus, "UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendungen",
Springer Verlag, Berlin, (1986).
- [33] E.Ross, E.J.Newman, C.M.Wilson, "Indicator Reagents",
Ullmann, **A14** (1989), 127 - 135.
- [34] G.Jander, K.F.Jahr, "Maßanalyse", Walter de Gruyter, Berlin, (1986), 99 - 107.
- [35] E.C.White, S.F.Acree,
"On the quinone-phenolate theory of indicators. On the reactions of phenolsul-
fonphthalein, and its bromo and nitro derivatives, and their monobasic and di-
basic salts.", J. Am. Chem. Soc., **41** (1919), 1190 - 1212.
- [36] M.A.Arnold, "Fiber-optic chemical sensors",
Analyt. Chem., **64** (21) (1992), 1015A - 1025A.
- [37] A.M.Scheggi, F.Baldini, "pH sensing by fibre optics",
Optica Acta, **33** (12) (1986), 1587 - 1597.
- [38] J.L.Peterson, S.R.Goldstein, R.V.Fitzgerald,
"Fiber optic pH probe for physiological use",
Analyt. Chem., **52** (6) (1980), 864 - 869.
- [39] C.Munkholm, D.R.Walt, F.P.Milanovich, S.M.Klainer,
"Polymer modification of fiber optic chemical sensors as a method of enhancing
fluorescence signal for pH measurement",
Analyt. Chem., **58** (1986), 1427 - 1430.

- [40] D.M.Jordan, D.R.Walt, F.P.Milanovich,
"Physiological pH fiber-optic chemical sensor based on energy transfer",
Analyt. Chem., **59** (1987), 437 - 439.
- [41] L.A.Saari, W.R.Seitz, "pH sensor based on immobilized fluoresceinamine",
Analyt. Chem., **54** (1982), 821 - 823.
- [42] H.Offenbacher, O.S.Wolfbeis, E.Fürlinger,
"Fluorescence optical sensors for continuous determination of near-neutral pH
values", *Sensors and Actuators*, **9** (1986), 73 - 84.
- [43] O.Wolfbeis, H.Offenbacher,
"Fluorescence sensor for monitoring ionic strength and physiological pH values",
Sensors and Actuators, **9** (1986), 85 - 91.
- [44] M-R.S.Fuh, L.W.Burgess, T.Hirschfeld, G.D.Christian, F.Wang,
"Single fibre optic fluorescence pH probe",
Analyst, **112** (1987), 1159 - 1163.
- [45] H.E.Posch, M.J.P.Leiner, O.S.Wolfbeis,
"Towards a gastric pH-sensor: an optrode for the pH 0 - 7 range",
Fresenius Z. Analyt. Chem., **334** (1989), 162 - 165.
- [46] G.F.Kirkbright, R.Narayanaswamy, N.A.Welti,
"Fibre-optic pH probe based on the use of an immobilised colorimetric indicator",
Analyst, **109** (1984), 1025 - 1028.
- [47] C.Rottman, M.Ottolenghi, R.Zusman, O.Lev, M.Smith, G.Gong, D.Avnir,
"Doped sol-gel glasses as pH sensors",
Mat. Lett., **13** (1992), 293 - 298.
- [48] G.E.Badini, K.T.V.Grattan, A.C.C.Tseung,
"Impregnation of a pH-sensitive dye into sol-gels for fibre optic chemical
sensors", *Analyst*, **120** (1995), 1025 - 1028.
- [49] J.Y.Ding, M.R.Shahriari, G.H.Sigel,
"Fibre optic pH sensors prepared by sol-gel immobilisation technique",
Electron. Lett., **27** (17) (1991), 1560 - 1562.
- [50] B.D.MacCraith, V.Ruddy, C.Potter, B.O'Kelly, J.F.McGilp,
"Optical waveguide sensor using evanescent wave excitation of fluorescent dye
in sol-gel glass",
Electron. Lett., **27** (14) (1991), 1247/1248.
- [51] J.E.Lee, S.S.Saavedra, "Evanescent sensing in doped sol-gel glass films",
Anal. Chim. Acta, **285** (1994), 265 - 269.

