



---

**Forschungszentrum Karlsruhe**  
Technik und Umwelt

---

**Wissenschaftliche Berichte**  
FZKA 6171

**Photoakustische Untersuchungen  
zur Tiefenprofilierung und  
Quantifizierung von Feststoffen  
unter Verwendung von  
Continuous- und Step-Scan FT-IR  
als Aufnahmetechnik**

**G. R. A. Hofmann**

Institut für Instrumentelle Analytik

September 1998

---



**Forschungszentrum Karlsruhe**

Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte

FZKA 6171

Photoakustische Untersuchungen zur Tiefenprofilierung  
und Quantifizierung von Feststoffen unter Verwendung  
von Continuous- und Step-Scan FT-IR als  
Aufnahmetechnik

Gerald R. A. Hofmann

Institut für Instrumentelle Analytik

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe  
1998

**Als Manuskript gedruckt**  
**Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor**  
**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH**  
**Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**  
**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft**  
**Deutscher Forschungszentren (HGF)**  
**ISSN 0947-8620**

# Photoakustische Untersuchungen zur Tiefenprofilierung und Quantifizierung von Feststoffen unter Verwendung von Continuous- und Step-Scan FT-IR als Aufnahmetechnik

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die photoakustische Spektroskopie in Hinblick auf Tiefenprofilierung und Quantifizierung von Feststoffen beschrieben. Dabei wurde die konventionelle Continuous-Scan FT-IR (Fourier-Transform-Infrarot) Aufnahmetechnik mit der Step-Scan Methode verglichen, sowie deren physikalische und apparative Grenzen aufgezeigt. Am Beispiel der natürlichen Kupferpatina vom Dach des Stockholmer Rathauses und chemisch verwandten Kupferproben wurde gezeigt, inwieweit sich die Continuous-Scan FT-IR photoakustische Spektroskopie zur zerstörungsfreien Analyse eignet. Dabei wurde für unterschiedliche Gemenge der beiden Hauptbestandteile der Patina, Antlerit und Brochantit, eine Kalibriergerade zu deren quantitativer Bestimmung erstellt. Für den Einsatz vor Ort wurde ein aufsetzbarer photoakustischer Sensor entwickelt.

An mehrschichtigen Polymerfilmen wurde die Step-Scan Technik zur Erstellung von Tiefenprofilen angewandt. Hierbei wurde einerseits die Modulationsfrequenzvariation und andererseits die Phasenrotation zur Bestimmung des Aufbaus der Polymerfolien in Abhängigkeit von der Schichttiefe eingesetzt. Anhand von phasenrotierten Spektren konnten Polymerschichtdicken bestimmt werden.

Im Rahmen der Umweltanalytik wurde die photoakustische Spektroskopie in Verbindung mit beiden FT-IR Aufnahmetechniken zur quantitativen Bestimmung von organischen Substanzen (polychlorierte Biphenyle und Santovac-Öl) in idealisierten Sandböden eingesetzt und verglichen.

# Photoacoustic Investigations for Depth Profiling and Quantification of Solids by the Use of Continuous- and Step-Scan FT-IR Spectroscopy

## Summary

This paper describes photoacoustic spectroscopy with regard to depth profiling and quantification of solids. In addition the conventional continuous-scan FT-IR (Fourier-transform-infrared) is compared with step-scan technique, and their physical and technical limitations are shown.

Copper patina from the roof of the Stockholm City Hall and chemical related compounds were used to illustrate to what extent the continuous-scan FT-IR method is suitable for nondestructive analysis. In addition for a quantitative analysis of the two main components of patina (antlerite and brochantite) a calibration curve has been set up by using artificially corroded copper samples with differing ratios of composition. Furthermore an attachable photoacoustic sensor has been developed for in field measurements.

The step-scan technique has been used to characterize multi-layered polymers which vary in composition relative to the surface. Two methods of depth profiling are discussed and illustrated. The first is the conventional method of varying the probe depth by changing the modulation frequency. The other method depends on the rotation of the signal phase. On the basis of phase rotated spectra the thickness of polymer layers were determined.

As part of environmental analysis a quantitative determination of organic compounds (polychlorinated biphenyls and Santovac-oil) in synthetic soil samples was carried out by continuous- and step-scan FT-IR photoacoustic spectroscopy.

---

# Inhaltsverzeichnis

<b>1 Problemstellung</b> .....	5
1.1 Einleitung .....	6
<b>2 Allgemeiner Teil</b> .....	10
2.1 Photoakustische Spektroskopie.....	10
2.2 Rosencwaig-Gersho Theorie .....	13
2.3 Fourier-Transform-Spektroskopie .....	19
2.4 Vergleich der Aufnahmetechniken .....	20
2.4.1 Continuous-Scan FT-IR .....	20
2.4.2 Step-Scan FT-IR.....	22
2.5 Signalverarbeitung im Continuous- und im Step-Scan Betrieb.....	26
2.6 Tiefenprofile .....	28
2.6.1 Variation der Modulationsfrequenzen.....	28
2.6.2 Sättigungseffekte.....	29
2.6.3 Phasenmethode .....	30
<b>3 Experimenteller Teil</b> .....	35
3.1 Die photoakustische Zelle .....	35
3.2 Entwicklung eines aufsetzbaren photoakustischen Sensors.....	36
3.3 Das FT-IR-Spektrometer .....	37
3.3.1 Aufnahmeparameter im Continuous-Scan-Modus .....	40
3.3.2 Aufnahmeparameter im Step-Scan-Modus.....	40
3.3.3 Aufnahmeparameter für Messungen im Nah-Infrarot-(NIR)-Bereich.....	41
3.4 Untersuchte Verbindungen und ihre Eigenschaften .....	42
3.4.1 Patiniertes Kupfer .....	42
3.4.1.1 Natürliche Patina .....	43
3.4.1.2 Künstlich bewitterte Proben.....	43
3.4.2 Polymerfilme.....	45
3.4.2.1 Vierschichtenfolie.....	46

3.4.2.2 Dreischichtenfolie .....	46
3.4.2.3 Zweischichtenfolie .....	46
3.4.2.4 Inkralack .....	47
3.4.2.5 Zaponlack .....	47
3.4.2.6 Thermische Diffusivitäten und Eindringtiefen einiger Polymere .....	48
3.4.2.7 Schichtdickenbestimmung der Polymeren .....	48
3.4.3 Organische Substanzen .....	49
3.4.3.1 Polychlorierte Biphenyle (PCB) .....	49
3.4.3.2 Santovac-Öl .....	50
<b>4 Optimierung der apparativen Einflußparameter .....</b>	<b>52</b>
4.1. Abstand der Probe zum Fenster der photoakustischen Zelle .....	52
4.2 Einfluß verschiedener Spülgase auf das photoakustische Signal .....	55
4.3 Abhängigkeit der Spülzeit auf das photoakustische Signal .....	56
4.4 Einfluß verschiedener Parameter auf das Signal-Rausch- Verhältnis .....	59
4.5 Abhängigkeit des photoakustischen Signals von der Modulationsfrequenz .....	61
<b>5 Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>63</b>
5.1 Korrodierte Kupferproben .....	63
5.1.1 Charakterisierung der künstlich patinierten Proben im MIR-Bereich .....	63
5.1.1.1 Brochantit auf Kupfer .....	65
5.1.1.2 Antlerit auf Kupfer .....	65
5.1.1.3 Chalkanthit auf Kupfer .....	66
5.1.1.4 Cuprit auf Kupfer .....	66
5.1.2 Charakterisierung der künstlich bewitterten Proben im NIR-Bereich .....	66
5.1.3 Quantitative Bestimmung des Antlerit-Brochantit-Gemenges .....	68
5.1.4 Charakterisierung der natürlichen Patina .....	74
5.1.5 Tiefenprofil der natürlichen Patina .....	76
5.1.6 Oberflächenkonservierung von natürlicher Patina mittels Inkralack .....	79
5.1.7 Messungen mit dem aufsetzbaren photoakustischen Sensor .....	83
5.2 Polymerfilme .....	87
5.2.1 Vierschichtenfolie .....	87
5.2.1.1 FT-IR-PA Amplitudenspektren der Continuous-Scan Messungen .....	88
5.2.1.2 FT-IR-PA Amplitudenspektren der Step-Scan Messungen .....	92

---

5.2.2 Dreischichtenfolie.....	94
5.2.2.1 Step-Scan FT-IR-PA Amplitudenspektren der Dreischichtenfolie.....	95
5.2.2.2 Step-Scan FT-IR-PA Phasenanalyse der Dreischichtenfolie.....	96
5.2.3 Phasenrotationsmethode am Beispiel einer Zweischichtenfolie .....	99
5.2.4 Bestimmung von Polymerschichtdicken .....	104
5.2.4.1 Versuch zur Schichtdickenbestimmung von Inkralack auf Teflon-HFP .....	105
5.2.4.2 Schichtdickenbestimmung von Zaponlack auf Teflon-HFP.....	107
5.3 Versuch zur quantitativen Bestimmung durch FT-IR-PAS .....	114
5.3.1 Versuch zur quantitativen Bestimmung von polychlorierten Biphenylen.....	114
5.3.1.1 Versuch mit der Continuous-Scan-Methode.....	115
5.3.1.2 Versuch mit der Step-Scan-Methode .....	116
5.3.1.3 Vergleich mit einem Bio-Rad FTS 6000 Gerät.....	118
5.3.2 Quantitative Bestimmung von Santovac-Öl auf Sand .....	120
5.3.3 Quantitative Bestimmung von Santovac-Öl auf Papier .....	121
<b>6 Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>123</b>
<b>7 Anhang .....</b>	<b>125</b>
Anhang A: Fehlerrechnung .....	125
Anhang B: Multivariate Kalibrationsmethode zur Auswertung von spektroskopischen Daten.....	126
Anhang C: Phasenrotation eines photoakustischen Spektrums.....	129
<b>8 Literaturverzeichnis .....</b>	<b>136</b>



# 1 Problemstellung

Die zunehmende Luftverschmutzung, verstärkt die atmosphärische Korrosion von erhaltenswerten Bronzeskulpturen und historischen Kupferdächern und führt so zu steigenden Schäden. Zum Schutze dieser Objekte müssen daher geeignete Konservierungsmethoden entwickelt werden.

Dies setzt voraus, daß man den Zustand der Oberfläche und der Schutzschichten, z. B. der Patina oder künstlichen Konservierungsschichten, eingehend untersucht. Dazu ist aber immer noch erforderlich, Proben zu entnehmen, was zu Eingriffen und Verlusten an historischer Substanz führt. Zerstörungsfreie Untersuchungsmethoden, die vor Ort durchgeführt werden können, sind daher erforderlich.

Am Beispiel der natürlichen Patina vom Kupferdach des Stockholmer Rathauses und chemisch ähnlichen synthetischen Kupferproben soll in dieser Arbeit untersucht werden, inwieweit sich die Fourier-Transform-Infrarot photoakustische Spektroskopie (FT-IR-PAS) für eine rasche und zerstörungsfreie Analyse eignet. Dabei wird auch zu prüfen sein, ob sich damit die quantitative Bestimmung zweier Hauptbestandteile der Patina in Gemischen von synthetischen Antlerit und Brochantit durchführen läßt.

Von besonderem Interesse sind auch Patinaproben, die zum Schutz vor weiterer Korrosion mit einer Lackschicht überzogen sind. An diesen soll versucht werden, eine Tiefenprofilierung durchzuführen und die Dicke der Lackschicht photoakustisch zu bestimmen. Aufgrund der unregelmäßigen Oberfläche der darunterliegenden Patina soll auch die Tiefenprofilierung an mehrschichtigen Polymerfilmen durchgeführt werden, wobei die einzelnen Schichten aus unterschiedlichen Polymeren bestehen. Vorgesehen sind sowohl handelsübliche als auch selbst hergestellte Polymerfilme.

Ein weiterer Aspekt der Umweltanalytik, sollen im Rahmen dieser Arbeit Versuche zur quantitativen Bestimmung von organischen Substanzen in einem idealisierten Boden, in diesem Fall polychlorierte Biphenyle (PCB) aus Transformatorenölen beziehungsweise Santovac-Öl in Quarzsand einnehmen. Dabei wird auch die Anwendbarkeit der FT-IR-PAS im Vergleich zu anderen, mit einer Probenvorbereitung verbundenen und somit aufwendigen Methode, zu untersuchen sein. Gerade bei der Step-Scan-Technik erhofft man sich gute Ergebnisse, da sie über größere Eindringtiefen und damit auch über größere Wechselwirkungsstrecken als die Continuous-Scan-Methode verfügt.

## *1 Problemstellung*

---

Zwei unterschiedliche Aufnahmemethoden der FT-IR PAS werden vergleichend einzusetzen sein, zum einen die Continuous-Scan- und zum anderen die Step-Scan-Technik. Sie unterscheiden sich in ihrer Eindringtiefe in die Proben. Sie ändert sich beim Continuous-Scan-Verfahren mit der Frequenz des eingestrahnten Lichtes und nimmt mit steigender Wellenzahl ab. Im Gegensatz dazu bleibt die Eindringtiefe bei der Step-Scan-Technik über den gesamten Spektralbereich hinweg konstant und wird nur durch die Modulationsfrequenz bestimmt. Die Unabhängigkeit dieser Methode von der Wellenlänge ermöglicht die Verwendung eines Zweikanal Lock-In-Verstärkers, der die zwei zueinander orthogonalen Komponenten des photoakustischen Signals gleichzeitig aufnimmt. Hieraus lassen sich die Amplituden-, die Phasen- und die phasenrotierten Spektren berechnen. Damit eignet sich das Step-Scan-Verfahren vor allem für die Tiefenprofilierung, soweit nicht Sättigungseffekte dem entgegen stehen. An ausgewählten Beispielen soll dies überprüft werden.

Die Untersuchung der oben genannten Proben erfordert die Entwicklung eines aufsetzbaren photoakustischen Sensors. Damit ließen sich die stark eingeschränkten Probengrößen bei der herkömmlichen FT-IR-PAS umgehen und die Vorteile dieser Methode auch außerhalb des Labors anwenden.

### 1.1 Einleitung

Zerstörungsfreie analytische Untersuchungsmethoden von Feststoffen, Flüssigkeiten und Gasen sind von besonderem Interesse, da Einflüsse durch die Probenvorbereitung und durch den Meßvorgang weitgehend ausgeschlossen werden können.

Photothermische Verfahren arbeiten zerstörungsfrei. Sie eignen sich besonders für Messungen an stark lichtstreuenden oder stark absorbierenden Feststoffen. Dabei versagen konventionelle Methoden, wie die FT-IR-Transmissionstechnik ebenso wie die abgeschwächte Totalreflexion (ATR) oder die diffuse Reflexion (DRIFTS). Im Gegensatz zu anderen analytischen Meßtechniken liefern die photothermischen Verfahren auch Informationen über tiefer liegende Schichten, allerdings in Abhängigkeit von der angewandten Technik. Als Ergänzung zur Fluoreszenzspektroskopie ermöglichen sie zusätzliche spektroskopische Information. Unter Umständen lassen sich die photothermischen Methoden auch zur Spurenanalyse heranziehen.

Die verschiedenen photothermischen Verfahren werden am Institut für Instrumentelle Analytik des Forschungszentrums Karlsruhe bearbeitet, weiterentwickelt und miteinander verglichen. Mit der photothermischen Ablenkung werden zerstörungsfreie Oberflächenanalysen von

Feststoffproben durchgeführt [DFA 93]. Weitere Schwerpunkte bestehen in der Spurenanalyse von Schadstoffen in wäßrigen Lösungen mittels der laserinduzierten photoakustischen Spektroskopie [Ade 92], der photothermischen Interferometrie [Sei 95], der photothermischen Linse [Sch 94] und der photothermischen Ablenkung [Boh 92]. Nachdem das bei der photothermischen Ablenkung vom positionsempfindlichen Detektor wahrgenommene Signal nicht von der Intensität des Detektionslasers abhängig ist, können auch lichtstreuende Proben wie Kolloide untersucht werden [Khu 94]. Der Vergleich der unterschiedlichen photothermischen Methoden zeigte, daß die Thermische Linse als Detektor für Schadstoffe in wäßrigen Systemen in den meisten Fällen bisher die empfindlichste ist [FSSSA 94].

Die photothermischen Verfahren umfassen eine Gruppe von unterschiedlichen Detektionsmethoden, die auf dem photothermischen Effekt - der Umwandlung von Licht in Wärme - beruhen.

Absorbiert ein gasförmiges, flüssiges oder festes Medium elektromagnetische Strahlung, so wird die Energie von den einzelnen Atomen oder Molekülen aufgenommen. Deren Energiegehalt erhöht sich unter Bildung von angeregten Zuständen. Die Weitergabe kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen [Hes 89]. Hohe Anregungsenergien vermögen photochemische Reaktionen oder spontane beziehungsweise stimulierte Emissionen auszulösen. Neben der elektronischen Anregung können auch überlagerte Schwingungszustände angeregt werden. Hier kann die Energieabgabe einerseits über lichtemittierende Prozesse wie Phosphoreszenz oder Fluoreszenz erfolgen, andererseits durch strahlungslose Relaxationsprozesse. Im letzteren Fall wird die absorbierte Energie durch Stoßrelaxation in Form von Wärme an das umgebende Medium abgegeben. Für das Auftreten photothermischer Effekte sind ausschließlich diese strahlungslosen Desaktivierungsprozesse von Bedeutung.

Die energetischen Abläufe der Desaktivierung unter Berücksichtigung der elektronischen Niveaus und der überlagerten Schwingungszustände werden in Jablonski-Diagrammen veranschaulicht [KM 89].

Die Klassifizierung der photothermischen Verfahren erfolgt im allgemeinen nach der Zustandsgröße, die sich beim Auftreten dieses Effektes ändert und zur Detektion herangezogen wird.

Die photopyroelektrische Detektion (PPE) oder optische Kalorimetrie stellt die direkte Erfassung photothermisch erzeugter Wärme dar. Mittels pyroelektrischer Detektoren oder Thermoelementen, die in direktem Kontakt mit der bestrahlten Probe stehen, werden kleinste

## *1 Problemstellung*

---

Temperaturänderungen gemessen [Tam 86]. Anwendung findet sie hauptsächlich bei der Ermittlung von Phasendiagrammen bei Feststoffuntersuchungen.

Die photothermische Interferometrie (PI) beruht auf der Detektion einer Brechungsindexänderung, welche durch die Temperaturänderung in einer Probe hervorgerufen wird [DP 81]. Ein Anregungsstrahl erzeugt, aufgrund des photothermischen Effektes, innerhalb der Probe einen Temperaturgradienten. Mit der Erwärmung der Probe ändert sich auch ihr Brechungsindex, der interferometrisch detektiert werden kann. Die Probe wird in einen Arm eines Zwei-Strahl-Interferometers gebracht und mit der Anregungsquelle bestrahlt. Die erzeugte Brechungsindexänderung verursacht einen Gangunterschied im Meßarm des Interferometers. Wird der Meßarm mit dem Referenzarm überlagert, so kommt es zu einer Intensitätsänderung des Interferenzbildes. Anwendungen finden sich in der Bestimmung von Absorptionskoeffizienten und Relaxationszeiten von Gasen und Flüssigkeiten [DP 81] [MVG 89].

Die Thermische Linse (TL) ist entsprechend der photothermischen Interferometrie ein Brechungsindexgradientendetektor. Sie wurde von Gordon et al. [GLMPW 64] eher zufällig bei dem Versuch entdeckt, die Intensität der Laser-Raman-Streuung von Benzol zu erhöhen. Eine mit der Probenlösung gefüllte Küvette wurde in den Resonator eines HeNe-Lasers eingesetzt, um die dort höhere Laserlichtleistung auszunutzen. Nach dem Einbau der Zelle verhielt sich der Laser so, als wäre anstelle der Probe eine Konkavlinse eingebaut worden. Die Wirkungsweise dieses Effektes wurde erkannt, und die photothermisch induzierte Gradientenindexlinse erhielt die Bezeichnung „thermal lens“ beziehungsweise „thermische Linse“. 1972 stellte Garbinier et al. die Zweistrahltechnik der thermischen Linse vor, bei der die Detektion der photothermisch induzierten Linse durch einen zweiten Laserstrahl, dem sogenannten Probe- oder Detektionslaserstrahl, realisiert wurde [GSF 72]. Hierzu wird die Leistungsänderung des Detektionslaserstrahls hinter einer Lochblende definierten Durchmessers mit einer Photodiode ermittelt. Die Zweistrahltechnik wurde von M. E. Long 1976 durch eine zentrosymmetrische Anordnung der beiden Laserstrahlen weiter verbessert [LSA 76]. Leach verwendete bereits 1981 das Verfahren als chromatographisches Detektorsystem [LH 81]; in den folgenden Jahren wurde dieses Detektionsprinzip optimiert und mit weiteren Trenntechniken gekoppelt [Ste 96].

Die photothermische Ablenkungsspektroskopie (PDS) wurde erstmals von Boccara et al. beschrieben [BFJA 80] [Boh 92]. Das Meßprinzip basiert auf der Messung des photothermisch erzeugten Brechungsindexgradienten mittels eines kontinuierlichen Detektionslaserstrahls. Die beiden Laserstrahlen werden, im Gegensatz zur Zweistrahl Thermischen Linse, zueinander

leicht versetzt überlagert. Der Detektionslaserstrahl erfaßt nicht den Ort mit dem höchsten Brechungsindex, sondern ist auf einen der beiden Punkte mit der maximalen Brechungsindexänderung gerichtet. An diesen beiden Arbeitspunkten wird der Laserstrahl am stärksten abgelenkt. Mit einem positionsempfindlichen Detektor wird die Ablenkungsstrecke bestimmt. Heute wird diese Methode zur Spurenanalyse in Gasen und Flüssigkeiten eingesetzt. Die photoakustische Spektroskopie (PAS), die Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, beruht auf der Detektion von Schallwellen, die durch die photothermisch erzeugte Ausdehnung des Mediums entstehen [Bel 1881]. Diese Schallwellen können durch ein Mikrofon oder mit einem piezoelektrischen Druckaufnehmer bestimmt werden. Dient als Anregungslichtquelle ein Laser, so spricht man von der laserinduzierten photoakustischen Spektroskopie (LIPAS).

## 2 Allgemeiner Teil

### 2.1 Photoakustische Spektroskopie

Im Jahre 1880 entdeckte Alexander Graham Bell, daß Materialien, die mit periodisch moduliertem Licht bestrahlt werden, Töne erzeugen [Bel 1880]. Er modulierte dabei Sonnenlicht durch eine sich rasch drehende Lochscheibe und fokussierte es auf dünne Scheiben unterschiedlicher Materialien, z. B. Hartgummi, Glimmer, Metalle etc. Im Experiment ergab sich eine lineare Abhängigkeit der Tonfrequenz von der Modulationsfrequenz des eingestrahlten Lichtes und die Lautstärke stieg an, je dunkler und poröser die Proben waren. Er fand dabei auch, daß man „Sprache durch Licht übertragen kann“, indem man es mittels eines Lichtunterbrechers (Chopper) moduliert [Bel 1880].

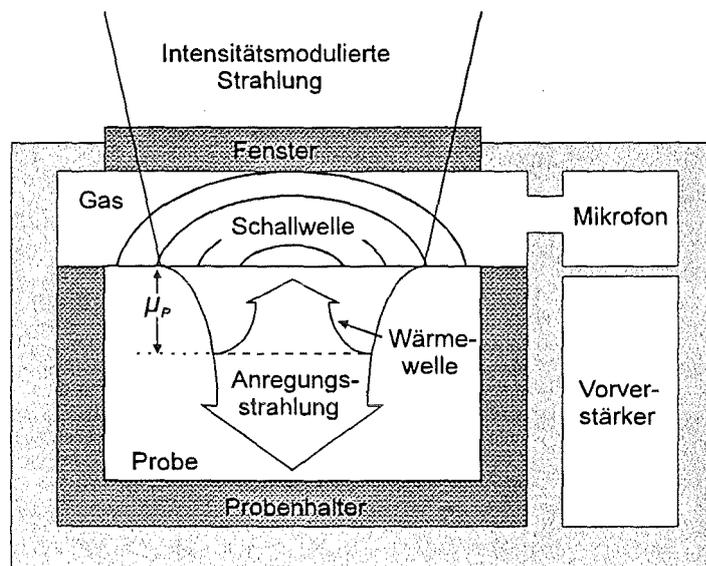
Noch im gleichen Jahr stellte Bell seinen Effekt auf einer Europareise der wissenschaftlichen Öffentlichkeit vor und veranlaßte so eine ganze Reihe von einschlägigen Untersuchungen, darunter auch von W. Röntgen [Rön 1881], J. Tyndall [Tyn 1881] und Lord Rayleigh [Ray 1881]. In einer späteren Publikation zur Beschreibung des photoakustischen Effektes (PA) äußerte Bell die Meinung [Bel 1881], daß durch die Erwärmung die Luft aus den Poren der Feststoffoberfläche ausgetrieben wird. Rayleigh [Ray 1881] dagegen behauptete, daß das PA-Signal durch thermisch induzierte mechanische Schwingungen entsteht. Andererseits waren Mercadier [Mer 1881] und Preece [Pre 1881] der Ansicht, daß das photoakustische Signal durch die periodische Erwärmung des Gases, das mit der Feststoffoberfläche in Kontakt ist, erzeugt wird.

Während sich in Europa das Interesse auf photoakustische Untersuchungen von Flüssigkeiten und Gasen konzentrierte, beschäftigte sich Bell darüber hinaus vorwiegend mit Festkörpern. Offensichtlich wurde der photoakustische Effekt als eine Kuriosität ohne praktische Bedeutung betrachtet und geriet schnell in Vergessenheit.

Ein halbes Jahrhundert verging, bevor er wieder herangezogen wurde, um im nahen Infrarot Gase zu analysieren [Pfu 39]. Heute ist man in der Lage mit Hilfe des photoakustischen Effektes in Gasen Verunreinigungen bis zu Konzentrationen von  $10^{-13}$  nachzuweisen [Dew 73]. Bells Experimente an Flüssigkeiten und Festkörpern wurden erst 1972 von A. Rosencwaig in den Bell Laboratorien in USA [Ros 73] und gleichzeitig von A.G. Parker an der John Hopkins Universität [Par 73] wieder aufgenommen. Experimente in diesen Jahren zeigten, daß das

photoakustische Signal eines Feststoffes primär durch den periodischen Wärmefluß in der Probe zum angrenzenden Gas erzeugt wird. Dieser bewirkt im angrenzenden Gas schließlich die periodischen Druckänderungen in der Zelle [Ros 90].

Das heute allgemein anerkannte Modell zur Beschreibung des photoakustischen Effektes an Feststoffen wurde aufgrund umfangreicher Arbeiten von A. Rosencwaig und A. Gersho entwickelt [RG 76]. Ihren Überlegungen nach ist das photoakustische Signal abhängig von der Erzeugung einer periodischen Druckwelle an der Gas-Festkörper-Grenzfläche. Das Prinzip einer typischen Versuchsanordnung ist in Abbildung 1 aufgezeigt.



**Abb. 1:** Erzeugung und Detektion eines photoakustischen Signals in einer photoakustischen Zelle. ( $\mu_P$  = thermische Diffusionslänge einer Probe)

Die Anregung der Probe erfolgt durch einen in seiner Intensität modulierten Lichtstrahl, der durch ein transparentes Fenster in die Probenzelle eintritt. Absorbiert die zu untersuchende Substanz eingestrahktes Licht einer bestimmten Wellenlänge, so gelangen die Moleküle im Einstrahlbereich in einen angeregten Zustand. Die innerhalb der Lebensdauer der angeregten Zustände kurzzeitig gespeicherte Energie wird bei anschließender Relaxation der Moleküle wieder abgegeben. Ausschlaggebend für den photoakustischen Effekt sind allein die strahlungslosen Desaktivierungsvorgänge. In den Bereichen, in denen die Probe die Strahlung absorbiert hat, erzeugen sie eine periodische Erwärmung, die sich aufgrund der Wärmediffusion innerhalb der Probe nach allen Richtungen ausbreitet. Der Teil der Wärme, der an die Probenoberfläche gelangt, gibt seine thermische Energie an die umgebende Luft ab. Eine

## 2 Allgemeiner Teil

---

sehr dünne Luft-Grenzschicht (ca. 0,2 cm) reagiert entsprechend der Modulationsfrequenz mit periodischem Expandieren und Kontrahieren auf die Erwärmungs- und Abkühlungsvorgänge. Diese dünne Luftschicht erzeugt, wie eine Schallquelle, in der angrenzenden Luftsäule Druckschwankungen, die von einem Mikrofon als Schallwellen aufgenommen werden. Eine derartige Anordnung bezeichnet man als gasgekoppelte Photoakustik-Zelle. Die Methode ist außerordentlich empfindlich, denn es lassen sich Temperaturschwankungen von  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  K und Leistungsdichteschwankungen von weniger als  $10^{-6}$  Jcm<sup>-3</sup>s<sup>-1</sup> erfassen.

Das photoakustische Signal korreliert mit dem optischen Spektrum und die Aufzeichnung des Mikrofonsignals gegen die Wellenlänge ergibt das Absorptionsspektrum der Probe. Die Lagen der Absorptionsbanden stimmen bei beiden Methoden überein, nur die Bandenintensitäten können sich unterscheiden. Im Falle von Fluoreszenzerscheinungen gilt dies nicht, denn im Gegensatz zur konventionellen optischen Spektroskopie beruht der photoakustische Effekt allein auf strahlungslosen Desaktivierungsvorgängen. Daher kann die Photoakustik Informationen über diese Desaktivierungsprozesse liefern und damit die Fluoreszenzspektroskopie ergänzen. Des weiteren ist das photoakustische Signal nahezu völlig unempfindlich gegen Lichtstreuung durch die Probe. Während diese bei der konventionellen optischen Spektroskopie unerwünschte und irreführende Signale hervorrufen kann, liefert bei der Photoakustik nur absorbiertes Licht Signale. Die Lichtstreuung macht sich nur dadurch bemerkbar, daß der Betrag der zur Absorption verfügbaren Lichtenergie verringert wird.

Bei der spektroskopischen Anwendung der Photoakustik wird die Wellenlängenabhängigkeit des photoakustischen Signals ermittelt. Um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, sind allerdings Lichtquellen notwendig, die eine spektrale Lichtleistung von ca. 1mW aufweisen [Per 86]. Als Lichtquellen können auch Laser eingesetzt werden. Diese erzeugen durch ihre Strahlleistung eine hohe Empfindlichkeit, emittieren allerdings nur Strahlung bestimmter Frequenzen und eignen sich deshalb weniger zur Charakterisierung von chemischen Substanzen. In Verbindung mit lichtstarken Monochromatoren, werden normalerweise in der Absorptionsspektroskopie kontinuierliche Strahler eingesetzt, z. B. Hochdruckbogenlampen, die Argon, Xenon oder Quecksilber enthalten. Röntgenstrahlung wird verwendet, wenn eine besonders energiereiche Strahlungsquelle benötigt wird [ME 94].

Gebräuchliche Infrarotquellen sind inerte Festkörper, die auf Temperaturen von 1500 - 2000 K erhitzt werden und bei denen die maximale Strahlleistung im Wellenlängenbereich von 1,5 und 2  $\mu$ m liegt.

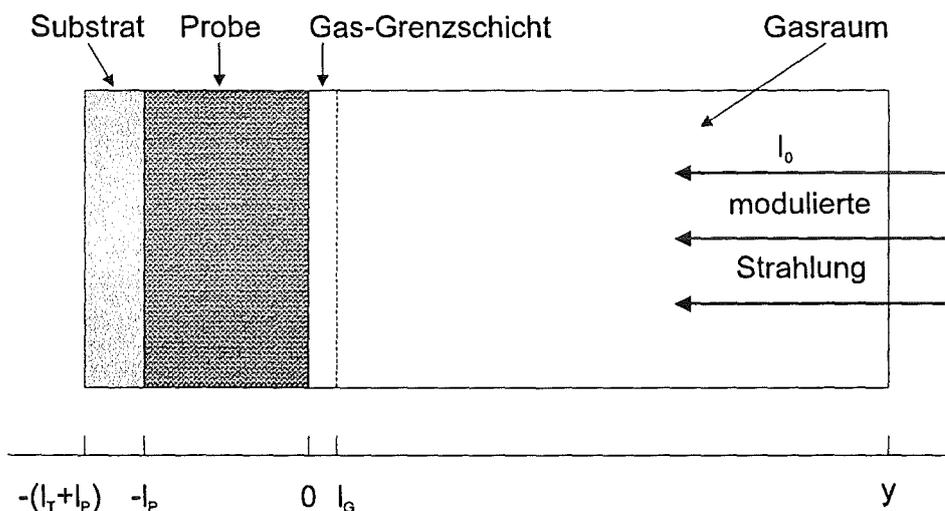
Verglichen mit der konventionellen optischen Spektroskopie ist das Signal-Rausch-Verhältnis der photoakustischen Spektroskopie relativ ungünstig. Besonders im Infrarotbereich, wo die

Absorptionskoeffizienten ohnehin kleiner sind als im Sichtbaren, bietet sich daher für die photoakustische Spektroskopie, in Verbindung mit der Interferometrie, die Fouriertransformationstechnik an. Deren Vorteil gegenüber der konventionellen dispersiven Spektroskopie liegt in der gleichzeitigen Bestimmung der spektralen Daten bei allen Wellenlängen, die die Lichtquelle emittiert. Viele funktionelle Gruppen, gerade von organischen Molekülen, zeigen charakteristische Absorptionsbanden in definierten Bereichen, dem sogenannten Finger-Print-Bereich des IR-Spektrums, und machen somit eine Charakterisierung möglich. Die theoretischen Grundlagen der Infrarotspektroskopie sind in einschlägigen Lehrbüchern zu finden [Wed 85][Atk 87].

## 2.2 Rosencwaig-Gersho Theorie

Rosencwaig und Gersho [Ros 90] entwickelten ein eindimensionales Modell zur theoretischen Beschreibung des photoakustischen Effektes, das unter der Bezeichnung „RG-Theorie“ bekannt ist. Für Feststoffe entstand hieraus das Modell des sogenannten „thermischen Kolbens“.

Die RG-Theorie bedient sich eines exakten Modells zur Beschreibung des periodischen Temperaturgradienten auf der Probenoberfläche, wohingegen die Entstehung der akustischen Welle, sowie ihr Übergang in die Gasphase nur näherungsweise behandelt wird. Abbildung 2 zeigt das Modell, auf dem die RG-Theorie basiert.



**Abb. 2:** Schematische Darstellung des Modells der RG-Theorie.

## 2 Allgemeiner Teil

In einer zylindrischen photoakustischen Zelle befindet sich eine optisch und thermisch homogene Probe der Schichtdicke  $l_p$ . Die Probe wird mit monochromatischem Licht der Wellenlänge  $\lambda$  und der Modulationsfrequenz  $f$  bestrahlt und liegt auf einer Unterlage (Träger) mit geringer thermischer Leitfähigkeit. Über der Probe befindet sich eine Gassäule. In erster Näherung geht man davon aus, daß die von der Probe absorbierte Energie vollständig strahlungslos desaktiviert und weiterhin wird angenommen, daß weder das Gas noch die Unterlage das Licht absorbieren, sowie Lichteinfall und Wärmefluß nur senkrecht zur Oberfläche erfolgen [LKCT 81]. Wichtige Parameter sind in Tabelle 1 aufgelistet.

$f$	Modulationsfrequenz des Lichtes	[Hz]
$\lambda$	Wellenlänge der modulierten Strahlung	[nm]
$y$	Abstand zwischen Probenoberfläche und Fenster der Zelle	[mm]
$l_{P,G,T}$	Schichtdicke (Probe, Gas, Träger)	[cm]
$\alpha_{P,G,T}$	thermische Diffusivität (Probe, Gas, Träger)	[cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]
$\kappa_{P,G,T}$	Wärmeleitfähigkeit (Probe, Gas, Träger)	[W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]
$\rho_{P,G,T}$	Dichte (Probe, Gas, Träger)	[kg m <sup>-3</sup> ]
$s_{P,G,T}$	thermische Diffusionskoeffizient (Probe, Gas, Träger)	[cm <sup>-1</sup> ]
$\mu_{P,G,T}$	thermische Diffusionslänge (Probe, Gas, Träger)	[cm]
$\beta$	optische Absorptionskoeffizient der Probe	[cm <sup>-1</sup> ]
$\mu_\beta$	optische Absorptionslänge	[cm]
$c_{P,G,T}$	spezifische Wärme (Probe, Gas, Träger)	[J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> ]

**Tab. 1:** Häufig in der RG-Theorie verwendete Parameter.

Das photoakustische Signal ist direkt proportional zur absorbierten Lichtenergie und von der Probentiefe, in der diese stattfindet, von der Effizienz, mit der der Wärmetransport durch die Probe sowie von der Probenoberfläche zum Mittlergas und schließlich zum Mikrofon erfolgt [LKCT 81].

Das Meßsignal ist daher eine Funktion all dieser Einzelschritte, im wesentlichen aber eine des optischen Absorptionskoeffizienten  $\beta$  und des thermischen Diffusionskoeffizienten  $s$ .

Die Intensität  $I(t)$  einer sinusförmig modulierten Anregungsstrahlung  $I_0$  mit der Wellenlänge  $\lambda$  [nm] und der Zeit  $t$  [s] ist definiert als:

$$I'(t) = \frac{1}{2} I_0 (1 + \cos(2\pi ft)) \quad (1)$$

Für die Absorption der elektromagnetischen Strahlung in der Probe gilt das Beersche Gesetz:

$$I(x,t) = I'(t)e^{(\beta x)} \text{ mit } x < 0 \quad (2)$$

Nach Rosencwaig gilt für die Wärmedichte  $I_{abs}$  (heat density) am Punkt  $x$  in der Probe für die an diesem Punkt absorbierte Strahlung [Ros 73]:

$$I_{abs} = \frac{1}{2} \beta I_0 e^{\beta x} (1 + \cos(2\pi f t)) \quad (3)$$

Man definiert die optische Absorptionslänge  $\mu_\beta$  in einer Probe als den reziproken Wert des optischen Absorptionskoeffizienten  $\beta$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]:

$$\mu_\beta = \frac{1}{\beta} \quad (4)$$

und analog dazu die thermische Diffusionslänge einer Probe als:

$$\mu_P = \frac{1}{s_P} \quad (5)$$

$\mu_\beta$  und  $\mu_P$  geben die Entfernung an, bei der die Energie des einfallenden Lichtes beziehungsweise die Amplitude der Wärmewellen auf den 1/e-ten Teil ihres ursprünglichen Wertes abgefallen sind [RG 75]. Die thermische Diffusionslänge  $\mu_P$  für eine optisch transparente und thermisch dünne Probe entspricht der Entfernung, welche von der Wärmewelle innerhalb einer Periode der Modulation zurückgelegt wird. Sie wird auch als maximale Eindringtiefe bezeichnet und ist definiert als:

$$\mu_P = \sqrt{\frac{K_P}{\pi \rho_P c_P f}} \quad (6)$$

## 2 Allgemeiner Teil

---

wobei  $\kappa_P$  die Wärmeleitfähigkeit [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ],  $c_P$  die spezifische Wärme [ $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ],  $\rho_P$  die Dichte [ $\text{kg m}^{-3}$ ] und  $f$  die Modulationsfrequenz [ $\text{Hz}$ ] bezeichnet.

Unter Berücksichtigung der Wärmeverteilung ergeben sich die Wärmediffusionsgleichungen der Probe, der Probenunterlage und des Gasraums. Diese Wellen- oder Transportgleichungen beschreiben die zeitliche ( $t$ ) und räumliche Veränderung ( $x$ ) der Temperatur ( $T$ ) und sind mathematisch gesehen partielle Differentialgleichungen zweiter Ordnung von  $x$  und erster Ordnung von  $t$  [LKCT 81] [Ros 73]:

Setzt man in die Wärmediffusionsgleichung die Intensität des eingestrahlen Lichtes (1), sowie die differentielle (3), in der Tiefe  $x$  absorbierte Energie ein, so erhält man [Ros 73]:

$$\frac{\delta^2 T}{\delta x^2} = \frac{1}{\alpha_P} \left( \frac{\delta T}{\delta t} \right) - A e^{(\beta x)} (1 + \cos(2\pi f t)) \quad \text{für } -l_P \leq x \leq 0 \quad (7)$$

mit

$$A = \frac{I_0 \beta}{2\kappa_P} \quad (8)$$

$\alpha_P$  bezeichnet man als thermische Diffusivität einer Probe und definiert sie als [Ros 73]:

$$\alpha_P = \frac{\kappa_P}{\rho_P c_P} \quad (9)$$

Während einer Periode des Anregungslichtes erreichen Wärmewellen aus Tiefen größer als  $\mu_P$  die Oberfläche nicht mehr. Sie leisten zur Erwärmung der Oberfläche der Probe keinen nennenswerten Beitrag, da ihre Amplitude zu sehr gedämpft wird. Ähnliche Überlegungen wie für die Probe gelten auch für das angrenzende Gas. Auch hier wird innerhalb einer Modulationsperiode nur eine bestimmte Schicht der Dicke:

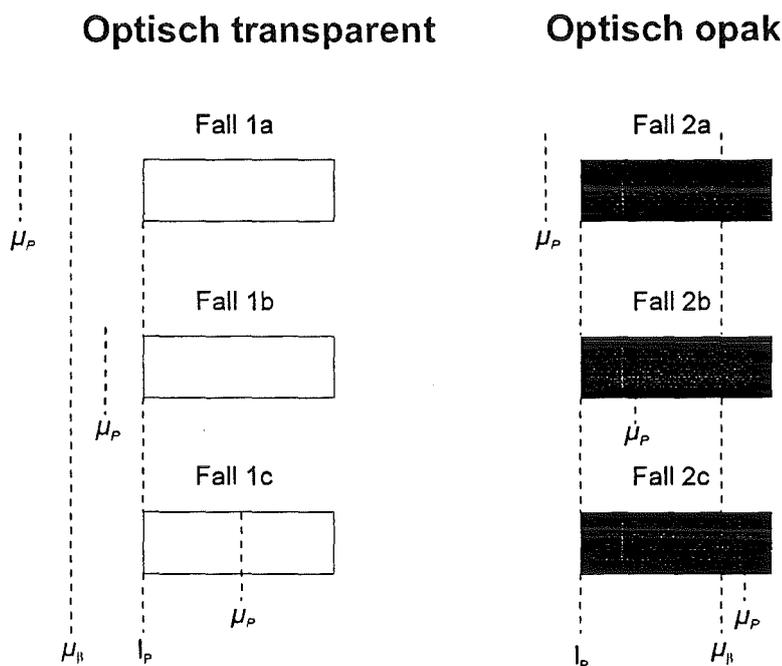
$$l_G = 2\pi\mu_G \quad (10)$$

erwärmt. Diese dünne Gasschicht wirkt nun als „thermischer Kolben“ auf die überstehende Gassäule in der photoakustischen Zelle und führt dort zu Schallwellen. Die Intensität der

Schallwellen wird durch die Absorption des Lichtes und der anschließenden, teilweisen Umwandlung dieser Energie in Wärme bestimmt.

Die Intensität der Schallwellen wurde von Rosencwaig und Gersho aus einem umfangreichen System komplexer Gleichungen abgeleitet, bei denen für jeden Einzelfall zahlreiche Kenngrößen erforderlich sind. Obwohl mit Hilfe dieser Theorie bei Kenntnis aller optischen und thermischen Daten sowie der Bestrahlungsleistung eine Berechnung des photoakustischen Signals möglich ist, hat sich nach einem Vorschlag der Autoren die Betrachtung von 6 Grenzfällen als zweckmäßig erwiesen [RG 75] [RG 76].

Die Grenzfälle für Feststoffe lassen sich in 2 Kategorien (siehe Abbildung 3) zusammenfassen: in optisch transparente und optisch opake Proben. Die weitere Untergliederung richtet sich nach der optischen Absorptionslänge  $\mu_\beta$ , nach der thermischen Absorptionslänge  $\mu_P$  und der Probenlänge  $l_P$ .



**Abb. 3:** Abhängigkeit des photoakustischen Signals vom Verhältnis zwischen Probenlänge  $l_P$ , optischer Absorptionslänge  $\mu_\beta$  und der thermischen Absorptionslänge  $\mu_P$  [Ros 90].

## 2 Allgemeiner Teil

---

### Kategorie 1: Optisch transparente Feststoffe.

Das Licht wird über die ganze Probenlänge und darüber hinaus auch vom Trägermaterial absorbiert ( $\mu_\beta > l_P$ ).

Fall 1a: Die thermische Diffusionslänge ist viel größer als die Probenlänge ( $\mu_P \gg l_P$ ) und größer als die optische Absorptionslänge ( $\mu_P > \mu_\beta$ ). Es werden auch die thermischen Eigenschaften des Probenträgers in das photoakustische Signal mit einbezogen. Dieser Fall wird als „optisch transparent“ und „thermisch dünn“ bezeichnet. Die Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz beträgt  $f^{-1}$ .

Fall 1b: Die thermische Diffusionslänge der Probe ist größer als deren Länge ( $\mu_P > l_P$ ) aber kleiner als die optische Absorptionslänge ( $\mu_P < \mu_\beta$ ). Auch hier gehen noch in gewissem Umfang die Eigenschaften des Trägermaterials in die Signalintensität ein. Ihre Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz beträgt ebenfalls  $f^{-1}$ . Dieser Fall wird auch als „thermisch dünn“ bezeichnet.

Fall 1c: Die thermische Diffusionslänge ist geringer als die Probenlänge ( $\mu_P < l_P$ ) und sehr viel kleiner als die optische Absorptionslänge ( $\mu_P \ll \mu_\beta$ ). Hier trägt nur das Licht, das innerhalb der thermischen Diffusionslänge absorbiert wird zum photoakustischen Signal bei, das Trägermaterial leistet keinen Beitrag. Die Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz beträgt  $f^{-3/2}$ . Dieser Fall wird als „thermisch dick“ bezeichnet.

Für die drei genannten Fälle (1a-c) läßt sich die photoakustische Spektroskopie durch Modulationsfrequenzänderung für die Bestimmung von Tiefenprofilen anwenden.

### Kategorie 2: Optisch opake Feststoffe.

Das Licht wird schon innerhalb einer kurzen Distanz in der Probe absorbiert ( $l_P \gg \mu_\beta$ ).

Fall 2a: Die thermische Diffusionslänge ist viel größer als die Probenlänge ( $\mu_P \gg l_P$ ) und viel größer als die optische Absorptionslänge ( $\mu_P \gg \mu_\beta$ ). Hier ist das photoakustische Signal unabhängig vom optischen Absorptionskoeffizienten  $\beta$ . Dies trifft bei-

spielsweise für starke Absorber wie Ruß zu. Die Abhängigkeit des Signals beträgt  $f^{-1}$ . Es handelt sich ebenfalls um einen „thermisch dünnen“ Feststoff.