- [52] C.Persner, "Untersuchungen zur Entwicklung eines optochemischen Sensors auf der Basis immobilisierter Porphyrinderivate zur Bestimmung von Blei-, Cadmium- und Quecksilberionen in wässrigen Lösungen", Dissertation, Universität Karlsruhe (TH), (1995).
- [53] A.H.Boonstra, T.N.M.Bernards, J.J.T.Smits, "The effect of formamide on silica sol-gel processes", *J. Non-Cryst. Solids*, **109** (1989), 141 - 152.
- [54] I.Artaki, M.Bradley, T.W.Zerda, J.Jonas, G.Orcel, L.L.Hench, "NMR, Raman study of the effect of formamid on the sol-gel process", in L.L.Hench, D.R.Ulrich, "Science of ceramic chemical processing", J.Wiley, New York, (1986), 73 - 80.
- [55] D.Levy, I.Gigozin, I.Zamir, B.I.Kuyavskaya, M.Ottolenghi, D.Avnir, O.Lev, "Immobilization of quaternary ammonium anion exchangers in sol-gel glasses", *Sep. Sci. and Techn.*, **27** (5) (1992), 589 - 597.
- [56] Datensammlung Chemie in SI-Einheiten, Taschentext, Verlag Chemie, Weinheim, (1981).
- [57] C.Reichardt, "Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators", *Chem. Rev.*, **94** (1994), 2319 - 2358.
- [58] P.de Mayo, A.Safarzadeh-Amiri, S.King Wong, "Surface photochemistry: use of spiropyran as indicators of surface polarity", *Can. J. Chem.*, **62** (1984), 1001/1002.
- [59] C.J.Drummond, F.Grieser, T.W.Healy, "Acid-base equilibria in aqueous micellar solutions", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **85** (3) (1989), 537 - 550.
- [60] M.Meloun, S.Kotrly, "Determination of thermodynamic dissociation constants and parameters of the extended Debye-Hückel expression. Application for some sulphonaphthalein indicators", *Coll. Czech. Commun.*, **42** (1977), 2155 - 2225.
- [61] A.H.Boonstra, T.N.M.Bernards, "The dependence of the gelation time on the hydrolysis time in a two-step SiO₂ sol-gel process", *J. Non-Cryst. Solids*, **105** (1988), 207 - 213.
- [62] Masayuki Yamane, Shinji Aso, Teruo Sakaino, "Preparation of a gel from metal alkoxide and its properties as a precursor of oxide glass", *J. Mat. Science*, **13** (1978), 865 - 870.
- [63] R.K.Iler, "The chemistry of silica", J.Wiley Verlag, New York, (1979).

- [64] M.J.Politi, J.H.Fendler,
"Laser pH-jump initiated proton transfer on charged micellar surfaces",
J. Am. Chem. Soc., **106** (2) (1984), 265 - 273.
- [65] L.E.Scriven, "Physics and applications of dip coating and spin coating",
Mat. Res. Soc., Symp. Proceed., **121** (1988), 724 - 729.
- [66] Y.Guanghua, M.Sayer, "Sol-gel processing of complex oxide films",
Ceram. Bull., **70** (7) (1991), 1173 - 1179.
- [67] A.Atkinson, R.M.Guppy, "Mechanical stability of sol-gel films",
J. Mat. Science, **26** (1991), 3869 - 3873.
- [68] F.Seel, "Grundlagen der analytischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim.
- [69] Laborpraxis - 4. Analytische Methoden, Birkhäuser Verlag, Basel, (1988), 66/67.

7. ANHANG

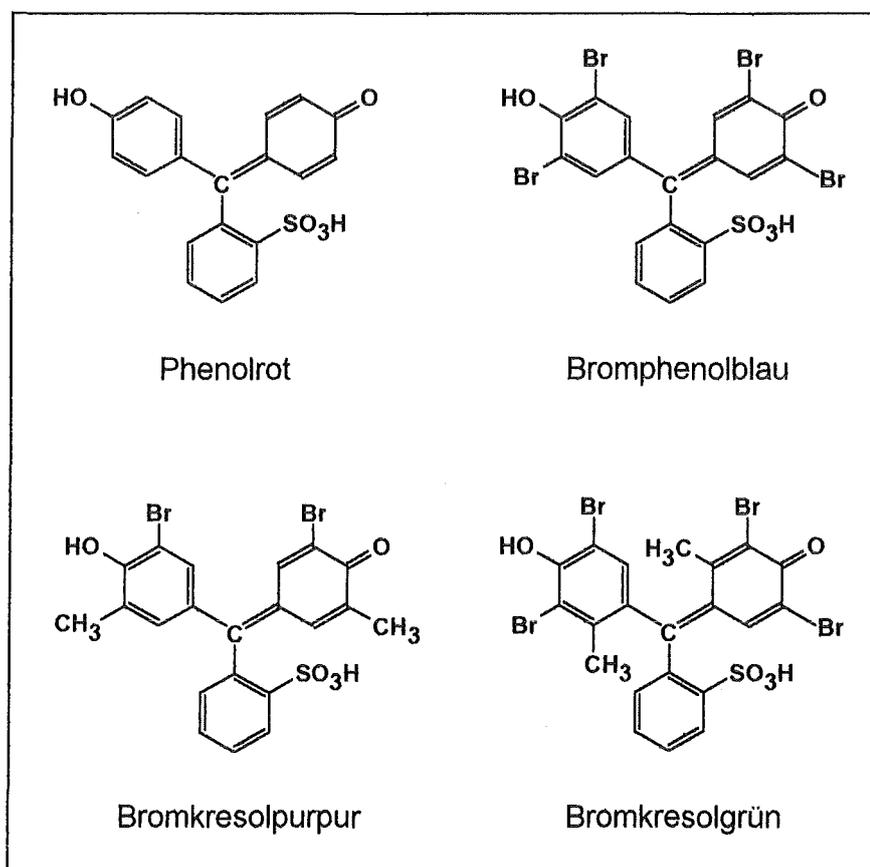
7.1 Verwendete Abkürzungen und Symbole

BKG	Bromkresolgrün
BKP	Bromkresolpurpur
BPB	Bromphenolblau
BTAB	Benzyltrimethylammoniumbromid
CPG	controlled porous glass
CTAB	Cetyltrimethylammoniumbromid (Cetyl- : Hexadecyl-)
DCCA	drying control chemical additive
FS	Farbstoff
LED	Licht-emittierende Diode
MeOH	Methanol
PR	Phenolrot
SAA	surface active agent
SAW	surface acoustic wave
TMOS	Tetramethoxysilan
UV/VIS	Ultraviolett/Visible
α	Schrumpungsgrad
a	Aktivität eines Ions
A	Absorptionsgrad, spezifische Oberfläche
c	Konzentration
$c_{\text{Gel}}, c_{\text{EM}}$	Konzentration des Farbstoffs im Gel bzw. in der Eduktmischung
cmc	kritische Micellenbildungskonzentration
d	Schichtdicke
d_p	mittlerer Porendurchmesser
D	Durchlässigkeit
\varnothing	Durchmesser
$\varepsilon_{(\text{max})}$	molarer Extinktionskoeffizient (am Absorptionsmaximum)
E	Extinktion
f	Aktivitätskoeffizient
γ_{lg}	Grenzflächenspannung zwischen flüssiger und gasförmiger Phase
Gew%	Gewichtsprozent
HInd, Ind ⁻	Säure- bzw. Basenform des Indikators
I, I ₀	Strahlungsintensität
I	Ionenstärke
$\pm I / \pm M$	positiver bzw. negativer induktiver / mesomerer Effekt