Fall 2b: Die thermische Diffusionslänge ist kleiner als die Probenlänge ( $\mu_P < l_P$ ) jedoch größer als die optische Absorptionslänge ( $\mu_P > \mu_\beta$ ). Das photoakustische Signal wird ausschließlich vom Probenmaterial bestimmt und hängt nur von  $f^{-1}$  ab. Es handelt sich hierbei um eine „thermisch dicke“ Probe.

Fall 2c: Die thermische Diffusionslänge ist viel kleiner als die Probenlänge ( $\mu_P \ll l_P$ ) und auch kleiner als die optische Absorptionslänge ( $\mu_P < \mu_\beta$ ). Das photoakustische Signal ist abhängig vom Absorptionskoeffizienten  $\beta$  und ändert sich mit  $f^{-3/2}$ . Dieser Fall wird ebenfalls als „thermisch dick“ bezeichnet.

Eine Erweiterung der RG-Theorie erfolgte von McDonald und Wetzell durch Einbeziehung von akustischen Wellen, die durch thermoelastische Effekte in der Probe gebildet werden [Per 86].

### 2.3 Fourier-Transform-Spektroskopie

Ursprünglich war dem Einsatz der Photoakustik im Infrarot-Bereich einerseits durch die geringen Absorptionsenergien und andererseits durch den geringen optischen Durchsatz eines konventionellen längenwellendispersiven IR-Spektrometers Grenzen gesetzt. Jedoch stellten 1979 und -80 Rockley [Roc 79] [Roc 80], Royce [RTE 80] und Vidrine [Vid 80] die Anwendung der Fourier-Transform-Infrarot-Strahlung als Anregungslichtquelle für die Photoakustik vor. Sie konnten zeigen, daß der durch das Interferometer intensitätsmodulierte IR Strahl ein Interferogramm erzeugt, das leicht in ein frequenzabhängiges Spektrum fouriertransformiert werden kann. Der Durchsatz- und Multiplexvorteil der FT-IR-Spektroskopie verdrängten schließlich die Unzulänglichkeiten die mit dispersiven Geräten verbundene Photoakustik [Jac 54]. Folglich galt das spektroskopische Interesse der Photoakustik im Infrarot-Bereich. Besonders zur Untersuchung von optisch dichten und lichtstreuenden Proben, die mit der konventionellen Transmissionsmethode nicht oder nur sehr schwer meßbar sind, wurde diese zerstörungsfreie Technik herangezogen.

## 2.4 Vergleich der Aufnahmetechniken

### 2.4.1 Continuous-Scan FT-IR

Mitte der 60iger Jahre basierten die meisten FT-IR Spektrometer auf der Continuous-Scan bzw. Rapid-Scan Methode. Durch diese Technik wurden die Möglichkeiten der IR-Spektroskopie enorm verbessert. Allerdings gelangt man bei bestimmten Experimenten schnell an die Grenzen dieser Aufnahmetechnik, denn im Continuous-Scan Modus werden die einzelnen Interferogrammpunkte aufgenommen, während sich der Spiegel mit einer konstanten Geschwindigkeit bewegt. Folglich wird der Gangunterschied mit einer konstanten Geschwindigkeit geändert und die Daten werden simultan aufgenommen. Das Signal/Rausch-Verhältnis wird durch Coaddition der Scans und anschließender Mittelwertbildung erhöht.

Allerdings hat das Continuous-Scan FT-IR-Spektrometer bei der Verwendung der PA-Detektion auch Nachteile, die alle mit der konstanten Geschwindigkeit der Änderung des Gangunterschiedes, d. h. mit der konstanten Geschwindigkeit  $v_s$  [cm s<sup>-1</sup>] des beweglichen Spiegels verbunden sind. Die konstante Änderung des Gangunterschiedes moduliert nicht nur die Intensität des HeNe-Referenzlasers bei der Wellenlänge  $\lambda_{\text{HeNe}} = 0,6328 \mu\text{m}$ , sondern auch die Intensität jeder Wellenlänge  $\lambda$  [nm] des Infrarotstrahls zu einer eigenen geschwindigkeitsabhängigen Fourierfrequenz  $f$  [s<sup>-1</sup>] gemäß:

$$f = \frac{2v_s}{\lambda} \quad (11)$$

beziehungsweise

$$f = 2v_s \nu \quad (12)$$

d. h. jede Wellenlänge des Interferometerstrahls hat eine eigene Fourier- bzw. Modulationsfrequenz. Bei vorgegebener Spiegelgeschwindigkeit nimmt daher mit abnehmender Wellenlänge die Modulationsfrequenz zu und das photoakustische Signal verringert sich gemäß der RG-Theorie. Bei den heute üblichen FT-IR-Geräten sind normalerweise mehrere Spiegelgeschwindigkeiten verfügbar. Daraus ergeben sich Fourier- bzw. Modulationsfrequenzen von einigen Hz bei langsamen Spiegelgeschwindigkeiten und

langen Wellenlängen sowie einigen kHz für höhere Geschwindigkeiten und kürzeren Infrarot-Wellenlängen. Normalerweise wird die Spiegelgeschwindigkeit so gewählt, daß die resultierenden Modulationsfrequenzen im hörbaren Bereich zwischen 20 Hz und 20 kHz liegen.

In Tabelle 2 sind die verschiedenen FT-IR Modulationsfrequenzen in Abhängigkeit der optischen Spiegelgeschwindigkeit (OPD: Optical Path Difference), berechnet nach Gleichung (12), aufgelistet.

Wellenzahl [cm <sup>-1</sup> ]	Spiegelgeschwindigkeit (OPD) [cm s <sup>-1</sup> ]					
	0,101	0,139	0,190	0,253	0,316	0,475
4000	404 Hz	556 Hz	760 Hz	1012 Hz	1264 Hz	1900 Hz
3000	303 Hz	417 Hz	570 Hz	759 Hz	948 Hz	1425 Hz
2000	202 Hz	278 Hz	380 Hz	506 Hz	632 Hz	950 Hz
1000	101 Hz	139 Hz	190 Hz	253 Hz	316 Hz	475 Hz
400	40,4 Hz	55,6 Hz	76 Hz	101,2 Hz	126,4 Hz	190 Hz

**Tab. 2:** Berechnung der Modulationsfrequenzen in Abhängigkeit von der Spiegelgeschwindigkeit (OPD) und der Wellenzahl der Anregungsstrahlung. Berechnet nach Gleichung (12).

Nach Gleichung (6) ist das photoakustische Signal umgekehrt proportional zur Modulationsfrequenz  $f$ . Dies hat zur Folge, daß beim Continuous-Scan notwendigerweise auch die thermische Diffusionslänge  $\mu_p$  von der Wellenlänge  $\lambda$  abhängig ist. Deshalb ändert sich die Eindringtiefe in die Probe von 400 nach 4000 Wellenzahlen. Dieser Effekt läßt sich bei homogenen Proben durch Normalisierung teilweise korrigieren. Dazu wird das photoakustische Einkanalabsorptionsspektrum der Probe durch ein geeignetes Referenzspektrum dividiert. Dafür eignen sich starke Absorber, z. B. ein mit Ruß gefülltes Polymer. Durch dieses Verfahren werden auch gerätespezifische Einflüsse, wie Eigenschaften der Lichtquelle, des Strahlteilers im Interferometer und der Optik aus dem resultierenden Amplitudenspektrum, eliminiert.

Nachdem die Eindringtiefe abhängig von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes ist, lassen sich heterogene Proben, deren Zusammensetzung sich mit der Tiefe ändert, aufgrund von Gleichung (6) mit der Continuous-Scan-Methode nur bedingt untersuchen.

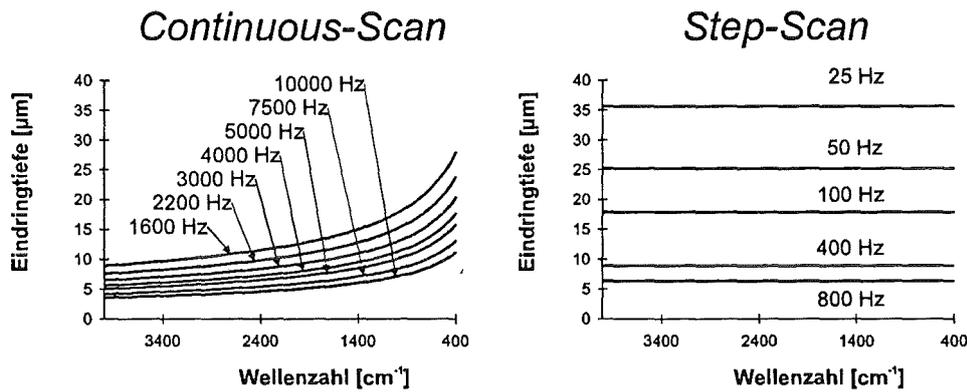
Des Weiteren macht das Fehlen einer wellenlängenunabhängigen Modulationsfrequenz die Bestimmung der Phasenverschiebung, welche für Tiefenprofile wichtig ist, äußerst schwierig.

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß Continuous-Scan FT-IR eine sehr gute Methode zur Bestimmung der spektralen Eigenschaften einer Probe ist, solange keine zeitabhängigen und tiefenabhängigen Phänomene auftreten. Beispielsweise lassen sich Transmissions-, ATR (attenuated total reflection)- und diffuse Reflexionsspektren von statischen Proben sehr schnell und mit einem hohen Signal/Rausch-Verhältnis aufnehmen.

### 2.4.2 Step-Scan FT-IR

Um das vorgenannte Problem der Änderung der Fourierfrequenz mit der Wellenlänge im Continuous-Scan Modus zu umgehen, wird auf die Step-Scan-Methode zurückgegriffen [MDPC 92]. Dabei wird der Spiegel präzise schrittweise zu jedem Meßpunkt bewegt, so daß die Daten am jeweiligen Meßpunkt nur mit einem konstanten Gangunterschied ( $\delta$ ) aufgenommen werden. Hierbei ist es wichtig, daß die Messung des Gangunterschiedes möglichst genau erfolgt, denn die Abweichungen von der Sollposition des Spiegels führen zu einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis. Dazu kontrolliert das Laserinterferogramm die Spiegelposition so, daß der Spiegel an jedem Datenpunkt solange angehalten wird, bis die Datenaufnahme erfolgt ist und erst anschließend zum nächsten Datenpunkt bewegt wird. Die Wellenlängenabhängigkeit der Modulationsfrequenz im Continuous-Scan kann somit umgangen werden. Das Signal/Rausch-Verhältnis wird durch Mittelwertbildung des Signals an jedem Datenerfassungspunkt verbessert und erst anschließend fouriertransformiert.

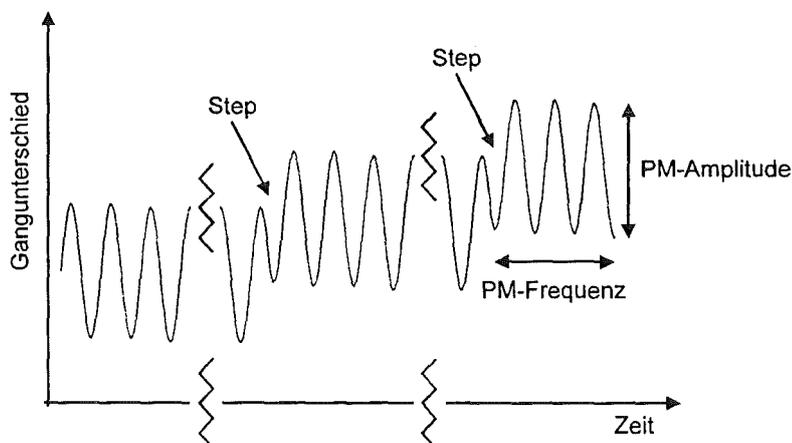
Eine konstante Modulationsfrequenz läßt sich nun auf jede Wellenlänge des IR-Spektrums auflegen, wobei der Gangunterschied ( $\delta$ ) bei der Datenaufnahme konstant bleibt. Dies hat zur Folge, daß bei photoakustischen Messungen homogener Proben die Eindringtiefe über das gesamte Spektrum konstant bleibt (Abbildung 4), d. h. das PA-Signal aller Wellenlängen der FT-IR PA Spektroskopie gehört zur gleichen Eindringtiefe innerhalb der Probe.



**Abb. 4:** Vergleich der Eindringtiefen im Continuous- beziehungsweise im Step-Scan-Modus in Abhängigkeit der Modulationsfrequenz (berechnet nach Gleichung (6) für ein Polymer mit einer Diffusivität von  $\alpha = 1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ).

Die Modulation des IR-Strahls lässt sich durch zwei Methoden bewerkstelligen. Die naheliegende Methode stellt die Verwendung eines externen Choppers dar, bei der die Amplitude des IR-Strahls intensitätsmoduliert wird (Amplitudenmodulation AM).

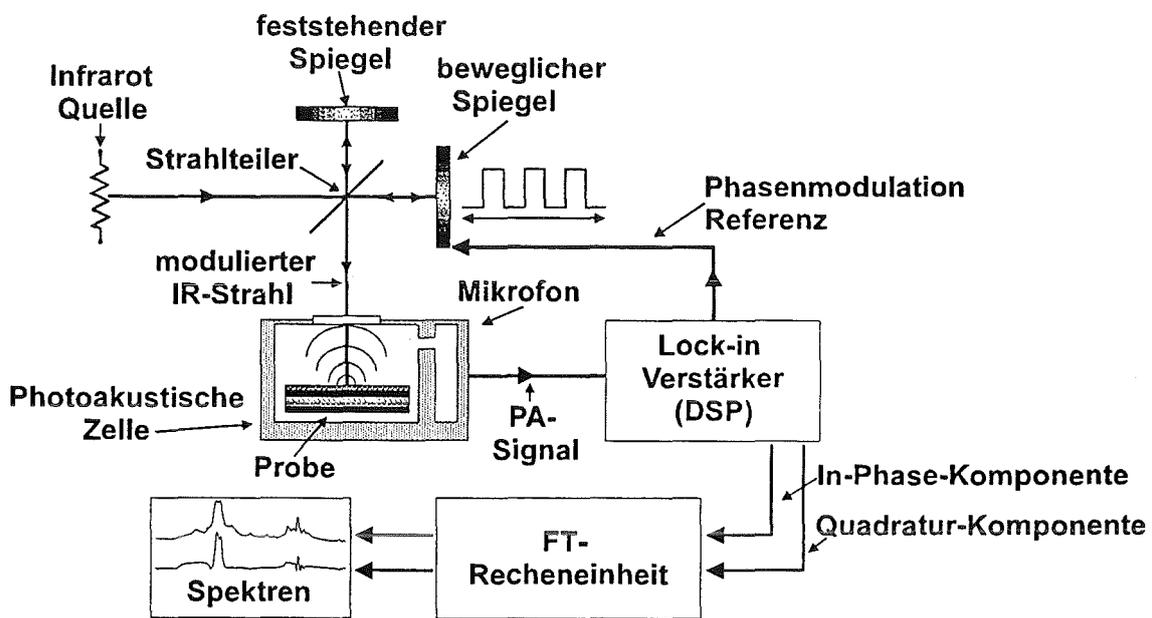
Eine andere Möglichkeit der Intensitätsmodulation besteht in der Phasen-Modulation (path difference modulation) [PCDGP 93]. Bei dieser Technik wird der Gangunterschied sinusförmig verändert indem man auf den Spiegel ein „Zittern“ mit der entsprechenden Modulationsfrequenz legt (periodische Vibration des beweglichen Spiegels um die Sollposition). Dies erfolgt durch Anlegen eines geringen Wechselstromsignals auf den Spiegel. Das Ergebnis ist eine Intensitätsmodulation, die von der Amplitude (Amplitude des AC-Signals) des Zitterns (dithering) und der Wellenlänge des Lichtes abhängt (Abbildung 5).



**Abb. 5:** Step-Scan Phasenmodulation im Interferometer.

Bei der Phasenmodulation läßt sich durch die Wahl der Amplitude (PM-Amplitude) die Effizienz der Modulation in verschiedenen Frequenzbereichen verbessern. Größere Wellenlängen werden bei der Phasenmodulation mit höheren Amplituden besser moduliert als mit geringeren. Deshalb eignet sich eine Phasenamplitude von  $\sim 2\lambda_{\text{HeNe}}$  ( $1,26\mu\text{m}$ ) für den MIR-Bereich und von  $\sim 1/2\lambda_{\text{HeNe}}$  ( $0,315\mu\text{m}$ ) für den NIR-Bereich [MG 93].

Nachdem die Modulation mit einer diskreten Frequenz erfolgt, kann ein Zweikanal Lock-In-Verstärker zur gleichzeitigen Bestimmung der In-Phasen ( $I$ ) und Quadratur-Phasen-Komponente ( $Q$ ) verwendet werden (Abbildung 6).



**Abb. 6:** Schematischer Aufbau des Step-Scan FT-IR-PA-Spektrometers.

„ $I$ “ symbolisiert diejenige Komponente des Detektorsignals, die mit dem Modulationssignal in Phase ist („In-Phase“), während die Komponente „ $Q$ “ den Anteil darstellt, der gegenüber dem Modulationssignal um 90 Grad phasenverschoben ist („Quadrature“). Die Phasendifferenz zwischen dem Modulations- und Detektorsignal wird so eingestellt, daß sich für „ $I$ “ im Bereich des Interferogrammpeaks ein maximales Signal ergibt. Aus diesen Komponenten läßt sich das Amplitudenspektrum  $M$  [GH 85]:

$$M = \sqrt{I^2 + Q^2} \quad (13)$$

und das Phasenspektrum  $\phi$  [GH 85]:

$$\phi = \arctan\left(\frac{Q}{I}\right) \quad (14)$$

berechnen.

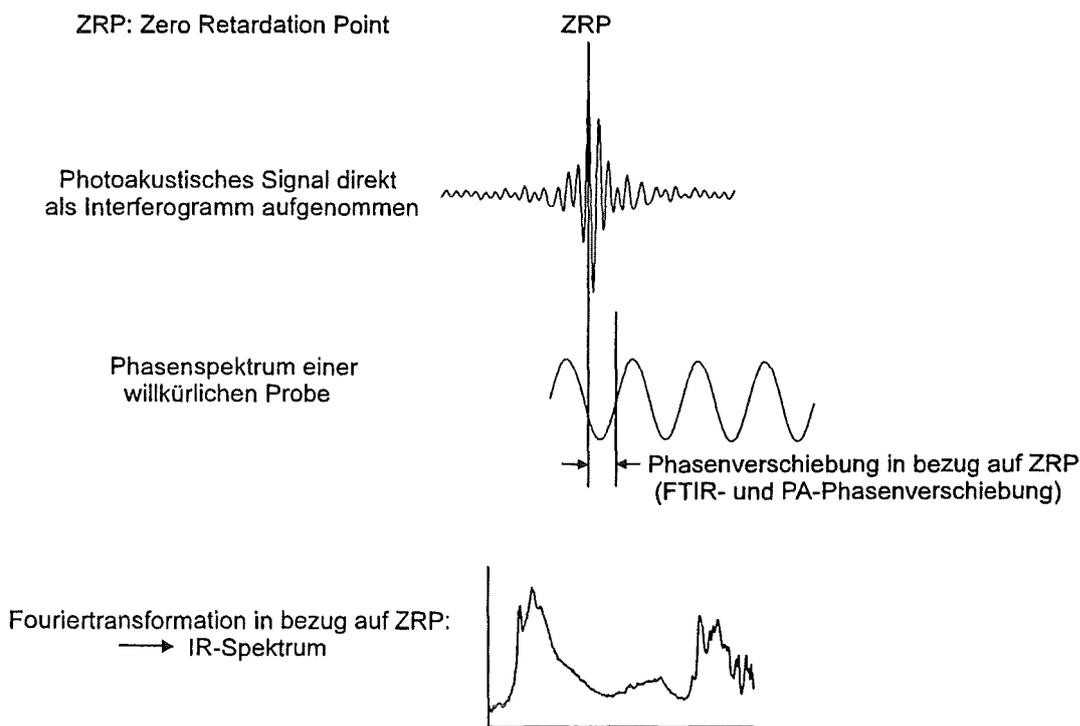
Im Gegensatz zum Amplitudenspektrum geben die einzelnen Komponenten  $I$  und  $Q$  mehr Information über Absorptionen in tiefer gelegene Schichten der Probe. Dies ist ein weiterer Vorteil der Step-Scan-Methode, denn sogar kurze Wellenlängen können nun mit relativ niedrigen Frequenzen moduliert werden. Dies ist besonders wichtig bei der Aufnahme von Tiefenprofilen an heterogenen Proben (siehe Tabelle 2).

Der Step-Scan-Modus, in Verbindung mit der Phasenmodulation, erzeugt eine konstante Frequenzmodulation für alle Wellenlängen und folglich auch geringere Modulationsfrequenzen und höhere Empfindlichkeit für kürzere Wellenlängen (NIR). Von Bedeutung sind die Eigenschaften des Step-Scans besonders für die Photoakustik, da eine konstante Eindringtiefe in die Probe über den gesamten Spektralbereich erzielt wird. Außerdem läßt sich die Phasenverschiebung des photoakustischen Signals bestimmen, sowie die optimale Modulation für verschiedene Wellenlängenbereiche einstellen. Durch diese Parameter erreicht man ein Signal-Rausch-Verhältnis, das mit dem des Continuous-Scan Modus vergleichbar ist. Ein Nachteil der Step-Scan-Technik für FT-IR-PAS liegt in den längeren Meßzeiten. Deshalb ist es nützlich die Continuous-Scan Option für Routinemessungen einzusetzen, während der Step-Scan-Modus besser für detaillierte Tiefeninformationen einer Probe geeignet ist.

Im Gegensatz zum Continuous-Scan Interferometer, bei dem die genaue Bestimmung der Spiegelgeschwindigkeit entscheidend ist, muß beim Step-Scan Interferometer die exakte Spiegelposition ermittelt werden. Im Continuous-Scan wird das Laserinterferenzsignal dazu verwendet, eine Rückkopplung zu erzeugen, die einerseits die Spiegelgeschwindigkeit konstant hält und andererseits in genauen Intervallen die Aufnahme des IR-Interferogramms steuert. Dagegen wird im Step-Scan-Modus das Laserinterferogramm zur genauen Positionierung des Spiegels verwendet. Dieses Laser-Signal wird, wie bereits beschrieben, durch die Phasenmodulation erzeugt und dient neben der Spiegelpositionierung auch als Referenz für den Digital Lock-in-Verstärker.

## 2.5 Signalverarbeitung im Continuous- und im Step-Scan Betrieb

In Abbildung 7 ist der allgemeine Weg der Verarbeitung des photoakustischen Signals im Continuous-Scan-Modus schematisch skizziert (ZRP: Nullwert für den Gangunterschied).

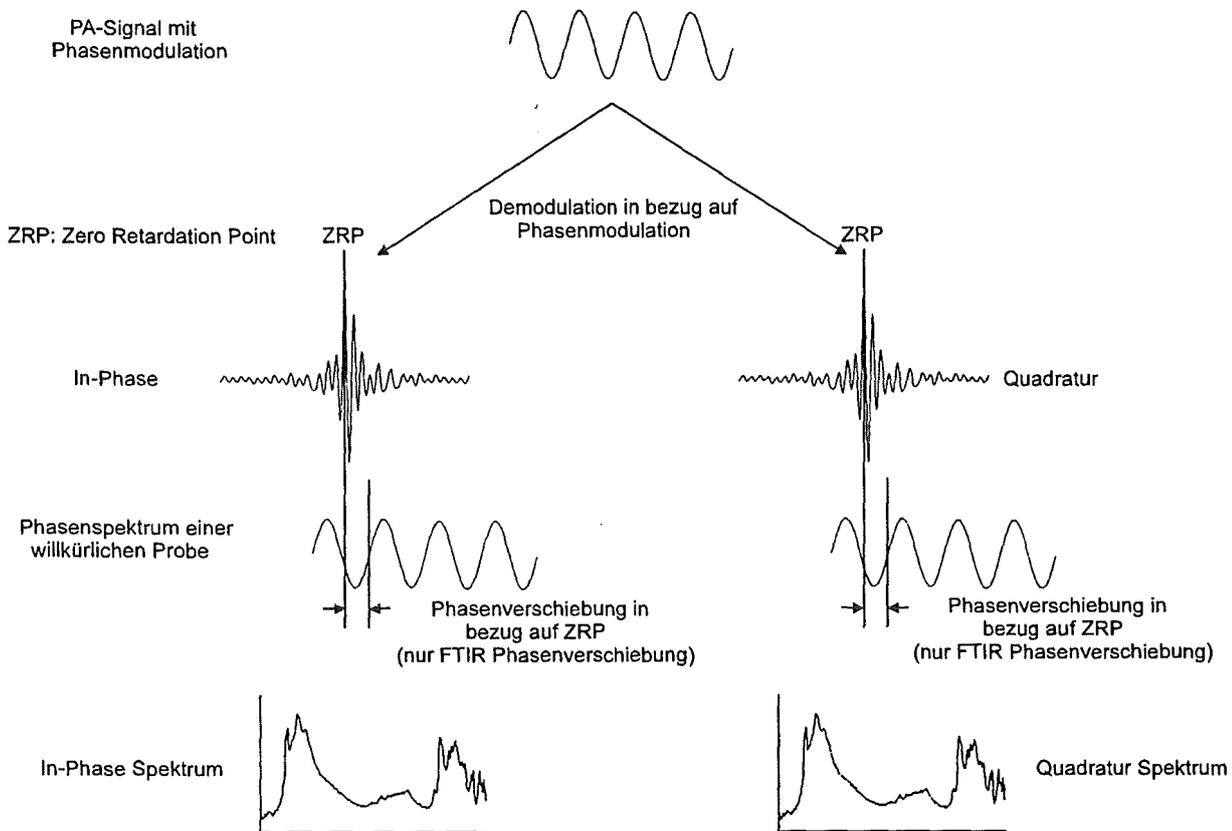


**Abb. 7:** PA-Signalverarbeitung im Continuous-Scan-Modus (schematisch).

Die Strahlung der Lichtquelle wird durch das Interferometer intensitätsmoduliert, wobei jeder Wellenlänge eine eigene Modulationsfrequenz auferlegt wird. Die Strahlung wechselwirkt mit der Probe und erzeugt eine wellenlängenabhängige photoakustische Phasenverschiebung. Nachdem der Strahlteiler im Interferometer nicht völlig symmetrisch ist, wird zu dem photoakustischen Phasensignal eine unbekannte gerätespezifische Phasenverschiebung hinzuaddiert und als Interferogramm aufgenommen. Nachdem aber nur die Phasenverschiebung der Probe von Interesse ist, sich aber die gerätespezifischen Phasenverschiebungen nicht direkt eliminieren lassen, müssen aufwendige Phasenkorrekturen vorgenommen werden [Ber 88].

Im Step-Scan Betrieb werden alle Wellenlängen der Anregungsstrahlung mit einer konstanten Frequenz moduliert. Das photoakustische Antwortsignal wird, wie Abbildung 8 zeigt, durch

einen Zweikanal-Lock-in-Verstärker demoduliert und die In-Phase- und Quadratur-Phase-Komponente simultan für jeden „Schritt“ des Spiegels aufgenommen [PCDGP 93].



**Abb. 8:** PA-Signalverarbeitung im Step-Scan-Modus (schematisch).

Für jeden Scan werden zwei Interferogramme aufgenommen, die beide die gleiche Instrumentenphasenverschiebung haben, da die anregende Strahlung für beide Interferogramme identisch ist. Durch die zwei Signalkomponenten  $I$  und  $Q$  läßt sich die gewünschte photoakustische Signalphasenverschiebung der Probe durch Eliminierung der Instrumentenphase bestimmen. Durch die Beziehung:

$$\phi = \arctan\left(\frac{Q}{I}\right) \quad (14)$$

werden die Phasenfehler, bedingt durch den Strahlteiler, völlig vom photoakustischen Antwortsignal der Probe getrennt [PCDGP 93].

## 2.6 Tiefenprofile

Die zerstörungsfreie Tiefenauflösung ist eine Besonderheit der PAS und praktisch mit keinem anderen analytischen Verfahren erreichbar. Feststoffe, deren Zusammensetzung sich mit der Tiefe ändert, lassen sich mit dieser Methode spektral aufnehmen. Beispiele hierfür sind laminare mehrschichtige Folien, lackierte Oberflächen oder auch verwitterte beziehungsweise korrodierte Materialien.

Es gibt zwei voneinander unabhängige Verfahren zur photoakustischen Ermittlung von Tiefenprofilen. Das erste folgt aus der Rosencwaig-Gersho Theorie und beruht auf der Variation der Modulationsfrequenz, während im zweiten Verfahren die Phasenverschiebung des photoakustischen Signals zum Anregungssignal gemessen wird [PCDGP 93].

### 2.6.1 Variation der Modulationsfrequenzen

Erste Versuche auf dem Gebiet der photoakustischen Bestimmung von Tiefenprofilen machten Vidrine [Vid 82] and Krishnan [KHHS 82]. Sie entwickelten eine Methode, die es erlaubt, zwischen der Absorption an der Oberfläche einer Probe und der Absorption im Grundsubstrat zu unterscheiden. Denn nach Rosencwaig und Gersho ist die Eindringtiefe beziehungsweise die thermische Diffusionslänge  $\mu_P$  in einer homogenen Probe umgekehrt proportional zur Wurzel der Modulationsfrequenz  $f$  und folglich nimmt die Eindringtiefe mit zunehmender Frequenz ab:

$$\mu_P = \sqrt{\frac{\alpha_P}{\pi f}} \quad (15)$$

mit

$$\alpha_P = \frac{\kappa_P}{\rho_P c_P} \quad (9)$$

wobei  $\kappa_P$  die Wärmeleitfähigkeit,  $c_P$  die spezifische Wärme und  $\rho_P$  die Dichte der Probe bezeichnet.

Jedoch ist der Steigerung der Fourierfrequenz, wie oben erwähnt, eine Grenze gesetzt, da mit zunehmender Modulationsfrequenz die Intensität des PA-Signals abnimmt. Durch einfache Variation der Modulationsfrequenz  $f$  ist es nun möglich Informationen aus unterschiedlichen

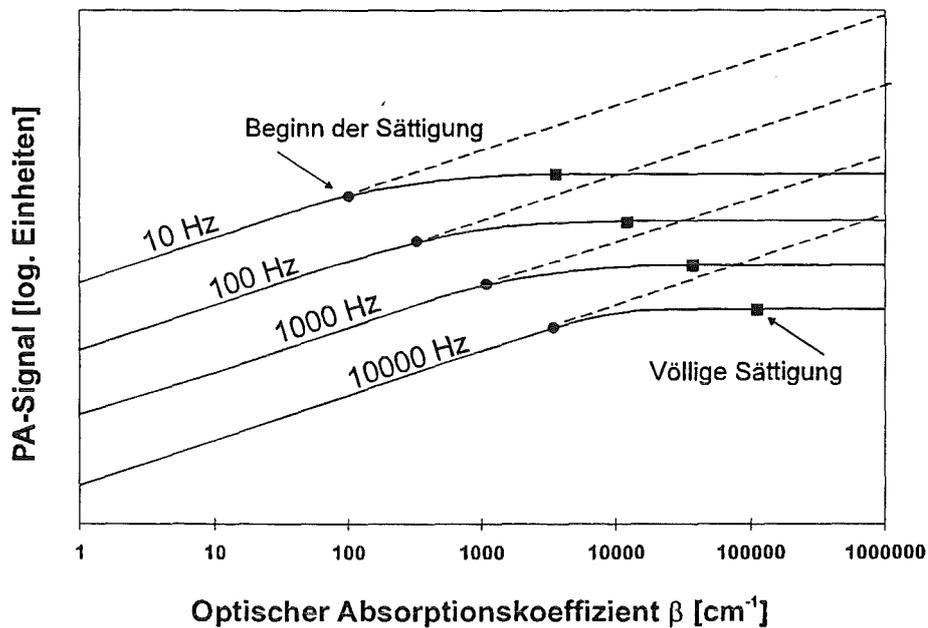
Tiefen einer Probe zu erhalten. Tiefenprofile, die durch Änderung der Modulationsfrequenz aufgenommen worden sind, lassen sich nur qualitativ miteinander vergleichen. Eine quantitative Unterscheidung durch Spektrensubtraktion ist äußerst schwierig, da jedes aufgenommene Spektrum zu einem Referenzspektrum gleicher Modulationsfrequenz normalisiert werden muß. Der Wirkungsbereich der Tiefenprofilbestimmung ist davon abhängig, welcher Bereich an Modulationsfrequenzen im Spektrometer verfügbar ist. Allgemein liegt die Eindringtiefe bei dielektrischen Materialien bei einigen 10  $\mu\text{m}$ , in besonderen Fällen sogar bis zu 100  $\mu\text{m}$ . Die Tiefenauflösung liegt in einer Größenordnung von mehreren Mikrometern, jeweils abhängig von den thermischen und optischen Eigenschaften der Probe. Allerdings nimmt das Auflösungsvermögen mit zunehmender Eindringtiefe ab.

### 2.6.2 Sättigungseffekte

Wird die Modulationsfrequenz verringert, so nimmt das PA-Signal zu, solange die optische Absorptionslänge größer als die thermische Diffusionslänge ist ( $\mu_\beta > \mu_P$ ). In diesem Bereich spiegelt die Wellenlängenabhängigkeit des PA-Signals das Absorptionsspektrum der Probe wider. Wird dagegen mit abnehmender Modulationsfrequenz die thermische Diffusionslänge ( $\mu_P$ ) vergleichbar mit der optischen Absorptionslänge ( $\mu_\beta$ ) oder größer, so repräsentiert das PA-Signal nicht mehr das Absorptionsspektrum der Probe, d.h. durch thermische Dämpfung geht ein großer Teil des PA-Signals verloren. In diesem Fall spricht man vom Phänomen der Signalsättigung. Befindet man sich im Sättigungsbereich, so ändert sich die Größe des photoakustischen Signals mit  $f^{-1}$ . Bei höheren Frequenzen oder solange  $\mu_\beta > \mu_P$  ist, treten keine Sättigungseffekte auf und das photoakustische Signal ändert sich mit  $f^{-3/2}$  [RG 76]. Photoakustische Messungen werden daher vor Beginn der Signalsättigung, im linearen Bereich, dem sogenannten Arbeitsbereich ( $\mu_\beta > \mu_P$ ), durchgeführt. Folglich können in photoakustischen Spektren starke Absorptionsbanden aufgrund ihrer Signalsättigung weniger intensiv erscheinen als, relativ dazu gesehen, schwächere Absorptionsbanden, die keiner Sättigung unterliegen [HZ 84]. Die Bandenlage im photoakustischen Spektrum wird durch Sättigungseffekte allerdings nicht verändert.

Abbildung 9 zeigt das typische Verhalten des photoakustischen Signals in Abhängigkeit des Absorptionskoeffizienten  $\beta$  bei unterschiedlichen Modulationsfrequenzen. Man erkennt, daß für einen Absorptionskoeffizienten  $\beta \sim 5000 \text{ cm}^{-1}$  und einer konstanten Modulationsfrequenz

von 10 Hz, völlige Sättigung erreicht wird. Dagegen wird bei 10000 Hz völlige Sättigung erst für einen Absorptionskoeffizienten von  $\beta \sim 100000 \text{ cm}^{-1}$  erreicht [MK 76].



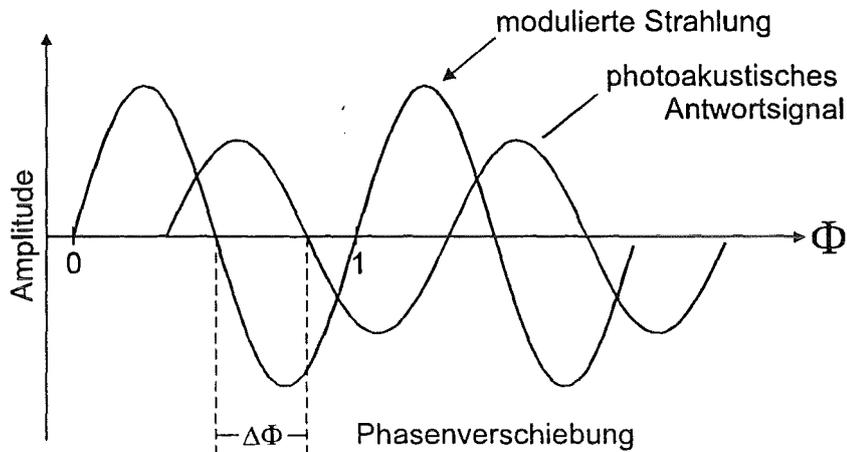
**Abb. 9:** Schematisches Verhalten des photoakustischen Signals bei verschiedenen Modulationsfrequenzen als Funktion des Absorptionskoeffizienten der Probe. Zur Berechnung wurde eine Diffusivität  $D = 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  angenommen.

Die photoakustische Spektroskopie liefert somit bei Signalsättigung die richtige Lage von Absorptionsspektren, aber sowohl absolute als auch relative Bandenintensitäten können nicht mit den Regeln der konventionellen spektroskopischen Theorien interpretiert werden.

### 2.6.3 Phasenmethode

In der Arbeitsgruppe von Kirkbright wurde die Phasenmethode zur Bestimmung von Tiefenprofilen entwickelt [ABKK 76] [AK 77]. Da das photoakustische Signal ein Wechselstromsignal (AC) darstellt, trägt nicht nur die Amplitude und die Frequenz, sondern auch die relative Phase eines photoakustischen Signals, im Vergleich zum anregenden Licht, wertvolle Information (siehe Abbildung 10). Der Ursprung der Phasenverschiebung liegt in der

Zeit, die für die thermische Diffusion an die Probenoberfläche und für die Erzeugung der akustischen Welle benötigt wird.



**Abb. 10:** Schematische Darstellung der Phasenverschiebung.

Dies gilt allerdings nur, wenn die Absorption des anregendes Lichtes und die strahlungslosen Relaxationsprozesse sehr viel schneller erfolgen. Für Materialien, die aus mehreren Schichten aufgebaut sind, ist offensichtlich, daß ein photoakustisches Signal aus der Probenoberfläche eine kleinere Phasenverschiebung aufweist, als ein Signal aus tiefer gelegenen Schichten. Poulet, Chambron und Unterreiner [PCU 80] zeigten, daß in Abwesenheit von langsamen Relaxationsvorgängen, die Phasenverschiebung des photoakustischen Signals für homogene und thermisch dicke Proben gegeben ist durch:

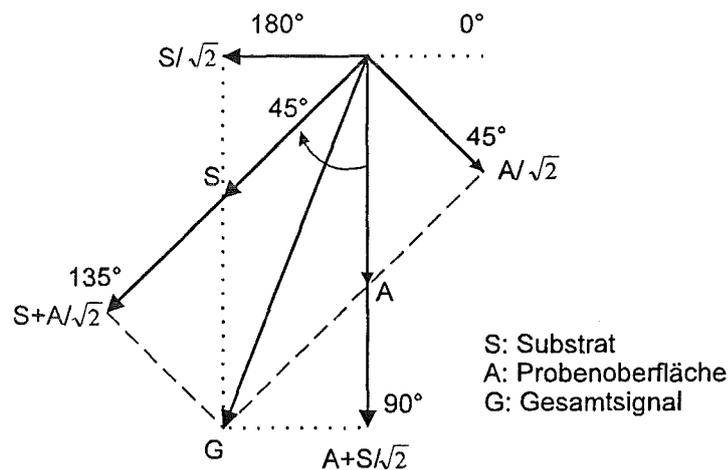
$$\phi = -\pi + \arctan(\beta\mu_p + 1) \quad (16)$$

In stark absorbierenden Substanzen wird im Idealfall die Wärme nahe der Probenoberfläche erzeugt, das zu einer minimalen Phasenverschiebung von  $\phi = -90^\circ$  führt. Mit abnehmendem Absorptionskoeffizienten entsteht die Wärme in immer tieferen Schichten. Folglich benötigt die thermische Welle eine längere Laufzeit, um an die Probenoberfläche zu diffundieren. Dies ist mit einer Zunahme der Phasenverschiebung bis zu einem maximalen Wert von  $\phi = -135^\circ$  verbunden. Charakteristisch für die photoakustische Phase ist die Änderung der Phasenverschiebung um  $45^\circ$  beim Übergang von schwach nach stark absorbierenden

## 2 Allgemeiner Teil

Substanzen, die lineare Abhängigkeit vom Tangens des Absorptionskoeffizienten  $\beta(\lambda)$  und die Unabhängigkeit von der Intensität des eingestrahnten Lichtes sowie des umgebenden Druckes und der Temperatur.

Bei der Tiefenprofilierung einer heterogenen Probe wird der relativ langsame Prozeß der Wärmediffusion und die damit verbundene Phasenverschiebung des photoakustischen Signals dazu verwendet, das Signal von der Oberfläche von dem des Grundsubstrates zu unterscheiden. Nach Mongeau [MRB 88] ist die Phase des photoakustischen Signals eines thermisch dünnen und schwach absorbierenden Materials auf der Oberfläche eines thermisch dicken Substrates um  $90^\circ$  verschoben. Außerdem unterscheidet sich das Signal einer homogenen, thermisch dicken Probe gegenüber einer schwach absorbierenden Probe um genau  $45^\circ$ . Die Phasenbeziehungen für das Probenoberflächen- (A), das des Substrates (S) und des Gesamtsignals (G) sind im Vektordiagramm in Abbildung 11 aufgeführt.



**Abb. 11:** Photoakustische Phasenbeziehungen für eine thermisch dünne Schicht auf einem schwach absorbierenden Substrat [Ber 88].

Mit einem Zweikanal-Lock-in-Verstärker lassen sich das Oberflächen- und Substratsignal, die sich um  $45^\circ$  unterscheiden, nicht gleichzeitig voneinander trennen. Beispielsweise stammt das Signal bei  $0$  bzw  $180^\circ$  ausschließlich vom Substrat während das Quadratursignal ( $90^\circ$ ) sich aus dem Signal der Oberfläche und teilweise aus dem des Substrates zusammensetzt. Ebenfalls enthält das Signal bei einer Phasenverschiebung von  $135^\circ$  Anteile der Oberfläche und des Grundsubstrates. Legt man jedoch die Phase eines Kanals des Lock-in-Verstärkers orthogonal entweder auf das Oberflächensignal oder auf das Substratsignal, so wird diese Komponente im

anderen Kanal entfernt. Aus Abbildung 11 ist zu erkennen, daß dann das gemessene Signal nach  $\cos(45^\circ)=1/\sqrt{2}$  entweder  $S/\sqrt{2}$  oder  $A/\sqrt{2}$  entspricht.

Im Idealfall einer Mehrschichtenfolie sind das In-Phase( $I$ )- und Quadrature-Phase( $Q$ )-Signal zueinander  $45^\circ$  phasenverschoben und repräsentieren einerseits die Absorption des Substrates und andererseits die der Oberfläche. Folglich läßt sich durch einfache trigonometrische Interpolation des photoakustischen Spektrums um den charakteristischen Phasenwinkel jeder Substanz, eine optimale Unterscheidung der verschiedenen Schichten erreichen. Dies erfolgt durch Vektorrotation der einzelnen Komponenten ( $I$  und  $Q$ ) um einen beliebigen Phasenwinkel  $\alpha$  [PCDGP 93]:

$$e^{i\alpha} Me^{i\phi} = Me^{i(\alpha+\phi)} = M \cos(\alpha + \phi) + iM \sin(\alpha + \phi) \quad (17)$$

mit

$$M = \sqrt{(I^2 + Q^2)} \quad (13)$$

wobei  $Me^{i\phi}$  die ursprünglichen Interferogramme in Polarkoordinaten, aufgenommen bei einem Phasenwinkel  $\phi$  repräsentieren und  $e^{i\alpha}$  einen Vektor darstellt, der um einen Winkel  $\alpha$  rotiert wurde. Die um  $\alpha$  rotierten Komponenten  $I'(\alpha)$  und  $Q'(\alpha)$  lassen sich schließlich wie folgt berechnen [PCDGP 93]:

$$I'(\alpha) = I \cos(\alpha) - Q \sin(\alpha) \quad (18)$$

$$Q'(\alpha) = I \sin(\alpha) + Q \cos(\alpha) \quad (19)$$

Diese Methode der Tiefenprofilierung läßt sich genau genommen nur auf thermisch dünne, schwach absorbierende Materialien anwenden, die auf thermisch dicken ebenfalls schwach absorbierenden Substraten aufgebracht sind. Diese Technik kann qualitativ auch auf Proben übertragen werden, die diese Voraussetzungen nicht vollständig erfüllen. Allerdings ist beim Auftreten solcher Abweichungen vom idealen System erforderlich, die Phasenverschiebung empirisch anzugleichen. Weiterhin kann auch der Phasenunterschied zwischen den Materialien von  $45^\circ$  abweichen.

## *2 Allgemeiner Teil*

---

Bei Proben, die aus mehreren homogenen Schichten endlicher Dicke aufgebaut sind, ist diese Technik nur dazu geeignet, rein qualitative Aussagen über den Aufbau zu machen. Ändert sich dagegen der optische Absorptionskoeffizient der Materialien kontinuierlich mit der Tiefe, so ist diese Methode nur noch bedingt anwendbar [JPC 95].

## 3 Experimenteller Teil

### 3.1 Die photoakustische Zelle

Mit Ausnahme der Spektren in den Abbildungen 36 und 37 (siehe 5.1.7) wurden alle photoakustischen Spektren dieser Arbeit mit einer photoakustischen Zelle der Firma MTEC, Modell 200 (MTEC Photoacoustics, Ames, Iowa, USA) mit dem zugehörigen Vorverstärker, aufgenommen. Dazu wurde die Zelle innerhalb der Probenkammer des FT-IR-Spektrometers mittels einer dämpfenden Zellenlagerung in die Strahlenachse der Lichtquelle positioniert. Die Zelle ist primär für die Untersuchung von Feststoffen entwickelt worden, kann allerdings auch für Flüssigkeiten und Gase verwendet werden.

Der Spektralbereich, in dem die photoakustische Zelle als Detektor eingesetzt wird, ist abhängig von der Durchlässigkeit des Fensters der Probenkammer. Mit geeigneten Materialien läßt sich die photoakustische Zelle als Detektor vom UV- bis hin zum FIR - Bereich einsetzen. Gewöhnlich wird Kaliumbromid für UV bis MIR-, Quarzglas für UV bis NIR- und Polyethylen für den FIR-Bereich als Fenstermaterial verwendet.