$K_s, (pK_s)$	Säurekonstante
$\lambda_{\text{abs}} / \text{em}$	Absorptions-, Emissionswellenlänge
λ_{max}	Wellenlänge am Absorptionsmaximum
p.a.	pro analysi
π, π^*	Bezeichnungen für Molekülorbitale
θ	Kontaktwinkel zwischen fester und flüssiger Phase
r	Porenradius
$\bar{\Gamma}_{\text{Kond}}$	mittlere Kondensationsrate
T	Temperatur
t_{Gel}	Gelierungsdauer
t_{90}	Ansprechzeit (90 % des Endwertes)
V_P	spezifisches Porenvolumen
V_0	Volumen einer Komponente in der Eduktmischung
$V_{\text{Gel}}, V_{\text{EM}}$	Volumen des Gels bzw. der Eduktmischung
z	Wertigkeit eines Ions

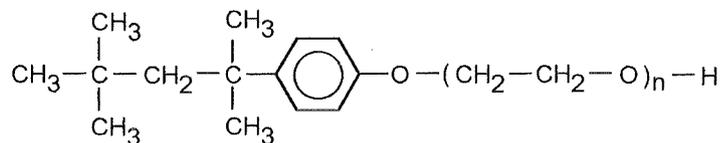
7.2 Strukturformeln organischer Reagenzien

7.2.1 Sulfonphthaleine



Phenolrot :	$C_{19}H_{14}O_5S$	Phenolsulfonphthalein
	$M = 354,38 \text{ g/mol}$	
Bromphenolblau :	$C_{19}H_{10}Br_4O_5S$	3',3'',5',5''-Tetrabrom-phenolsulfonphthalein
	$M = 670 \text{ g/mol}$	
Bromkresolpurpur :	$C_{21}H_{16}Br_2O_5S$	5',5''-Dibrom-o-kresolsulfonphthalein
	$M = 540,24 \text{ g/mol}$	
Bromkresolgrün :	$C_{21}H_{14}Br_4O_5S$	3',3'',5',5''-Tetrabrom-m-kresolsulfonphthalein
	$M = 698,04 \text{ g/mol}$	

7.2.2 Triton X-100



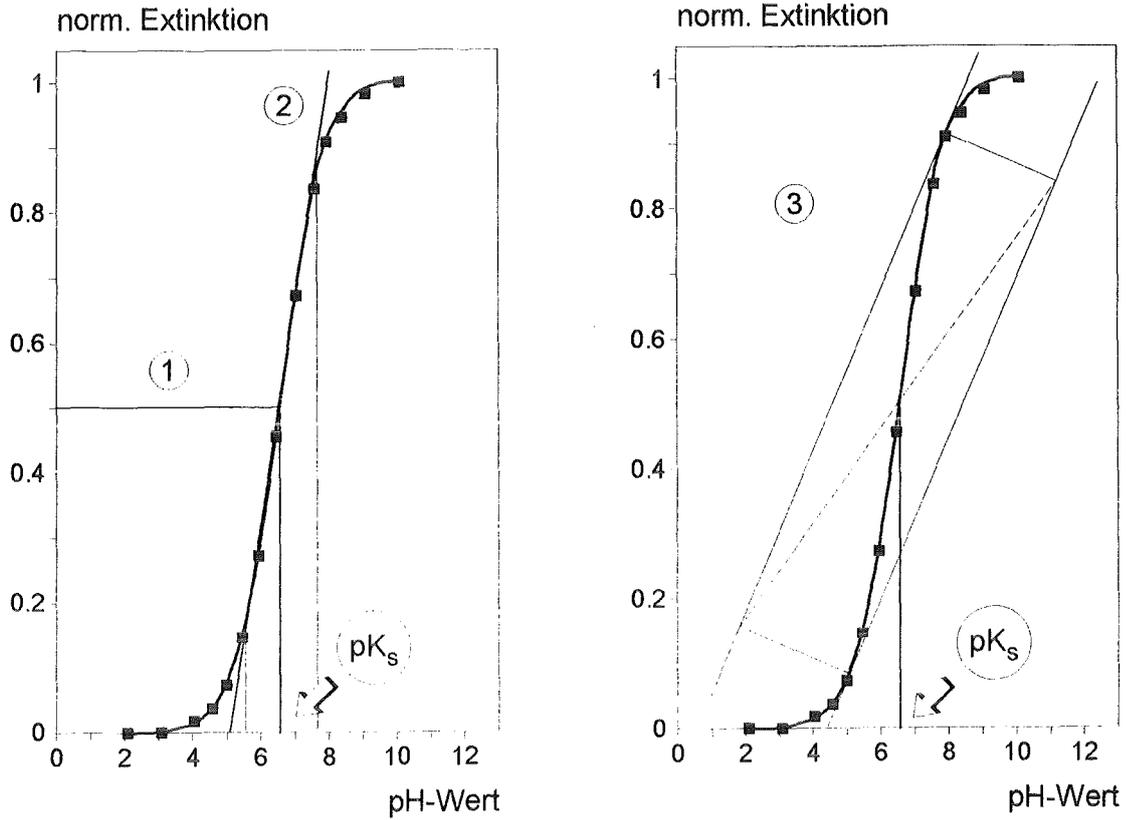
4 - (1,1,3,3 -Tetramethylbutyl) phenylethoxylat $n \approx 10$