Der durch das Interferometer intensitätsmodulierte Infrarotstrahl wurde durch einen Hohlspiegel in der photoakustischen Zelle in seinem Durchmesser halbiert und so auf die Probe fokussiert, daß sie im Bereich von ca. 5 mm Durchmesser bestrahlt wurde.

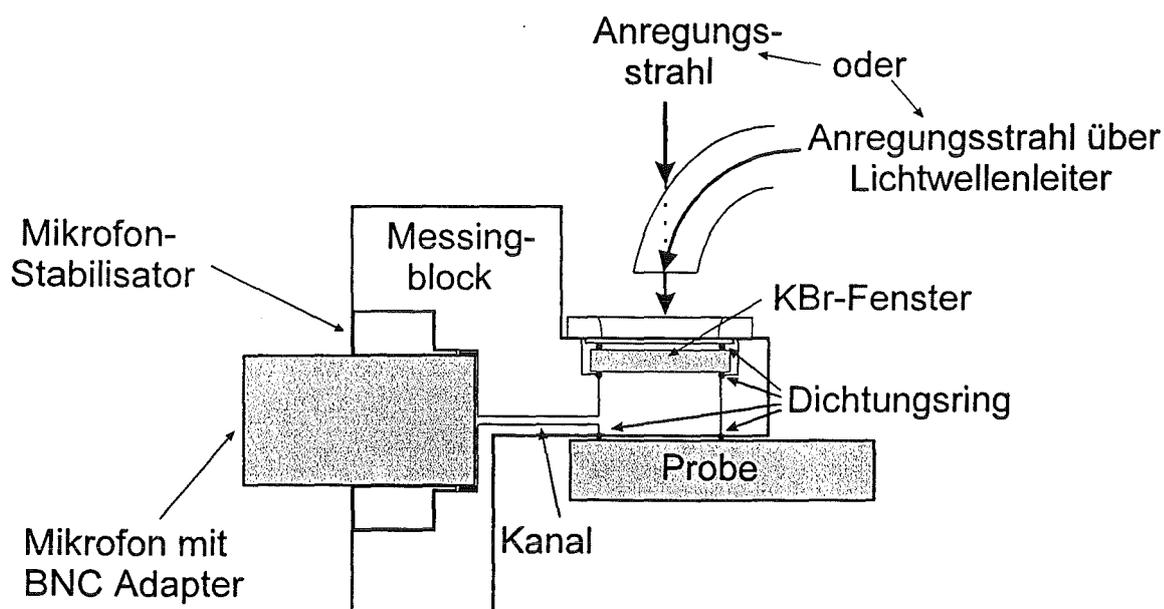
Die Wände der photoakustischen Zelle bestanden aus poliertem Edelstahl um Störungen im Amplitudensignal, verursacht durch Absorption der Streustrahlung durch die Zellwände, zu vermeiden. Dadurch sollte auch verhindert werden, daß die Zellwände ihrerseits ein photoakustisches Signal erzeugen. Gleiche Bedingungen galten für den Probenhalter, der auch vernachlässigbare Absorptionen im Anregungsbereich aufweisen sollte. Hierfür eignet sich Edelstahl am besten, denn dieses Material zeigt vernachlässigbare Absorptionen im Infrarotbereich.

Ein Referenzspektrum ist notwendig, um gerätespezifische Eigenschaften, wie die der Lichtquelle, des Strahlteilers im Interferometer und der Optik, sowie der photoakustischen Zelle im aufgenommenen Spektrum zu korrigieren. Zur Messung der photoakustischen Referenzspektren wurde Carbon black (MTEC) verwendet, ein mit Ruß gefülltes Polymer, das unabhängig von der anregenden Wellenlänge das Licht weitgehend absorbiert. Die Korrektur des photoakustischen Spektrums erfolgt schließlich durch Quotientenbildung des Einkanalprobenspektrums mit dem Einkanalreferenzspektrum.

## 3.2 Entwicklung eines aufsetzbaren photoakustischen Sensors

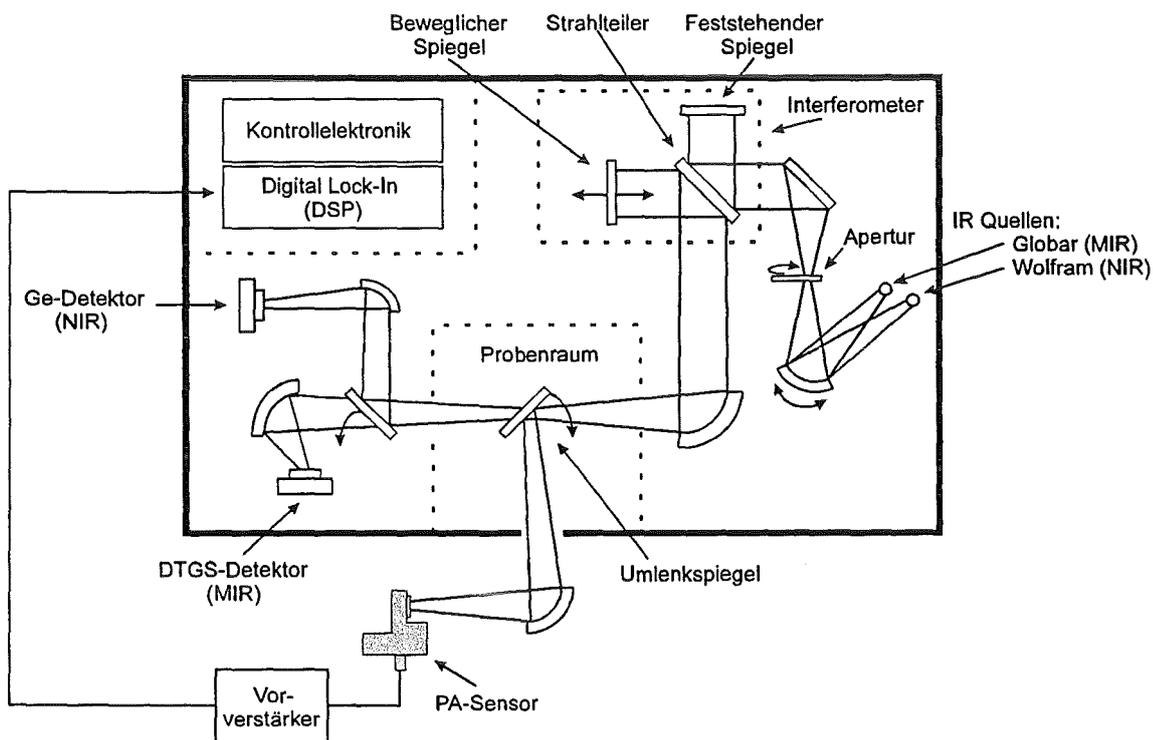
Für FT-IR-PAS Messungen mit kommerziellen photoakustischen Zellen ist eine geringe Probenvorbereitung insofern notwendig, daß diese nicht dicker als 6 mm und im Durchmesser kleiner als 10 mm sein sollten. Folglich müssen größere Proben auf die entsprechende Abmessung des Probenhalters zurechtgeschnitten werden, was häufig mit deren teilweisen Zerstörung (Absplitterungen, Rißbildung) verbunden ist. Durch einen aufsetzbaren Sensor ließen sich die Einschränkungen in der Probengröße umgehen. Da es andererseits heute tragbare FT-IR-Geräte gibt, könnten damit vor Ort photoakustische Messungen durchgeführt werden, ohne das Meßobjekt durch eine Probennahme zu beschädigen.

Der schematische Aufbau eines derartigen photoakustischen Sensors ist in Abbildung 12 dargestellt. Das Gehäuse besteht aus Messing, in welches zwei über einen engen Kanal verbundene Kammern eingearbeitet sind. In der rückwärtigen Kammer befindet sich das Mikrofon, das durch einen Messingring stabilisiert und mittels Dichtungsringe luftdicht abgeschlossen ist. Das Kondensatormikrofon empfängt die akustischen Wellen und leitet die elektrischen Signale über einen BNC-Adapter an den Vorverstärker. In der zweiten Kammer befinden sich zwei Öffnungen, wobei die obere mit einem KBr-Fenster für die Anregungsstrahlung abgeschlossen ist. Der Sensor wird direkt auf die Kante der Probe aufgesetzt und durch einen weiteren Dichtungsring luftdicht abgeschlossen.



**Abb. 12:** Schematischer Aufbau des photoakustischen Sensors.

Der vom Interferometer intensitätsmodulierte Infrarotstrahl wurde, wie Abbildung 13 zeigt, mittels eines Spiegels aus dem FT-IR-Spektrometer ausgekoppelt und außerhalb über vergoldete Hohlspiegel auf die photoakustische Zelle bzw. Probe fokussiert. Der Umlenkspiegel befindet sich dabei innerhalb des Spektrometers im Fokus des IR-Strahls. Die schwachen photoakustischen Signale vom Mikrofon wurden vorverstärkt und anschließend von der DSP-Elektronik (Digital Signal Processing) des Spektrometers ausgewertet. Die Anregungsstrahlung könnte allerdings auch über Lichtwellenleiter zur Probe gelangen.



**Abb. 13:** Schematischer Aufbau für FT-IR Messungen mittels eines photoakustischen Sensors.

### 3.3 Das FT-IR-Spektrometer

Alle photoakustischen Spektren wurden mit einem IFS66-FT-IR-Spektrometer der Firma Bruker (Bruker Analytische Meßtechnik GmbH, Karlsruhe) aufgenommen, welches neben der konventionellen Continuous-Scan noch zusätzlich über die weniger verbreitete Step-Scan-Technik verfügt. Das Spektrometer wurde mittels Druckluft-Trockengas

### 3 Experimenteller Teil

---

(Absorptionstrockner der Firma Zander Aufbereitungstechnik, Essen) gespült, um störenden Wasserdampf und CO<sub>2</sub> zu entfernen.

Zur Datenaufnahme und Datenverarbeitung diente ein IBM 80486-66 MHz Computer, versehen mit der Spektroskopie-Software OPUS Version 2.2 unter dem Betriebssystem IBM OS/2 Warp Version 3.

Das IFS66 Spektrometer beruht auf einem Interferometer im 90° Michelson-Design. Um den Ansprüchen gerechte Interferogramme bzw. Spektren zu erhalten, ist es wichtig die Geschwindigkeit des Spiegels konstant zu halten und die Position zu jedem Zeitpunkt exakt zu kennen. Des weiteren muß die planare Ausrichtung des Spiegels im gesamten Bereich des Abtastlaufs von wenigen Zentimetern konstant bleiben. Hierbei schwebt die Spiegelhalterung auf einem Luftkissen, geführt durch eng anliegende Schienen. Dieser Aufbau wird durch eine elektrische Spule bewegt, wobei ein ansteigender Strom in der Spule den Spiegel mit konstanter Geschwindigkeit antreibt. Nach Erreichen der Endposition wird der Spiegel für den nächsten Scan (Durchlauf) durch Umkehr des Stromflusses schnell an den Ausgangspunkt zurückgefahren.

Für die Aufnahme der Interferogramme ist es wichtig, daß sie in genau abgestuften Gangunterschiedsintervallen erfolgt. Um eine Mittelung der Interferogramme zu ermöglichen, muß auch der Nullwert für den Gangunterschied (ZRP: Zero Retardation Point) exakt bestimmt werden. Trifft dies nicht genau zu (siehe Abbildung 7), so befinden sich die Signale nicht in Phase und eine Mittelung würde die Interferogramme verschlechtern. Daher dient zur Festlegung des Nullpunktes nur das Interferogramm des IR-Strahls, da es der einzige Punkt ist, an dem sich alle Wellen verschiedener Wellenlängen konstruktiv überlagern.

Einer der wichtigsten Bauteile des Michelson-Interferometers ist der Strahlteiler. Dieser ist aus einem dünnen Film aufgebaut, der durch zwei in der Dicke exakt übereinstimmende Platten eingeschlossen ist. Durch geeignete Wahl der Brechungsindizes wird nahezu 50% der Strahlung reflektiert und 50% durchgelassen. Für den mittleren Infrarotbereich eignen sich Materialien wie Germanium auf Kaliumbromid, für den nahen Infrarotbereich Eisen(III)oxid auf Calciumfluorid und für den fernen Infrarotbereich Mylar<sup>®</sup> Folien (Polyethylenterephthalat) unterschiedlicher Schichtdicke.

Als Infrarotlichtquelle dient ein Silitstift, auch Globar genannt. Er besteht aus modifiziertem Siliciumcarbid und wird elektrisch auf eine Temperatur zwischen 1300 K und 1500 K aufgeheizt. Dadurch entsteht eine kontinuierliche Strahlung, nahezu analog der eines schwarzen Körpers. Die Energien der Emissionsspektren von Globaren sind vergleichbar mit denen von Nernststiften (Mischung aus 85% Zirkonoxid und 15% Yttriumoxid). Jedoch

müssen bei Globaren die elektrischen Kontakte durch Wasser gekühlt werden, um die Bildung von Lichtbögen zu verhindern.

Für photoakustische Messungen sind die Leistungsmerkmale bzw. FT-IR-Parameter entscheidend. Daher mußten die verschiedenen Einstellungen des FT-IR-Spektrometers so gewählt werden, daß für die jeweiligen Messungen optimale Bedingungen gegeben waren. Hierbei war grundsätzlich zu unterscheiden, ob die Messung im Continuous- oder im Step-Scan-Modus erfolgte.

Das höchste Auflösungsvermögen des Spektrometers, verbunden mit der kleinsten Apertur, liegt bei  $0,25 \text{ cm}^{-1}$ . Jedoch wurde die Auflösung nur so hoch wie nötig eingestellt, da bei Verdoppelung der Auflösung, bei gleichem Signal-Rausch-Verhältnis, sich die Meßzeit vervierfacht. Für übliche photoakustische Messungen ist eine Auflösung zwischen  $8 \text{ cm}^{-1}$  und  $16 \text{ cm}^{-1}$  ausreichend.

Die Apertur sollte, passend zur Auflösung, größtmöglich gewählt werden, um die Intensität der Anregungsstrahlung zu maximieren. Bei völlig geöffneter Apertur lassen sich noch photoakustische Spektren mit einer Auflösung von  $8 \text{ cm}^{-1}$  aufnehmen.

Die Spiegelgeschwindigkeit muß an den Detektor und das Meßproblem angepaßt werden. Nur niedrige Spiegelgeschwindigkeiten  $< 0,316 \text{ cm s}^{-1}$  (entspricht einer Laserfrequenz  $< 10 \text{ kHz}$ ) sind für photoakustische Messungen aufgrund der geringen Signalintensität geeignet. Scannergeschwindigkeiten um  $0,316 \text{ cm s}^{-1}$  (entspricht  $10 \text{ kHz}$ ) werden für DTGS-Detektoren (Deuteriumtriglycinsulfat) und Photodioden (MCT: Mercury Cadmium Tellurid) verwendet. Für MCT-Detektoren oder für Messungen mit extremen Zeitauflösungen sind höhere Geschwindigkeiten, oberhalb von  $0,316 \text{ cm s}^{-1}$  (entspricht  $> 10 \text{ kHz}$ ) sinnvoll.

Für die Datenaufnahme der Interferogramme stehen prinzipiell zwei Methoden zur Verfügung: „einseitig“ (single sided), d.h. das Interferogramm wird nur halbseitig mit einer guten Zeitauflösung aufgenommen. Bei der „doppelseitigen“ (double sided) Aufnahmetechnik wird das Interferogramm beidseitig gemessen. Dadurch wird zwar das Signal-Rausch-Verhältnis um den Faktor  $\sqrt{2}$  verbessert, allerdings auf Kosten der Zeitauflösung, die sich halbiert. Die beiden Aufnahmetechniken lassen sich durch zwei weitere Möglichkeiten ergänzen: Einerseits der „schnelle Rücklauf“ (fast return), d.h. es erfolgt nach jedem Scan ein schneller Spiegelerücklauf, wobei keine Datenaufnahme erfolgt (geringere Totzeit), oder andererseits „vorwärts-rückwärts“ (forward/backward), bei dem die Datenaufnahme auch während des Spiegelerücklaufs erfolgt. Vorwärts- und Rückwärtsscans werden getrennt koaddiert und berechnet und schließlich addiert. Daraus ergibt sich ein besseres Signal-Rausch-Verhältnis, aber dafür auch eine doppelte Rechenzeit, sowie eine geringere Zeitauflösung.

Die Phasenkorrektur entspricht einer Symmetrisierung des Interferogramms, die immer notwendig ist. Im Continuous-Scan-Modus wurde stets das Standardverfahren „Mertz“ verwendet. Dagegen im Step-Scan Betrieb jedoch „Mertz-ohne Peaksuche“. Hierbei wird die Lage des Interferogramm-Maximums nicht immer neu bestimmt sondern aus der letzten Messung genommen, die mit der Standard „Mertz“-Methode durchgeführt wurde [GH 86].

Das Abbrechen der Interferogrammdatenaufnahme bei endlicher Spiegelposition führt zu künstlichen Nebenmaxima bei Spektrallinien. Durch Multiplikation des Interferogramms mit einer Apodisationsfunktion können diese Nebenmaxima unterdrückt werden. Im IFS66 Spektrometer standen die Funktionen Norton-Beer, Blackman-Harris, Happ-Genzel, Vier-Punkt- und Dreieck-Apodisation zur Verfügung [GH 86].

#### 3.3.1 Aufnahmeparameter im Continuous-Scan-Modus

Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Interferogramme mit 256 Scans, einer Auflösung von  $8 \text{ cm}^{-1}$  und einer Spiegelgeschwindigkeit von  $0,101 \text{ cm s}^{-1}$  aufgenommen. Die Fourierfrequenz bei dieser Geschwindigkeit erstreckte sich über einen Bereich von 404 Hz bei  $4000 \text{ cm}^{-1}$  bis 40,4 Hz bei  $400 \text{ cm}^{-1}$  (Vergleich Tabelle 2). Die Datenaufnahme des Interferogramms erfolgte einseitig mit schnellem Rücklauf mit einer Phasenauflösung von 256 Punkten. Zur Phasenkorrektur wurde die Standardmethode Mertz und als Apodisationsfunktion Blackman-Harris 3-Terme verwendet. Für einen Meßbereich von  $4000$  bis  $400 \text{ cm}^{-1}$  und einem Zerofill-Faktor von 2 ergab sich eine Interferogrammgröße von 4096 Punkten.

Bei Messung von Tiefenprofilen variierte die Spiegelgeschwindigkeit zwischen  $0,101 \text{ cm}^{-1}$  (1,6 kHz) und  $0,475 \text{ cm}^{-1}$  (7,5 kHz). Die Modulationsfrequenzen für  $4000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $3000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1000 \text{ cm}^{-1}$  und  $400 \text{ cm}^{-1}$  bei den entsprechenden Geschwindigkeiten sind in Tabelle 2 aufgelistet.

#### 3.3.2 Aufnahmeparameter im Step-Scan-Modus

Die Interferogramme wurden normalerweise mit einer Auflösung von  $16 \text{ cm}^{-1}$  und einer Spiegelgeschwindigkeit von 4 kHz in einem Bereich von  $4000$  bis  $400 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Im Step-Scan-Betrieb standen durch die Phasenmodulationsmethode 6 diskrete

Modulationsfrequenzen zur Verfügung (25 Hz, 50 Hz, 100 Hz, 200 Hz, 400 Hz und 800 Hz). Die Phasenamplitude ließ sich beliebig zwischen  $\pm 0,2$  und  $\pm 5 \lambda_{\text{HeNe}}$  variieren. Für den mittleren Infrarotbereich war jedoch eine Phasenamplitude von  $\pm 2 \lambda_{\text{HeNe}}$  optimal geeignet. Bei Step-Scan Messungen wurde der Interferometerspiegel schrittweise zur nächsten Interferogrammposition bewegt. Sobald er positioniert war, wurde zur Beruhigung von Spiegel und Elektronik eine Stabilisierungszeit von 160 ms abgewartet, bevor mit der Datenaufnahme begonnen wurde. Nach Ablauf der Stabilisierungszeit wurden 10 Datenpunkte koaddiert und gemittelt. Die Datenaufnahme der Interferogramme erfolgte einseitig mit einer Phasenauflösung von 64 Punkten. Zur Phasenkorrektur wurde „Mertz ohne Peaksuche“ und als Apodisationsfunktion „Norton-Beer mittel“ verwendet. Mit einem Zerofill-Faktor von 2 ergab sich eine Interferogrammgröße von 2048 Punkten. Die In-Phasen- und Quadratur-Phasen-Interferogramme wurden simultan aufgenommen und erst nach Beendigung der Datenaufnahme getrennt voneinander fouriertransformiert. Aus diesen Komponenten wurde schließlich das Amplituden-, das Phasen- und das Phasenrotationsspektrum berechnet.

#### 3.3.3 Aufnahmeparameter für Messungen im Nah-Infrarot-(NIR)-Bereich

Für photoakustische Messungen im NIR-Bereich mußten im Spektrometer einige apparative Veränderungen vorgenommen werden. Anstelle eines Globars (MIR) wurde als Strahlquelle eine Wolframlampe verwendet. Die Energieverteilung dieser Lichtquelle entspricht näherungsweise der eines schwarzen Strahlers und ist daher temperaturabhängig. Die Arbeitstemperatur für die Wolframlampe lag bei ca. 2900 K und ihre Emission eignete sich für einen Wellenlängenbereich von 350 nm bis 2500 nm. Zusätzlich mußte der KBr-Strahlteiler durch einen aus Calciumfluorid ersetzt werden, womit eine neue Einstellung des Interferometers verbunden war.

Die Interferogramme wurden mit einer Auflösung von  $8 \text{ cm}^{-1}$  und einer Spiegelgeschwindigkeit von  $0,101 \text{ cm s}^{-1}$  im Continuous-Scan-Modus aufgenommen. Aufgrund der geringen Intensitäten der Absorptionsbanden und um ein gutes Signal-Rausch-Verhältnis zu erhalten, wurde eine Scanzahl von 1024 verwendet. Die Datenaufnahme des Interferogramms erfolgte einseitig mit schnellem Rücklauf mit einer Phasenauflösung von 128 Punkten. Die Phasenkorrektur erfolgte mit der Standardmethode Mertz und die Apodisation wurde mit Blackman-Harris 3-Terme durchgeführt. Für einen Meßbereich von  $15000 \text{ cm}^{-1}$  (667 nm) bis

1000 cm<sup>-1</sup> (10 µm) und einem Zerofillfaktor von 2 ergab sich eine Interferogrammgröße von 8192 Punkten.

## 3.4 Untersuchte Verbindungen und ihre Eigenschaften

### 3.4.1 Patiniertes Kupfer

In der Atmosphäre bildet Kupfer unter geeigneten Bedingungen über einen mehrstufigen Korrosionsprozeß eine grüne Schutzschicht, die sogenannte Patina, die das darunterliegende Material vor weiterer Zerstörung bewahrt. Kupfer wird daher schon seit Jahrhunderten als Material für Dächer eingesetzt, vor allem für Kirchen und öffentliche Gebäude. Die zunehmende Luftverschmutzung durch Industrie und Verkehr bewirkte in den letzten Jahrzehnten auch eine wachsende Zerstörung der Patina.

Im Rahmen eines EU-Programms ENV4 CT95-098 sollten Informationen über Aufbau, Struktur und Entstehung von natürlichen Patinaschichten auf historischen Objekten aus Kupfer und Kupferlegierungen gewonnen werden, um Möglichkeiten ihrer Konservierung zu erforschen [MKA 91]

Nach ersten Untersuchungen von atmosphärisch und unter Laborbedingungen korrodiertem Kupfer durch Vernon in den 30iger Jahren [Ver 24] [Ver 27], konzentrierten sich die Arbeiten in den letzten Jahrzehnten auf unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der Zusammensetzung der Patina, z. B. Metallographie [FD 87], Röntgendiffraktometrie (XRD) [NGMG 87], Röntgenfluoreszenzmessung (RFA) [MKA 91], Auger- und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS) [Opi 87] [MKA 91], sowie chromatographische Verfahren, wie Gaschromatographie (GCMS) und Ionenchromatographie (IC) [MMcC 87].

Danach hat die Kupfer-Patina eine chemisch sehr komplexe Zusammensetzung, aus vorwiegend unlöslichen Substanzen, aber auch Bestandteile, die in Wasser oder schwachen Säuren löslich sind. Sind diese nicht innerhalb der Schutzschicht eingeschlossen, werden sie durch Regenwasser ausgewaschen, sofern sie nicht in schwerer lösliche Substanzen chemisch umgewandelt werden.

Die Patina besteht vorwiegend aus Sulfaten, Sulfiden und Oxiden, daneben sind auch Chloride, Nitrate und Carbonate darin enthalten [Gra 87]. Wichtigster Bestandteil der Patina ist

Brochantit ( $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ). In geringerem Umfang findet man, vor allem in jüngeren Proben, das weniger stabile Antlerit ( $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ ). Dabei wird vermutet, daß sich Brochantit in Gegenwart von saurem Regen in das leichter lösliche Antlerit umwandelt. Der Antleritanteil könnte so ein Indikator für die Zerstörung der Patina sein.

Dabei stellt die photoakustische FT-IR Spektroskopie als zerstörungs- und berührungsfreie Methode eine geeignete Alternative für die Analyse der Patina ohne Probenvorbereitung dar. Erste qualitative Messungen mittels der FT-IR-PAS wurden von Salnick et al. durchgeführt [SF 95]. Sie konnten mit dieser Technik einschlägige Arbeiten bestätigen [Sec 87] [Gra 87] [Mat 80], wonach Brochantit und Antlerit wesentliche Bestandteile der Patina sind und zusätzlich noch Nebenbestandteile identifizieren.

Zunächst wurden natürlich patinierte Kupferdachproben vom Stockholmer Rathaus untersucht. Diese Ergebnisse sollten schließlich mit künstlich bewitterten Proben verglichen werden.

#### 3.4.1.1 Natürliche Patina

Die untersuchten natürlichen Patinaproben hatten eine Dicke von ca. 600  $\mu\text{m}$ , eine Größe von 5 x 5 mm und stammten aus einem Kupferdachziegel, der 65 Jahre auf dem Dach des Stockholmer Rathauses der Witterung ausgesetzt war. Der Dachbelag wurde bei Renovierungsarbeiten 1988 ausgewechselt. Die Innenseite war schwarzbraun, die der Atmosphäre zugewandte Außenseite zeigte die typisch grüne Patinafarbe.

Die Kupferproben wurden mit einem Nd-YAG-Laser in die entsprechende Größe geschnitten, um störende Schneideffekte, wie Zerkratzen oder Absplittern der Korrosionsschicht zu verhindern.

Zusätzlich wurden einige Proben zur Oberflächenversiegelung mit Inkralack (siehe 3.4.2.4) beschichtet. Die Schichtdicke des Lackes konnte allerdings aufgrund der indifferenten Oberflächenmorphologie der Patina nicht bestimmt werden.

#### 3.4.1.2 Künstlich bewitterte Proben

Die künstlichen Proben waren von B. Pichler und A. Vendl vom Institut für Silikatchemie und Archaeometrie an der Hochschule für Angewandte Kunst (ISCA) in Wien nach dort

### 3 Experimenteller Teil

---

entwickelten Verfahren hergestellt worden. Die zur Bewitterung verwendeten Kupferbleche hatten eine Dicke von 500  $\mu\text{m}$  und waren auf eine Fläche von ca. 5 x 5 mm zugeschnitten. Durch geeignete Bedingungen konnte jeweils einseitig Antlerit, Brochantit, Chalkanthit und Cuprit, sowie verschiedene Gemische aus Antlerit und Brochantit auf den Oberflächen erzeugt werden. Mittels oberflächenanalytischer Meßmethoden, wie Röntgendiffraktometrie (XRD) und Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS), waren die patinierten Kupferproben charakterisiert worden [Pic 96].

Über die Herstellung der zu untersuchenden Proben wurden uns aus patentrechtlichen Gründen nur orientierende Angaben übermittelt, die im folgenden aufgeführt werden.

- Cuprit ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) auf Kupfer

Die Cupritschicht entstand auf einem Kupferplättchen in einer Lösung von Natriumsulfat ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ), Natriumhydrogensulfat ( $\text{NaHSO}_4$ ) und Kupfersulfat ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) bei einer Temperatur von  $160^\circ\text{C}$  und einem Druck von  $2,6 \text{ kp cm}^{-2}$  im Verlauf von ca. 45 Minuten.

- Brochantit ( $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ ) auf Kupfer

Die Brochantitschicht wurde auf dem Kupferplättchen in einer wäßrigen Lösung von  $5 \text{ g l}^{-1}$  Kaliumchlorat ( $\text{KClO}_3$ ),  $2,3 \text{ g l}^{-1}$  Kupfersulfat,  $5 \text{ g l}^{-1}$  Natriumsulfat und Schwefelsäure bei einem pH-Wert zwischen 2 und 4 unter Normaldruck und Raumtemperatur gebildet.

- Antlerit ( $\text{Cu}_3(\text{OH})_4\text{SO}_4$ ) auf Kupfer

Die Herstellung der Antleritschicht erfolgte in einer Lösung gleicher Zusammensetzung wie bei Brochantit. Die Temperatur betrug jedoch  $150^\circ\text{C}$  bei einem Druck von  $2 \text{ kp cm}^{-2}$ .

- Chalkanthit ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )

Die Chalkanthitschicht entstand in einer stark sauren schwefeldioxidhaltigen Atmosphäre.

- Antlerit- und Brochantit-Gemische

Die Gemische wurden wie bei Antlerit beziehungsweise Brochantit in einer Lösung gleicher Zusammensetzung hergestellt. Die Mischungsverhältnisse wurden durch Variation des Druckes und der Temperatur eingestellt. Dabei betrug die Temperatur nicht mehr als  $50^\circ\text{C}$ .

### 3.4.2 Polymerfilme

Filme aus Polymeren und den zugehörigen Polykondensations- Polyadditionsprodukten sind heute allgegenwärtig. Man begegnet ihnen als Lackschichten auf Autos und vielen anderen Gegenständen des täglichen Gebrauchs, als Schutzschicht der Patina im vorhergehenden Abschnitt, als Schrumpffolien im Verpackungssektor oder als Abdeckfolien in der Landwirtschaft.

Die physikalischen und chemischen Eigenschaften der zugrundeliegenden Homo- oder Copolymere werden in der Hauptsache durch die Wahl der Ausgangsstoffe (Monomere) bestimmt. Daneben wird ihr Verhalten auch durch die Art des Polymerisationsverfahrens beeinflusst. Man kann so die Eigenschaften in weiten Grenzen variieren.

In der Praxis stellen sich dennoch oft Forderungen, die sich durch einen Film aus nur einem Polymer nicht erfüllen lassen. Als Ausweg bleibt dann nur die Kombination unterschiedlicher Polymerfilme.

Die Herstellung solcher Mehrschichtenfilme ist nicht einfach; denn aus thermodynamischen Gründen sind Polymere unterschiedlicher Zusammensetzung oft nicht miteinander verträglich. Dennoch gelingt es, durch Einsatz von Haftvermittlern [Ech 93] oder durch chemisch-physikalische Modifizierung von Oberflächen, Mehrschichtenfilme zu erzeugen.

Die Hersteller sind bei Auskünften sehr zurückhaltend, da den angewandten Verfahren sehr viel know-how zugrunde liegt.

Für diese Arbeit interessieren solche Filme in Hinblick auf ihr photoakustisches Verhalten.

Bereits in den 80iger Jahren wurde die photoakustische Spektroskopie dazu verwendet, um verschiedene Polymerfilme rein qualitativ zu charakterisieren. Besonders bei Polymeren, deren physikalische Eigenschaften, wie Opazität, starke Absorption und Lichtstreuung, eine Charakterisierung durch Transmissionsmessung äußerst schwierig gestaltete, bot die Photoakustik eine nützliche Alternative [DPC 94]. Auch Proben, deren Eigenschaften sich durch Alterungs- oder Verwitterungsprozesse veränderten, ließen sich mit dieser Methode untersuchen [Vid 80] [Roc 79] [Roc 80]. Die oberflächenanalytische Bestimmung von verschiedenen Polymerbeschichtungen mittels PAS, im Vergleich zur DRIFTS (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy)- und ATR (Attenuated Total Reflectance)- Aufnahmetechnik zeigte die Vielseitigkeit dieser Methode [Ger 84] [YF 87].

#### 3.4.2.1 Vierschichtenfolie

Diese Mehrschichtenfolie wurde von der Firma Bruker in Karlsruhe zur Verfügung gestellt. Sie findet Einsatz als Verpackungsmaterial in der Lebensmittelindustrie. Die Folie bestand aus einer 6 µm dicken Schicht eines Ethylen-Vinylacetat-Copolymers (EVAc), die in zwei Schichten Polyamid (PA) von jeweils 25 µm eingebettet war. Diese wiederum befand sich auf einem 40 µm dicken Grundsubstrat aus Polyethylen (PE). Als Polyamid war PA 6.6, ein Polykondensat aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin eingesetzt worden.

#### 3.4.2.2 Dreischichtenfolie

Eingesetzt wurde eine 25 µm dicke Folie aus Poly(tetrafluorethylen-co-hexafluorpropylen)-folie (Norton Pampus GmbH, Willich), die im folgenden als Teflon<sup>®</sup>-HFP bezeichnet wird.

Als zweite Komponente wurde eine 25 µm dicke Polyimidfolie (Kapton<sup>®</sup>-HN) der Firma Curs-Folientechnik GmbH verwendet. Es handelt sich um ein Copolykondensat aus Pyromellitsäure und 3,3'-Diaminodiphenyloxid.

Beide Folien wurden mit Silikonkautschuk (Elastosil E41 Silicon Kautschuk transparent, Wacker Chemie GmbH, München) verbunden. Aus dem Präpolymer  $\alpha,\omega$ -Diacetyl-polydimethylsiloxan entsteht unter Abspaltung von Essigsäure vernetztes Polydimethylsiloxan. Dieses wird im großen Umfang bei der Herstellung von Siliconkautschuken genutzt. Die meist linearen Polysiloxane werden durch katalytische Kondensation ihrer endständigen Silanolgruppen mit Kieselsäureester bei Raumtemperatur und in Gegenwart von Wasserdampf zur Aktivierung des Katalysators vernetzt.

Die Schichtdicke des Polydimethylsiloxans war nicht konstant und erstreckte sich über einen Bereich von 10 bis 15 µm.

#### 3.4.2.3 Zweischichtenfolie

Eine 75 µm dicke Polyvinylchloridfolie (PVC) von der Firma Fischer (Karlsruhe), wurde einseitig mit dem oben genannten Silikonkautschuk in einer Dicke von ca. 15 - 25 µm beschichtet, wie in 3.4.2.2 bereits beschrieben.

#### 3.4.2.4 Inkralack

Da im Falle der Patina die Schichtdicke des Inkralacks nicht bestimmt werden konnte (siehe 5.1.6), wurden Polymer-Folien definiert damit beschichtet.

Inkralack (Firma Roth, Karlsruhe) gehört zu der Gruppe der Acrylharz-Lacke. Sie werden in organischen Lösungsmitteln vielseitig eingesetzt, z.B. für Außen- und Innenanstriche oder für Lackierung von Papier, Holz und Metallen. Ferner finden sie Anwendung als Klebstoffe (Acrylat-Klebstoffe), Beschichtungs- und Dispergierhilfsmittel.

Acrylharz-Lacke sind thermoplastische synthetische Harze, die durch Homopolymerisation von (Meth)acrylsäureestern oder Copolymerisation mit anderen Monomeren (z.B. Styrol, Vinylester) gewonnen werden. Acrylharze sind in der Regel transparente und gegen UV-Licht beständige, nicht verfärbende Produkte.

Dieser Acrylharz-Lack wurde dazu verwendet die in 3.4.2.2 beschriebenen, Teflon-HFP-Folien und in 3.4.1.1 erwähnten Patinaproben durch Spincoaten zu beschichten. Hierzu wurde eine 10%ige Lösung in Aceton hergestellt und bei  $250 \text{ Umin}^{-1}$  auf die rotierenden Proben pipettiert. Die so erhaltenen Proben wurden für einige Tage im Abzug bei Raumtemperatur gelagert, um das restliche Lösungsmittel vollständig zu entfernen. Dies wurde durch FT-IR-PAS kontrolliert. Die Lackschichtdicke wurde mittels Differenzmessung bestimmt.

#### 3.4.2.5 Zaponlack

Zaponlack (Firma Alfred Clouth Lackfabrik, Offenbach) gehört zu der Gruppe von Nitrolacken. Diese bestehen aus ca. 15% Cellulosenitrat, ca. 10% eines nicht näher charakterisierten Kunstharzes, ca. 5% Weichmacher, ca. 20% niedrigsiedende (Ester und Ketone) und ca. 50% mittelsiedender Lösungsmittel (Ester und Alkohole). Der wesentliche Filmbildner ist Cellulosenitrat, der Salpetersäureester von Cellulose.

Der Nitrolack wurde zunächst im Verhältnis 1:5 mit Aceton verdünnt und mittels Spincoaten auf 500  $\mu\text{m}$  dicke Teflon-HFP-Folien in unterschiedlicher Schichtdicke aufgebracht. Die Teflonfolien hatten eine Größe von 6 x 12 mm, wobei eine Hälfte mit Tesa<sup>®</sup>-Film abgeklebt war. Nach dem Trocknungsprozeß wurden die Tesa<sup>®</sup>-Film-Steifen entfernt, und die Lackschichtdicken durch ein Tastschrittmessgerät der Firma Heidenhein (Modell: PGM 246 110 9) bestimmt.

### 3 Experimenteller Teil

#### 3.4.2.6 Thermische Diffusivitäten und Eindringtiefen einiger Polymere

Das photoakustische Signal ist abhängig von den thermischen Eigenschaften der untersuchten Proben, besonders von der thermischen Leitfähigkeit, der Dichte und der spezifischen Wärme. Nach Gleichung (6) lassen sich diese Konstanten zur thermischen Diffusivität zusammenfassen. Die thermischen Diffusivitäten und Eindringtiefen bei 25 Hz einiger, in dieser Arbeit verwendeten Polymere, sind in Tabelle 3 aufgezeigt.

Material	Diffusivität [cm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ]	Modulationsfrequenz [Hz]	Eindringtiefe [μm]
Polyethylen †	1,1*10 <sup>-3</sup>	25	~ 40
Polyimid (Kapton <sup>®</sup> -HN) †	1,5*10 <sup>-3</sup>	25	~ 45
Polyamid 6.6 †	1,2*10 <sup>-3</sup>	25	~ 42
Teflon-HFP †	1,7*10 <sup>-3</sup>	25	~ 49
Lacke ‡	0,8 - 1,9*10 <sup>-3</sup>	25	33-50

**Tab. 3:** Thermische Diffusivitäten und Eindringtiefen verschiedener Polymere.  
(† von [JPC 95], ‡ von [Pet 96])

Es ist zu erkennen, daß sich die thermischen Diffusivitäten nur unwesentlich unterscheiden. Folglich differiert die Eindringtiefe bei konstanter Modulationsfrequenz und unterschiedlichen Materialien nur gering. Daher können durch Annahme dieser Werte auch rein qualitative Aussagen über unbekannte Polymere ähnlicher Systeme gemacht werden.

#### 3.4.2.7 Schichtdickenbestimmung der Polymeren

Anhand von Phasenverschiebungsdiagrammen aus Step-Scan Messungen, auf die in 5.2.3 näher eingegangen wird, lassen sich die Schichtdicken dünner Polymere auf einem dicken Substrat bestimmen. Besitzt letzteres eine starke Absorptionsbande in einem Bereich, wo die dünne Polymerschicht transparent ist, so entsteht aufgrund dieser Absorption nahe der Grenzschicht beider Polymere eine thermische Welle. Diese benötigt für die Diffusion an die Oberfläche der Probe eine bestimmte Zeit, was mit einer Phasenverschiebung dieser Bande

verbunden ist. Aus der Diffusionsgeschwindigkeit  $V$  der thermischen Welle in einer dünnen Polymerschicht [CJ 59]:

$$V = \sqrt{4\pi\alpha_p f} \quad (20)$$

und der maximalen Wegstrecke, die diese innerhalb einer Modulationsperiode von  $360^\circ$  zurücklegen kann [CJ 59]:

$$\frac{V}{f} = 2\pi\mu_p \quad (21)$$

läßt sich die Polymerschichtdicke bestimmen zu [MJLS 93]:

$$D = 2\Delta\phi \sqrt{\frac{\alpha_p \pi}{f} \frac{1000}{360^\circ}} \quad (22)$$

wobei  $D$  die Schichtdicke in  $\mu\text{m}$ ,  $\alpha_p$  die thermische Diffusivität der Probe [ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ],  $f$  die Modulationsfrequenz [Hz] und  $\Delta\phi$  die Phasendifferenz darstellt. Geringe Änderungen in der Schichtdicke (Tiefe des Grundsubstrates) verursachen sichtliche Veränderungen in der Phasenverschiebung. Aus Gleichung (22) ist zu erkennen, daß mit Erhöhung der Modulationsfrequenz die Tiefenauflösung, unter Abnahme der Eindringtiefe, zunimmt [MJLS 93].

### 3.4.3 Organische Substanzen

#### 3.4.3.1 Polychlorierte Biphenyle (PCB)

Polychlorierte Biphenyle fanden aufgrund ihrer thermischen Stabilität und ihrer anderen ausgezeichneten chemischen und physikalischen Eigenschaften einen weiten Anwendungsbereich. Sie dienten unter anderem als Transformatorenöle, als Imprägniermittel für Kondensatoren, als Weichmacher für Lacke, als Flammschutzmittel für Kunststoffe und als Hydrauliköle [Fis 72].

### 3 Experimenteller Teil

---

Ihre Herstellung erfolgte durch katalytische Chlorierung von Biphenyl, wobei, je nach Verfahrensbedingungen, bis zu 209 Isomere gebildet wurden [BCKKH 95].

Erst in den 60iger Jahren wurde man auf ihre weltweite Verbreitung und auf ihre biologisch schädlichen Auswirkungen aufmerksam. Dabei wurde auch gefunden, daß sich die Isomeren in ihrer Toxizität und ihrer Persistenz beträchtlich unterscheiden [Saf 74].

Nach einer EG-Richtlinie von 1976 wurde ihre Verwendung mehr und mehr eingeschränkt. Ab 1983 wurde schließlich in Deutschland und den meisten übrigen Staaten die Produktion eingestellt.

PCB-haltige Abfälle gelten heute als Sondermüll. Ihre Beseitigung gelingt am einfachsten durch Verbrennen oberhalb von 1200°C bei Sauerstoffüberschuß. Letzteres ist nötig, um Bildung von polychlorierten Dibenzodioxinen und Dibenzofuranen zu verhindern [Ull 86].

Der Nachweis von PCB erfolgt meist mittels Gaschromatographie in Kombination eines Elektroneneinfangdetektors und der Gaschromatographie gekoppelt mit einem Massenspektrometer [BZ 80]. Zur Trennung von PCB-Gemischen eignet sich die überkritische Extraktion [YB 96] und die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) [Fis 72]. Diese Methoden sind jedoch sehr aufwendig. Aufgrund der Umwelttoxizität, wäre vor allem bei Altlasten eine einfache und rasche Bestimmungsmethode für PCB von Vorteil.

Das für diese Arbeit von der Firma BRAL (Berlin) zur Verfügung gestellte Muster bestand aus einem zähflüssigen Gemisch von PCB-Isomeren, mit einem mittleren Chlorgehalt von ca. 48%. Für die Herstellung der Proben wurde reiner Quarzsand der Firma Fluka verwendet. Dieser wurde zuerst mit Wasser, dann mit Aceton gewaschen und anschließend über Nacht im Trockenschrank bei 110°C getrocknet.

Je 200 mg Sand wurden in Probenschälchen aus Edelstahl eingewogen. Dann wurden unterschiedlich konzentrierte Lösungen aus PCB und n-Pentan aufgetragen. Nachdem das n-Pentan bei Raumtemperatur verdampft war (Kontrolle durch IR-Spektrum), wurde die PCB-Menge im Sand durch Differenzwägung bestimmt.

#### 3.4.3.2 Santovac-Öl

Santovac 5, der Firma Monsanto (Monsanto Company, St. Louis, Missouri, USA) ist ein Öl für den Gebrauch in Vakuumpumpen. Es ist ein hochsiedendes Gemisch aus Polycycloalkanen mit sehr geringem Dampfdruck.

Nachdem dieses Öl bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  einen doppelt so großen Absorptionskoeffizienten als das PCB-Gemisch aufweist, sollte es anstelle der polychlorierten Biphenyle für die Quantifizierung eingesetzt werden.

Da anscheinend die Korngrößenverteilung des Quarzsandes die Meßergebnisse beeinflusste, wurde im folgenden Schreibpapier als homogenes Material herangezogen. Die Herstellung der verschiedenen Öl-Sand-Gemische erfolgte in der gleichen Weise wie in 3.4.3.1 beschrieben. Die ölhaltigen Papierproben wurden durch zehnmütiges Eintauchen von Papier gleicher Größe ( $5 \times 5\text{ mm}$ ) in unterschiedlich konzentrierte Lösungen aus Santovac-Öl und n-Pentan erhalten. Nach der Trocknung wurde durch Differenzwägung der prozentuale Gehalt an Öl ermittelt.

## 4 Optimierung der apparativen Einflußparameter

Viele Faktoren, wie zum Beispiel der Abstand zwischen Probenoberfläche und Zellenfenster, die Natur des Kopplungsgases und die Modulationsfrequenz, beeinflussen die Sensitivität der photoakustischen Zelle beziehungsweise die Intensität des photoakustischen Signals. Der Einfluß folgender Parameter wurde getestet.

### 4.1. Abstand der Probe zum Fenster der photoakustischen Zelle

Ein wichtiger Parameter, der das photoakustische Signal  $q$  beeinflusst, ist der Abstand  $y$  [mm] zwischen Probenoberfläche und dem Kaliumbromidfenster. Nach Rosencwaig ist  $q$  umgekehrt proportional zum Abstand zwischen Fenster und Probe [Ros 90]:

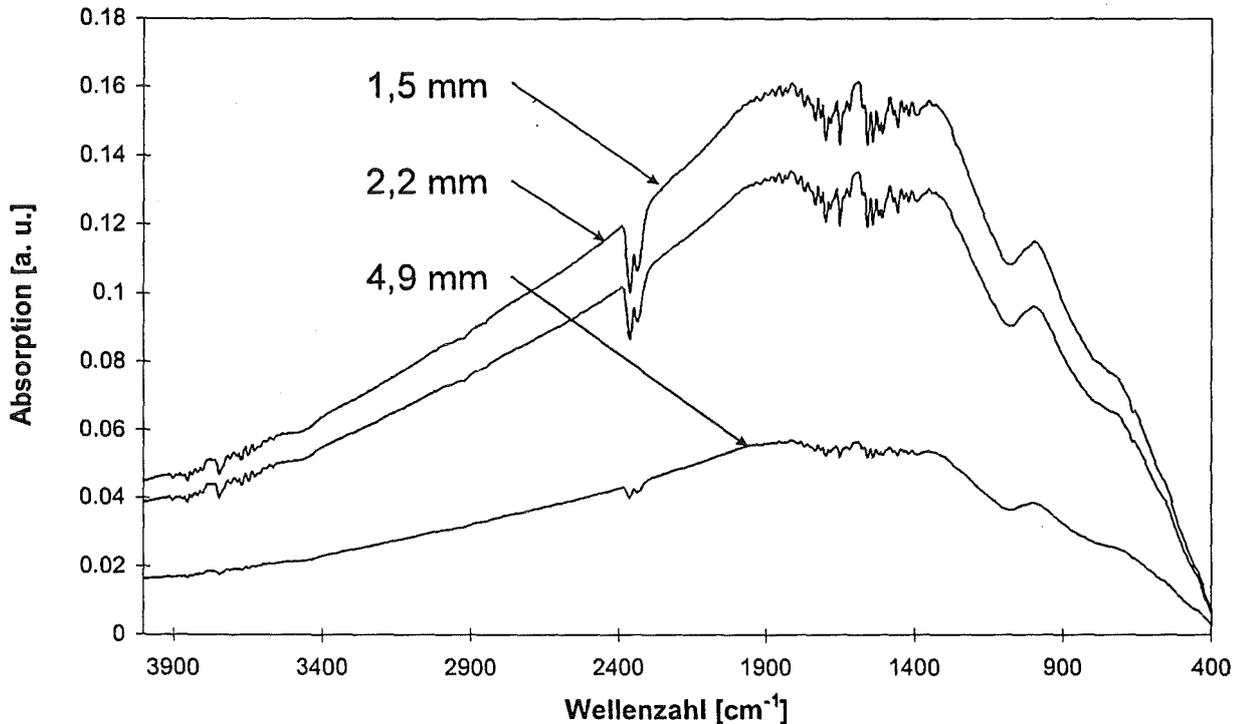
$$q \sim \frac{1}{y} \quad (23)$$

In Abbildung 14 ist das photoakustische Einkanalabsorptionsspektrum für eine mit Ruß gefüllte Polymerprobe in unterschiedlichen Abständen  $y$  zum Kaliumbromidfenster dargestellt. Sie zeigt deutlich, daß das photoakustische Signal durch Verringerung des Abstandes  $y$  zwischen Probe und Fenster zunimmt. Ist dieser Abstand allerdings kürzer als die thermische Diffusionslänge  $\mu_G$  des umgebenden Gases, so wird ein Teil der photothermisch erzeugten Wärme von der Probenoberfläche direkt auf das Fenster übertragen und kann somit keinen Beitrag zum photoakustischen Signal leisten. Da die thermische Diffusionslänge sich mit der Modulationsfrequenz ändert, sollte der Abstand  $y$  immer größer als die thermische Diffusionslänge  $\mu_G$  bei der geringsten Modulationsfrequenz sein [CW 91].

Die thermische Diffusionslänge eines Gases läßt sich berechnen durch:

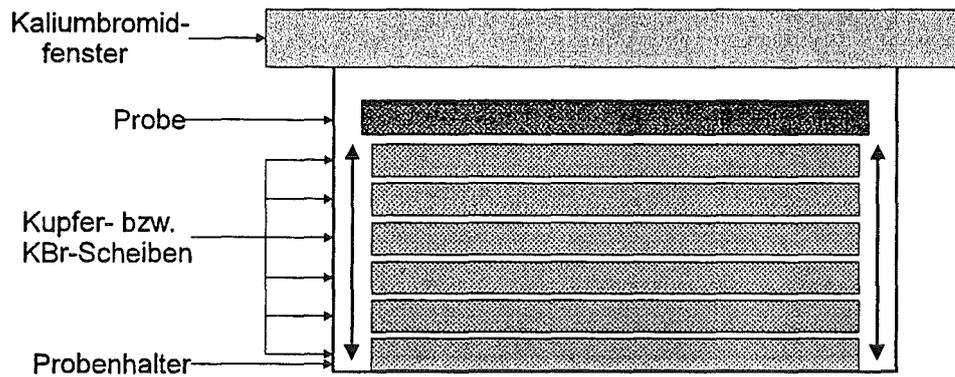
$$\mu_G = \sqrt{\frac{\kappa_G}{\pi \rho_G c_G f}} \quad (24)$$

wobei  $\kappa_G$  die Wärmeleitfähigkeit [ $\text{W m}^{-1} \text{K}^{-1}$ ],  $c_G$  die spezifische Wärme [ $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$ ],  $\rho_G$  die Dichte [ $\text{kg m}^{-3}$ ] und  $f$  die Modulationsfrequenz [ $\text{s}^{-1}$ ] bezeichnet.



**Abb. 14:** Photoakustische Einkanalabsorptionsspektren eines mit Ruß gefüllten Polymers mit unterschiedlichen Abständen zum Kaliumbromidfenster ( $y = 1,5 \text{ mm}$ ;  $2,2 \text{ mm}$  und  $4,9 \text{ mm}$ ) und einer Spiegelgeschwindigkeit von  $0,190 \text{ cm s}^{-1}$ .

Zusätzlich sollte nach Rosencwaig das Zellenvolumen minimal gehalten werden ( $< 1 \text{ cm}^3$ ), um möglichst hohe Druckänderungen zu erzeugen [Ros 90]. Aus diesem Grund wurde ein Abstandshalter für die Probe eingebaut, der das Probenvolumen verringert und den Abstand der Probe zum Kaliumbromidfenster konstant hielt. Der Abstandshalter bestand aus mehreren dünnen Kupferscheiben, die unter der Probe lagen. Im Falle von Polymerfolien, die relativ hohe Eindringtiefen aufweisen, wurden die Kupferscheiben durch Kaliumbromidplättchen ersetzt (siehe Abbildung 15).



**Abb. 15:** Anordnung der Probe und des Abstandhalters im Probenhalter der photoakustischen Zelle.

Im Continuous-Scan-Betrieb erzeugt das Interferometer für jede Wellenlänge der Anregungsstrahlung eine eigene Modulationsfrequenz und folglich ändert sich auch die thermische Diffusionslänge des umgebenden Gases. Aus Tabelle 4 ist zu entnehmen, daß im Wellenlängenbereich zwischen  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  sich die Gasgrenzschichtlängen  $L_G$  um den Faktor 3 unterscheiden ( $L_G = 2\pi\mu_G$ ). Dieser Unterschied stellt an die Probenkammer gewisse Anforderungen (Zellenvolumen, Abstand der Probe zum Fenster und Art des Füllgases), die gerade bei geringen Spiegelgeschwindigkeiten zum Tragen kommen [CW 91].

Wenn Helium als Füllgas für die photoakustische Zelle verwendet wird und die Spiegelgeschwindigkeit  $0,139\text{ cm s}^{-1}$  beträgt, so liegen die Modulationsfrequenzen im Bereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  bei  $556\text{ Hz}$  bzw.  $55,6\text{ Hz}$ . Dies entspricht einer Gasgrenzschichtlänge  $L_G$  ( $L_G = 2\pi\mu_G$ ) von  $1,8\text{ mm}$  (bei  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) bzw.  $5,84\text{ mm}$  (bei  $400\text{ cm}^{-1}$ ). Versucht man die photoakustische Zelle für  $400\text{ cm}^{-1}$  zu optimieren, so vermindert sich die Intensität des Signals bei  $4000\text{ cm}^{-1}$  aufgrund der Zunahme des Zellenvolumens. Wird umgekehrt die Zelle für  $4000\text{ cm}^{-1}$  optimiert, so geht, bedingt durch die unzulängliche thermische Diffusionslänge, ein Teil des Signals bei  $400\text{ cm}^{-1}$  verloren. Folglich beeinflussen zwei gegenläufige Parameter das photoakustische Signal. Das Experiment zeigt jedoch, daß der optimale Abstand zwischen Probe und Zellenfenster geringer ist, als die nach Rosencwaig berechneten Gasgrenzschichtlänge  $L_G$  des Füllgases. Jedoch macht sich nur bei geringen Wellenzahlen und niedriger Spiegelgeschwindigkeit die Dämpfung, bedingt durch die große thermische Diffusionslänge, in Form von verringerten Signalintensitäten bemerkbar [CW 91].

Spiegelgeschwindigkeit	Modulationsfrequenz bei		Gasgrenzschichtlänge bei	
	4000 cm <sup>-1</sup>	400 cm <sup>-1</sup>	4000 cm <sup>-1</sup>	400 cm <sup>-1</sup>
0,101 cm s <sup>-1</sup>	404 Hz	40,4 Hz	2,2 mm	6,8 mm
0,139 cm s <sup>-1</sup>	556 Hz	55,6 Hz	1,8 mm	5,8 mm
0,190 cm s <sup>-1</sup>	760 Hz	76,0 Hz	1,5 mm	4,9 mm
0,253 cm s <sup>-1</sup>	1012 Hz	101,2 Hz	1,3 mm	4,3 mm
0,316 cm s <sup>-1</sup>	1264 Hz	126,4 Hz	1,2 mm	3,8 mm

**Tab. 4:** Modulationsfrequenzen und Gasgrenzschichtlängen (Helium) für verschiedene Spiegelgeschwindigkeiten, berechnet nach  $L_G = 2\pi\mu_G$ , wobei für

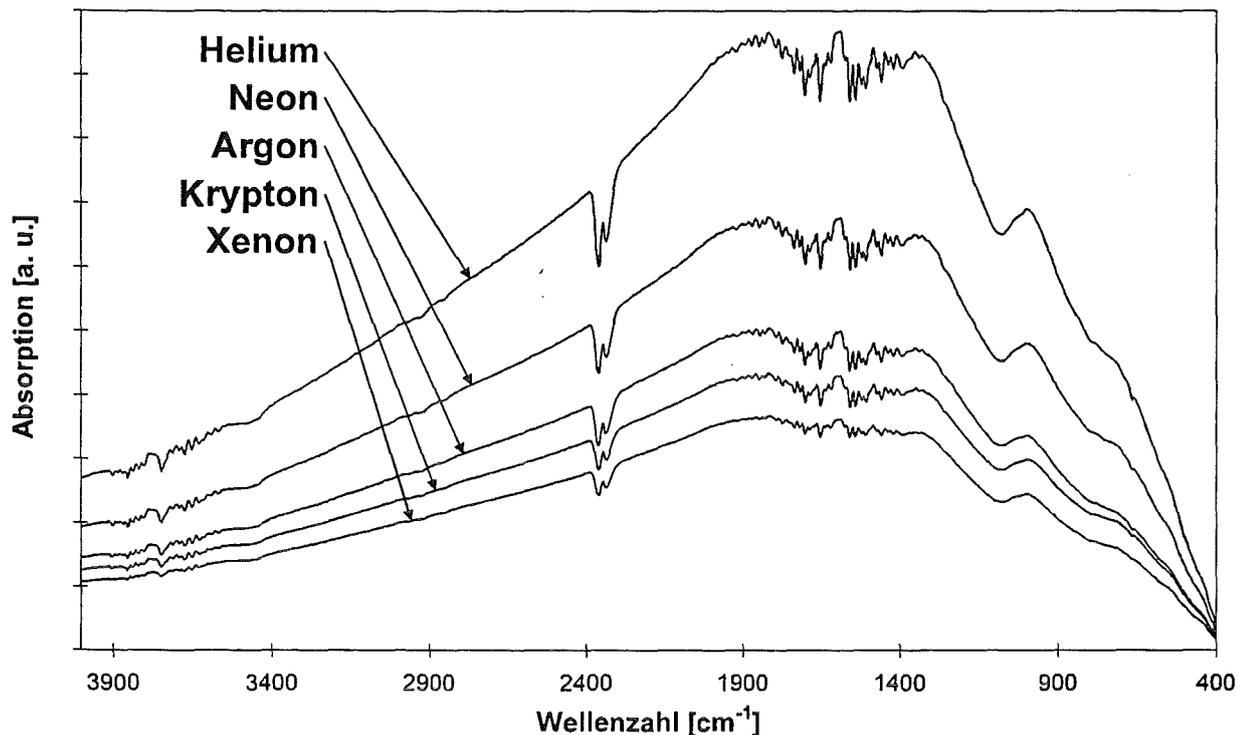
$$\mu_G = \sqrt{\frac{\kappa_G}{\pi\rho_G c_G f}} \quad (24) \text{ gilt. } (\rho_{He}=1,8 \cdot 10^{-4} \text{ [g cm}^{-3}\text{]}; c_{He}=1,25 \text{ [J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}\text{]};$$

$$\kappa_{He}=3,4 \cdot 10^{-4} \text{ [W (m K)}^{-1}\text{)]}.$$

## 4.2 Einfluß verschiedener Spülgase auf das photoakustische Signal

Entscheidend für das Signal-Rausch-Verhältnis ist die Wahl und Reinheit des verwendeten Kopplungsgases sowie die Temperatur und der Druck. Durch das Spülen der Proben- und Mikrofonkammer mit einem nichtabsorbierenden Gas wird Wasserdampf und Kohlendioxid entfernt, denn diese Substanzen absorbieren bereits im Spurenbereich und können störende Signale im Spektrum erzeugen, beziehungsweise andere Banden überlagern. Als Spülgase eignen sich Edelgase hoher Reinheit, da diese sich einerseits gegenüber der Probe inert verhalten und andererseits im Infrarot-Bereich nicht absorbieren. Die physikalischen Eigenschaften der verschiedenen Füllgase verändern auch den Schallübergang innerhalb der photoakustischen Zelle (siehe Abbildung 16). Die Wahl des Gases richtet sich wegen der unterschiedlichen Diffusionslängen nach der Zelle und der Probe [McC 83].

Meist wird Helium als Kopplungsgas verwendet, da es aufgrund der geringen Masse den Schall ausgezeichnet weiterleitet. Gegenüber Luft wird dadurch das photoakustische Signal um das Zwei- bis Dreifache erhöht.

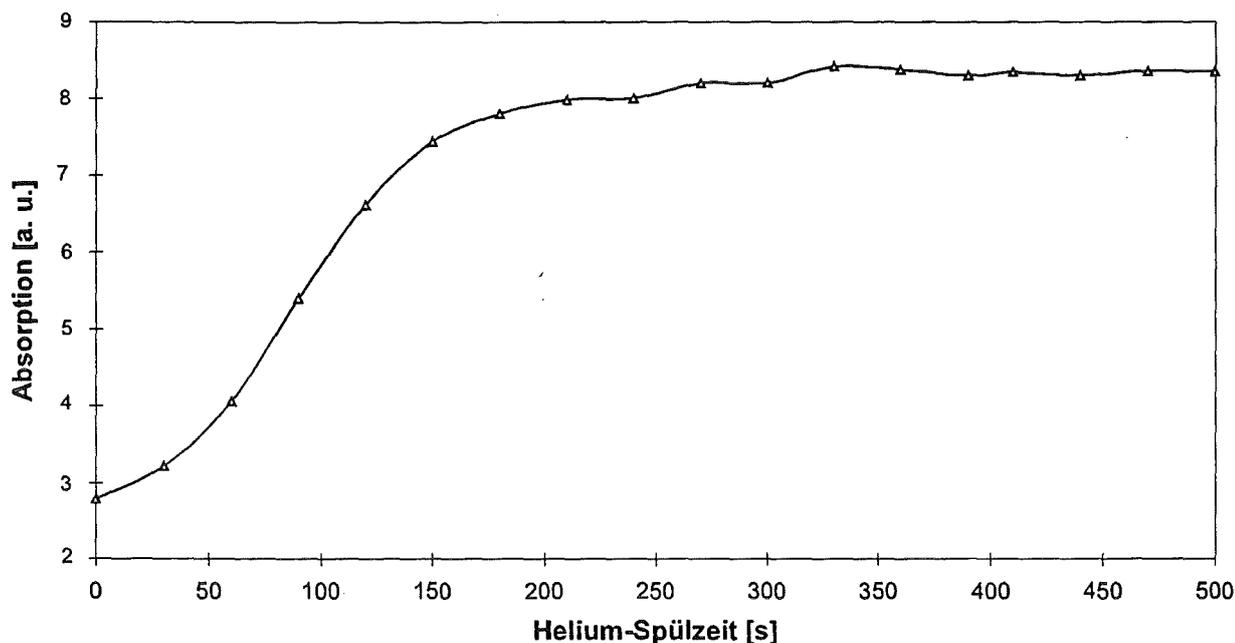


**Abb. 16:** Einkanalabsorptionsspektren der Carbon-Black-Referenz (MTEC) mit unterschiedlichen Edelgasfüllungen in der photoakustischen Zelle. (Spiegelgeschwindigkeit = 0,101 cm s<sup>-1</sup>).

### 4.3 Abhängigkeit der Spülzeit auf das photoakustische Signal

Helium wurde vor jeder Messung zum Spülen der in dieser Arbeit eingesetzten photoakustischen Zelle verwendet.

Um eine ausreichende Spülzeit der Zelle zu ermitteln, wurde diese bei konstantem Volumenstrom ( 10 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> ) unterschiedlich lang mit Helium belüftet. Anschließend wurde jeweils ein Einkanalabsorptionsspektrum der Carbon-Black-Referenz aufgenommen. Die Intensität des photoakustischen Signals wurde jeweils bei einer Wellenzahl von 2000 cm<sup>-1</sup> gemessen und gegen die Spülzeit aufgetragen.

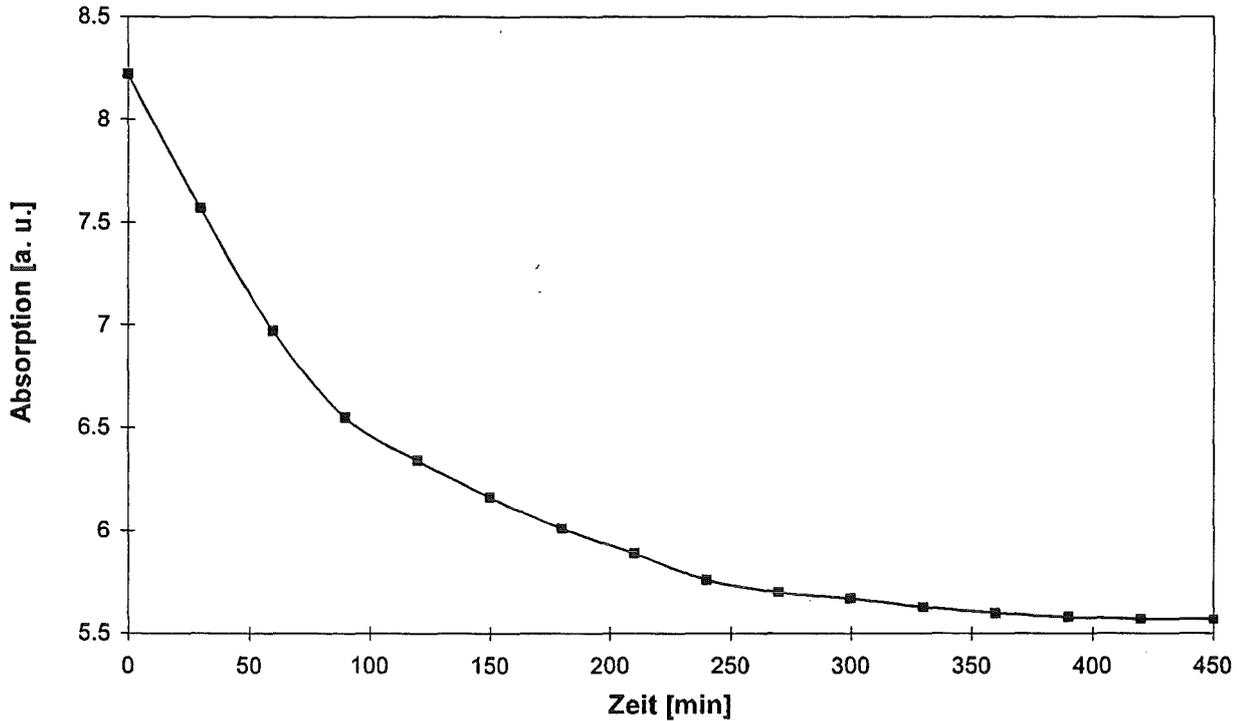


**Abb. 17:** Abhängigkeit des photoakustisches Signals bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  ( $v_s = 0.101\text{ cm s}^{-1}$ ) von der Spülzeit mit Helium.

Aus Abbildung 17 ist deutlich zu erkennen, daß nach einer Spülzeit von 300 Sekunden nur noch geringe Verbesserungen des photoakustischen Signals erfolgen und ein nahezu konstanter Wert erreicht wird. Daher wurde die Spülzeit auf ca. 5 Minuten festgelegt.

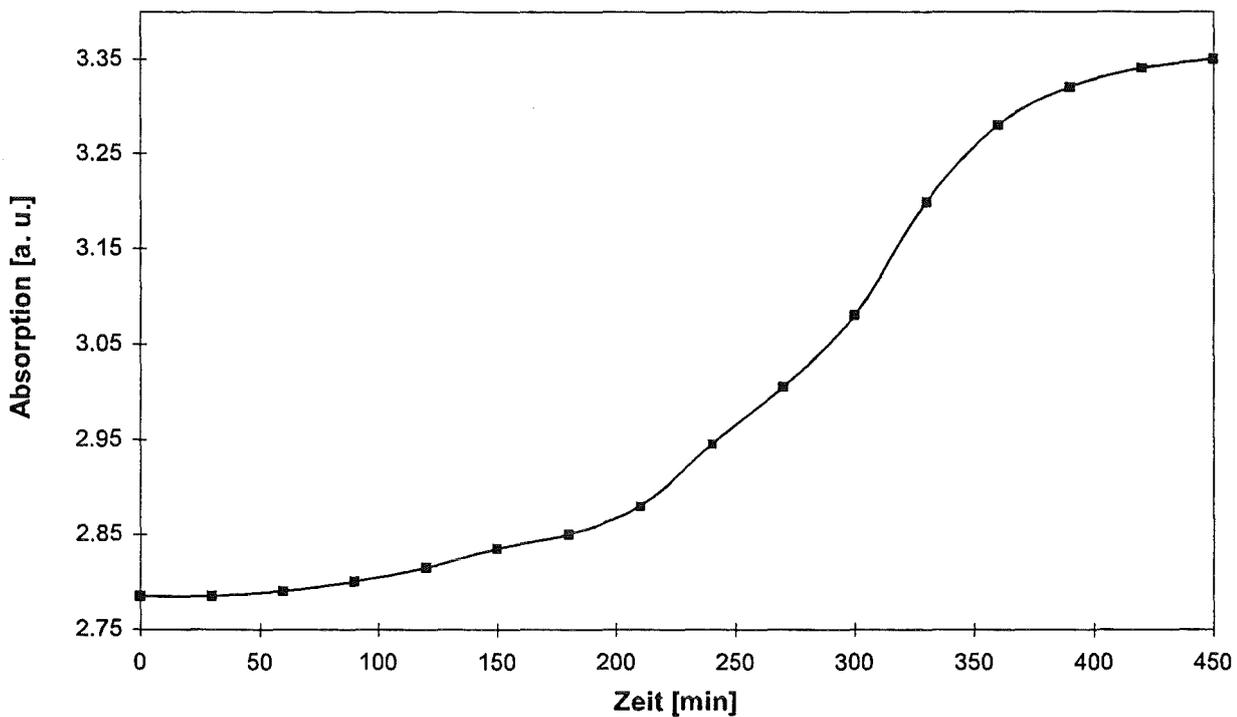
Um die photoakustische Zelle auf mögliche Leckagen zu überprüfen, wurde diese 4 Minuten mit Helium gespült und anschließend alle 30 Minuten ein Einkanalabsorptionsspektrum der Carbon-Black-Referenz gemessen. Beim Auftragen der photoakustischen Signale bei  $2000\text{ cm}^{-1}$  gegen die Zeit zeigt sich eine Abnahme in der Intensität, da das Helium durch die Dichtungsringe aus der Zelle herausdiffundiert (siehe Abbildung 18). Es sollte daher versucht werden die Meßzeiten grundsätzlich so gering wie möglich zu halten, um Einflüsse, bedingt durch den Diffusionsprozeß, zu verringern. Aus Abbildung 18 ist zu erkennen, daß erst Meßzeiten über 25 Minuten eine merkliche Abnahme der Signalintensität hervorrufen. Sind dennoch längere Meßzeiten notwendig, ist darauf zu achten, daß zu Beginn der Messung immer gleiche Ausgangsbedingungen herrschen (z. B. konstante Heliumspülzeit).

#### 4 Optimierung der apparativen Einflußparameter



**Abb. 18:** Abhängigkeit des photoakustischen Signals der Referenz von der Zeit.

Die Bande bei  $2341\text{ cm}^{-1}$  ist auf das Eindringen von Kohlendioxid in den Probenraum zurückzuführen. Deshalb steigt bei dieser Wellenzahl das Signal bis auf einen konstanten Wert an (Vergleich Abbildung 19).



**Abb. 19:** Abhängigkeit des photoakustischen Signals von Kohlendioxid mit der Zeit.

## 4.4 Einfluß verschiedener Parameter auf das Signal-Rausch-Verhältnis

Von Bedeutung für die photoakustische FT-IR Spektroskopie ist die Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses (Maß für die Genauigkeit einer Messung). Dieses ist primär abhängig vom Rauschpegel des Interferometers, von der Empfindlichkeit und des Rauschens des Detektors und von der Effizienz, mit der das photoakustische Signal erzeugt wird. Das Lichtsignal wird zunächst in Wärme, dann in Schall und schließlich in ein elektrisches Signal umgewandelt. Zum einen unterliegt die Lichtquelle Fluktuationen, die sich über die Schallwellen bis hin zum elektrischen Signal fortsetzen. Zum anderen ist die Probe selbst mit einem Rauschen behaftet, das durch Wärmerauschen und Streulicht verursacht und auch von Mikrofon und Vorverstärker weiter verstärkt wird. Vorverstärker und Mikrofon selbst sind auch nicht rauschfrei.

Zur Optimierung des Signal-Rausch-Verhältnisses wurde die Probenkammer akustisch von der „Außenwelt“ isoliert. Auch das Spektrometer wurde durch eine stabile und gut gedämpfte Geräteauflage mechanisch entkoppelt. Ein hohes Signal-Rausch-Verhältnis erreicht man vor allem durch eine hohe thermische Masse der Probenkammer, da diese selbst durch Wärmezufuhr dann nur entsprechend kleine Temperaturänderungen erfährt und somit nur ein entsprechend schwaches photoakustisches Hintergrundsignal erzeugt [McC 83].

Relativ lange Modulationsperioden erlauben eine längere thermische Antwort und ein damit verbundenes höheres photoakustisches Signal. Bei konstanten Meßzeiten erhält man deshalb für geringe Modulationsfrequenzen ein höheres Signal-Rausch-Verhältnis. Auch die Intensität des Infrarotstrahls und damit verbunden eine große Apertur verbesserten das Signal-Rausch-Verhältnis.

Weitere Parameter, die das Signal-Rausch-Verhältnis beeinflussen sind die optische Auflösung der Spektren, die Meßzeit und damit verknüpft die Scanzahl. Für eine konstante Scanzahl ist das Signal-Rausch-Verhältnis eines normalisierten Spektrums abhängig von der optischen Auflösung  $\Delta\nu$ :

$$S/N \sim \frac{1}{\sqrt{\Delta\nu}} \quad (25)$$

Für eine konstante Auflösung ist das Signal-Rausch-Verhältnis proportional zum Quadrat der Meßzeit  $t$  und damit verbunden der Scanzahl  $Z$ :

$$S/N \sim t^2 \quad (26)$$

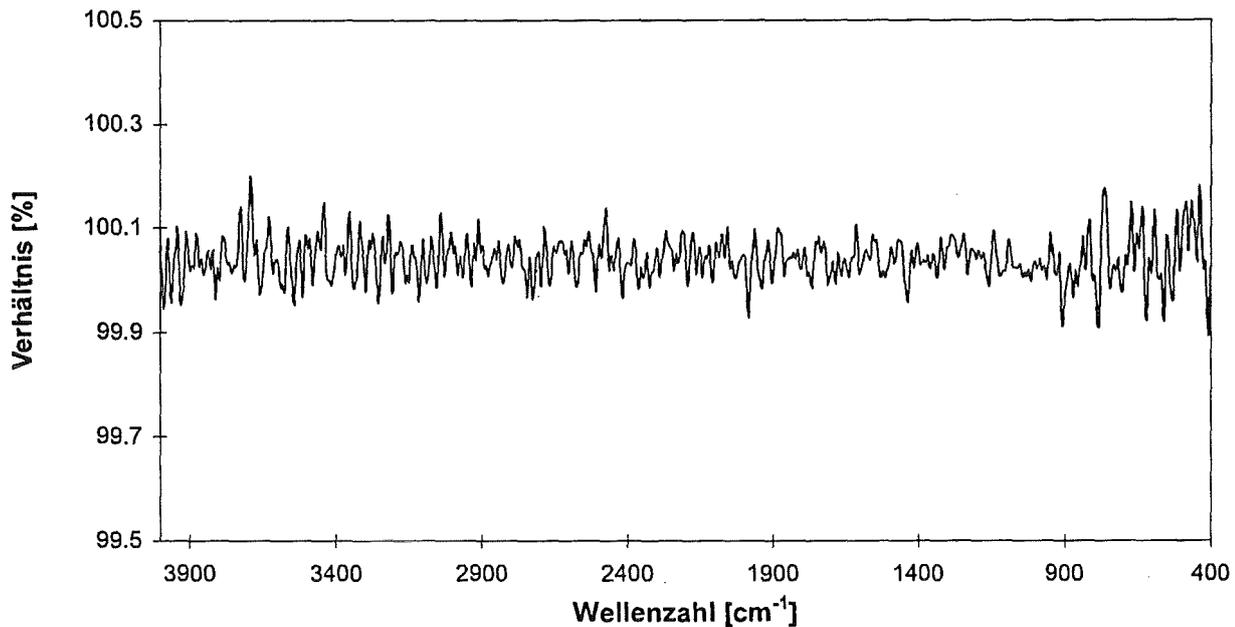
$$S/N \sim Z^2 \quad (27)$$

Für eine konstante Anzahl von Scans ist die optische Auflösung des Spektrums proportional zur Meßzeit:

$$\Delta\nu \sim t \quad (28)$$

Folglich ist die Erhöhung der Auflösung um den Faktor zwei, bei einer konstanten Scanzahl, mit einer Verdoppelung der Scanmeßzeit und weiterhin mit einer Verringerung des Signal-Rausch-Verhältnisses um den Faktor  $\sqrt{2}$  verbunden. Um das Rauschen bei konstanter Auflösung auf den Ausgangswert zu reduzieren muß die Scanmeßzeit weiter verdoppelt werden und folglich vervierfacht sich die Gesamtaufnahmezeit eines IR-Spektrums. Diese Folgerungen gelten allerdings nur solange der Durchsatz des Interferometers konstant gehalten wird [GH 85].

Die Genauigkeit der FT-IR-Messungen ist hauptsächlich von der Leistung beziehungsweise vom Rauschen der photoakustischen Zelle abhängig. Das FT-IR-Spektrometer spielt beim Rauschen normalerweise nur eine geringe Rolle, vorausgesetzt die Leistung der Lichtquelle ist hoch genug und die verfügbaren Spiegelgeschwindigkeiten sind geringer als  $0,4 \text{ cm s}^{-1}$ . Der letzte Parameter beinhaltet Modulationsfrequenzen zwischen 50 und 500 Hz im Spektralbereich zwischen  $4000$  und  $400 \text{ cm}^{-1}$ . Unter Berücksichtigung der oben genannten Bedingungen läßt sich das Signal-Rausch-Verhältnis beziehungsweise die Leistung einer photoakustischen Zelle durch die Aufnahme eines Basislinienspektrums (100%-Linie) bestimmen. Dazu wird der Quotient aus zwei direkt hintereinander aufgenommenen Carbon-Black-Referenzspektren gebildet (jeweils Einkanalabsorptionsspektren) [McC 83].

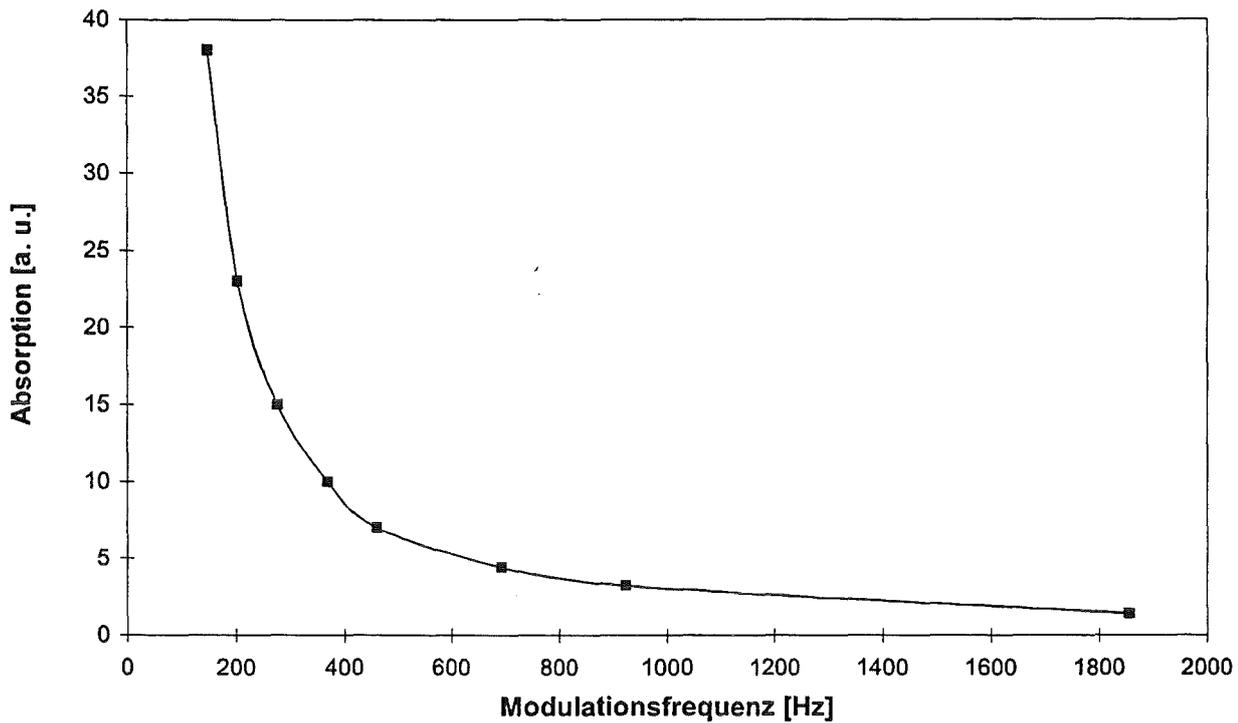


**Abb. 20:** 100%-Linie zur Bestimmung des Rauschpegels der photoakustischen Zelle Modell 200 von MTEC (Berechnet aus dem Quotienten zweier Einkanal Carbon-Black-Referenzspektren).

In Abbildung 20 ist die experimentell ermittelte Basislinie der Carbon-Black-Einkanalabsorptionsspektren gezeigt. Die Spektren wurden jeweils mit 256 Scans und einer Auflösung von 8 cm<sup>-1</sup> aufgenommen. Das Peak-zu-Peak-Rauschen unterhalb von 1% im Bereich von 2000 cm<sup>-1</sup> zeigt eine gute Empfindlichkeit der photoakustischen Zelle.

### 4.5 Abhängigkeit des photoakustischen Signals von der Modulationsfrequenz

Durch das Interferometer wird die Infrarotstrahlung intensitätsmoduliert. Die resultierende Modulationsfrequenz, welche die Erwärmungs- und Abkühlungsintervalle des photothermischen Signals festlegt, beeinflusst die Amplitude des photoakustisch detektierten Signals. In Abbildung 21 ist die Abhängigkeit des photoakustischen Signals der Carbon-Black-Referenz bei 1461 cm<sup>-1</sup> von der Modulationsfrequenz gezeigt. Diese wurde in einem Bereich von 147 Hz und 1855 Hz variiert. Geringere Frequenzen konnten wegen Erreichens der Untergrenze der Spiegelgeschwindigkeit nicht realisiert werden.



**Abb. 21:** Abhängigkeit des photoakustischen Signals von der Modulationsfrequenz  $f$  (Carbon-Black bei  $\nu = 1461 \text{ cm}^{-1}$ ).

Mit steigender Modulationsfrequenz nimmt das photoakustische Signal ab, da die Anregungsphasen kürzer werden und somit pro Periode weniger Energie in die Probe eingestrahlt wird und auch für die thermische Welle weniger Zeit zur Ausbreitung zur Verfügung steht. Die gemessene Signalabhängigkeit entspricht dem erwarteten Verlauf von  $f^{-1}$ .

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Korrodierte Kupferproben

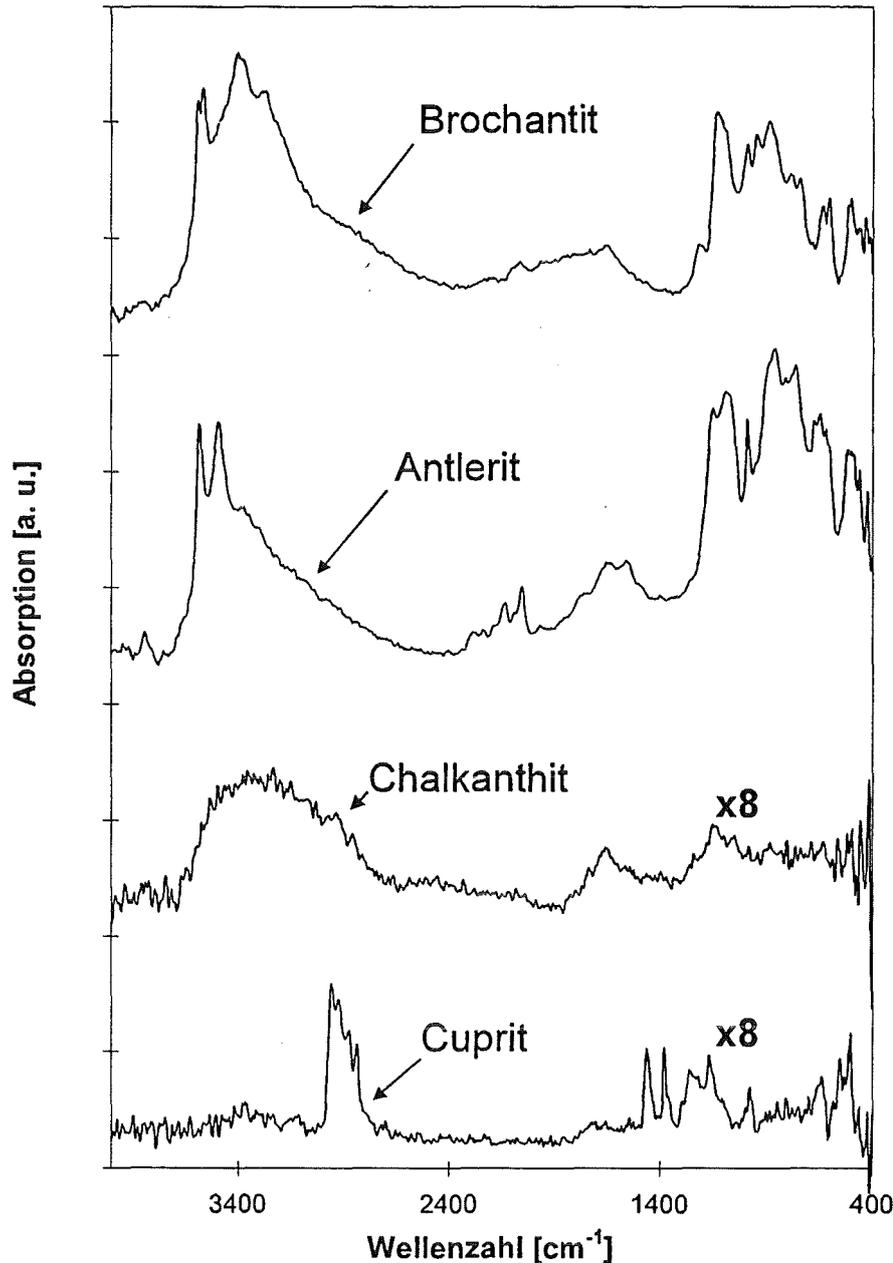
#### 5.1.1 Charakterisierung der künstlich patinierten Proben im MIR-Bereich

Oberflächenanalytische Methoden lassen eine chemische Charakterisierung der verschiedenen Verbindungsklassen nur in einem sehr geringen Umfang zu. Außerdem ist ein großer apparativer Aufwand erforderlich.

Die photothermische Ablenkung als kostengünstige und zerstörungsfreie Methode zur Untersuchung der Patina wurde erstmalig von Salnick et al. [SFKVA 95] eingesetzt. Es ließen sich die thermischen Eigenschaften der Probe nicht nur an der Oberfläche, sondern auch in tiefer gelegenen Schichten bestimmen. Zusätzlich war mit dieser Methode auch die Bestimmung der Patinaschichtdicke erreichbar. Allerdings war damit keine chemische Identifizierung möglich.

Die Untersuchung der Patina mittels der konventionellen Transmissions- oder diffusen Reflexion-FT-IR Spektroskopie gestaltet sich aufgrund der Opazität und der starken Lichtstreuung schwierig. Aufwendige Probenvorbereitungen sind notwendig, die die Probe sowie deren Morphologie beeinflussen können. Möglicherweise kommt es auch bei der Herstellung von KBr-Preßlingen für Transmissionsmessungen zu Wechselwirkungen der Substanzen.

Die photoakustischen Spektren der einzelnen Proben sind in Abbildung 22 gezeigt. Um sie qualitativ vergleichen zu können, wurden die Spektren von Chalkanthit und Cuprit aufgrund der geringen Intensität der Absorptionsbanden um den Faktor 8 vergrößert (gekennzeichnet durch x8). Die Aufnahme der Spektren erfolgte im Continuous-Scan-Modus, unter Bedingungen, wie in 3.3.1 beschrieben.



**Abb. 22:** Qualitativer Vergleich der FT-IR-PA Spektren von Brochantit, Antlerit, Chalkanthit und Cuprit auf Kupfer, aufgenommen im Continuous-Scan-Modus.

Aufgrund charakteristischer Absorptionsbanden lassen sich die Spektren grundsätzlich in zwei Teile untergliedern, dem OH- und dem SO<sub>4</sub>-Schwingungsbereich.

In Abhängigkeit vom Bindungsgrad der Wasserstoffbrückenbindungen erscheinen im Bereich von 3600 bis 2900 cm<sup>-1</sup> die OH-Grundschnwingungen, während um 1200 bis 400 cm<sup>-1</sup> die SO<sub>4</sub>- und Cu-O-H-Grundschnwingungen auftreten.

#### 5.1.1.1 Brochantit auf Kupfer

Die charakteristischen Absorptionsbanden der OH-Schwingungen für Brochantit erscheinen bei 3596, 3586, 3567, 3564, 3397 und 3278  $\text{cm}^{-1}$ . Die Banden im Bereich zwischen 3596 und 3572  $\text{cm}^{-1}$  können OH-Gruppen zugeschrieben werden, die starke Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden, während die Bande bei 3278  $\text{cm}^{-1}$  auf keine oder nur geringe H-Brückenbindung schließen läßt. Bei 3397 Wellenzahlen sind die OH-Gruppen über unterschiedlich starke Bindungen koordiniert. Dies steht in Übereinstimmung mit anderen Arbeiten [Sec 87] [SF 95].

Des weiteren erscheinen bei 987, 950, 878, 780 und 734  $\text{cm}^{-1}$  die Cu-O-H Schwingungen [Sec 87]. In Abhängigkeit der Bindungsstärke der Wasserstoffbrückenbindungen erscheinen diese Banden bei höheren Wellenzahlen für starke Bindungen und bei niederen Wellenzahlen für schwächere Brückenbindungen [Sec 87].

Die komplexen Grundschnwingungen der  $\text{SO}_4$ -Gruppe im Brochantit erscheinen in Abhängigkeit der Symmetrie bei 1137, 1120, 1090, 995, 640, 631, 513, 484 und 460  $\text{cm}^{-1}$  [Sec 87][SF 95].

#### 5.1.1.2 Antlerit auf Kupfer

Die OH-Grundschnwingungen von Antlerit erscheinen bei 3586, 3580 und 3490  $\text{cm}^{-1}$ . Das photoakustische Spektrum zeigt zwei verschiedene Arten von OH-Gruppen. Die Schwingungen bei 3586 und 3580  $\text{cm}^{-1}$  sind auf OH-Gruppen mit mittelstark ausgeprägten Wasserstoffbrückenbindungen zurückzuführen, während die Bande bei 3490  $\text{cm}^{-1}$  auf OH-Gruppen schließen läßt, die keine Brückenbindungen ausbilden [Sec 87].

Ähnlich zum Brochantit erscheinen bei 880, 850, 810 und 750  $\text{cm}^{-1}$  die Cu-O-H-Schwingungen mit unterschiedlich stark ausgeprägten Brückenbindungen.

Die charakteristischen  $\text{SO}_4$ -Absorptionsbanden von Antlerit zeigen sich bei 1151, 1110, 1100, 987, 667, 640, 616, 600, 520 und 488  $\text{cm}^{-1}$ . Vergleichbar zum Brochantit variiert die Bandenlage in Abhängigkeit der Symmetrie [Sec 87].

### 5.1.1.3 Chalkanthit auf Kupfer

Das Spektrum von Kupfersulfat-Pentahydrat zeigt nur wenig charakteristische Banden. Im Bereich von 3641 bis 2662  $\text{cm}^{-1}$  ist eine breite Bande zu erkennen, die auf OH-Schwingungen des Kristallwassers zurückzuführen sind. Die Banden bei 1654 und 1163  $\text{cm}^{-1}$  können den  $\text{SO}_4$ -Schwingungen zugeordnet werden, sind allerdings in ihrer Intensität sehr schwach.