7.3 Graphische Bestimmung des pK_s -Wertes eines Farbstoffs

Der pK_s -Wert eines Farbstoffs in einem beliebigen Medium wurde graphisch auf drei verschiedene Arten anhand der entsprechenden Titrationskurve bestimmt.

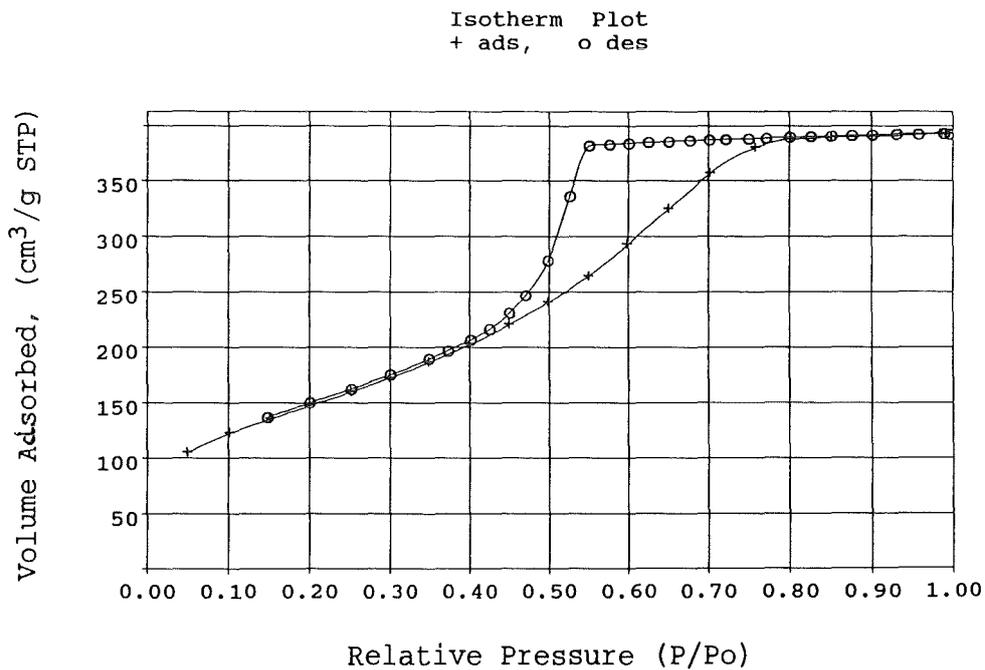
1. Halbe Höhe des gesamten Kurvenverlaufs; Schnittpunkt der Horizontalen ergibt dazugehörigen pH-Wert [68].
2. Bestimmung des quasi-linearen Bereichs durch Anlegen einer Geraden; Mitte dieses pH-Bereichs entspricht dem pK_s -Wert [64].
3. Tangentenmethode: anlegen einer Tangente, Konstruktion eines Rechtecks durch parallele Verschiebung der Tangenten; Schnittpunkt der Diagonalen mit der Titrationskurve führt zum korrelierenden pH-Wert [69].

Aus den drei resultierenden Werten wurde der Mittelwert berechnet. Die Fehlergrenzen dieser graphischen Bestimmung sind in Form der linearen Standardabweichung bei den pK_s -Werten in den entsprechenden Tabellen mitangegeben.

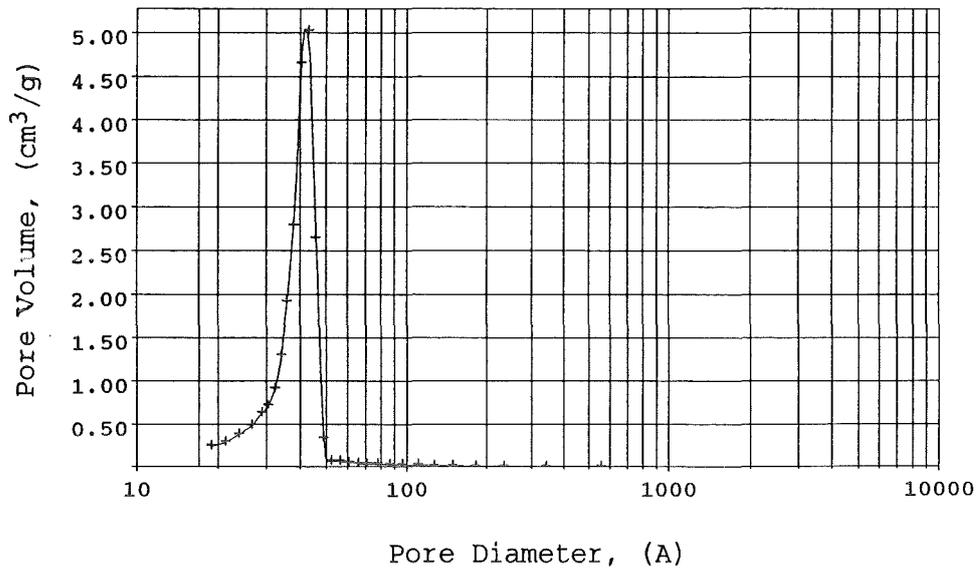


7.4 Bestimmung der Porosität mittels N₂-Adsorption

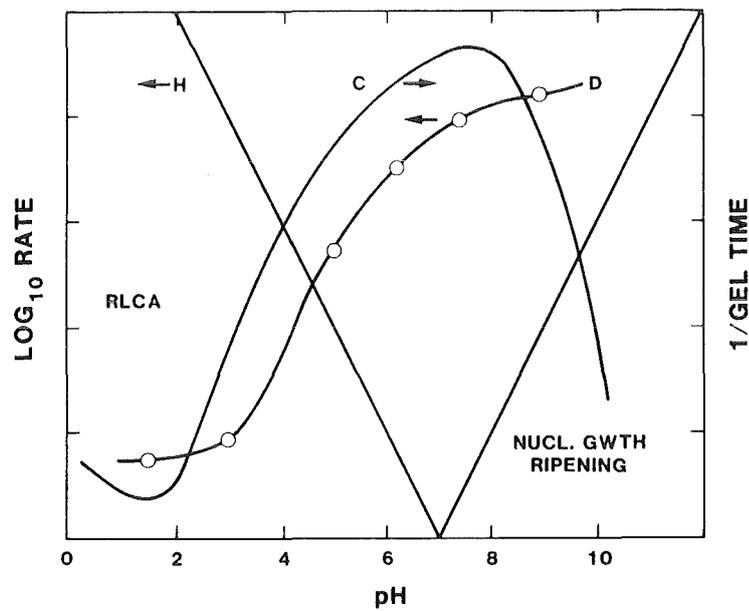
Anhand von Adsorptions- bzw. Desorptionsisothermen und Porengrößenverteilungen wurden die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen und der mittlere Porendurchmesser bestimmt.



dV/dlog(D) Desorption Pore Volume Plot



7.5 Reaktionsraten in Abhängigkeit vom pH-Wert [8]



H: Hydrolysis, C: Condensation, D: Dissolution