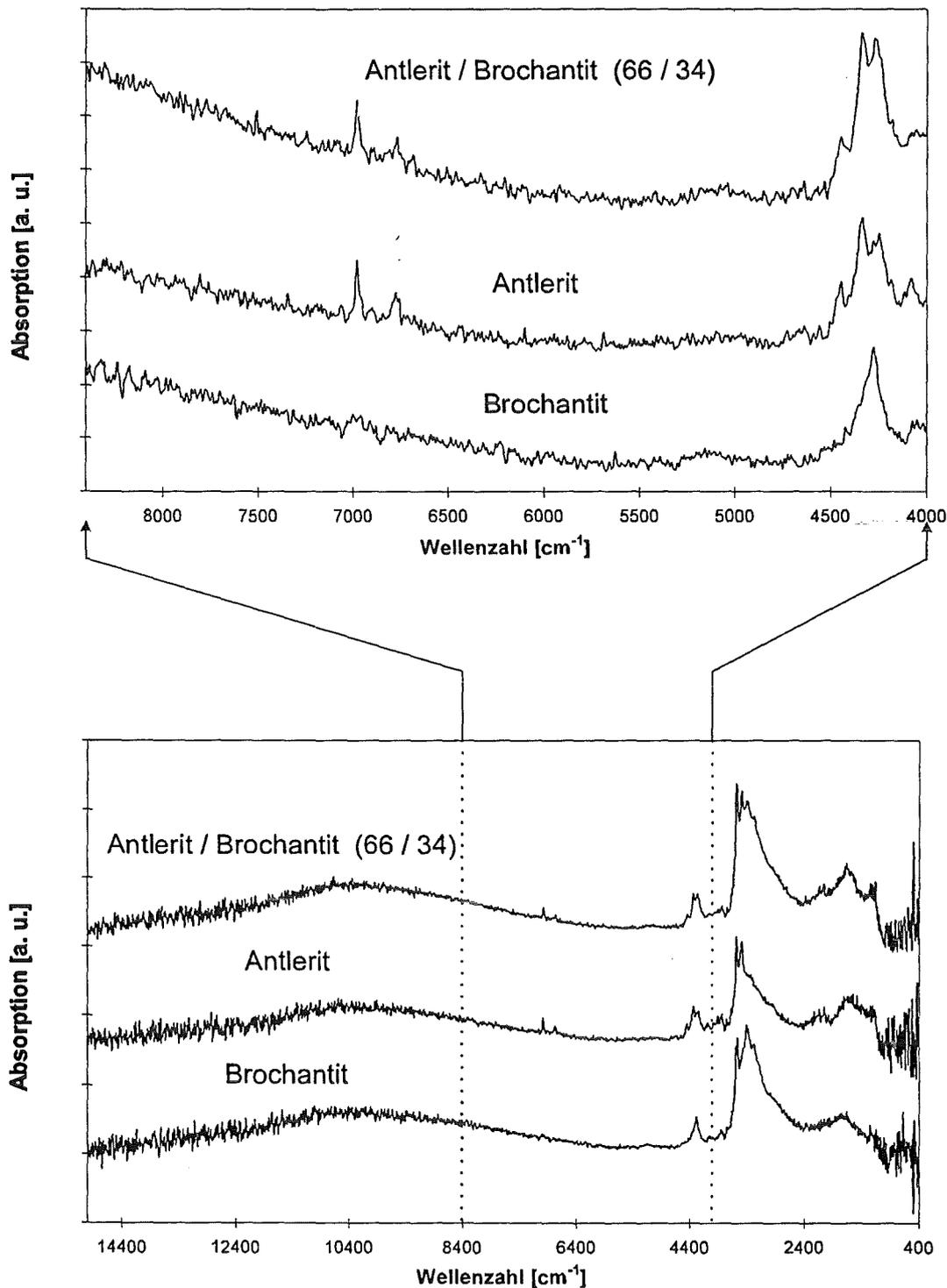
### 5.1.1.4 Cuprit auf Kupfer

Charakteristisch für Kupfer(I)oxid ist die Absorptionsbande bei 500  $\text{cm}^{-1}$  mit sehr geringer Intensität. Die Banden bei 2975 - 2844, 1460, 1380, 1249 - 970 und 635  $\text{cm}^{-1}$  sind wahrscheinlich Verunreinigungen zuzuschreiben [Sim 87].

## 5.1.2 Charakterisierung der künstlich bewitterten Proben im NIR-Bereich

Die in 5.1.1 beschriebenen Proben sollten auch in einem anderen Spektralbereich untersucht werden, um eventuelle zusätzliche Unterscheidungsmerkmale der einzelnen Komponenten zu entdecken. Interessant ist hierbei insbesondere der NIR-Bereich, da geeignete Fasermaterialien für den Einsatz von Lichtwellenleitern in Verbindung mit einem photoakustischen Sensor bekannt sind. Jedoch sind die im NIR-Bereich angeregten Oberschwingungen in ihrer Intensität um ein Vielfaches geringer als die Absorptionen im MIR-Bereich. In der konventionellen Transmissionsspektroskopie kann dies durch Verlängerung der Wechselwirkungsstrecke umgangen werden, was bei der Photoakustik nicht möglich ist. Das photoakustische Signal kann man jedoch nur durch Verringerung der Spiegelgeschwindigkeit erhöhen.

In Abbildung 23 sind die Spektren von Antlerit, Brochantit und einem synthetischen Gemenge aus beiden Komponenten (66% Antlerit und 34 % Brochantit) aufgezeigt. Die von Chalkanthit und Cuprit wurden weggelassen, da sie in diesem Bereich keine charakteristischen Absorptionen zeigten. Die Aufnahme der Spektren erfolgte im Continuous-Scan-Modus, unter Bedingungen, wie in 3.3.3 beschrieben.



**Abb. 23:** FT-IR-PAS Spektren von Antlerit, Brochantit und einem Gemisch im NIR-Bereich.

Zu den bereits erwähnten Absorptionsbanden im MIR-Bereich von 4000 bis 1000  $\text{cm}^{-1}$  treten zusätzlich weitere Peaks oberhalb von 4000  $\text{cm}^{-1}$  auf, die in ihrer Intensität jedoch viel geringer sind. Beim Antlerit erscheinen bei 6981, 4441, 4336 und 4226  $\text{cm}^{-1}$  neue Banden, die

Oberschwingungen der OH-Grundschiwingung und Kombinationsschiwingungen zuzuordnen sind [Wey 85]. Beim Brochantit kommt es nur bei  $4278\text{ cm}^{-1}$  zu einer Absorption, die zwischen denen von Antlerit liegt und somit ein weiteres Unterscheidungsmerkmal der beiden Komponenten darstellt. Der Bereich oberhalb von  $7000\text{ cm}^{-1}$  zeigt nur kontinuierliches Rauschen.

Das starke Rauschen im Bereich von  $1000$  bis  $400\text{ cm}^{-1}$  wird durch die Lichtundurchlässigkeit des  $\text{CaF}_2$ -Strahlteilers verursacht, welches sich leicht durch einen geeigneten Strahlteiler umgehen läßt, im vorliegenden Fall aber nicht erforderlich war.

### 5.1.3 Quantitative Bestimmung des Antlerit-Brochantit-Gemenges

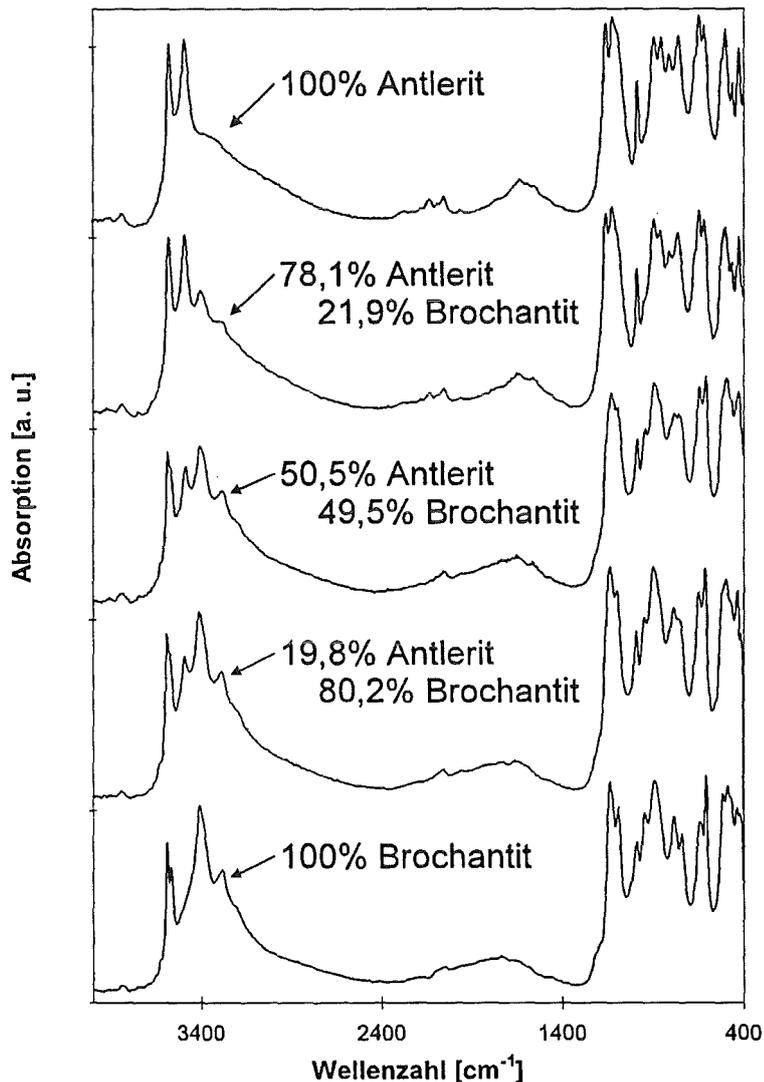
Wie in 3.4.1 bereits erwähnt, wird vermutet, daß der Antleritanteil im Verhältnis zum Brochantit ein Indikator für die Zersetzung der Patina ist. Deshalb wurde versucht den Antleritgehalt in Gegenwart von Brochantit photoakustisch zu bestimmen. Dazu wurden unterschiedliche Gemenge aus Antlerit und Brochantit mit der FT-IR-PAS Technik untersucht. In Tabelle 5 sind die Gewichtsanteile der Proben aufgelistet.

Probe:	Antlerit [%]	Brochantit [%]
1	100	0
2	78,1	21,9
3	59,8	40,2
4	50,5	49,5
5	30,2	69,8
6	19,8	80,2
7	0	100

**Tab. 5:** Massenverhältnisse von Antlerit und Brochantit der Proben.

Das photoakustische Spektrum der Antlerit- und Brochantit-Proben zeigt die charakteristischen Absorptionsbanden beider Substanzen (Antlerit:  $3588$  und  $3490\text{ cm}^{-1}$ ; Brochantit:  $3596$ ,  $3586$ ,  $3397$  und  $3278\text{ cm}^{-1}$ ). In Abbildung 24 sind der besseren Übersicht

wegen, die FT-IR-PA Spektren der Reinsubstanzen, sowie deren Mischungen gezeigt. Es ist zu erkennen, daß mit zunehmendem Antleritgehalt die beiden Peaks von Brochantit ( $3397$  und  $3278\text{ cm}^{-1}$ ) in ihrer Intensität abnehmen und schließlich verschwinden, während die beiden Antleritbanden ( $3588$  und  $3490\text{ cm}^{-1}$ ) immer mehr anwachsen. Dieser Zusammenhang wurde verwendet, um eine Kalibriergerade zur quantitativen Bestimmung der Komponenten zu erstellen (siehe Abbildung 25 und 26).



**Abb. 24:** FT-IR-PA Spektren von Antlerit und Brochantit mit fünf unterschiedlichen Massenanteilen.

Zur Quantifizierung wurde eine chemometrische Methode verwendet, die anhand der gemessenen Probenspektren die Auswertung erlaubt. Zu den multivariaten Kalibrationsmethoden gehören die Multiple Linear Regression, die Principle Component

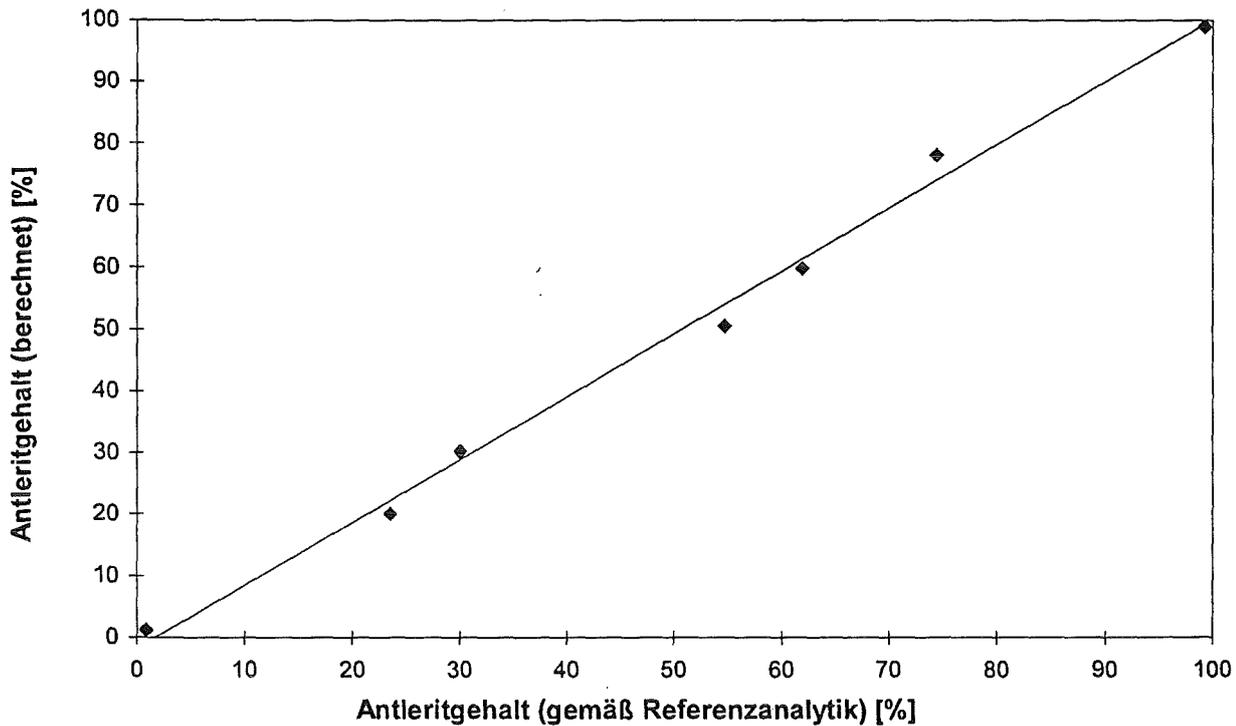
Regression und die Partial Least Squares Regression (PLS) [Rup 97]. Da sich der PLS-Algorithmus in der Praxis sehr gut bewährt hat, wurde dieser im folgenden verwendet. Eine Übersicht der in der analytischen Chemie als chemometrische Methoden bezeichneten Verfahren findet sich in Anhang B.

Dabei sollte die Möglichkeit geprüft werden, auch mit einer begrenzten Anzahl von Kalibrierproben unter Verwendung des PLS1-Algorithmus die photoakustischen Spektren dieses Zweikomponentensystems quantitativ auszuwerten. Beim sogenannten PLS1-Algorithmus werden nur die Konzentrationsdaten einer Komponente betrachtet, während alle übrigen als Störkomponenten gelten. Bei Verwendung des PLS2-Algorithmus gehen die Konzentrationen aller im System enthaltenen Komponenten in die Kalibration ein [Rup 97]. Aufgrund der besseren Vorhersagegenauigkeit ist der PLS1-Algorithmus zur quantitativen Auswertung vorzuziehen.

Dies sagt allerdings nichts darüber aus, mit welcher Genauigkeit neue, unbekannte Proben quantitativ vorhergesagt werden können. Demnach ist zu erwarten, daß die Konzentrationsvorhersage für nicht im Kalibrationsdatensatz enthaltene Proben geringer ist. Sieben Proben wurden spektral vermessen und mit dem PLS1-Modell auf zwei verschiedene Arten ausgewertet.

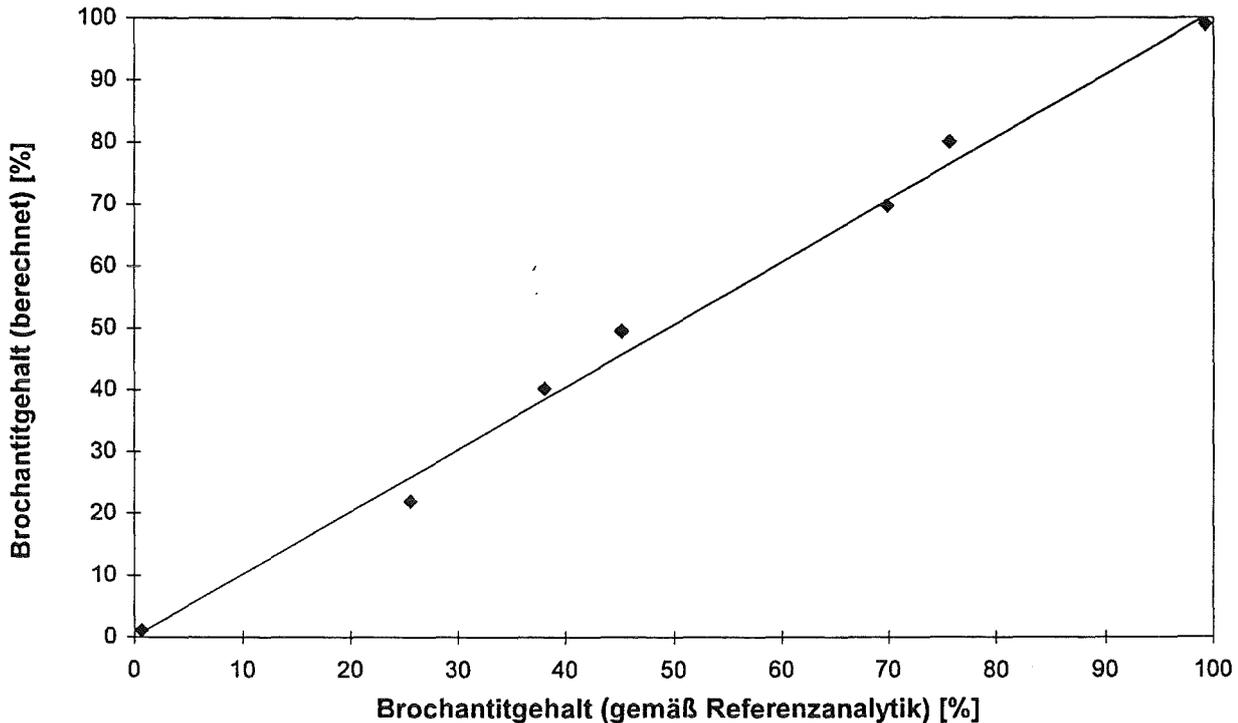
Die Proben 1 und 7 enthielten jeweils die reine Komponente, während die restlichen Proben aus Mischungen beider Komponenten bestanden.

Die Kalibration ergab für das oben beschriebene Zweikomponentensystem den in Abbildung 25 gezeigten Zusammenhang zwischen dem mit der Referenzanalytik ermittelten Antleritgehalt und dem vorhergesagten Gehalt, wobei Brochantit als Störkomponente gewertet wurde.



**Abb. 25:** Kalibriergerade für den Antleritgehalt in einem Zweikomponentensystem, ermittelt nach einem PLS1-Algorithmus.

Die mittlere Standardabweichung RMSEP des Vorhersagefehlers, berechnet nach Gleichung 40 in Anhang B, beträgt für Antlerit 2,41 % (externe Validierung). Abbildung 26 zeigt die Abweichungen zwischen den durch Referenzanalytik ermittelten und den mit der PLS1-Kalibration der PAS-Daten vorhergesagten Analytmassenbrüchen, wobei diesmal Antlerit als Störkomponente betrachtet wurde.



**Abb. 26:** Kalibriergerade für den Brochantitgehalt in einem Zweikomponentensystem, ermittelt nach einem PLS1-Algorithmus.

In diesem Fall beträgt die mittlere Standardabweichung RMSEP des Vorhersagefehlers 2,5 % (externe Validierung), berechnet nach Gleichung (32) in Anhang B. Diese Werte stellen ein quantitatives Maß für die Vorhersagegenauigkeit des verwendeten PLS-Algorithmus dar. Für den hier betrachteten Fall eines binären Systems ist daher eine quantitative Aussage über die Gemischzusammensetzung stets möglich. Die betrachteten quantitativen Fehler liegen in einem Bereich von 2 bis 3%.

In allen Fällen war die Vorhersagegenauigkeit bei der Verwendung des PLS1-Algorithmus besser als die nach einer PLS2-Kalibration.

Es ist allerdings bekannt, daß bei stark überlappenden Banden mindestens 20 - 30 Kalibrationsproben und ca. 5 - 10 Testproben verwendet werden sollten. Daher ist bei diesem Beispiel mit stark überlappenden Banden auch bei multivariater Kalibration eine ausreichende Korrelation zwischen Spektral- und Konzentrationsdaten schwierig, da die zur Verfügung stehende Anzahl von Kalibrierproben zu gering war. Um eine genauere Bestimmung der einzelnen Komponenten zu erzielen, wäre eine viel höhere Zahl an Proben erforderlich gewesen. Deshalb wurde auf eine Validierung anhand der Objekte des Kalibrationsdatensatzes zurückgegriffen (interne Validierung bzw. cross-validation). Hierbei wird ein Teil der

Kalibrationsproben für die Kalibrierung verwendet, wobei der Rest der Proben als Testdatensatz dient [Ost 88]. Dazu wird aus dem Satz von 7 Kalibrationsspektren ein Spektrum entfernt. Mit den verbleibenden 6 Spektren wird die PLS-Modellbildung durchgeführt, wobei eine Vorhersage für das weggelassene gemacht wird. Anschließend wird das zweite Spektrum aus dem Kalibrationssatz entfernt, mit 6 Spektren kalibriert und der Komponentenwert für dieses vorausgesagt. Dieser Prozeß wird in gleicher Weise mit den verbleibenden Spektren durchgeführt („leave one out and predict“-Verfahren). Als Beurteilungskriterium wird der mittlere Vorhersagefehler, beziehungsweise bei der internen Validierung, der RMSECV-Wert berechnet. Dieser ergibt sich nach Gleichung (32) (siehe Anhang B) für Antlerit zu 3,92 % und für Brochantit zu 3,65 %. In Tabelle 6 sind die durch die Referenz ermittelten und nach dem PLS-Modell vorhergesagten Massenbrüchen für Antlerit und Brochantit zusammengefaßt.

Probe:	Antlerit [%]			Brochantit [%]		
	Referenz:	Vorhersage: <sup>a</sup>	Differenz:	Referenz:	Vorhersage: <sup>a</sup>	Differenz:
1	0,0	2,2	2,2	100	97,2	-2,8
2	19,8	24,5	4,7	80,2	75,6	-4,6
3	30,2	29,4	-0,8	69,8	67,1	-2,7
4	50,5	54,8	4,3	49,5	45,5	-4,0
5	59,8	63,9	4,1	40,2	37,3	-2,9
6	78,1	72,4	-5,7	21,9	24,9	3,0
7	100	96,5	-3,5	0	4,9	4,9
	RMSECV <sup>b</sup> = 3,92			RMSECV <sup>b</sup> = 3,65		

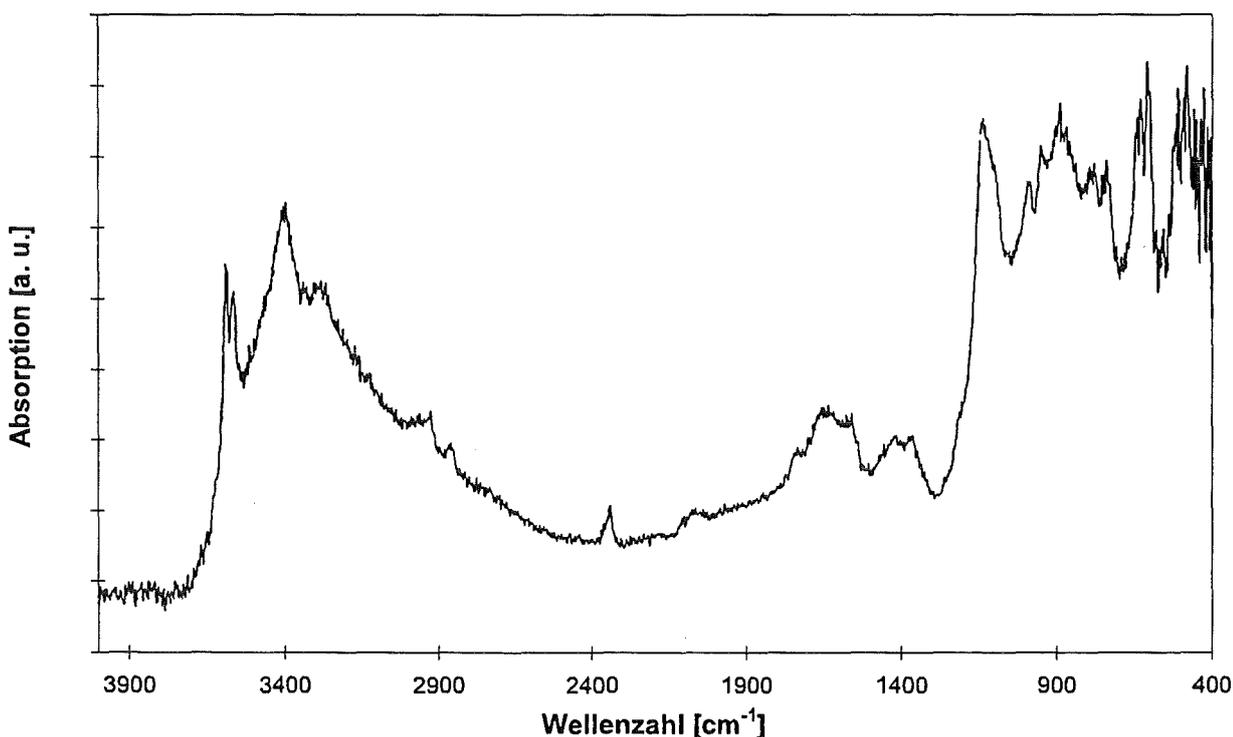
<sup>a</sup> PLS1-Algorithmus

<sup>b</sup> Root mean squared error of cross validation (Gleichung (32) in Anhang B)

**Tab. 6:** Abweichungen zwischen den durch Referenzanalytik ermittelten und den mit der PLS1-Kalibration und Kreuzvalidierung vorhergesagten Analytmassenbrüchen.

### 5.1.4 Charakterisierung der natürlichen Patina

Das photoakustische Spektrum der natürlichen Patina mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$  und 1024 Scans, zeigt Abbildung 27. Obwohl die photoakustische Zelle zuvor mit Helium gespült wurde, sind dennoch Spuren von absorbiertem Kohlendioxid ( $2350$  und  $2329\text{ cm}^{-1}$ ) und Feuchtigkeit ( $1700 - 1500\text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen. Dies ist mit der hohen Porosität der Probe zu erklären und ließ sich auch durch längeres Spülen (ca. 15 Minuten) nicht unterdrücken.



**Abb. 27:** FT-IR-PA Spektrum der natürlichen Patina mit einer Auflösung von  $2\text{ cm}^{-1}$ .

Die Form des Spektrums ist ähnlich denen der basischen Kupfersulfate Antlerit und Brochantit, die die Hauptbestandteile der Probe darstellen. Chalkanthit und Cuprit ließen sich in diesem Spektrum definitiv nicht nachweisen, da sie aufgrund ihrer geringen Intensität durch die stärkeren Banden von Antlerit und Brochantit überlagert werden.

Patina [cm <sup>-1</sup> ]	Antlerit Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> SO <sub>4</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	Brochantit Cu <sub>3</sub> (OH) <sub>4</sub> SO <sub>4</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	Kupfersulfat Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>4</sub> OSO <sub>4</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	Kupfernitrat Cu <sub>4</sub> (OH) <sub>6</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> [cm <sup>-1</sup> ]	Kupfercarbonat Cu <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (OH) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O [cm <sup>-1</sup> ]
3596	-	3596	3596	-	-
3586	3588	3586	-	-	-
3580	3580	-	-	-	-
3567	-	3572	3572	-	-
3464	-	3563	-	-	-
3555	-	-	-	3550	-
3488	3490	-	-	-	-
3470	-	-	-	3470	-
3412	-	-	-	3415	3410
3397	-	3402	-	-	-
3392	-	-	3390	-	-
3278	-	3278	-	-	-
3271	-	-	3273	-	-
3325	-	-	-	-	3320
2925	-	-	-	2925	-
1151	1155	-	-	-	-
1137	-	1138	1130	-	-
1123	-	1127	1120	-	-
1100	1102	-	-	-	-
1093	-	1090	1088	-	1096
1051	-	-	-	-	1050
987	988	990	-	-	-
944	-	950	-	-	-
889	-	-	-	890	-
883	880	878	-	878	880
848	850	-	-	-	-
821	-	-	-	-	817
779	-	780	-	780	-
752	750	-	-	-	750
738	-	734	-	-	-
667	-	-	-	675	-
640	640	-	-	-	-
630	-	631	-	-	-
608	-	-	605	-	-
602	-	602	-	-	-
596	-	-	597	-	-
579	-	-	-	-	580
509	-	-	-	510	-
491	488	-	-	-	-
484	-	-	488	-	-
480	-	482	-	-	-
473	-	470	-	-	-
431	-	-	-	-	430
427	-	-	-	427	-
421	-	-	420	-	-

Tab. 7: Identifikation verschiedener Substanzen in der natürlichen Patina anhand ihrer charakteristischen Absorptionen im FT-IR-PA Spektrum.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

---

Anhand der verschiedenen Absorptionsbanden konnten jedoch noch folgende Bestandteile dieser Probe identifiziert werden. So wurde ein weiteres basisches Kupfersulfat ( $\text{Cu}_4(\text{OH})_4\text{OSO}_4$ ) anhand der OH-Schwingungen bei  $3392\text{ cm}^{-1}$  identifiziert [Sec 87] [SW 88] [Sim 87].

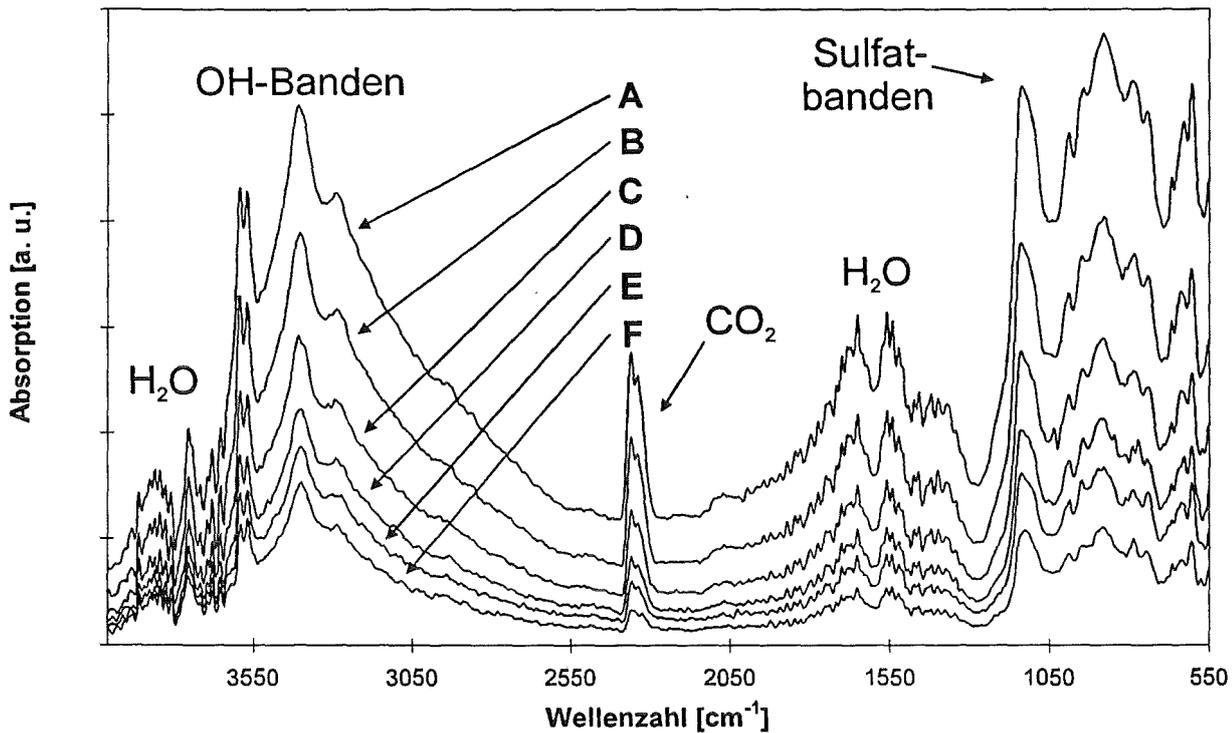
Die Absorptionsbanden bei  $3555$ ,  $3470$  und  $3412\text{ cm}^{-1}$  stammen von den OH-Schwingungen von Kupfer(II)-nitrat ( $\text{Cu}_4(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$ ), während die Bande bei  $3325\text{ cm}^{-1}$  die Anwesenheit von basischem Kupfercarbonat ( $\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) vermuten läßt [sec 87]. Eine Aufstellung der identifizierten Banden der natürlichen Patinaprobe ist in Tabelle 7 zusammengefaßt.

Die Bandenlagen stehen, wie oben erwähnt, in guter Übereinstimmung mit denen, die Secco durch Messung der reinen Substanzen in konventioneller Transmissionsinfrarotspektroskopie ermittelt hatte [Sec 87].

### 5.1.5 Tiefenprofil der natürlichen Patina

Wie in 2.6 bereits beschrieben, ändert sich bei der photoakustischen Spektroskopie die Eindringtiefe in die Probe durch Variation der Modulationsfrequenz. Folglich lassen sich mit Hilfe der PAS zerstörungsfrei Tiefenprofile von Substanzen aufnehmen, deren Aufbau sich mit der Tiefe ändert.

Um Änderungen in der Zusammensetzung mit der Tiefe zu bestimmen, wurde ein photoakustisches Tiefenprofil der Patinaschicht aufgenommen. Es wurden von der Probe, ohne dabei die Position innerhalb der photoakustischen Zelle zu verändern, photoakustische Spektren mit unterschiedlichen Spiegelgeschwindigkeiten bzw. Modulationsfrequenzen im Continuous-Scan-Modus gemessen. In Abbildung 28 sind die verschiedenen Spektren der Patina aufgeführt. Die den unterschiedlichen Spiegelgeschwindigkeiten korrespondierenden Modulationsfrequenzen sind aus Tabelle 2 zu entnehmen.



**Abb. 28:** Continuous-Scan FT-IR-PAS Spektren der natürlichen Patina, aufgenommen mit folgenden Spiegelgeschwindigkeiten: (A)  $0,101 \text{ cm s}^{-1}$ , (B)  $0,190 \text{ cm s}^{-1}$ , (C)  $0,253 \text{ cm s}^{-1}$ , (D)  $0,316 \text{ cm s}^{-1}$ , (E)  $0,475 \text{ cm s}^{-1}$  und (F)  $0,633 \text{ cm s}^{-1}$ .

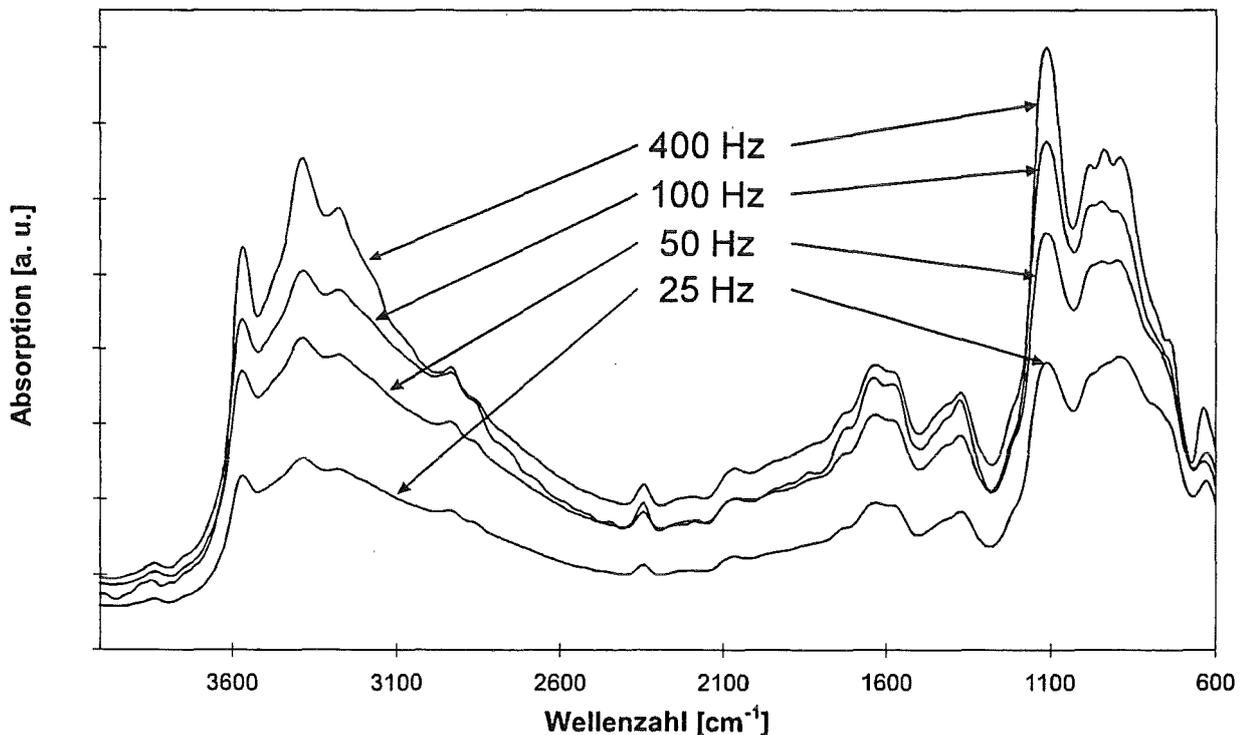
Rein qualitativ war zu erkennen, daß mit zunehmender Spiegelgeschwindigkeit und damit verbundenen höheren Modulationsfrequenzen, die Eindringtiefe geringer und folglich auch das photoakustische Signal kleiner wurde (Gleichung 15). Beim direkten Vergleich der verschiedenen Spektren war, abgesehen von den unterschiedlichen Signalintensitäten, kein signifikanter Unterschied in der Zusammensetzung der Probe zu sehen. Auch die Verhältnisse der Banden über den gesamten Modulationsfrequenzbereich hinweg blieben zueinander konstant. Dies deckt sich auch mit entsprechenden Befunden von Salnick et al. [SF 95].

Bei der Continuous-Scan-Methode wurde jede Wellenlänge des Spektrums mit ihrer eigenen Modulationsfrequenz behaftet. Folglich war auch die Eindringtiefe über das gesamte Spektrum hinweg nicht konstant. Bei geringen Wellenzahlen war, wie bereits erwähnt, die Eindringtiefe größer als bei höheren. Dieser Sachverhalt gestaltet demnach die Interpretation dieser Spektren schwierig.

Des Weiteren waren im Continuous-Scan keine geringeren Modulationsfrequenzen verfügbar, so daß nur eine sehr dünne Schicht der oberen Patina erfaßt wurde, in der sich die Zusammensetzung mit der Tiefe nicht änderte. In dieser scheint die Zusammensetzung einigermaßen homogen zu sein, denn es zeigten sich keine Unterschiede.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Um eine konstante und geringere Modulationsfrequenz über den gesamten Spektralbereich hinweg zu erhalten wurde die Step-Scan Technik angewandt. Bei dieser Methode sind Modulationsfrequenzen bis 25 Hz auf allen Wellenlängen verfügbar. In Abbildung 29 sind die Step-Scan FT-IR-PA Spektren der natürlichen Patina gezeigt, die mit unterschiedlichen Modulationsfrequenzen aufgenommen wurden.



**Abb. 29:** Step-Scan FT-IR-PAS Spektren der natürlichen Patina aufgenommen mit folgenden Modulationsfrequenzen: 400 Hz, 100 Hz, 50 Hz und 25 Hz.

Entgegen der Erwartung, daß das photoakustische Signal mit abnehmender Modulationsfrequenz ansteigt, verringert sich dieses ab einer Frequenz von 100 Hz drastisch. Im Vergleich zu den Messungen im Continuous-Scan sind in diesem Fall die Banden im Step-Scan weniger gut aufgelöst und zeigen eine etwas höhere Halbwertsbreite. Auch beim Vergleich des 400 Hz Spektrums mit dem bei 25 Hz zeigte sich dies sehr deutlich. Es sind typische Anzeichen für Sättigungseffekte (siehe 2.6.2). Dabei entspricht das photoakustische Spektrum nicht mehr dem Absorptionsspektrum der Probe. Übertragen auf die Patina, bedeutet dies, daß die thermische Diffusionslänge  $\mu_P$  in der Größenordnung der optischen Absorptionslänge  $\mu_\beta$  war. Folglich wurden die thermischen Wellen aus tiefer gelegenen Schichten bis zur Probenoberfläche so stark gedämpft, so daß sie keinen Beitrag mehr zum

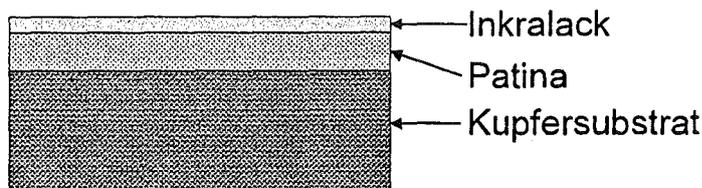
photoakustischen Signal leisten konnten. Die Signalsättigung ließe sich nur durch Erhöhung der Modulationsfrequenz umgehen (die thermische Diffusionslänge  $\mu_P$  wird nach Gleichung (15) größer als die optische Absorptionslänge  $\mu_\beta$ ), was allerdings im Widerspruch zur ursprünglichen Absicht stand, die Modulationsfrequenz zu verringern. Folglich sind die Step-Scan photoakustischen Spektren der natürlichen Patina in bezug auf die Tiefenprofilierung von geringem Aussagewert. Dies könnte unter anderem auch damit zusammenhängen, daß die Patinaschicht in sich keineswegs homogen ist. Denn Salnick et al. zeigten durch die photothermische Ablenkung (PDS) und die dazugehörigen photothermischen Abbildungen, daß die Patinaschicht zahlreiche Einschlüsse unterschiedlicher Art enthält und die Schicht morphologisch nicht einheitlich ist [SFKVA 95].

Zusammenfassend ergibt sich folgendes Bild: Die photoakustische Charakterisierung künstlich korrodierter Kupferproben war sowohl im MIR- wie auch im NIR-Bereich mittels der Continuous-Scan-Technik gut möglich. Auch die photoakustische Quantifizierung synthetischer Antlerit- und Brochantit-Mischungen standen in guter Übereinstimmung mit den Werten der Referenzanalytik. Die Hauptbestandteile der chemisch sehr komplex aufgebauten Kupferpatina konnten zerstörungsfrei durch FT-IR-PAS unterschieden werden. Tiefenprofile mittels der Step-Scan-Technik waren wegen rasch eintretender Signalsättigung nur wenig aussagekräftig.

### 5.1.6 Oberflächenkonservierung von natürlicher Patina mittels Inkralack

Man sucht nach Möglichkeiten die Patina durch geeignete Schutzschichten zu konservieren, ohne deren Aussehen zu verändern. Daher ist man bemüht, einen transparenten Lack zu finden, der für lange Zeit die darunter liegende Schicht vor direkten Einflüssen der Atmosphäre schützt.

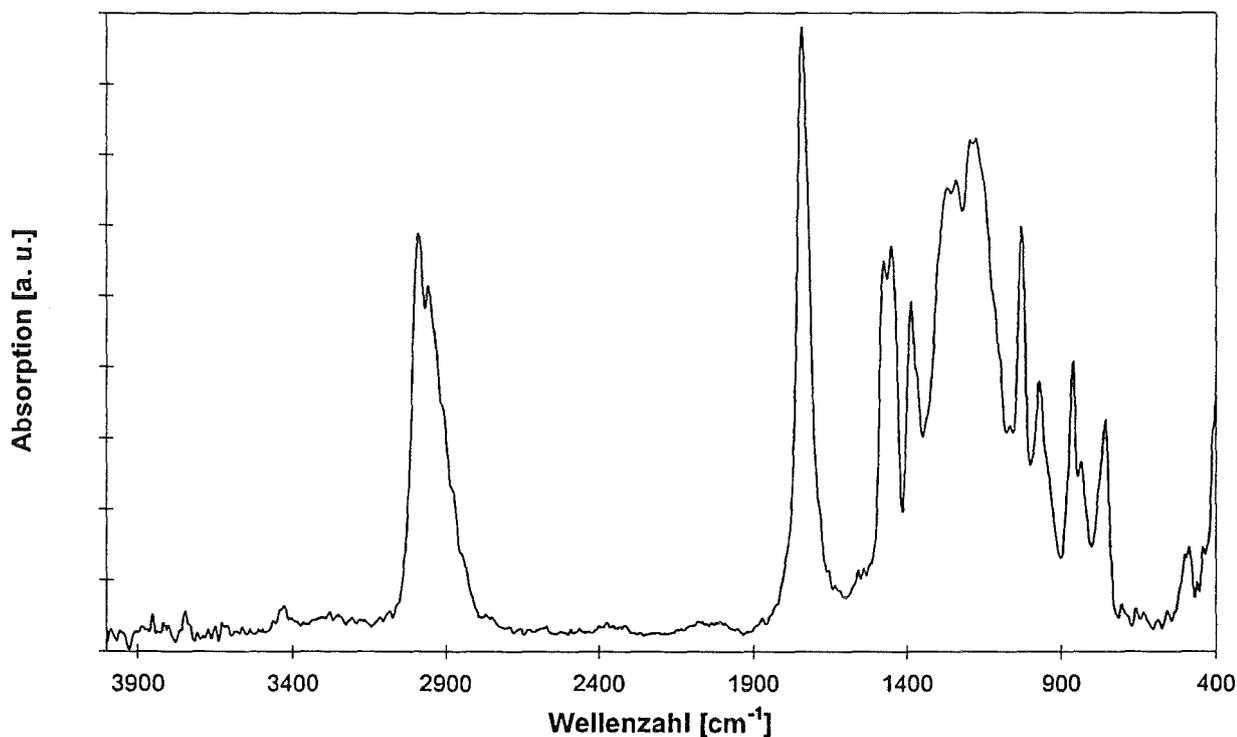
Schon früher hatte man für den Gebrauch in Räumen konventionelle Lacke auf Basis von Cellulosenitrat (Zapon-Lack) mit zufriedenstellendem Erfolg eingesetzt. Für atmosphärische Anwendungen haben sich Acryllacke, wie Inkralack (Nitrolack), besser bewährt. Es handelt sich um einen lufttrocknenden Lack, der die UV-Strahlung durch Benzotriazol-derivate absorbiert und durch Zusatz von Antioxidantien die weitere Korrosion unterbindet. Dadurch sollen Filmrisse im Lack verhindert werden.



**Abb. 30:** Schematische Darstellung der beschichteten Patina.

Im folgenden wurde untersucht, ob sich die Patinabestandteile und deren mögliche Veränderungen nach der Beschichtung mit Inkralack noch nachweisen lassen. Dazu wurde eine Patinaprobe mittels Spincoating mit einer ca. 10 - 25  $\mu\text{m}$  dicken Lackschicht (bestimmt durch mechanische Differenzmessung) versehen und anschließend photoakustisch im Continuous- und Step-Scan-Modus vermessen. Die exakte Bestimmung der Lackschichtdicke, war aufgrund der uneinheitlichen Oberflächenstruktur der Patina nicht möglich.

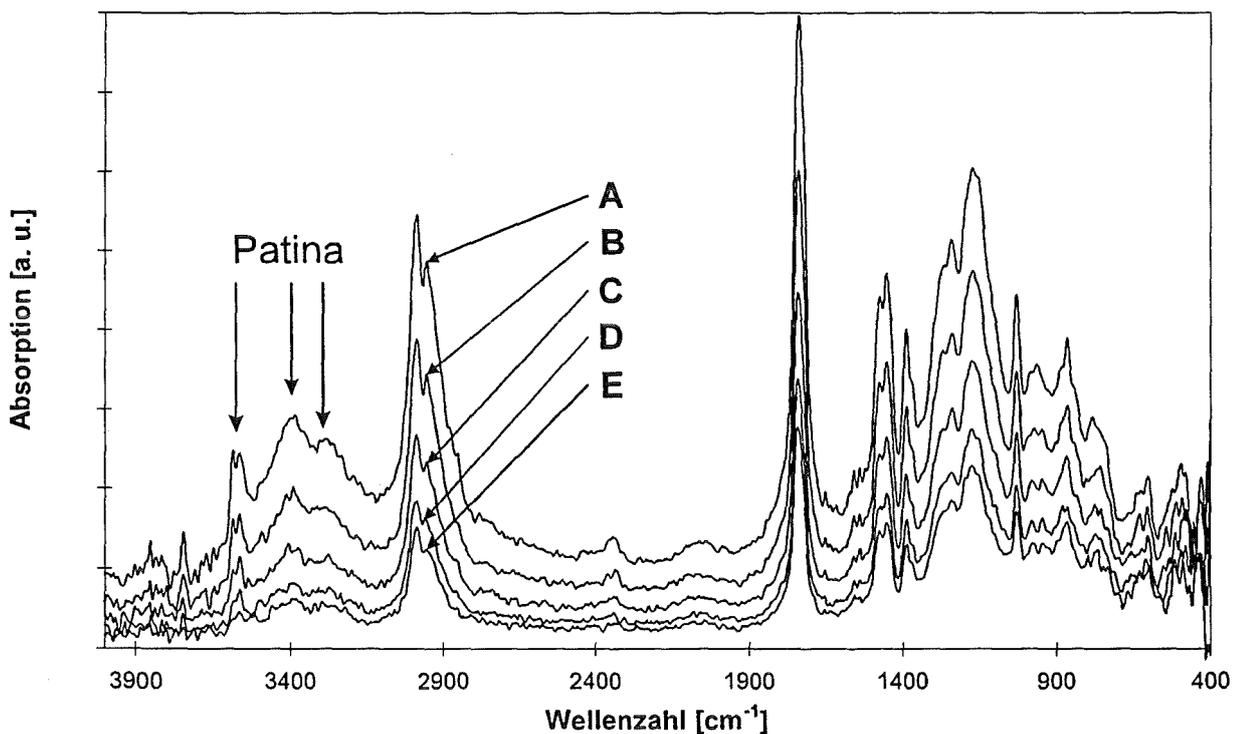
Abbildung 31 zeigt das FT-IR-PA Spektrum von reinem Inkralack. Die breite Bande bei 2988  $\text{cm}^{-1}$  ist den C-H-Schwingungen von  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen zuzuordnen. Die Absorptionsbande bei 1744  $\text{cm}^{-1}$  ist charakteristisch für Carbonylschwingungen, die Banden bei 1452, 1388 und 756  $\text{cm}^{-1}$  stammen von  $\text{CH}_2$ -Schwingungen. Die Banden bei 1241 und 1176  $\text{cm}^{-1}$  sind auf C-O-C-Schwingungen zurückzuführen.



**Abb. 31:** FT-IR-PA Spektrum von Inkralack.

Aus dem Continuous-Scan Tiefenprofil sind bei abgestuften Spiegelgeschwindigkeiten (A)  $0,101 \text{ cm s}^{-1}$ , (B)  $0,190 \text{ cm s}^{-1}$ , (C)  $0,253 \text{ cm s}^{-1}$ , (D)  $0,316 \text{ cm s}^{-1}$  und (E)  $0,475 \text{ cm s}^{-1}$  in Abbildung 32 einerseits deutlich die charakteristischen Banden vom Inkralack ( $2988, 1740, 1452, 1388, 1241$  und  $1176 \text{ cm}^{-1}$ ) und andererseits die Absorptionen der Patina ( $3588, 3490, 3402$  und  $3278 \text{ cm}^{-1}$ ) zu erkennen. Die Absorptionsbanden unterhalb von  $1200 \text{ cm}^{-1}$  werden durch die starken Banden des Inkralacks überlagert.

Mit abnehmender Spiegelgeschwindigkeit wächst das Verhältnis der Signalintensitäten von der Patina zu der vom Inkralack. Dies läßt sich damit erklären, daß bei höheren Frequenzen das photoakustische Signal ausschließlich vom Inkralack stammt. Mit abnehmender Frequenz dringt die Strahlung tiefer in die Probe, so daß auch Absorptionen von der Patina einen Beitrag zum Signal leisten. Daher steigen mit zunehmender Eindringtiefe die Signale der Patina relativ zum Lack an.



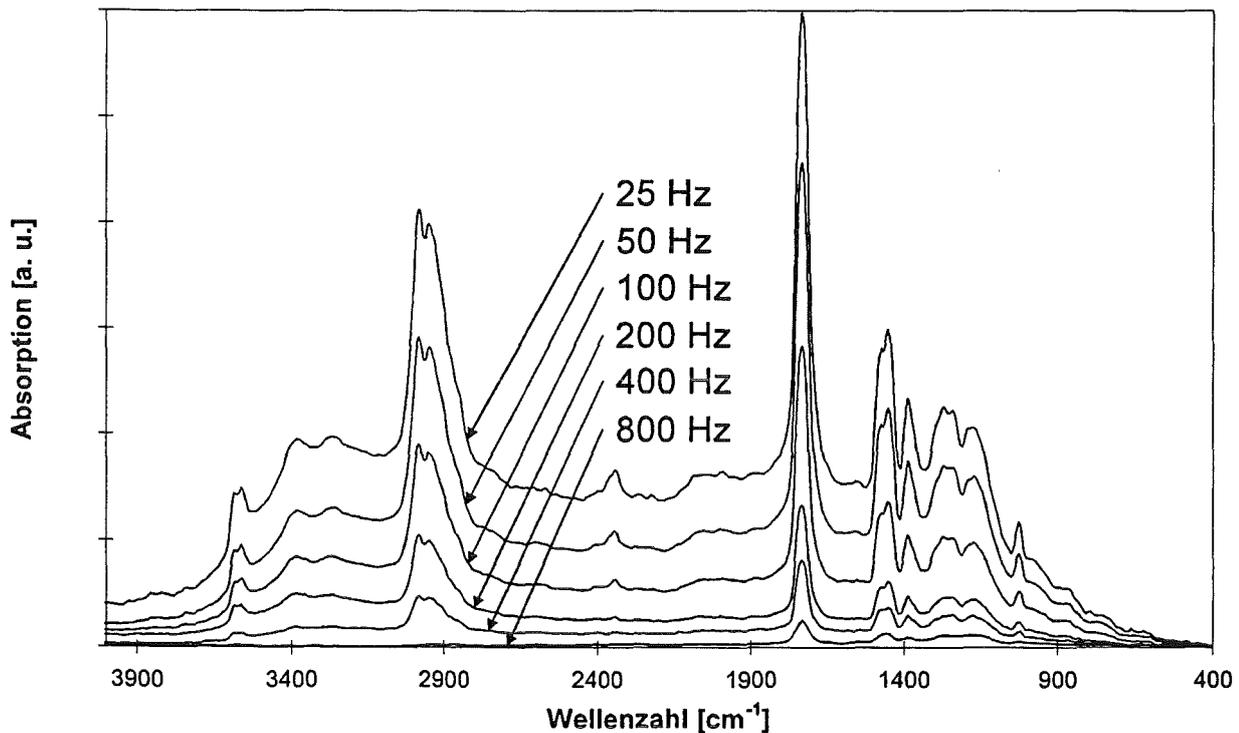
**Abb. 32:** Continuous-Scan FT-IR-PAS Tiefenprofil der mit Inkralack beschichteten Patina, aufgenommen mit folgenden Spiegelgeschwindigkeiten:  
 (A)  $0,101 \text{ cm s}^{-1}$ , (B)  $0,190 \text{ cm s}^{-1}$ , (C)  $0,253 \text{ cm s}^{-1}$ , (D)  $0,316 \text{ cm s}^{-1}$  und  
 (E)  $0,475 \text{ cm s}^{-1}$ .

Für das Step-Scan FT-IR-PAS Tiefenprofil gilt ähnliches. Die Spektren wurden mit 800, 400, 200, 100, 50 und 25 Hz aufgenommen und sind in Abbildung 33 beziehungsweise in Abbildung

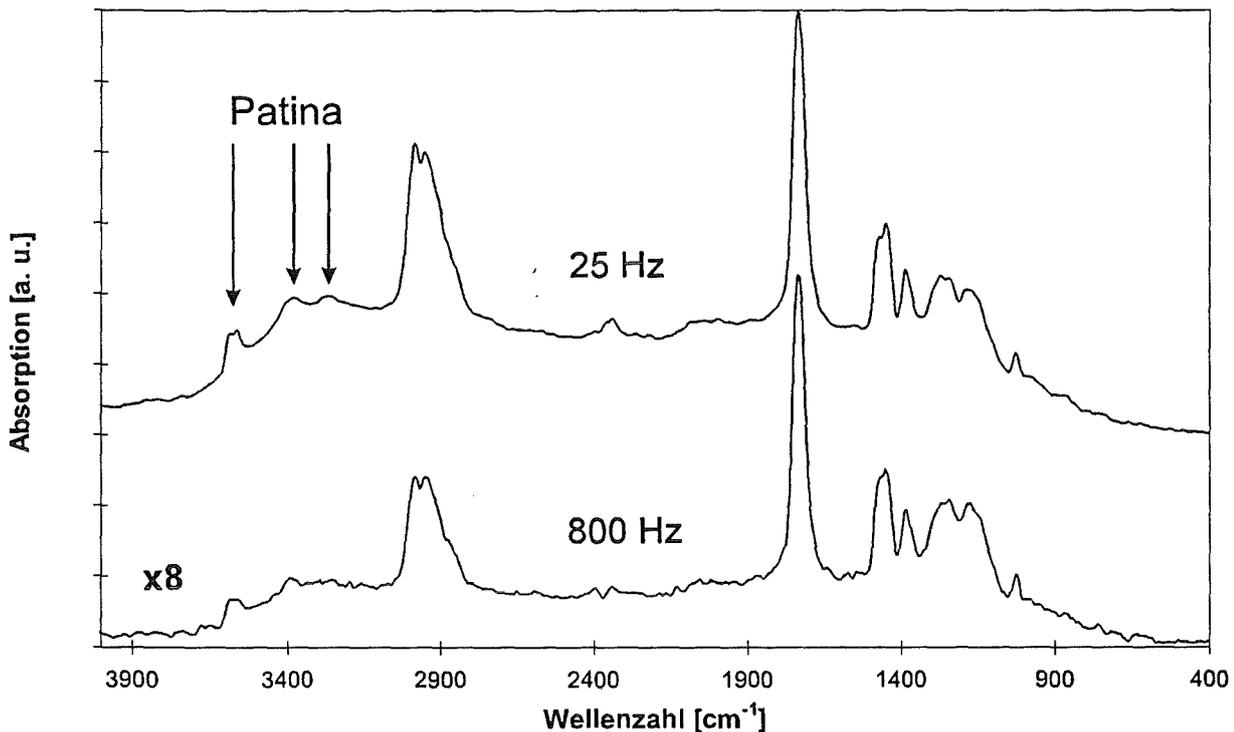
## 5 Ergebnisse und Diskussion

34 gezeigt. Bei 800 und 400 Hz sind nur die Signale vom Inkralack zu erkennen. Erst bei Modulationsfrequenzen unterhalb von 200 Hz kommen die Banden der Patina zum Vorschein (3596, 3588, 3386, 3490, 3397 und 3278  $\text{cm}^{-1}$ ). Aus der schlechten Auflösung und erhöhten Halbwertsbreite der Patina-Banden im Bereich von 3600 bis 3200  $\text{cm}^{-1}$  sind bereits Sättigungseffekte zu erkennen. Aufgrund der optischen und thermischen Eigenschaften ist bei der Patina die Step-Scan-Methode zur Messung von Tiefenprofilen weniger geeignet, als die Continuous-Scan-Technik. Sind die Inkralackschichten dicker, so versagt auch die Continuous-Scan-Methode, weil die Eindringtiefe der Anregungsstrahlung in die Probe zu gering ist. Für diesen Fall ist der Step-Scan Modus besser geeignet.

Der starke Abfall der Signalintensität unterhalb von 1200  $\text{cm}^{-1}$  bei den Step-Scan Spektren ist auf die Phasenmodulation zurückzuführen.



**Abb. 33:** Step-Scan FT-IR-PAS Tiefenprofil einer mit Inkralack beschichteten Patina.

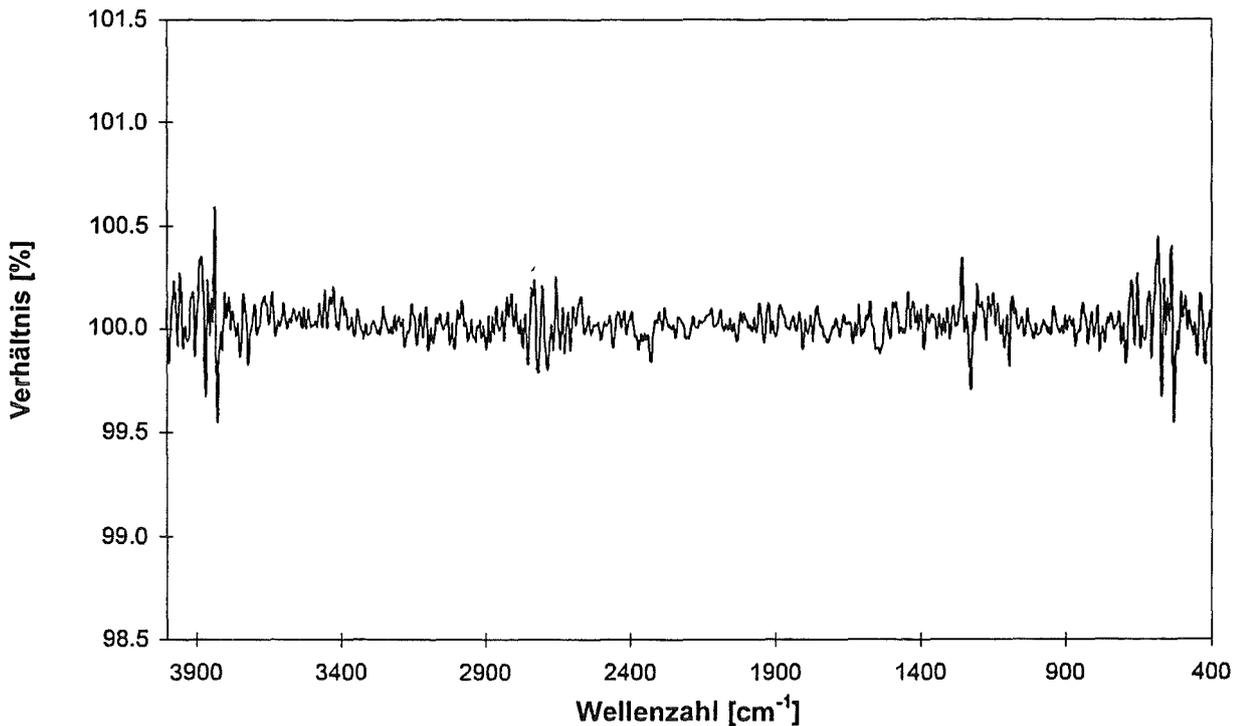


**Abb. 34:** Step-Scan FT-IR-PAS Tiefenprofil einer mit Inkralack beschichteten Patina, aufgenommen mit 800 Hz und 25 Hz.

An den mit Inkralack geschützten Proben der natürlichen Patina konnte in den für Infrarot transparenten Bereichen die Banden der Patina deutlich identifiziert werden, und zwar sowohl durch Continuous- als auch durch Step-Scan-Technik.

### 5.1.7 Messungen mit dem aufsetzbaren photoakustischen Sensor

Wie in 4.4 bereits erwähnt, wird die Empfindlichkeit eines Detektors und dessen Signal-Rausch-Verhältnis, in diesem Fall vom photoakustischen Sensor, durch ein Basislinienspektrum (100%-Linie) beschrieben. In Abbildung 35 ist die Basislinie der Carbon-Black Einkanalabsorptionsspektren gezeigt. Die Spektren wurden jeweils mit 256 Scans und einer Auflösung von  $16 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen. Das Peak-zu-Peak-Rauschen lag im Bereich von  $2000 \text{ cm}^{-1}$  unterhalb von 5% und zeigt daher eine geringere Empfindlichkeit als die der photoakustischen Zelle der Firma MTEC, was unten erläutert wird.



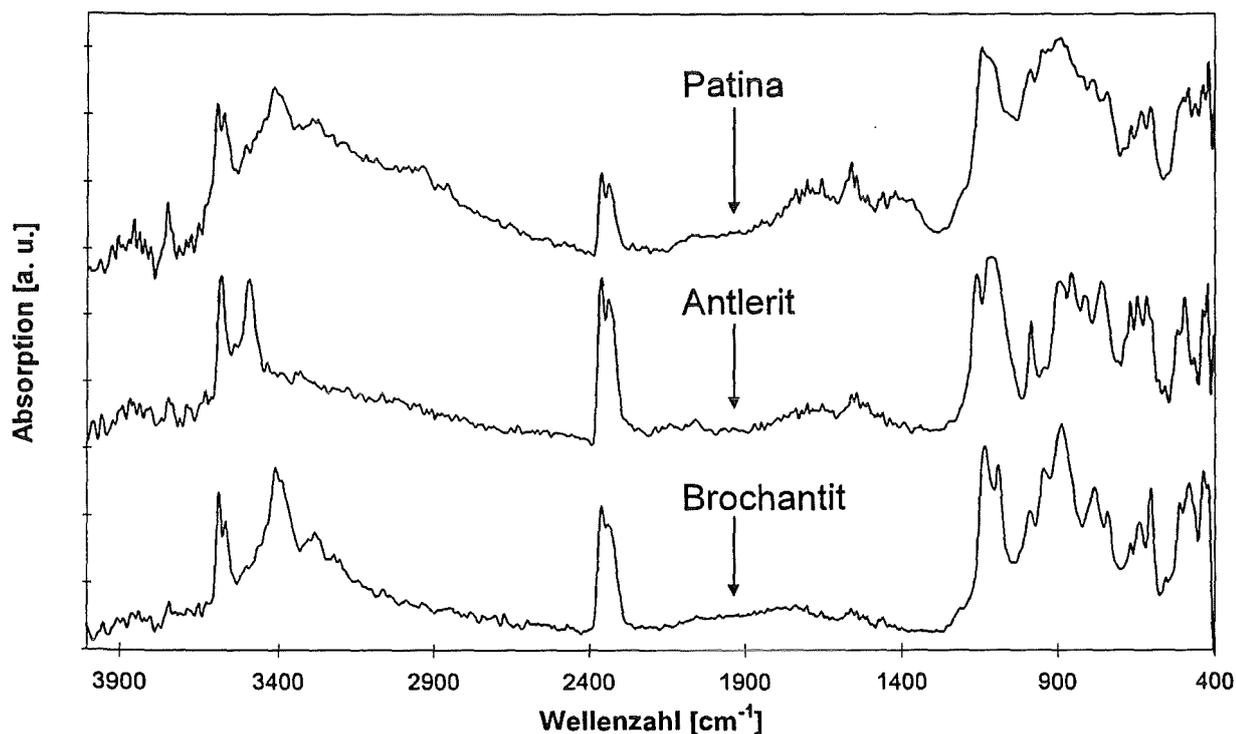
**Abb. 35:** 100%-Linie zur Bestimmung des Rauschpegels des photoakustischen Sensors, berechnet aus dem Quotienten zweier Einkanalabsorptionsspektren von Carbon-Black bei einer Spiegelgeschwindigkeit von  $v_s = 0,101 \text{ cm s}^{-1}$ .

Die Continuous-Scan FT-IR-PA Spektren von künstlichem Antlerit, Brochantit und der natürlichen Patina, bei einer Spiegelgeschwindigkeit von  $0,101 \text{ cm s}^{-1}$ , sind in Abbildung 36 dargestellt. Der aufsetzbare photoakustische Sensor befand sich außerhalb vom FT-IR Spektrometer, wie Abbildung 13 zeigt.

Der Vergleich der Spektren mit denen der MTEC-Zelle (siehe Abbildung 22), zeigt in bezug auf die Lage der Absorptionsbanden keine Unterschiede. Jedoch sind die mit dem externen Sensor aufgenommenen Spektren mit einem stärkeren Rauschen behaftet und zusätzlich erscheinen in den Bereichen um  $\sim 3800$ ,  $\sim 2350$  und  $\sim 1500 \text{ cm}^{-1}$  neue Banden. Diese Banden sind auf Anwesenheit von  $\text{CO}_2$  und Feuchtigkeit zurückzuführen. Durch das Spülen der photoakustischen Zelle mit Helium, was bei diesem Sensor noch nicht möglich war, werden normalerweise diese Störsubstanzen größtenteils entfernt. Zusätzlich wird das photoakustische Signal, wie in 4.2 beschrieben, durch das Inertgas erhöht, womit auch die geringere Signalintensität erklärt werden kann. Das stärkere Rauschen wird durch den großen Abstand zwischen Probe und KBr-Fenster ( $\sim 7,5 \text{ mm}$ ) und dem folglich hohen Zellvolumen verursacht

(siehe 4.1). Um das Signal-Rausch-Verhältnis zu verbessern wurde die Scanzahl auf 256 erhöht, was mit einer Verlängerung der Meßzeit verbunden war.

Bei der Konstruktion des Sensors wurde das Mikrofon in der Zelle räumlich vom Vorverstärker getrennt und durch ein abgeschirmtes Kabel verbunden. Die Abschirmung war jedoch nicht ausreichend, so daß die geringen Signale vom Mikrofon von Frequenzstörungen mit einem 50 Hz Rauschen durch das Stromnetz überlagert waren.



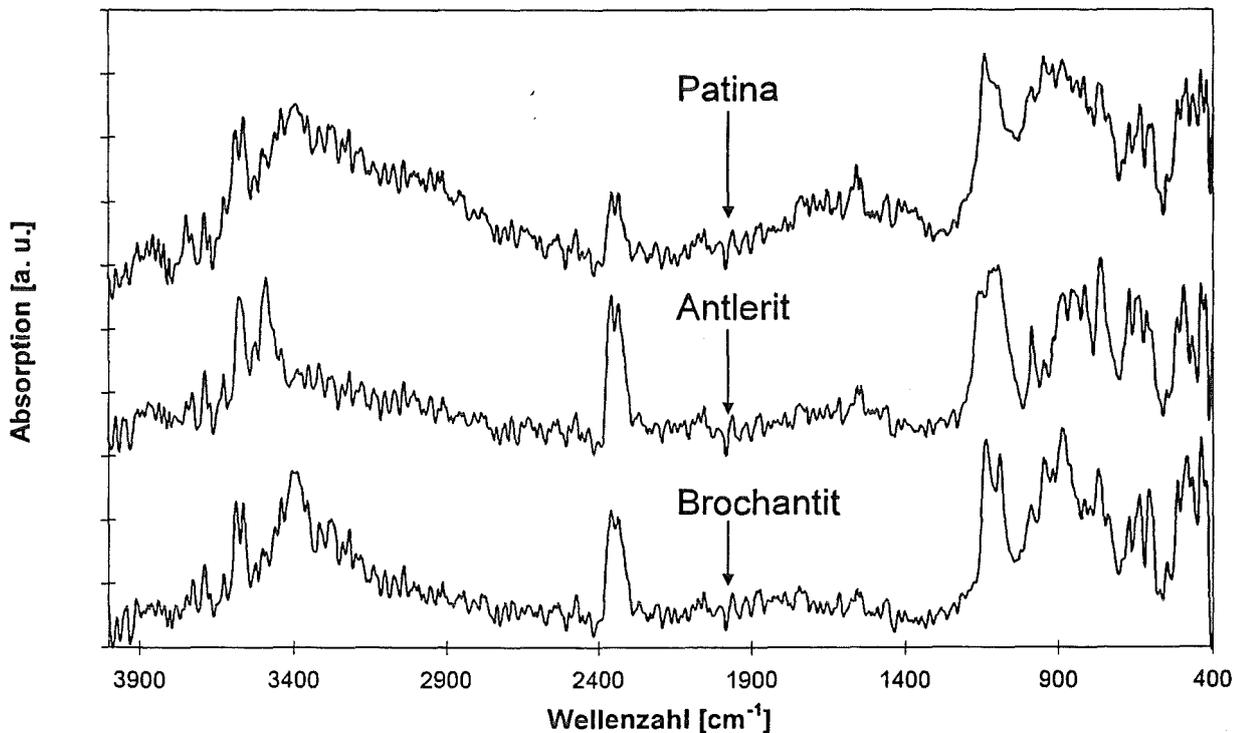
**Abb. 36:** Continuous-Scan FT-IR-PAS Spektren von künstlichem Antlerit, Brochantit und der natürlichen Patina, aufgenommen mit dem aufsetzbaren photoakustischen Sensor.

Ähnlich wie bei den Continuous-Scan Spektren verhält es sich mit denen im Step-Scan-Modus. Auch bei diesen Messungen befand sich der photoakustische Sensor außerhalb des Spektrometers. In Abbildung 37 sind diese Spektren dargestellt. Die Modulationsfrequenz betrug 100 Hz.

Qualitativ erscheinen die Absorptionsbanden bei den gleichen Wellenzahlen wie bei der Continuous-Scan-Methode. Es sind auch die oben beschriebenen Banden der Störsubstanzen zu erkennen. Allerdings sind diese Spektren mit einem noch höheren Rauschen behaftet. Verursacht wird dies einerseits durch die längeren Meßzeiten, der höheren Stoßempfindlichkeit

## 5 Ergebnisse und Diskussion

des Interferometers im Step-Scan Betrieb und andererseits den geringeren Signalintensitäten in diesem Modus bei gleichem Grundrauschen. Auch hier machte sich die oben beschriebene Signalüberlagerung bemerkbar.



**Abb 37:** Step-Scan FT-IR-PAS Spektren von künstlichem Antlerit, Brochantit und der natürlichen Patina, aufgenommen mit dem aufsetzbaren photoakustischen Sensor.

Diese Experimente zeigen, daß es prinzipiell möglich ist einen externen Sensor zu verwenden. Um die Qualität der Sensorspektren zu erhöhen, müßten allerdings einige konstruktive Veränderungen vorgenommen werden, die vor allem die Möglichkeit der Spülung mit Helium und eine verbesserte Abschirmung gegen Netzschwingungen betreffen. Letzteres wäre durch Einbau des Vorverstärkers unmittelbar in die externe Zelle leicht möglich.

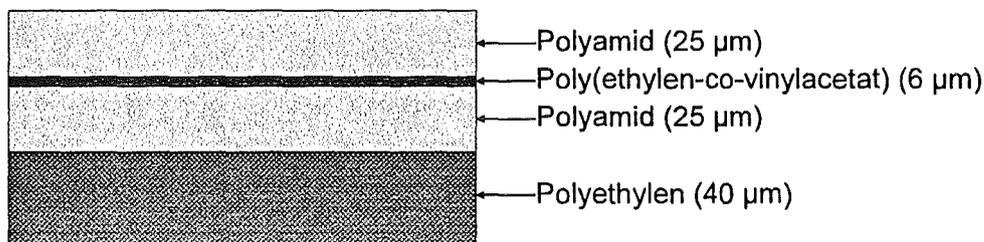
Ein Vergleich der mit dem aufsetzbaren photoakustischen Sensor und mit der MTEC Zelle aufgenommenen Spektren zeigte, daß diese qualitativ identisch sind und folglich die Funktionalität der neu entwickelten Zelle offensichtlich ist. Die Spektren der MTEC Zelle weisen lediglich ein etwas besseres Signal-Rausch-Verhältnis auf und werden nicht durch Absorptionsbanden von Wasser und Kohlendioxid beeinträchtigt. Diese nur apparativ bedingten Schwächen lassen sich durch die vorgeschlagenen Veränderungen beheben. Dann wären in Verbindung mit einem geeigneten FT-IR-Gerät Messungen vor Ort möglich.

## 5.2 Polymerfilme

Die Verwendung von FT-IR-PA zur Aufnahme von Tiefenprofilen ist bereits in 2.6 beschrieben. Die einfache Beziehung zwischen der Eindringtiefe und der Modulationsfrequenz (Gleichung 15) gilt für den Step-Scan-, genauso wie für Continuous-Scan-Modus, wobei im letzteren Fall darauf geachtet werden muß, daß die Eindringtiefe zusätzlich noch abhängig von der Wellenlänge der anregenden Strahlung ist. Im folgenden sollen die verschiedenen Techniken der Tiefenprofilierung anhand von laminar aufgebauten Polymerfilmen veranschaulicht werden. Zur Unterscheidung dieser sollten die einzelnen Komponenten charakteristische Absorptionen haben, während die restlichen in diesem Bereich transparent sind. Zu den Proben zählen thermisch dünne Mehrschichtenfolien, wobei die Lamine in vergleichbarer Dicke sind und thermisch dicke Polymere, deren Oberflächen mit thermisch dünnen Schichten versehen sind.

### 5.2.1 Vierschichtenfolie

Der 96 µm dicke Polymerfilm, aus Polyethylen, Polyamid und Ethylen-Vinylacetat-Copolymer, ist ein Beispiel für eine Mehrschichtenfolie, deren Komponenten thermisch dünn sind. Jede Polymerschicht hat ein charakteristisches Absorptionsverhalten, wobei es allerdings teilweise zu Überlappungen dieser Banden kommt. In Abbildung 38 ist der Aufbau der Folie mit den entsprechenden Schichtdicken der einzelnen Komponenten gezeigt.



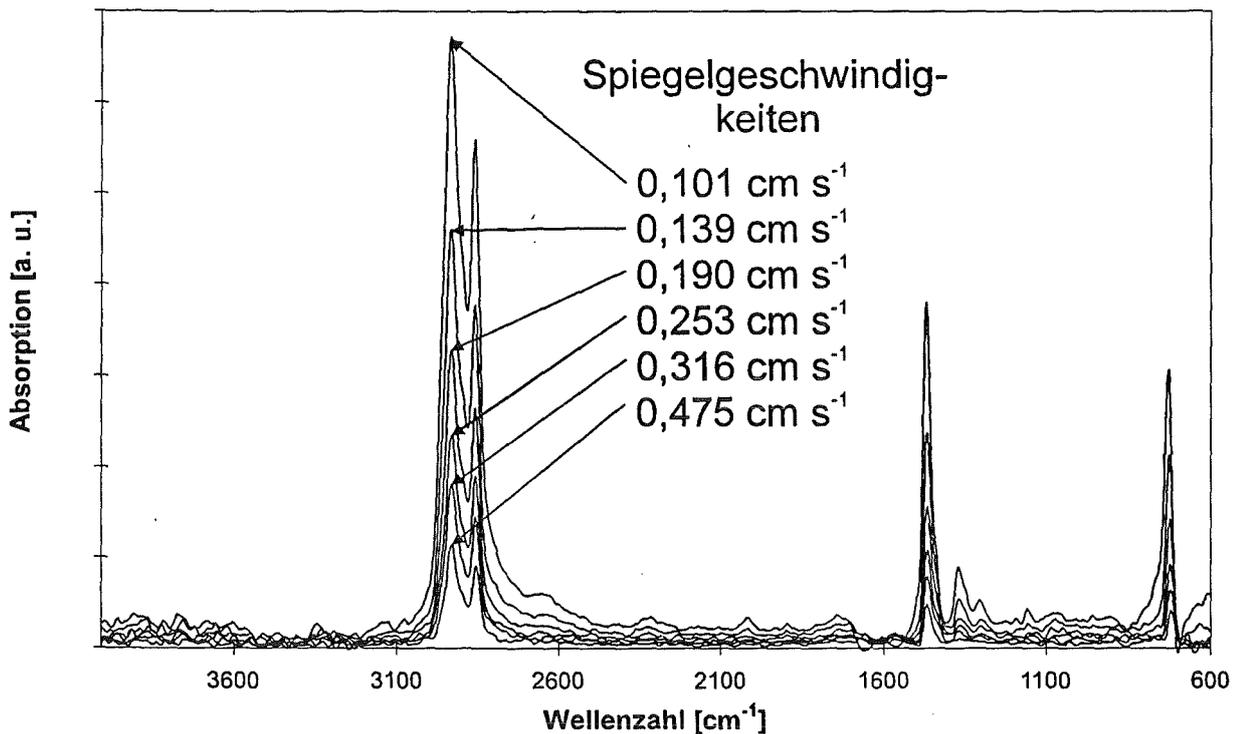
**Abb. 38:** Schematischer Aufbau der Vierschichtenfolie.

Durch Continuous-Scan FT-IR-PA Messungen der reinen Komponenten wurden ihre charakteristischen Absorptionsbanden ermittelt. Für Polyethylen sind dies die Schwingungen

bei 2930, 2855, 1469 und 730  $\text{cm}^{-1}$ , die den verschiedenen C-H-Schwingungen zugeordnet werden können. Die wichtigsten Banden von Polyamid erscheinen bei 3316  $\text{cm}^{-1}$  für die N-H-Schwingung, bei 1657  $\text{cm}^{-1}$  für die Carbonylschwingung (C=O), bei 1560  $\text{cm}^{-1}$  die N-H / C-N Kombinationsschwingung und bei 1374  $\text{cm}^{-1}$  eine weitere Kombinationsschwingung von N-H und C-N. Für das Polyethylen-Vinylacetat-Copolymer ist die C-H-Schwingung bei 2919  $\text{cm}^{-1}$ , die Carbonylschwingung bei 1738  $\text{cm}^{-1}$  und die C-O-C-Schwingung bei 1241  $\text{cm}^{-1}$  charakteristisch.

### 5.2.1.1 FT-IR-PA Amplitudenspektren der Continuous-Scan Messungen

In Abbildung 39 sind die Continuous-Scan Spektren der Vierschichtenfolie dargestellt, die über einen Spiegelgeschwindigkeitsbereich von 0,101 bis 0,475  $\text{cm s}^{-1}$  aufgenommen wurden. Die verschiedenen Spiegelgeschwindigkeiten im Continuous-Scan werden auch in HeNe-Laser Interferogrammfrequenzen, wie in Abbildung 39 zu erkennen ist, angegeben. Bei dieser Messung war die Folie mit der Polyethylenseite als erste obere Schicht in der photoakustischen Zelle ausgerichtet.



**Abb. 39:** Continuous-Scan FT-IR-PA Spektren der Vierschichtenfolie, aufgenommen mit Spiegelgeschwindigkeiten im Bereich von  $0,101$  bis  $0,475 \text{ cm s}^{-1}$ , (die Polyethylenseite lag oben).

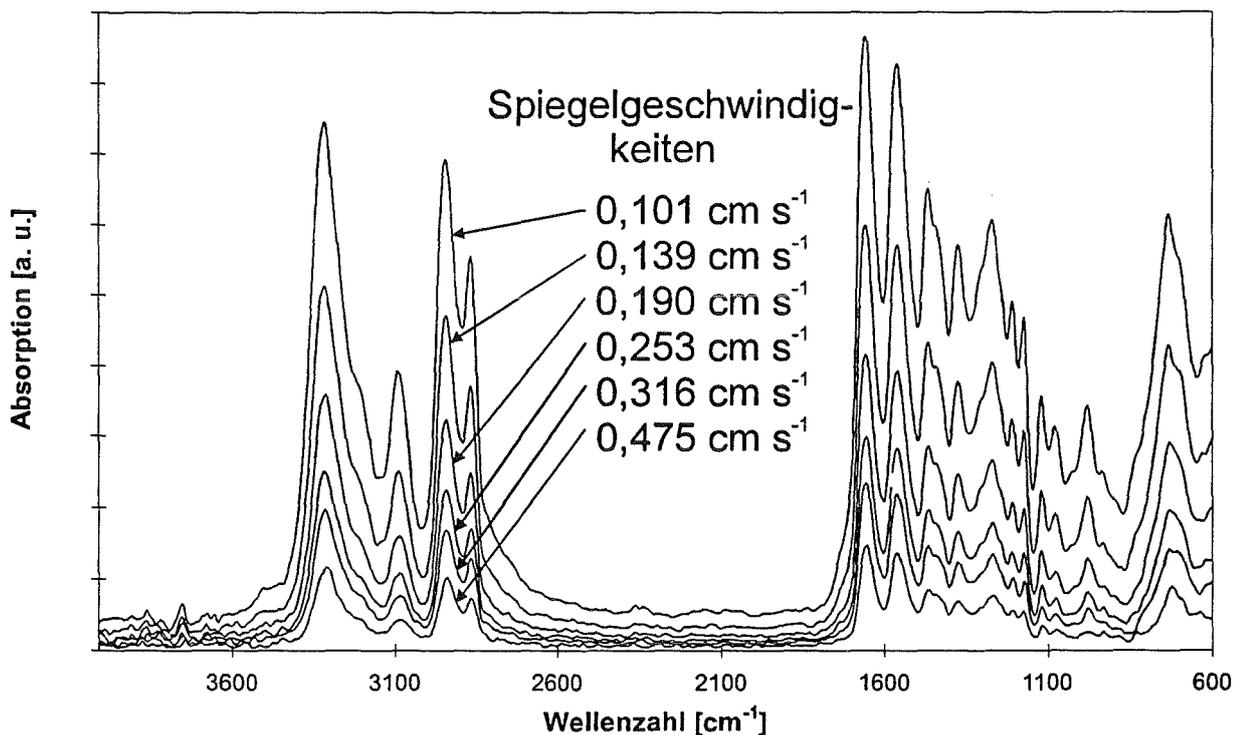
Es ist zu erkennen, daß die 6 Spektren das Polyethylen darstellen und sich nur in ihrer Intensität unterscheiden. Folglich war die Eindringtiefe, selbst mit der geringsten Spiegelgeschwindigkeit ( $0,101 \text{ cm s}^{-1}$ ), nicht ausreichend, daß Absorptionen der Polyamidschicht in  $40 \mu\text{m}$  Tiefe einen nennenswerten Beitrag zum Spektrum liefern konnten.

Aus Tabelle 8 sind die Modulationsfrequenzen für charakteristische Banden der Vierschichtenfolie für jede der 6 Spiegelgeschwindigkeiten (Vel.) angegeben. Aus diesen Modulationsfrequenzen lassen sich nach Gleichung 15 die maximalen Eindringtiefen berechnen. Für eine Wellenzahl von  $3316 \text{ cm}^{-1}$  und einer Spiegelgeschwindigkeit von  $0,101 \text{ cm s}^{-1}$  ergibt sich im Continuous-Scan eine Modulationsfrequenz von  $335 \text{ Hz}$ . Mit einer Diffusivität von  $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  für Polyethylen erhält man für die  $3316 \text{ cm}^{-1}$ -Bande eine maximale Eindringtiefe von  $10 \mu\text{m}$ .

## 5 Ergebnisse und Diskussion

<u>Vel.</u>	<u>3316</u>	<u>2943</u>	<u>2930</u>	<u>2866</u>	<u>1657</u>	<u>1560</u>	<u>1469</u>	<u>733</u>	<u>730</u>
[cm s <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]								
<b>0,101</b>	335	297	296	289	167	157	148	74	73
<b>0,139</b>	461	409	407	398	230	217	204	101	100
<b>0,190</b>	630	560	556	544	314	296	279	139	138
<b>0,253</b>	839	745	741	725	419	394	371	185	184
<b>0,316</b>	1048	930	926	906	524	492	464	231	230
<b>0,475</b>	1575	1398	1392	1361	787	741	698	348	374

**Tab. 8:** Modulationsfrequenzen für verschiedene Spiegelgeschwindigkeiten und charakteristische Wellenzahlen.

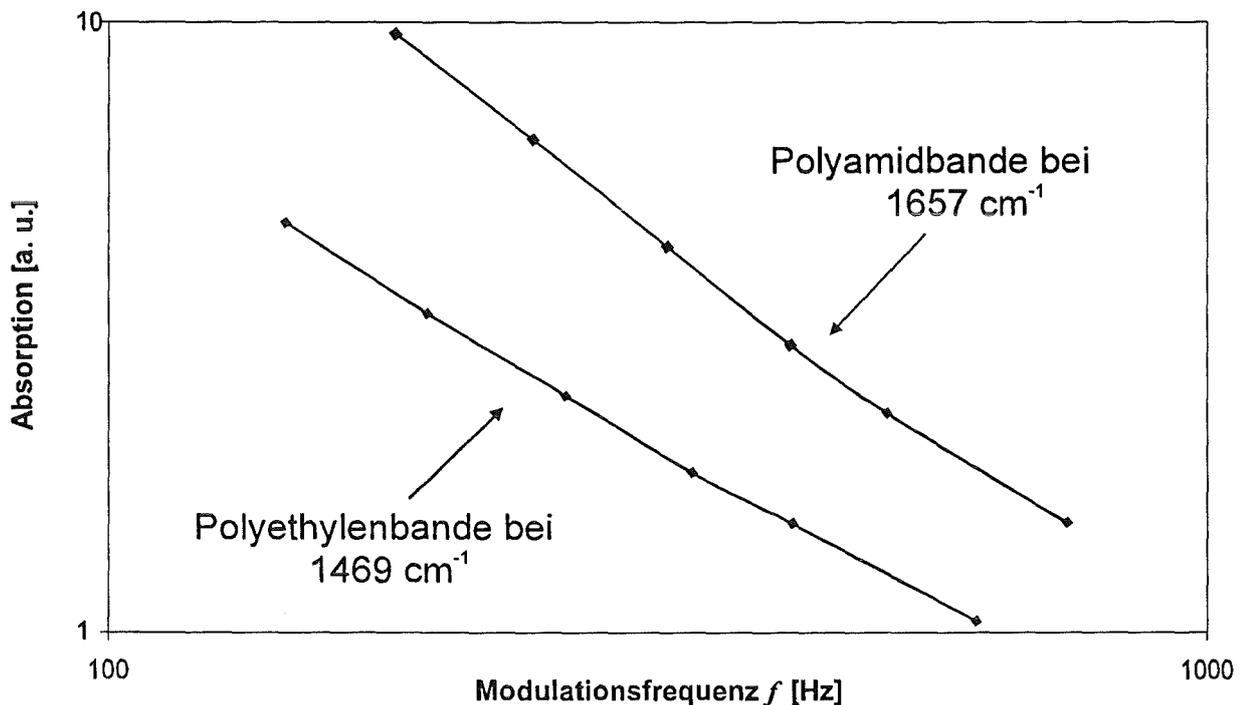


**Abb. 40:** Continuous-Scan FT-IR-PA Spektren der Vierschichtenfolie, aufgenommen mit Spiegelgeschwindigkeiten im Bereich von 0,101 bis 0,475 cm s<sup>-1</sup>. (Polyamidseite lag oben)

Ähnlich verhält es sich, wenn die Polyamidseite oben liegt (Abbildung 40). Die Spektren zeigen nur das reine Polyamid. Das unter dem Polyamid befindliche Ethylen-Vinylacetat-Copolymer

kann aufgrund der geringen Eindringtiefe auch keinen Beitrag zum photoakustischen Signal leisten. Folglich sind die Schichtdicken für photoakustische Tiefenprofile im Continuous-Scan-Modus zu groß.

Wie zu erwarten steigt das Signal mit abnehmender Spiegelgeschwindigkeit und folglich abnehmender Modulationsfrequenz an. Der Bereich der thermischen Diffusionslängen der Oberflächensubstanzen (Polyethylen bzw. Polyamid) erstreckt sich über  $6\ \mu\text{m}$  bei  $1657\ \text{cm}^{-1}$  für die höchste ( $0,475\ \text{cm s}^{-1}$ ) und  $15\ \mu\text{m}$  bei  $1469\ \text{cm}^{-1}$  für die niedrigste Spiegelgeschwindigkeit ( $0,101\ \text{cm s}^{-1}$ ). Nachdem die Polyethylenschicht eine Dicke von  $40\ \mu\text{m}$  aufweist und die thermische Diffusionslänge geringer ist, kann nach der Rosencwaig-Gersho Theorie, das Polyethylen in die Gruppe der thermisch dicken und optisch transparenten Feststoffe eingeordnet werden. Folglich ist eine Abhängigkeit des photoakustischen Signals von  $f^{-3/2}$  zu erwarten. Für Polyamid gelten die gleichen Überlegungen. In Abbildung 41 sind die photoakustischen Signale von Polyethylen ( $1469\ \text{cm}^{-1}$ ) und Polyamid ( $1657\ \text{cm}^{-1}$ ) gegen die Modulationsfrequenz doppeltlogarithmisch aufgetragen.



**Abb. 41:** Doppeltlogarithmische Auftragung des photoakustischen Signals von Polyethylen und Polyamid gegen die Modulationsfrequenz.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund der unterschiedlichen Absorptionskoeffizienten von Polyethylen und Polyamid sind die Linien zueinander in etwa parallel verschoben und nachdem die Modulationsfrequenzen von der jeweiligen Wellenzahl abhängen, sind diese im Diagramm nicht identisch.

### 5.2.1.2 FT-IR-PA Amplitudenspektren der Step-Scan Messungen

Die in 5.2.1.1 beschriebenen Messungen wurden im Step-Scan-Modus wiederholt. Abbildung 42 zeigt die Step-Scan FT-IR-PA Spektren der Vierschichtenfolie, aufgenommen mit folgenden Modulationsfrequenzen: 800 Hz, 400 Hz, 200 Hz, 100 Hz, 50 Hz und 25 Hz. Die Polyethylenseite war dabei nach oben ausgerichtet. In diesem Modulationsfrequenzbereich variierte die Eindringtiefe von 7  $\mu\text{m}$  bei 800 Hz bis 40  $\mu\text{m}$  bei 25 Hz. Im Gegensatz zum Continuous-Scan war hier die Eindringtiefe für jedes Spektrum über den gesamten Spektralbereich konstant.

Nachdem sich die thermischen Diffusivitäten für Polyethylen ( $1,1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) und Polyamid ( $1,2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) nicht sehr unterscheiden, können optische und thermische Reflexionen an der Grenzfläche vernachlässigt werden.

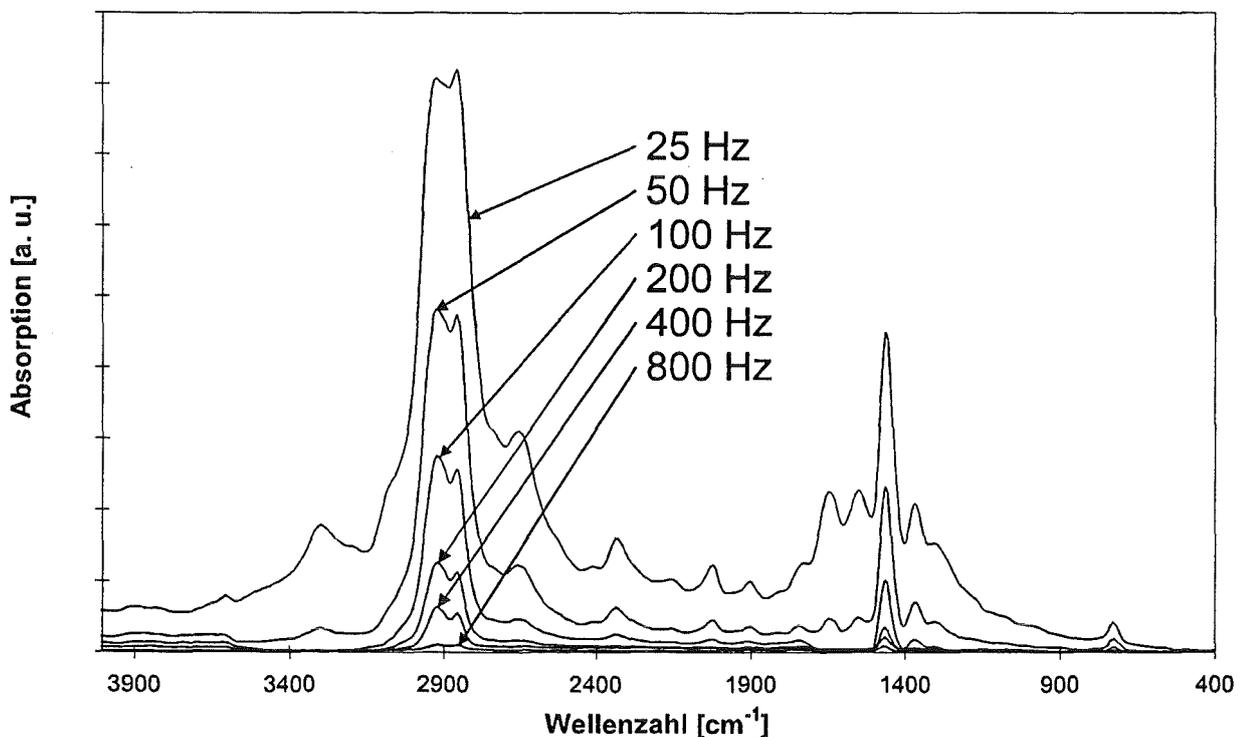
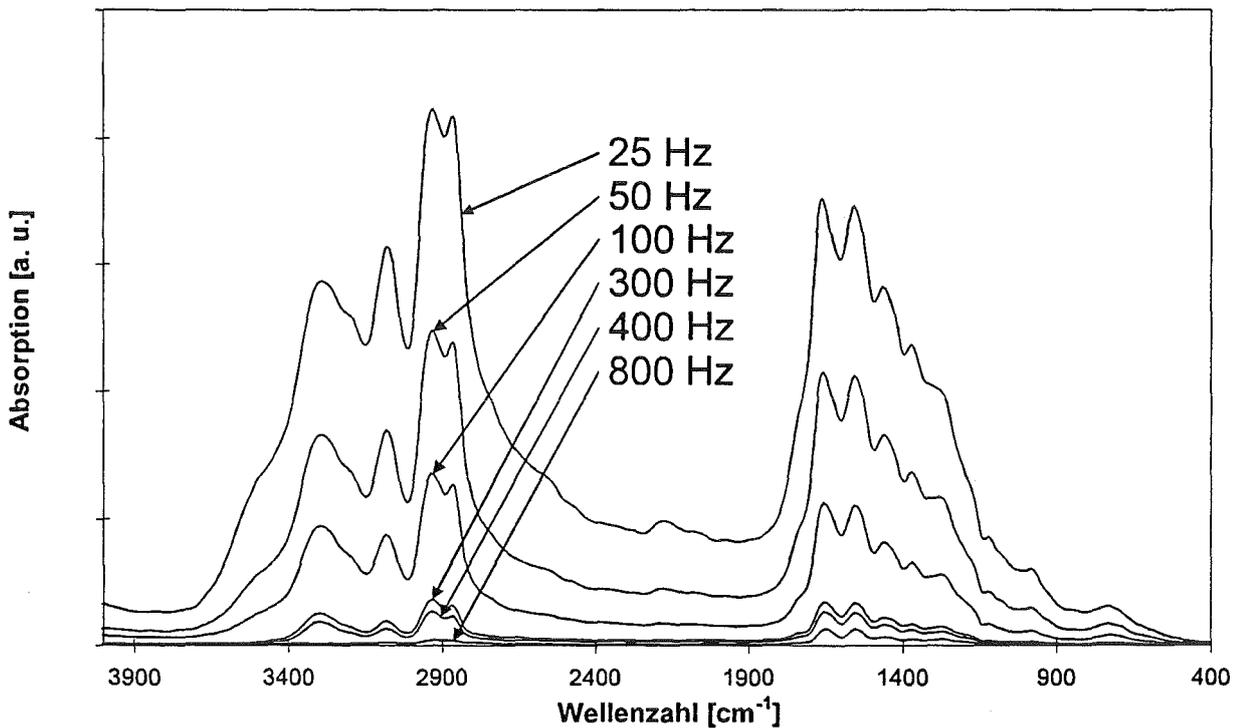


Abb. 42: Step-Scan FT-IR-PA Spektren der Vierschichtenfolie. (Polyethylenseite lag oben)



## 5 Ergebnisse und Diskussion

Absorptionsbanden des Polyethylens im 25 Hz Spektrum nicht zu sehen, da es aufgrund der geringen Eindringtiefe keinen Beitrag zum photoakustischen Signal liefern konnte. Dagegen sollten in den 50 Hz und 25 Hz Spektren die Signale vom Ethylen-Vinylacetat-Copolymer zu erkennen sein. Die charakteristischen Banden dieses Copolymers ( $2919$ ,  $1738$  und  $1241$   $\text{cm}^{-1}$ ) waren aufgrund der geringen Schichtdicke ( $6$   $\mu\text{m}$ ) in ihrer Intensität sehr gering und zusätzlich von den intensitätsstarken Absorptionsbanden des Polyamids überlagert.



**Abb. 44:** Step-Scan FT-IR-PA Spektren der Vierschichtenfolie. (Polyamidseite war nach oben ausgerichtet)

### 5.2.2 Dreischichtenfolie

Dieser Polymerfilm bestand aus einer  $25$   $\mu\text{m}$  dicken Teflon-HFP Folie, die mittels eines Polydimethylsiloxankautschuks mit einer  $25$   $\mu\text{m}$  dicken Polyimid Folie (Kapton<sup>®</sup>-HN) verbunden war.

Anhand dieser Sandwichfolie sollte untersucht werden, ob sich drei verschiedene Polymerschichten voneinander unterscheiden lassen. Hierzu wurde ein Tiefenprofil durch Modulationsfrequenzvariation erstellt, das anschließend durch die Phasenmethode bestätigt werden sollte, wie in 2.6.3 beschrieben.

### 5.2.2.1 Step-Scan FT-IR-PA Amplitudenspektren der Dreischichtenfolie

Auf Continuous-Scan Messungen wurde wegen der geringen Eindringtiefen verzichtet. Deshalb erfolgten nur Step-Scan Messungen.

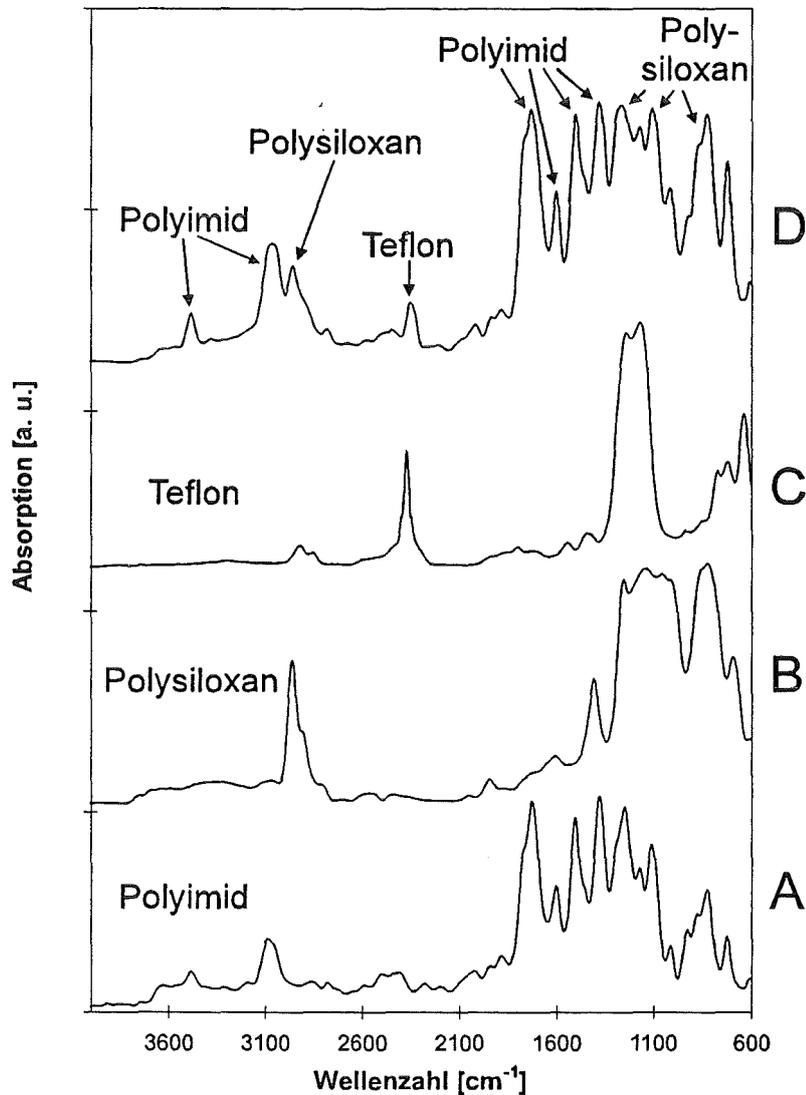
Die 400 Hz Step-Scan FT-IR-PA Amplitudenspektren der einzelnen Komponenten Polyimid (A), Polysiloxan (B) und Teflon (C) sind in Abbildung 45 gezeigt. Jede dieser Komponenten weist mindestens eine charakteristische Absorptionsbande auf, während die anderen in diesem Bereich transparent waren. Für Teflon waren es die Banden bei  $2349\text{ cm}^{-1}$  und  $1268\text{ cm}^{-1}$  die den C-F-Schwingungen zugeordnet werden konnten. Letztere wird allerdings vom Polyimid und Polysiloxan überlagert. Die charakteristischen Banden für Polydimethylsiloxan erscheinen bei  $2958\text{ cm}^{-1}$  für die C-H-Schwingungen und bei  $725\text{ cm}^{-1}$  für die Si-C-Schwingungen. Für das Polyimid sind die N-H-Schwingungen bei  $3486$ ,  $3066$  und  $1606\text{ cm}^{-1}$ , die Carbonylschwingung bei  $1734\text{ cm}^{-1}$  und die C-N-Bande bei  $1503\text{ cm}^{-1}$  erkennbar. Im Bereich von  $1400\text{ cm}^{-1}$  bis  $800\text{ cm}^{-1}$  kam es jedoch zu Überlagerungen verschiedener Absorptionsspeaks. Die charakteristischen Bandenlagen der Polymere sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Das Step-Scan Tiefenprofil wurde mit 6 verschiedenen Phasenmodulationsfrequenzen aufgenommen: 800, 400, 200, 100, 50 und 25 Hz. Anhand der verschiedenen Amplitudenspektren (800 - 25 Hz) und in Verbindung mit der Phasenanalyse, die im folgenden beschrieben wird, konnten die charakteristischen Banden den verschiedenen Schichten, zugeordnet werden.

Wie bereits erwähnt, ist bei höheren Modulationsfrequenzen das Spektrum des Oberflächenpolymers weitgehend frei von Absorptionen aus darunterliegenden Schichten. Demnach sollte das 800 Hz Amplitudenspektrum mit einer Eindringtiefe von ca.  $8\text{ }\mu\text{m}$  in die Polyimidschicht nur Information aus der Oberfläche enthalten. Ungeachtet der unterschiedlichen Intensitäten (400 Hz bzw. 800 Hz) war dieses Spektrum identisch mit (A) in Abbildung 45.

Mit abnehmender Modulationsfrequenz, waren spektrale Beiträge aus tiefer gelegenen Schichten zu erkennen. Die Identifizierung dieser war jedoch aufgrund von Bandenüberlappungen im Bereich von  $1700$  und  $700\text{ cm}^{-1}$  schwierig. Im 100 Hz Spektrum erschien schließlich ein Peak bei  $2958\text{ cm}^{-1}$ , der dem Polysiloxan-Haftvermittler zugeordnet werden konnte. Die restlichen Siliconbanden wurde durch die stärkeren von Polyimid völlig überdeckt. Erst bei einer Modulationsfrequenz von 25 Hz konnte die charakteristische Bande vom Teflon-Substrat ( $2349\text{ cm}^{-1}$ ) neben denen vom Polysiloxan und Polyimid identifiziert

werden. Abbildung 45 (D) zeigt das 25 Hz Step-Scan FT-IR-PA Spektrum der Sandwichfolie (Polyimid an der Oberfläche).



**Abb. 45:** Step-Scan FT-IR-PA Spektren von (A) 400 Hz Polyimid; (B) 400 Hz Polydimethylsiloxan, (C) 400 Hz Teflon-HFP und (D) 25 Hz der Dreischichtenfolie.

#### 5.2.2.2 Step-Scan FT-IR-PA Phasenanalyse der Dreischichtenfolie

Die photoakustische Tiefenprofilierung im Continuous- oder Step-Scan-Modus ist aufgrund der diskreten Modulationsfrequenzen relativ grob in der Tiefenauflösung. Beispielsweise beträgt die Eindringtiefe in ein Polymer (die Diffusivitäten vieler Polymere liegen in einem

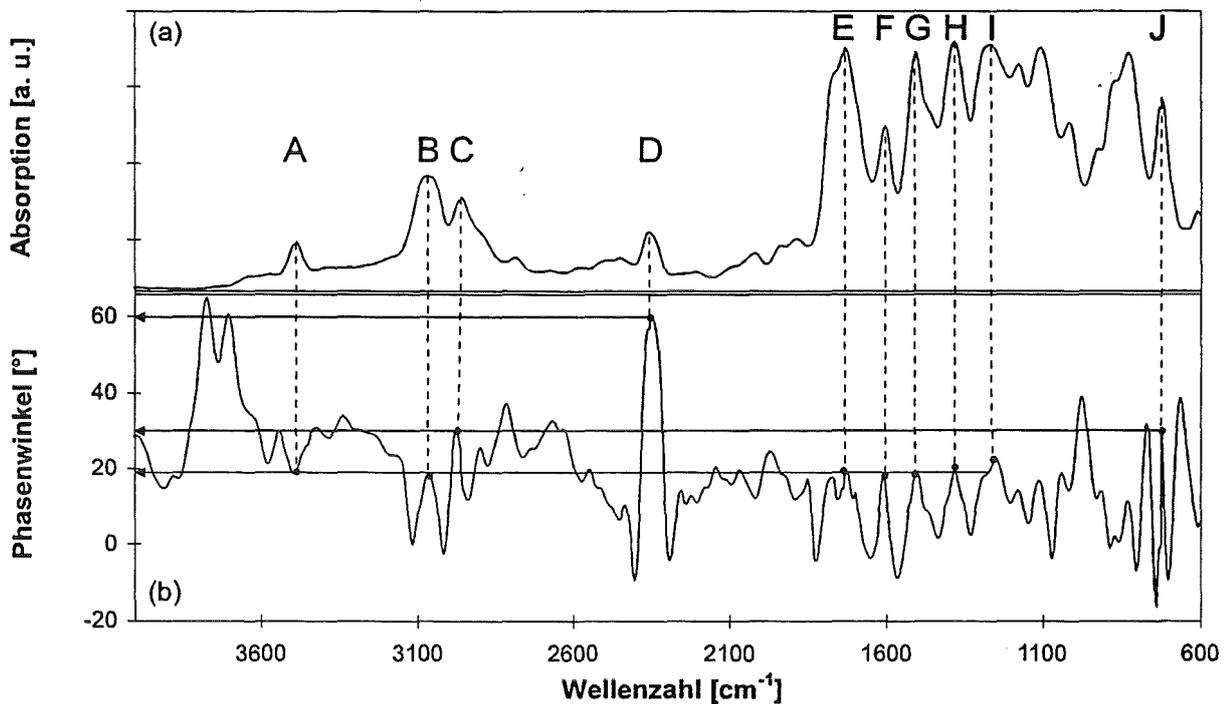
Bereich von  $1 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ ) bei einer Modulationsfrequenz von 50 Hz bei 25  $\mu\text{m}$ , während es bei 25 Hz bereits 36  $\mu\text{m}$  sind (vorausgesetzt das Polymer ist thermisch dünn). Die photoakustische Phasenanalyse erlaubt dagegen eine viel genauere Zuordnung der Tiefenabhängigkeit. Unterscheiden sich jedoch die thermischen Diffusivitäten signifikant, so können thermische und optische Reflexionen nicht mehr vernachlässigt werden. Folglich dringt von der ersten Schicht viel weniger Licht in die zweite, so daß in letzterer ein viel geringeres Amplitudensignal entsteht als in einer vergleichsweise homogenen Probe gleicher Schichtdicke. Dadurch wird die Phasenanalyse schwierig, denn die Reflexion der thermischen Welle an der Grenzfläche der zwei Schichten beeinträchtigt die Bestimmung des eigentlichen Phasenwinkels [JPC 95].

Der Ursprung der photoakustischen Signalphasenverschiebung in Relation zur Anregungsstrahlung (siehe Abbildung 10) liegt in der Zeit, die die thermische Welle bei der Diffusion innerhalb der Probe zur Oberfläche und der Entstehung der akustischen Welle benötigt, wobei angenommen wird, daß die strahlungslosen Relaxationsprozesse sehr viel schneller als der Diffusionsprozeß erfolgen. Auf das Beispiel von Mehrschichtenfolien übertragen bedeutet dies, daß das photoakustische Signal aus einer Schicht, nahe der Oberfläche, früher detektiert wird und folglich eine geringere Phasenverschiebung aufweist, als eine aus tieferen Schichten. Zu diesem Zweck wird die Phasenverschiebung des Detektorsignals (photoakustisches Signal) relativ zum Anregungssignal aufgenommen. Der Zeitunterschied  $t$  wird durch die Phasenverschiebung  $\Delta\phi$  angezeigt ( $\Delta\phi = ft$ ).

Prinzipiell gibt es zwei Methoden die photoakustische Signalphasenverschiebung zwischen zwei Absorptionsbanden beziehungsweise zwischen zwei Schichten zu bestimmen. Eine Methode besteht in der Berechnung eines Phasenspektrums aus den experimentell zugänglichen Komponenten  $I$  (In-Phase) und  $Q$  (Quadratur-Phase) nach Gleichung (14), wobei der Phasenwinkel  $\phi$  [°] in Abhängigkeit der Wellenzahl  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] aufgetragen wird. In der anderen Technik wird eine mathematische Phasenrotation des experimentell erhaltenen Spektrums nach Gleichung (18) und (19) durchgeführt, um verschiedene Banden aus unterschiedlichen Schichten voneinander zu trennen. Hierbei wird das nach Gleichung (13) berechnete Amplitudensignal gegen die Wellenzahl aufgetragen.

Die Ergebnisse dieser Methoden sind identisch und mathematisch begründet sowie experimentell bestätigt worden [JPC 95].

In Abbildung 46 ist das Step-Scan 25 Hz Amplitudenspektrum (a) und das mit Gleichung (14) berechnete Phasenspektrum (b) der Dreischichtenfolie gezeigt.



**Abb. 46:** 25 Hz Step-Scan FT-IR-PA Amplitudenspektrum (a) und Phasenspektrum (b) der Sandwichfolie.

Ein Kanal des Lock-in-Verstärkers (DSP: Digital Signal Processing) war so eingestellt, daß die Komponente  $I$  (In-Phase) auf die Oberfläche (Polyimid) der Probe ausgerichtet war und ein maximales Signal ergab, während die Komponente  $Q$  orthogonal zum Oberflächensignal eingestellt war und die spektralen Eigenschaften unterhalb der Oberfläche darstellte.

Anhand von Abbildung 46 kann jeder Absorptionsbande im photoakustischen Spektrum eine relative Phasenverschiebung zugeordnet werden. Es ist zu erkennen, daß die Banden einer Substanz in etwa die gleiche Phasenverschiebung aufweisen (Polyimid:  $A=19,3^\circ$ ,  $B=17,8^\circ$ ,  $E=18,0^\circ$  und  $F=17,1^\circ$ ). Allerdings kann es auch vorkommen, daß aufgrund verschieden großer Absorptionskoeffizienten die Banden einer Substanz unterschiedliche Phasenverschiebungen aufzeigen. Damit lassen sich die in Tabelle 9 aufgeführten Abweichungen in der Signalphase eines Polymers erklären. Beispielsweise beträgt für das Polyimid die maximale Abweichung ca.  $2^\circ$ , für das Polydimethylsiloxan ca.  $1^\circ$ . Beim Teflon existiert nur eine Absorptionsbande, die nicht von einem anderen Polymer überdeckt ist. Bei der Überlappung von Banden lassen sich die Phasenverschiebungen nicht mehr eindeutig zuordnen, da sie aus mehreren Anteilen

zusammengesetzt sind. Nachdem Teflon nur eine nichtüberlagerte Bande aufweist, läßt sich auch nur für diese eine Phasenverschiebung zuordnen.

Peak [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung	Absorber	PA-Signal	$\Phi_{\text{Spektrum}}$
A (3486)	N-H	Polyimid	1,4	19,3°
B (3066)	N-H	Polyimid	3,1	17,8°
C (2958)	CH <sub>3</sub>	Polysiloxan	2,6	29,8°
D (2349)	C-F	Teflon	1,7	59,6°
E (1734)	C=O	Polyimid	6,5	18,0°
F (1606)	N-H	Polyimid	4,3	17,1°
G (1503)	C-N	Polyimid	6,2	18,3°
H (1380)	CH <sub>3</sub>	Polyimid	6,6	19,4°
I (1268)	C-N / C-F	Polyimid/Teflon	6,5	20,1°
J (725)	Si-C	Polysiloxan	4,9	28,7°

**Tab. 9:** Zuordnung der photoakustischen Phasenverschiebungen von verschiedenen Banden der Sandwichfolie (Modulationsfrequenz: 25 Hz Step-Scan).

Wie bereits oben beschrieben, sind die Phasenverschiebungen der Amplituden ein Maß für die Eindringtiefe. Folglich besitzt das Polyimid als oberste Schicht mit 18,5° die geringste Phasenverschiebung, das Polydimethylsiloxan als mittlere Schicht eine von 29,3° und die des Teflon-HFP Grundsubstrates liegt bei 59,6° (Tabelle 9).

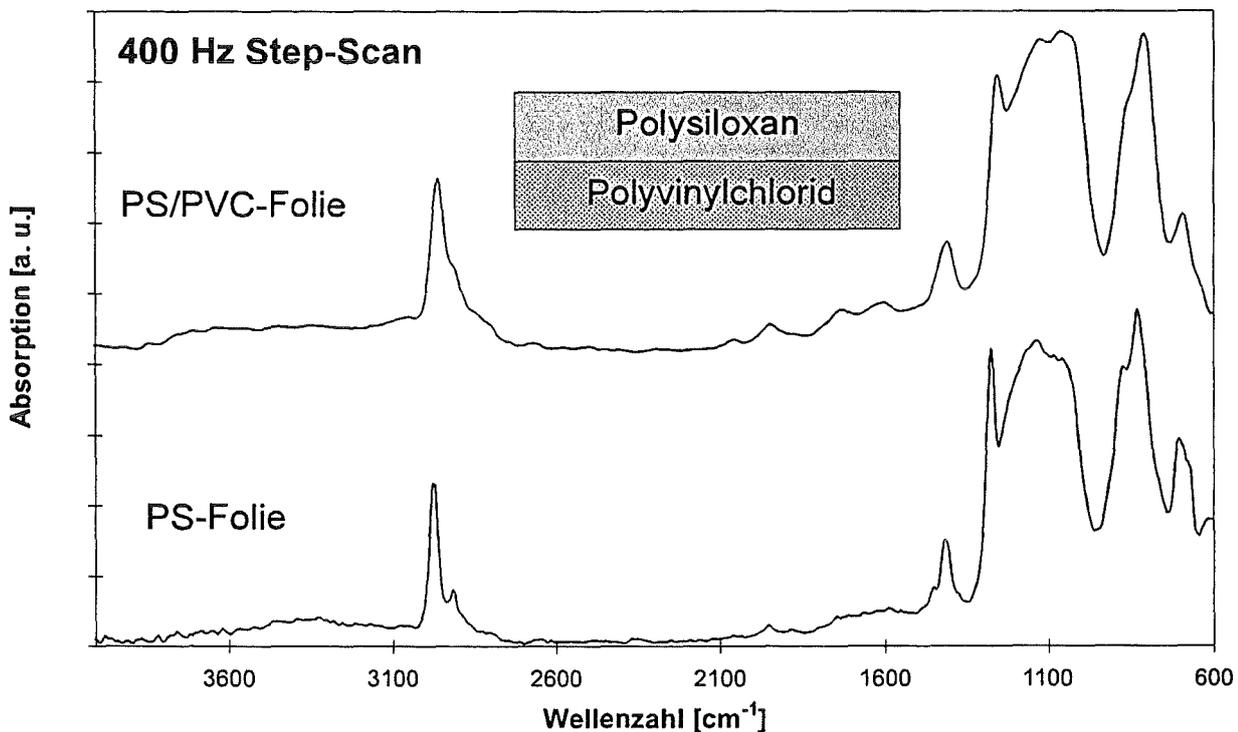
### 5.2.3 Phasenrotationsmethode am Beispiel einer Zweischichtenfolie

In 5.2.2.2 wurde eine Methode zur Phasenanalyse vorgestellt. Im folgenden soll eine zweite Technik, die Phasenrotation, am Beispiel eines Zweischichtenpolymers erläutert werden (siehe Anhang C).

Das Grundsubstrat der Folie bestand aus einer 75  $\mu\text{m}$  dicken Polyvinylchloridfolie, die mit einem Polydimethylsiloxan (siehe 3.4.2.2) einseitig beschichtet war. Die Basis der Folie (PVC-Teil), konnte als thermisch dick und optisch transparent (Fall 1c der RG-Theorie) angesehen

## 5 Ergebnisse und Diskussion

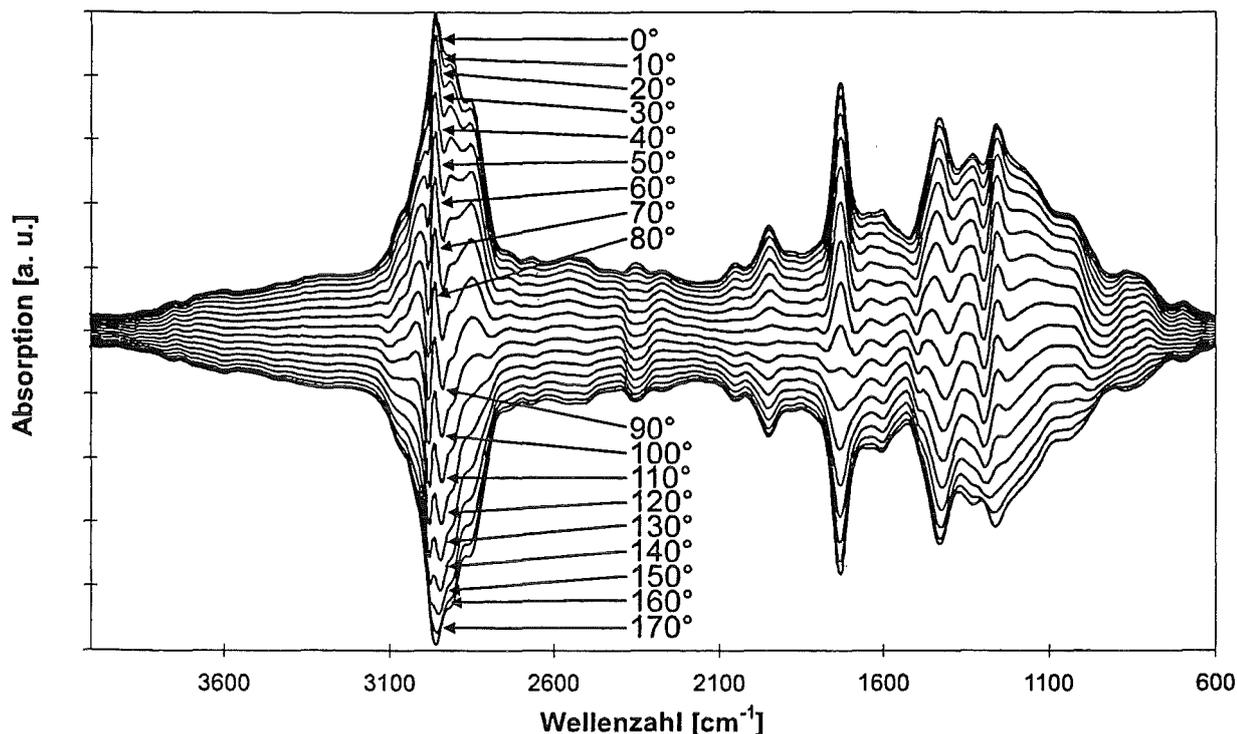
werden, da die thermische Diffusionslänge  $\mu_p$  kleiner als die Probenlänge  $l_p$  war. Bei hohen Modulationsfrequenzen enthält das photoakustische Spektrum nur Anteile der Oberflächenschicht (Polydimethylsiloxan). In Abbildung 47 ist einerseits das 400 Hz Step-Scan FT-IR-PA Spektrum von reinem Polydimethylsiloxan (gekennzeichnet als PS-Folie) und andererseits das 400 Hz Spektrum der Zweischichtenfolie (gekennzeichnet als PS/PVC-Folie) zu sehen. Qualitativ ist zu erkennen, daß das PS/PVC-Spektrum nur Absorptionsbanden des Polydimethylsiloxans enthält und folglich die Eindringtiefe geringer als die Dicke der Oberflächenschicht ist.



**Abb. 47:** 400 Hz Step-Scan FT-IR-PA Spektren der Zweischichtenfolie (PS/PVC) und dem reinen Polydimethylsiloxan (PS).

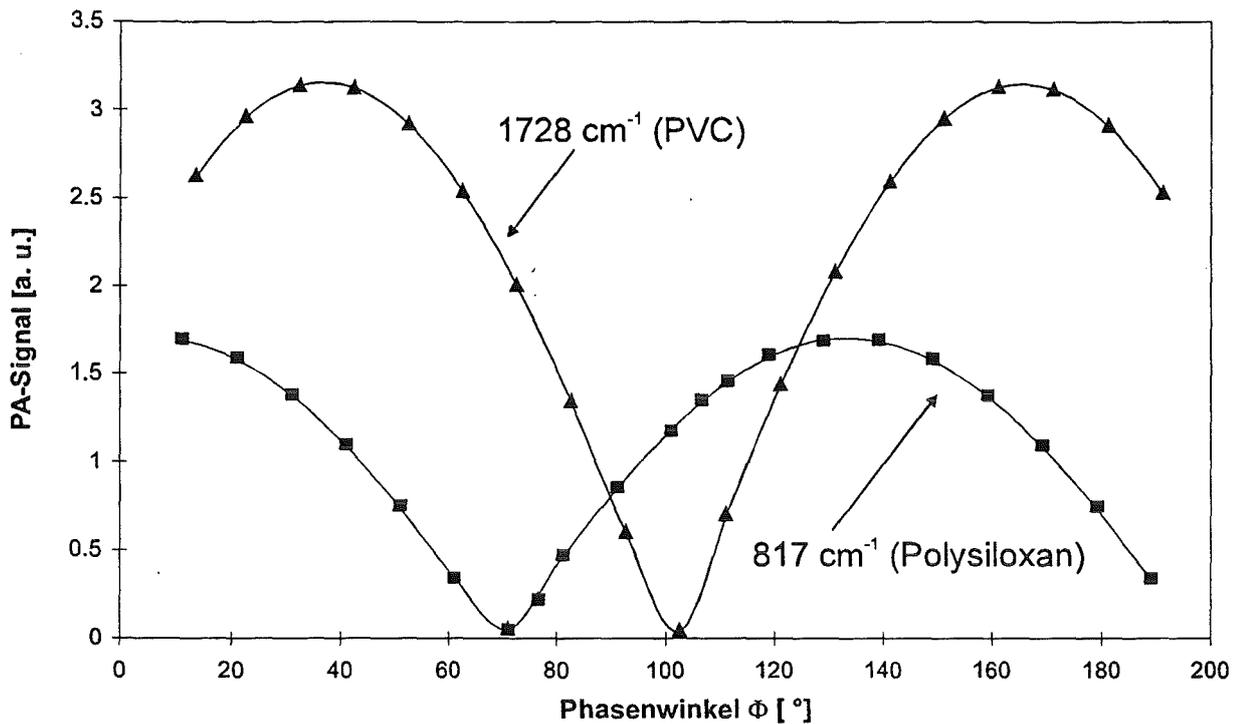
Wird die Modulationsfrequenz bis auf 25 Hz verringert, so erscheinen im Amplitudenspektrum auch die Absorptionsbanden von Polyvinylchlorid aus tiefer gelegenen Schichten. In Abbildung 48 sind die 25 Hz Step-Scan Amplitudenspektren von reinem Polyvinylchlorid (PVC-Folie) und der Zweischichtenfolie (PS/PVC) gezeigt. Das FT-IR-PA Spektrum besteht nun aus Absorptionsanteilen vom Polyvinylchlorid und dem Polydimethylsiloxan. Besonders charakteristisch für das Grundsubstrat und für weitere Betrachtungen ist die isolierte Bande bei





**Abb. 49:** Berechnung der photoakustischen Spektren als Funktion der Phasenwinkelrotation (25 Hz Step-Scan Phasenmodulation). Die Spektren sind nicht gegen eine Referenz normalisiert.

Aus den ursprünglich orthogonalen Komponenten  $I$  und  $Q$  wurde durch Gleichung (18) und (19) für jeden Winkel ein neuer (rotierter) Vektor berechnet. Betrachtet man den Verlauf der PVC-Grundsubstrat-Bande ( $1728\text{ cm}^{-1}$ ), so erkennt man, daß mit zunehmendem Phasenwinkel und damit verbundenen größeren Eindringtiefen diese an Intensität zunimmt (willkürliche Phasennullage). Bei den in Abbildung 49 berechneten Spektren wurden auch negative Werte zugelassen, so daß die Spektren gespiegelt erscheinen. Dies läßt sich leicht durch eine Funktion umgehen, die nur Absolutwerte berechnet. In der folgenden Abbildung 50 wurden die absoluten Werte des Signals der charakteristischen Banden von PVC ( $1728\text{ cm}^{-1}$ ) und Polydimethylsiloxan ( $817\text{ cm}^{-1}$ ) gegen den Phasendrehwinkel der Vektorrotation aufgetragen.



**Abb. 50:** Darstellung der PA-Signalintensitätsänderung der charakteristischen Banden von Polydimethylsiloxan ( $817\text{ cm}^{-1}$ ) und Polyvinylchlorid ( $1728\text{ cm}^{-1}$ ) gegenüber einem Phasenrotationsbereich von  $10$  bis  $190^\circ$ .

Der Unterschied der relativen Phasen zwischen der nichtüberlappenden schwachen Bande von Polydimethylsiloxan ( $817\text{ cm}^{-1}$ ) an der Oberfläche und der isolierten und starken Bande vom PVC-Grundsubstrat beträgt ca.  $35^\circ$ . Aus Abbildung 50 ist zu erkennen, daß bei einer Phasenverschiebung von  $68^\circ$  die Signalintensität der Polydimethylsiloxanbande nahezu den Wert Null annimmt. Folglich enthält das um  $68^\circ$  rotierte Spektrum fast ausschließlich Anteile vom Grundsubstrat (PVC). Umgekehrt verhält es sich für die Signalintensität der Polyvinylchloridbande bei  $1728\text{ cm}^{-1}$ . Bei  $103^\circ$  sind nur noch geringe Beiträge von Polyvinylchlorid zu erwarten und das entsprechend rotierte Spektrum zeigt fast nur noch die Absorptionsbanden des Polydimethylsiloxans. Als Beispiel sei das um  $103^\circ$  gedrehte Spektrum in Abbildung 51 gezeigt.

Durch Vektorrotation des  $25\text{ Hz}$  PS/PVC Spektrums aus Abbildung 48 konnte nahezu das des reinen Polydimethylsiloxans erhalten werden. Mit dieser Methode lassen sich jedoch geringe Absorptionsbeiträge des Grundsubstrates im Spektrum nicht vollständig vermeiden ( $2849$ ,  $1728$  und  $965\text{ cm}^{-1}$ ).

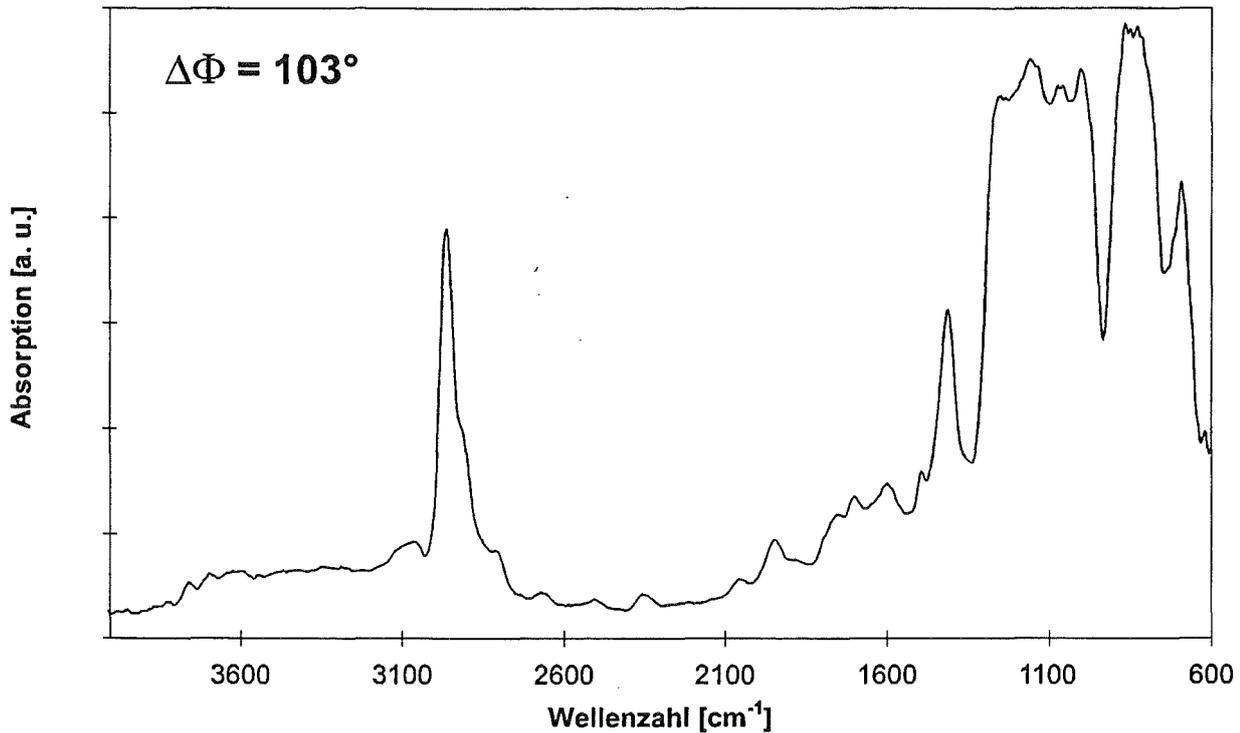


Abb. 51: Photoakustisches Amplitudenspektrum der um  $103^\circ$  phasenwinkelverschobenen Komponenten  $I$  und  $Q$ .

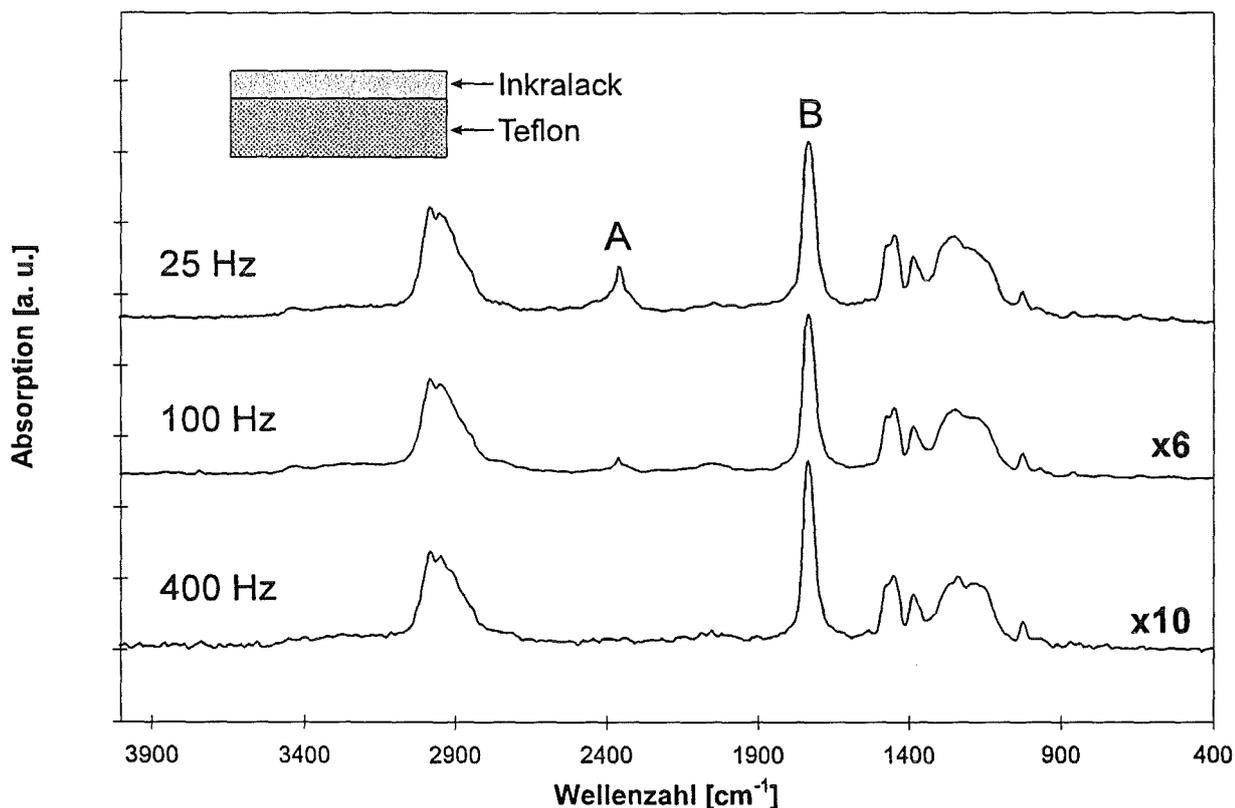
Substanzen mit dickeren Oberflächenschichten und einer komplizierteren Struktur lassen sich mit diesen Methoden untersuchen, solange jede Komponente mindestens eine Bande aufweist, die von keiner anderen überlagert ist. Durch die Kombination der Phasenanalyse mit der Modulationsfrequenzvariation läßt sich die Tiefenprofilierung von Polymeren auf einen Bereich zwischen  $\sim 1\ \mu\text{m}$  und  $\sim 60\ \mu\text{m}$  anwenden.

#### 5.2.4 Bestimmung von Polymerschichtdicken

Die in 5.2.2.2 vorgestellte Methode der Phasenanalyse, soll im folgenden auf die Schichtdickenbestimmung von dünnen Polymerfilmen auf einem Grundsubstrat angewendet werden. Voraussetzung hierfür sind isolierte, nicht überlappende Absorptionsbanden der Komponenten.

## 5.2.4.1 Versuch zur Schichtdickenbestimmung von Inkralack auf Teflon-HFP

Die in 5.2.3 genannten Voraussetzungen werden von Inkralack als Oberflächenschicht und Teflon als Grundsubstrat an sich sehr gut erfüllt. Der Inkralack besitzt bei  $1744\text{ cm}^{-1}$  (B) eine starke Absorptionsbande, die einer Carbonylschwingung zugeordnet werden kann. Im Bereich von  $1750\text{ cm}^{-1}$  ist Teflon weitgehend transparent, so daß es bei der Phasenauswertung nicht zu Störungen durch das Grundsubstrat kommt. Teflon dagegen besitzt bei  $2349\text{ cm}^{-1}$  (A) eine starke Absorptionsbande (C-F-Schwingung), während der Inkralack hier transparent ist. Weiterhin kann das Substrat als thermisch dick eingestuft werden, da die Eindringtiefe  $\mu_P$  kleiner ist als die Probenlänge  $l_P$ . Um Sättigungseffekte zu vermeiden, sollte der Lack optisch dünn und folglich die Schichtdicke kleiner als die Eindringtiefe der Anregungsstrahlung sein. Zusätzlich wurde angenommen, daß es zu keinen Reflexionen an der Grenzfläche zwischen Oberflächenschicht und Substrat kommt.

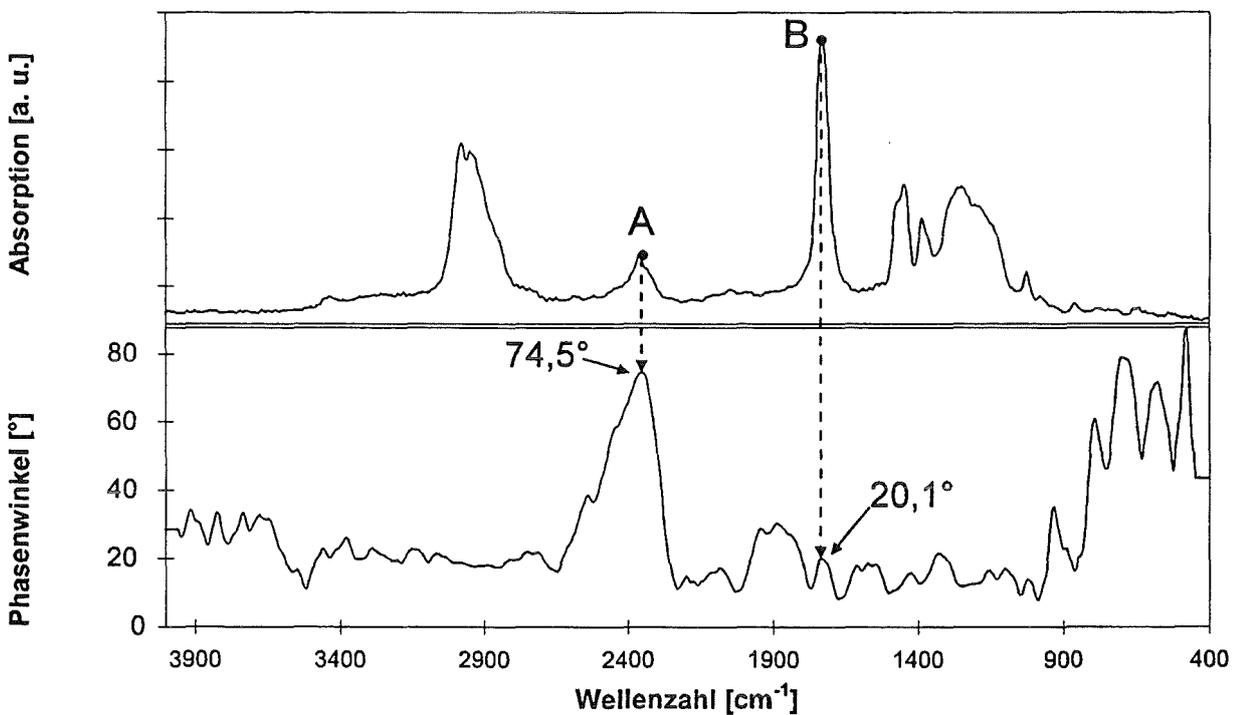


**Abb. 52:** Step-Scan FT-IR-PAS Tiefenprofil einer mit Inkralack beschichteten Teflonfolie. [Teflon (A) und Inkralack (B)].

## 5 Ergebnisse und Diskussion

In Abbildung 52 sind die FT-IR-PA Spektren einer mit Inkralack beschichteten Teflon-Probe gezeigt. Die Spektren wurden im Step-Scan Modus mit Phasenmodulationsfrequenzen von 400, 100 und 25 Hz aufgenommen. Es ist deutlich zu erkennen, daß mit abnehmender Modulationsfrequenz (kleiner als 100 Hz) im Bereich von  $2349\text{ cm}^{-1}$  eine Bande zum Vorschein kommt, die Teflon zugeordnet werden kann. Die mit A und B gekennzeichneten Banden ( $2349\text{ cm}^{-1}$ /Teflon und  $1744\text{ cm}^{-1}$ /Lack) sind deutlich voneinander getrennt und wurden zur Phasenauswertung herangezogen.

Wie schon erwähnt, ist es für Schichtdickenbestimmungen wichtig, daß sich die Banden im Phasenspektrum eindeutig zuordnen lassen und auch ausreichend voneinander getrennt sind.



**Abb. 53:** 25 Hz Step-Scan FT-IR-PA Spektrum einer mit Inkralack beschichteten Teflon-HFP-Folie und das dazu korrespondierende Phasenspektrum.

Die Bandenlage, deren Zuordnung und die jeweilige Phasenverschiebung sind in Tabelle 10 zusammengefaßt:

Peak [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Zuordnung	Absorber	PA-Signal [a. u.]	$\Phi_{\text{Spektrum}}$
A (2349)	C-F	Teflon- HFP	0,45	74,5°
B (1744)	C=O	Inkralack	1,77	20,1°

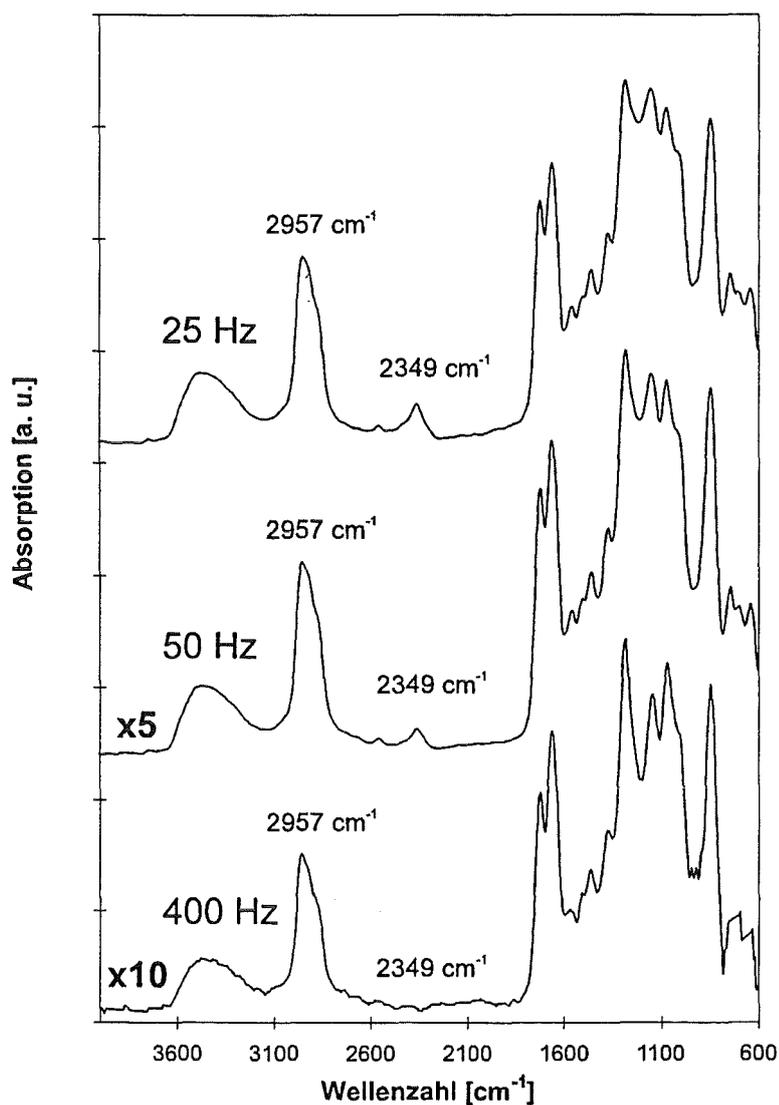
Tab. 10: Photoakustische Phasenverschiebungen von Inkralack auf Teflon-HFP.

Bei der Aufstellung der Kalibriergeraden zur Korrelation des photoakustischen Signals mit der Polymerschichtdicke ergab sich ein widersprüchliches Ergebnis. Proben mit geringen Inkralackschichtdicken zeigten eine teilweise größere Phasenverschiebung als vergleichbar dickere Proben. Beim Betrachten der Folien unter dem Mikroskop wurde ein Ablösen des Inkralacks von der Teflonoberfläche beobachtet. Infolge der offensichtlichen Unverträglichkeit von Inkralack und Teflon-HFP war daher eine photoakustische Schichtdickenbestimmung nicht möglich.

#### 5.2.4.2 Schichtdickenbestimmung von Zaponlack auf Teflon-HFP

Als Alternative zum Inkralack wurde Zaponlack verwendet, der gegenüber Teflon ein wesentlich besseres Haftverhalten zeigte. Außerdem erfüllte dieser Lack die in 5.2.3 gestellte Forderung nach isolierten Banden. Für Teflon-HFP liegen diese bei  $2349 \text{ cm}^{-1}$  (C-F-Schwingung) und für Nitrolack bei  $2957 \text{ cm}^{-1}$  (C-H-Schwingung der Methylgruppe). In Abbildung 54 ist das Step-Scan Tiefenprofil dieses Zweischichtensystems dargestellt.

Das 400 Hz Spektrum zeigt ausschließlich die Absorptionsbanden von Zaponlack. Erst unterhalb einer Modulationsfrequenz von 100 Hz ist die isolierte Bande ( $2349 \text{ cm}^{-1}$ ) vom Teflon-HFP zu erkennen. Die Teflon-Absorptionsbanden im Bereich von 1700 bis  $600 \text{ cm}^{-1}$  sind durch die starken Absorptionsbanden des Zaponlacks vollständig verdeckt.



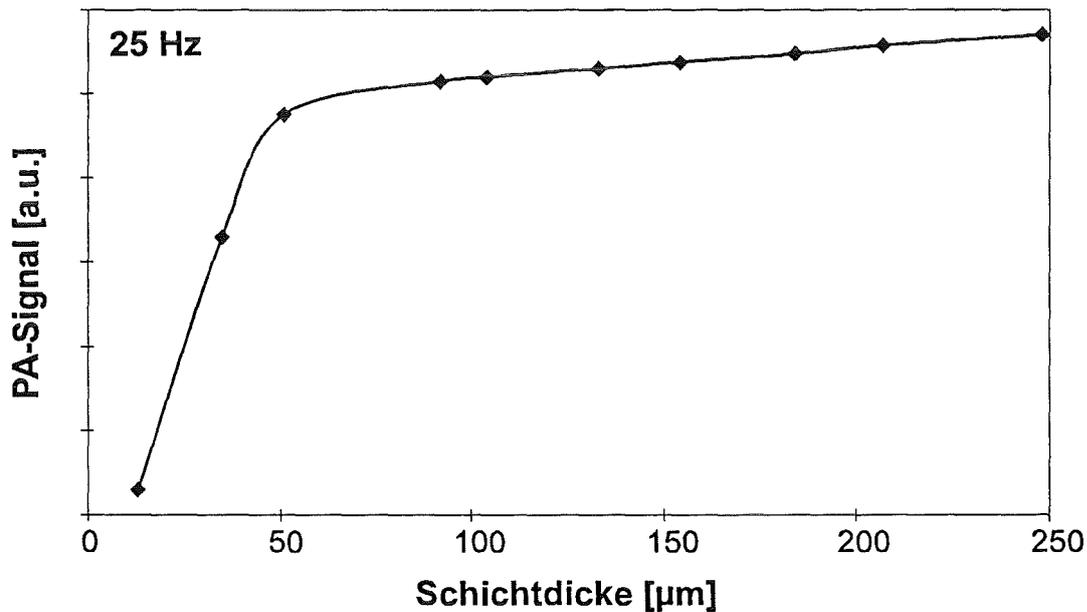
**Abb. 54:** Step-Scan FT-IR-PA Tiefenprofil einer mit Zaponlack beschichteten Teflonfolie (Modulationsfrequenzen: 400, 50 und 25 Hz).

Anhand des Phasenspektrums lassen sich die charakteristischen Banden, sowie ihre Phasenverschiebung eindeutig zuordnen. In Tabelle 11 ist dies zusammengefaßt:

Peak [cm <sup>-1</sup> ]	Zuordnung	Absorber	PA-Signal [a. u.]	$\Phi_{\text{Spektrum}}$
A (2957)	CH <sub>3</sub>	Zapon	1,4	12,7°
B (2349)	C-F	Teflon-HFP	0,418	44,0°

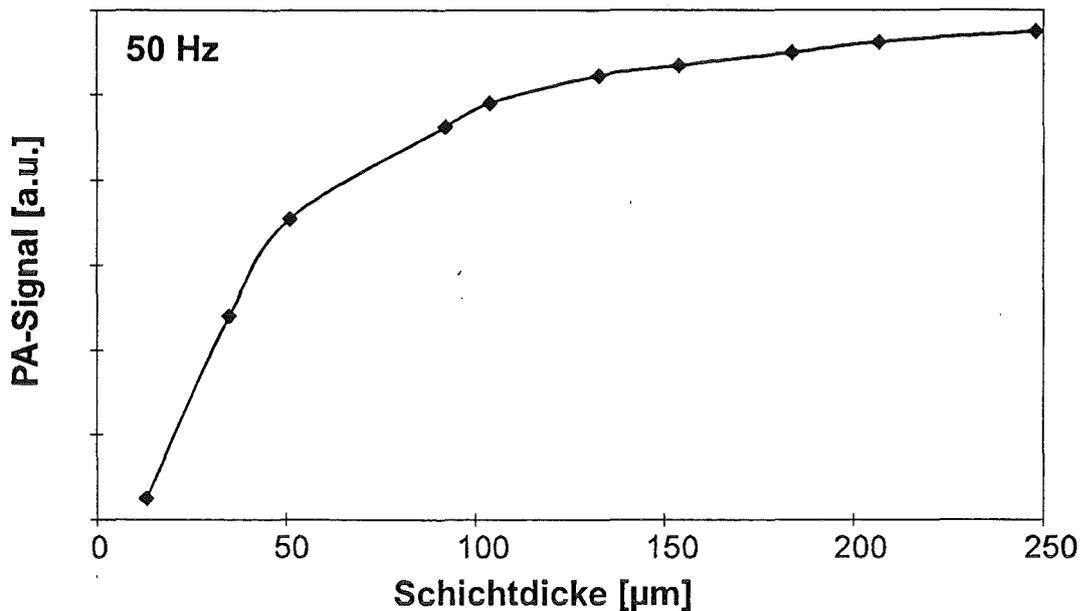
**Tab. 11:** Photoakustische Phasenverschiebungen von Zaponlack auf Teflon.

Die Proben waren gemäß 3.4.2.5 hergestellt worden. Nach Messung mit dem Tastschrittmeßgerät (Firma Heidenhein, Modell PGM 246 110 9) betragen die Lackschichtdicken 13, 42, 50, 95, 100, 125, 158, 182, 210, und 249  $\mu\text{m}$ . Diese wurden im Step-Scan-Modus bei Modulationsfrequenzen von 25 und 50 Hz gemessen. Abbildung 55 zeigt die Abhängigkeit des photoakustischen Signals (Zaponlackbande bei  $2957\text{ cm}^{-1}$ ) von der Lackschichtdicke.



**Abb. 55:** Photoakustisches Signal ( $2957\text{ cm}^{-1}$ ) aufgetragen gegen die Schichtdicke des Zaponlacks auf Teflon-HFP. Die Modulationsfrequenz betrug 25 Hz.

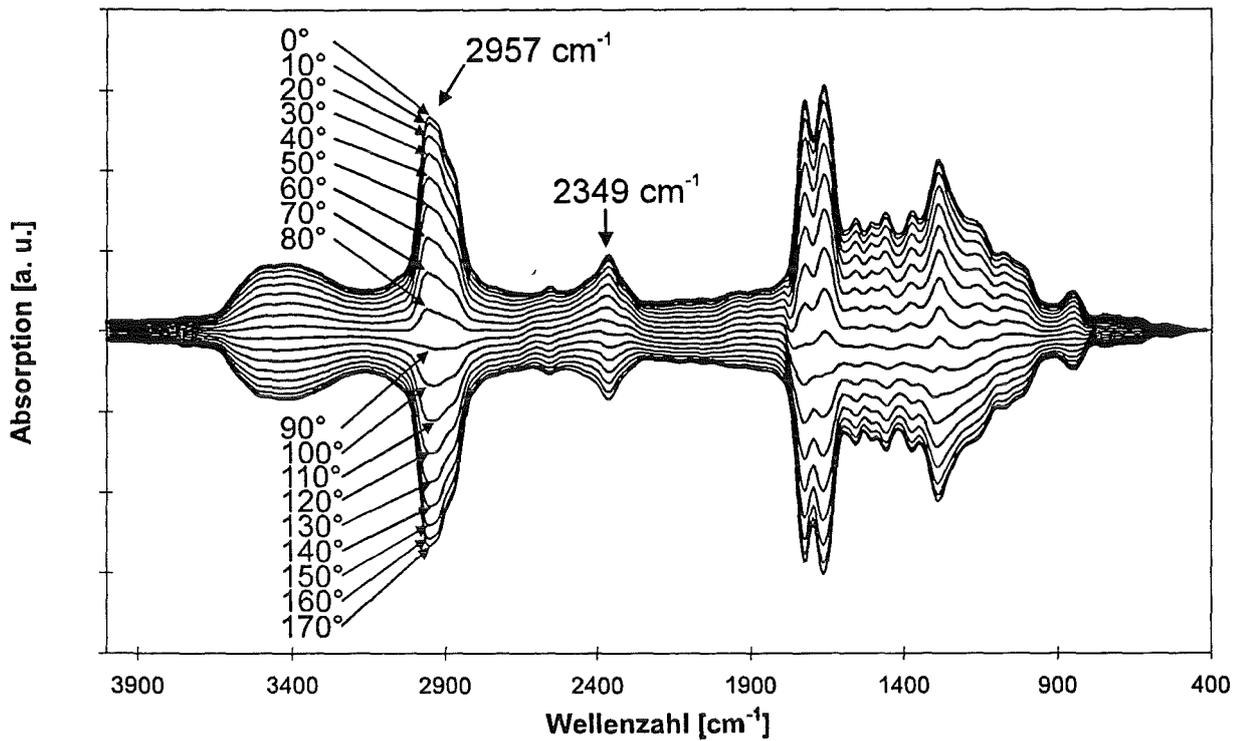
Es ist zu erkennen, daß das photoakustische Signal mit zunehmender Schichtdicke einen zunächst linearen Verlauf aufweist, aber ab einer Schichtdicke von ca. 50  $\mu\text{m}$  nur noch geringfügig ansteigt. In diesem Bereich wird die thermische Diffusionslänge vergleichbar mit der optischen Absorptionslänge so daß Signalsättigung vorliegt. Durch höhere Modulationsfrequenzen läßt sich die Signalsättigung unterdrücken.



**Abb. 56:** Photoakustisches Signal ( $2957\text{ cm}^{-1}$ ) aufgetragen gegen die Schichtdicke des Zaponlacks auf Teflon-HFP. Die Modulationsfrequenz betrug 50 Hz.

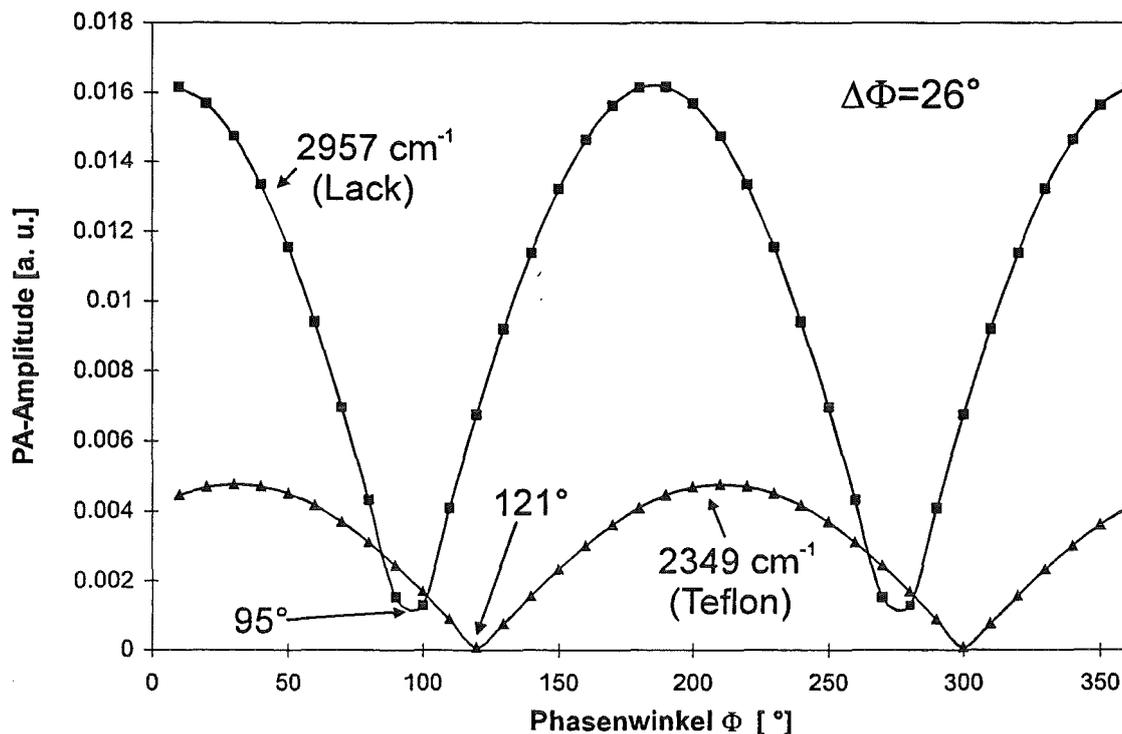
Bestätigt wurde dies durch Step-Scan Messungen bei 50 Hz. Die Signalsättigung setzte in diesem Fall erst ab einer Schichtdicke von ca.  $65\text{ }\mu\text{m}$  ein. Eine weitere Erhöhung der Modulationsfrequenz war jedoch mit der verbundenen Verringerung der Eindringtiefe nicht sinnvoll, da ansonsten eine Schichtdickenbestimmung nicht mehr möglich gewesen wäre.

Die Schichtdickenbestimmung mittels der Phasenmethode erfolgte an neuen Proben mit 11.1, 12.8, 13.8, 13.8, 14.8 und  $15.8\text{ }\mu\text{m}$  dicken Lackschichten, um Einflüsse der Sättigungen zu verhindern. Dazu wurden die FT-IR-PA Spektren dieser Proben im Step-Scan-Modus bei Phasenmodulationsfrequenzen von 25 und 50 Hz aufgenommen. Für alle Messungen wurde eine Phasenrotation durchgeführt, wie am Beispiel einer  $15.8\text{ }\mu\text{m}$  dicken Probe veranschaulicht werden soll. In Abbildung 57 sind diese phasenrotierten Spektren ( $0 - 170^\circ$ ) der 25 Hz Messungen gezeigt. Bedingt durch die geringe Phasenauflösung (Intervalle von  $10^\circ$ ) waren die Nulldurchgänge der beiden Banden auf diese Weise nicht exakt bestimmbar (siehe Anhang C).



**Abb. 57:** Berechnung der photoakustischen Spektren als eine Funktion der Phasenwinkelrotation (25 Hz Step-Scan Phasenmodulation). Die Spektren sind nicht gegen eine Referenz normalisiert.

Deshalb wurde die Phasenrotation nicht für das gesamte Spektrum durchgeführt, sondern nur für die charakteristischen Banden von Teflon und Zaponlack. In Abbildung 58 sind die absoluten Werte der Signale ( $2349\text{ cm}^{-1}$  und  $2957\text{ cm}^{-1}$ ) gegen den Phasendrehwinkel der Vektorrotation mit einer Auflösung von  $0,1^\circ$  aufgetragen.



**Abb. 58:** Darstellung der PA-Signalintensitätsänderung der charakteristischen Banden von Teflon-HFP (2349 cm<sup>-1</sup>) und Zaponlack (2957 cm<sup>-1</sup>) bei einem Phasenrotationsbereich von 10 bis 360° mit einer Auflösung von 0,1°.

Aus Abbildung 58 ist erkennbar, daß der Nulldurchgang der Zaponlackbande bei 95,2° und der der Teflonbande bei 121,2° erfolgt. Aus der Phasendifferenz von  $\Delta\phi=26^\circ$  der beiden Banden läßt sich nun nach Gleichung (22) die Schichtdicke der Probe berechnen. In Tabelle 12 sind die Ergebnisse dieser Messung zusammengefaßt:

<b><u>25 Hz</u></b>				
Schichtdicke (gemessen)	Phasenwinkel bei 2957 cm <sup>-1</sup>	Phasenwinkel bei 2349 cm <sup>-1</sup>	$\Delta\phi$ (Rotation)	Schichtdicke (berechnet) <sup>#</sup>
11,1 [µm]	96°	112°	16	9,9 [µm]
12,8 [µm]	96°	118°	22	13,7 [µm]
13,8 [µm]	96°	119°	23	14,3 [µm]
13,8 [µm]	96°	119°	23	14,3 [µm]
14,2 [µm]	96°	121°	25	15,5 [µm]
15,8 [µm]	95°	121°	26	16,1 [µm]

**Tab. 12:** Vergleich der berechneten mit der gemessenen Schichtdicke. Modulationsfrequenz 25 Hz. (<sup>#</sup> berechnet nach Gleichung (22)).

Zur Überprüfung wurden die Messungen mit einer Modulationsfrequenz von 50 Hz wiederholt. In Tabelle 13 sind die Ergebnisse zusammengefaßt:

<b><u>50 Hz</u></b>				
Schichtdicke (gemessen)	Phasenwinkel bei 2957 cm <sup>-1</sup>	Phasenwinkel bei 2349 cm <sup>-1</sup>	$\Delta\phi$ (Rotation)	Schichtdicke (berechnet) <sup>#</sup>
11,1 [µm]	94°	120°	26	11,4 [µm]
12,8 [µm]	93°	122°	29	12,7 [µm]
13,8 [µm]	94°	125°	31	13,9 [µm]
13,8 [µm]	93°	124°	31	13,9 [µm]
14,2 [µm]	94°	129°	35	15,2 [µm]
15,8 [µm]	93°	129°	36	15,9 [µm]

**Tab. 13:** Vergleich der berechneten mit der gemessenen Schichtdicke. Modulationsfrequenz 50 Hz. (<sup>#</sup> berechnet nach Gleichung (22)).

Es ist zu erkennen, daß die photoakustisch bestimmten Schichtdicken, bis auf eine Ausnahme, geringfügig höher ausfallen, als die mit dem Tastschrittmeßgerät ermittelten. Möglicherweise ist das Grundsubstrat im Bereich der Bande vom Lack ( $2957\text{ cm}^{-1}$ ) nicht völlig transparent, so daß Absorptionsbeiträge vom Teflon die Phasenverschiebung vergrößern und damit den berechneten Wert der Schichtdicke erhöhen.

An mehrschichtigen Polymerfilmen zeigte sich das wahre Potential der Step- gegenüber der Continuous-Scan-Methode. An einer Reihe von Beispielen konnte der Aufbau in Relation zu den Schichttiefen bestimmt werden. Die Berechnung der Phasenspektren erlaubte auch eine Charakterisierung von Tiefenprofilen. An phasenrotierten Step-Scan Spektren konnte eine Schichtdickenbestimmung von Lacken durchgeführt werden.

### 5.3 Versuch zur quantitativen Bestimmung durch FT-IR-PAS

Für die qualitative Analyse von opaken und lichtstreuenden Proben ist die photoakustische Spektroskopie besonders geeignet, da sich die Lage der Absorptionsbanden selbst bei starken Sättigungseffekten nicht verändert [TR 82] [CRB 86]. Die Anwendung der Photoakustik zur quantitativen Analyse ist weniger verbreitet. Eine Quantifizierung alleine durch Auswertung der photoakustischen Signalamplitude ist jedoch nur bedingt möglich, wie in den folgenden Beispielen gezeigt wird [RTE 80].

#### 5.3.1 Versuch zur quantitativen Bestimmung von polychlorierten Biphenylen

Die Proben wurden gemäß 3.4.3.1 hergestellt. Bei quantitativen Bestimmungen ist es äußerst wichtig, daß die Messungen bei gleichbleibenden Bedingungen erfolgen [CRB 86]. So wurde darauf geachtet, daß die Spülzeit der photoakustischen Zelle und der Volumenstrom vom Helium immer konstant gehalten wurde. Die Ausrichtung der Zelle im Spektrometer durfte auch nicht verändert werden, um eine gleichbleibende Bestrahlung der Proben zu gewährleisten.

Die Messung aller Proben erfolgte stets innerhalb eines Tages, da es sonst zu Signalverschiebungen, bedingt durch unterschiedliche Referenzen, kommen konnte.

Zur quantitativen Bestimmung der PCB wurde eine Kalibriergerade erstellt. Dazu wurden Proben mit unterschiedlichem Gehalt der zu bestimmenden Substanz hergestellt. Anschließend wurden die photoakustischen Signalamplituden einer charakteristischen Absorptionsbande gegen die Einwaage der PCB graphisch aufgetragen.

Da für die genaue Bestimmung der Signalamplitude zunächst die Bezugsgrundlinie fehlte, wurde das Basislinien-Verfahren angewandt. Hierzu ersetzt man diese, d.h. den Spektralbereich ohne Absorption, durch eine angepaßte Gerade. Das photoakustische Signal konnte dadurch leicht abgelesen werden und wurde für jede weitere Messung in gleicher Weise bestimmt.

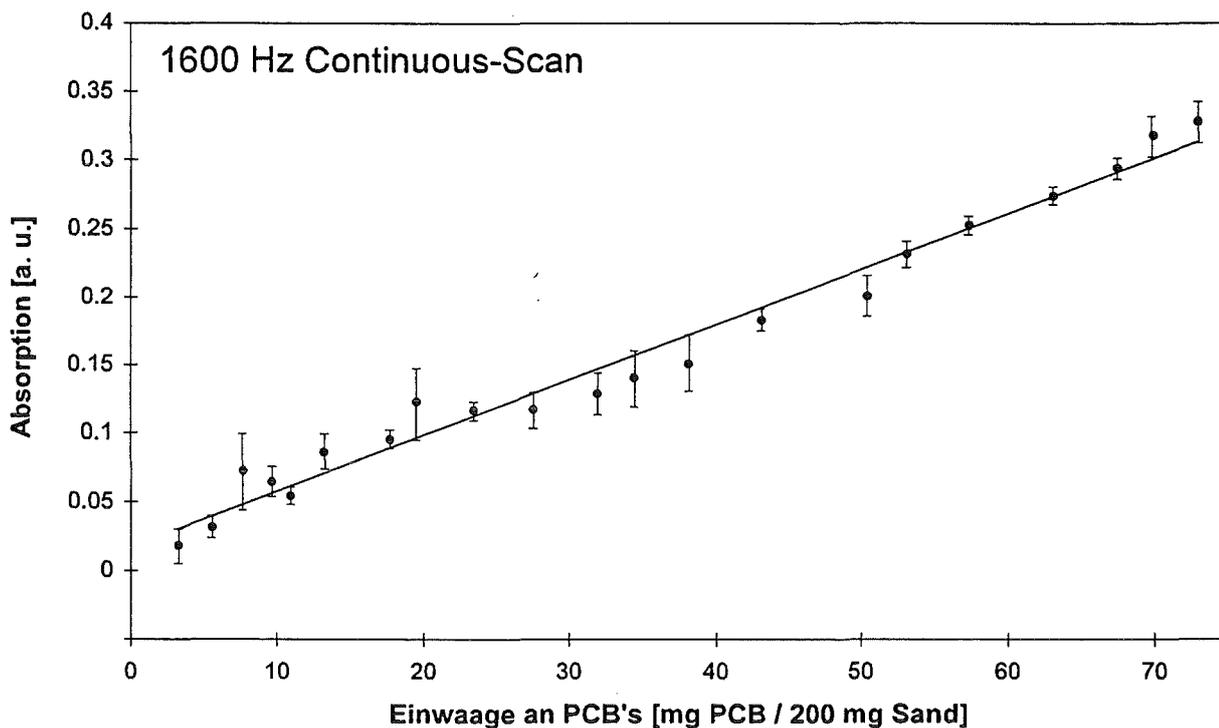
Zur Erstellung der Kalibriergeraden wurden die so erhaltenen photoakustischen Signale in ein Koordinatensystem mit der Konzentration bzw. Analyteinwaage als Abszisse eingetragen. Anhand dieser Geraden läßt sich durch Bestimmung der Signalamplitude die Konzentration einer Probe ablesen.

Das FT-IR-PA Spektrum des PCB-Gemisches zeigt charakteristischen Absorptionsbanden in einem Bereich zwischen  $1200$  und  $600\text{ cm}^{-1}$ , die den verschiedenen aromatischen C-H- und den C-Cl-Schwingungen zugeordnet werden können. Im Bereich zwischen  $850$  und  $700\text{ cm}^{-1}$  erscheinen die C-H-Schwingungen des substituierten Aromaten. Die arylischen C-Cl-Streckschwingungen treten bei Wellenzahlen von  $1200$ -  $1000\text{ cm}^{-1}$  auf. Die stärkste Bande, die auch für die Auswertung verwendet wurde, liegt bei  $1453\text{ cm}^{-1}$  und kann der C=C-Valenzschwingung des Aromaten zugeordnet werden.

### 5.3.1.1 Versuch mit der Continuous-Scan-Methode

Bei der Probenherstellung wurden unterschiedliche Mengen an PCB (ermittelt durch Differenzwägung) auf jeweils  $200\text{ mg}$  Sand gebracht. Die Einwaage an PCB erstreckte sich über einen Bereich von  $3,2$  bis  $72,9\text{ mg}$  in Intervallen von ca.  $3\text{ mg}$ .

In Abbildung 59 ist die für PCB erstellte Kalibriergerade gezeigt. Die photoakustischen Spektren wurden im Continuous-Scan-Modus bei einer Laserfrequenz von  $1600\text{ Hz}$  (optische Spiegelgeschwindigkeit =  $0,101\text{ cm s}^{-1}$ ) aufgenommen. Für die zur Kalibration verwendete Absorptionsbande ( $1453\text{ cm}^{-1}$ ) ergibt sich eine Modulationsfrequenz von  $147\text{ Hz}$ .

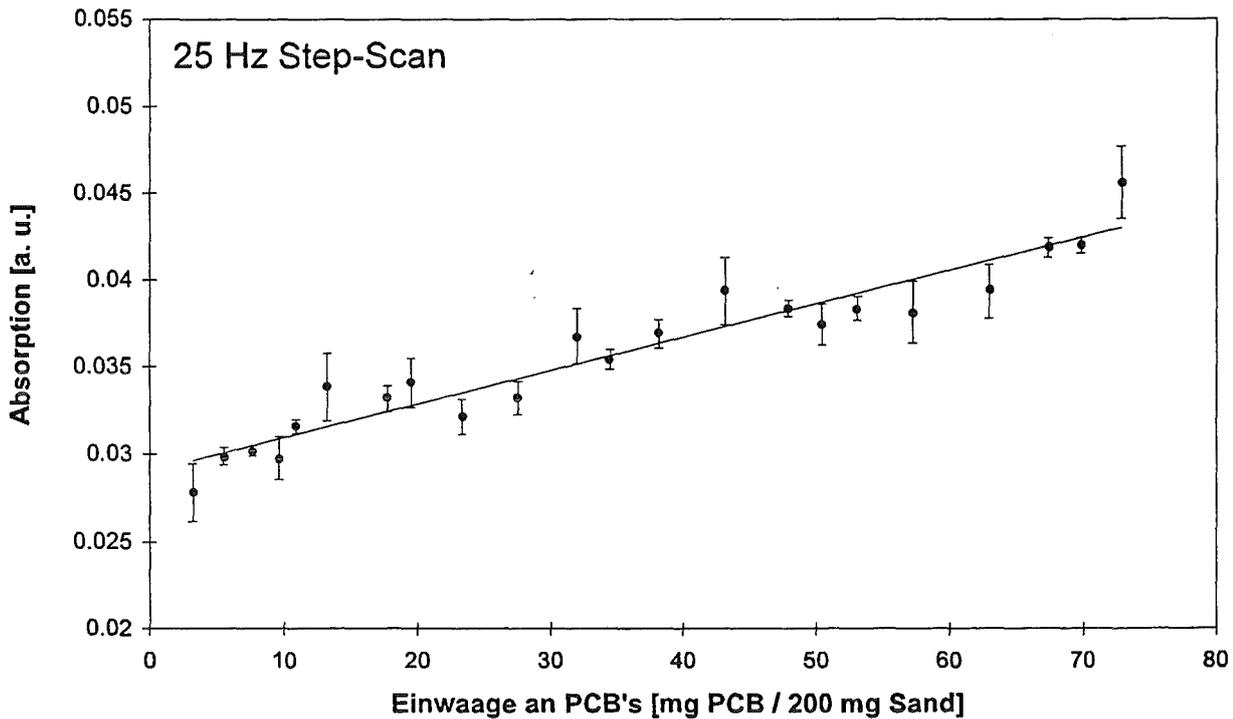


**Abb. 59:** Kalibriergerade für PCB in Sand, aufgenommen im Continuous-Scan-Modus bei 1600 Hz.

Es ist ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der PCB-Einwaage und dem photoakustischen Amplitudensignal zu erkennen, der ermittelte Korrelationsfaktor betrug 0,986. Die photoakustischen Signale von Proben mit geringeren Analyteinwaagen wurden durch das Rauschen des Hintergrundsignals völlig überdeckt und lagen daher unterhalb der Nachweisgrenze.

### 5.3.1.2 Versuch mit der Step-Scan-Methode

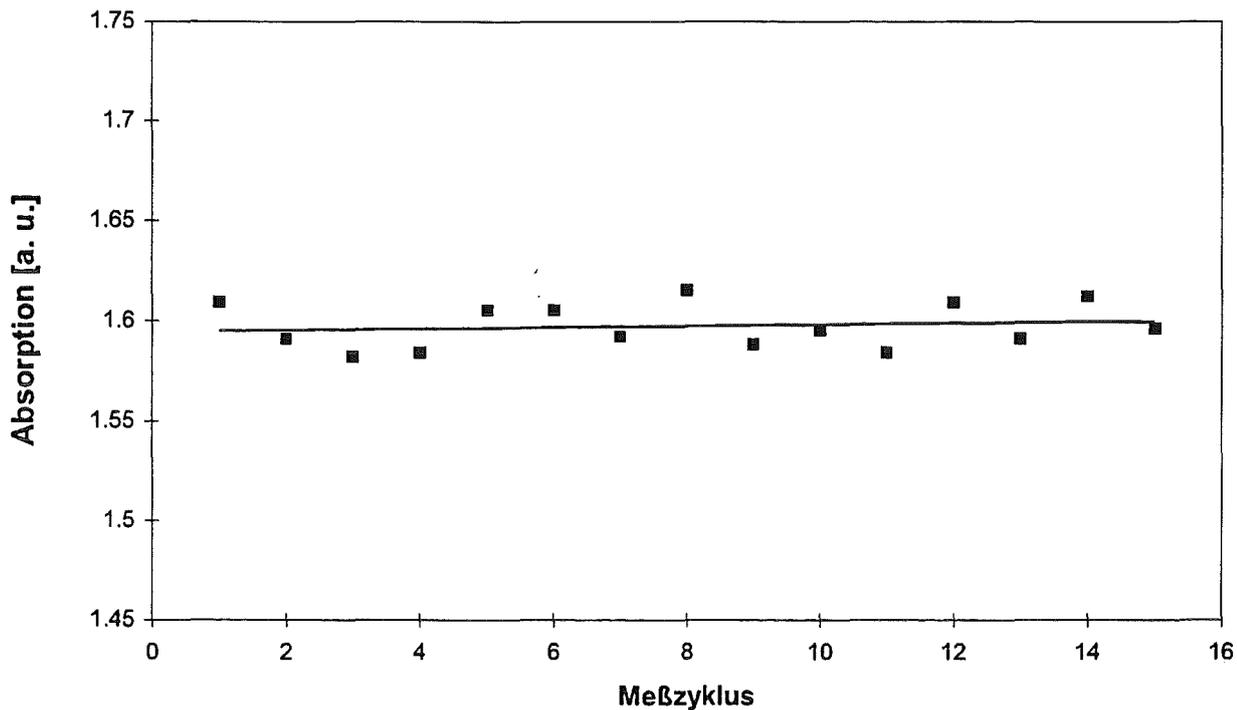
Nachdem die Signalintensität umgekehrt proportional zur Modulationsfrequenz ist, wurden die gleichen Proben mit einer geringeren Modulationsfrequenz im Step-Scan-Modus gemessen. Die dazu gehörige Kalibriergerade ist in Abbildung 60 gezeigt.



**Abb. 60:** Kalibriergerade für PCB in Sand, aufgenommen im Step-Scan-Modus bei 25 Hz.

Auch hier ist ein linearer Zusammenhang zwischen der PCB-Einwaage und dem photoakustischen Amplitudensignal zu erkennen. Der ermittelte Korrelationsfaktor betrug 0,921. Die maximale Abweichung einer Einzelmessung betrug ca. 20 %. Angesichts der großen Streuung der Meßergebnisse erscheint dies unbefriedigend.

Um fehlende Reproduzierbarkeit einer photoakustischen Messung als mögliche Fehlerquelle ausschließen zu können, wurde eine Probe 15 mal hintereinander gemessen. Zur Bestimmung des photoakustischen Signals wurde die Bande bei  $1885\text{ cm}^{-1}$  verwendet. Abbildung 61 zeigt die Reproduzierbarkeit einer photoakustischen Messung im Continuous-Scan-Modus bei einer Laserfrequenz von 1600 Hz.



**Abb. 61:** Reproduzierbarkeit einer photoakustischen Messung.

Die Abbildung 61 zeigt, daß die Reproduzierbarkeit einer photoakustischen Messung mit einem Fehler unter 2% in einem akzeptablen Bereich lag und die Messungen für Abweichungen in den Kalibriergeraden von bis zu 15 % nicht verantwortlich gemacht werden konnte. Für den erhaltenen experimentellen Fehler müssen daher die Abweichungen in der Probenpräparation gesucht werden.

### 5.3.1.3 Vergleich mit einem Bio-Rad FTS 6000 Gerät

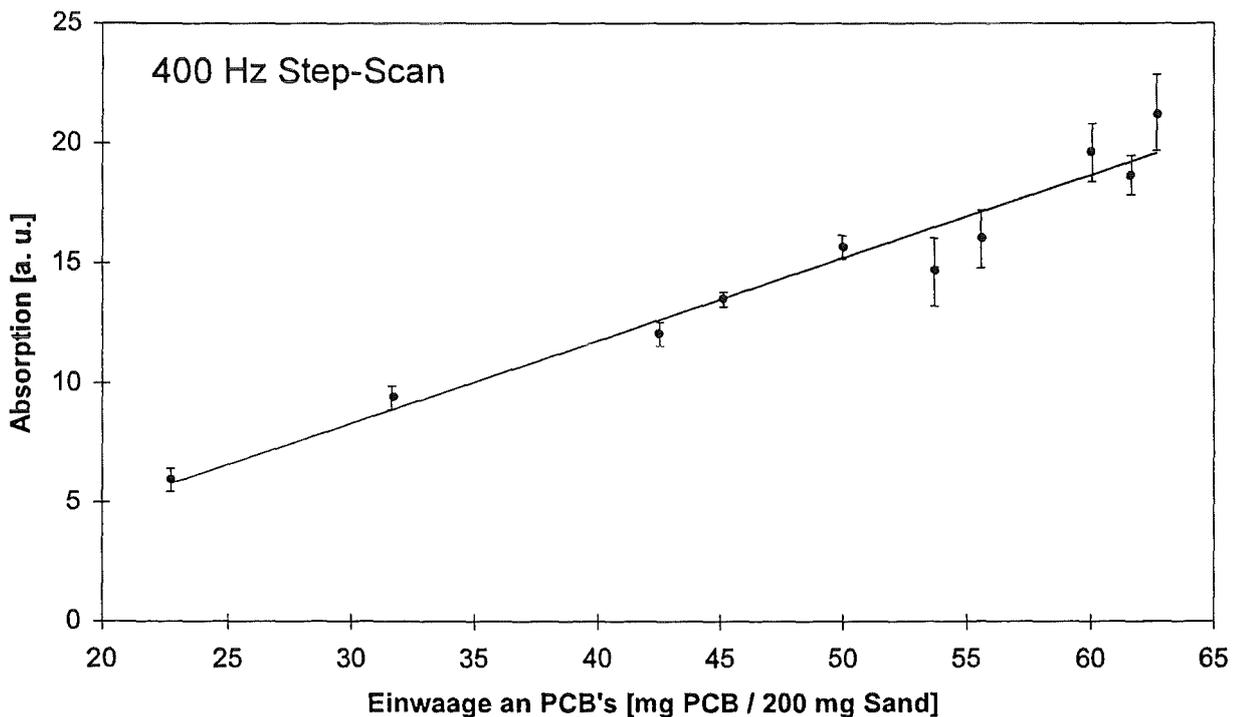
Step-Scan Messungen reagieren sehr empfindlich auf mechanische Erschütterungen, die sich auf den beweglichen Spiegel des Interferometers auswirken. Da die Meßzeit in jedem Einzelfall ca. 23 Minuten betrug, waren Einflüsse der Umgebung nicht auszuschließen.

Es ergab sich die Möglichkeit, die Messungen bei der Firma Bio-Rad (Krefeld) mit einem FT-IR-Gerät FTS 6000 durchzuführen. Dieses Gerät verfügte über eine sogenannte „Dynamic Alignment“. Während bei üblichen FT-IR-Geräten nur ein HeNe-Laserstrahl das Interferometer durchläuft, sind es beim FTS 6000 drei; folglich werden auch drei Laserinterferogramme aufgenommen. Dabei ist ein Spiegel auf drei piezoelektrischen Elementen gelagert. Sind die

drei Laserinterferogramme infolge einer Erschütterung nicht mehr in Phase, dann stellen die Piezoelemente den Spiegel solange nach, bis die drei Interferogramme wieder übereinstimmen. Damit soll verhindert werden, daß Erschütterungen den Meßprozeß beeinflussen [CC 91].

Für diesen Versuch wurden neue Proben hergestellt. Da das Bio-Rad Gerät nur für zwei Tage zur Verfügung stand, konnten nur Messungen an 10 Proben durchgeführt werden.

In Abbildung 62 ist die Kalibriergerade für die mit dem FTS 6000-Gerät gemessenen PCB-Proben gezeigt. Die Modulationsfrequenz betrug 400 Hz.

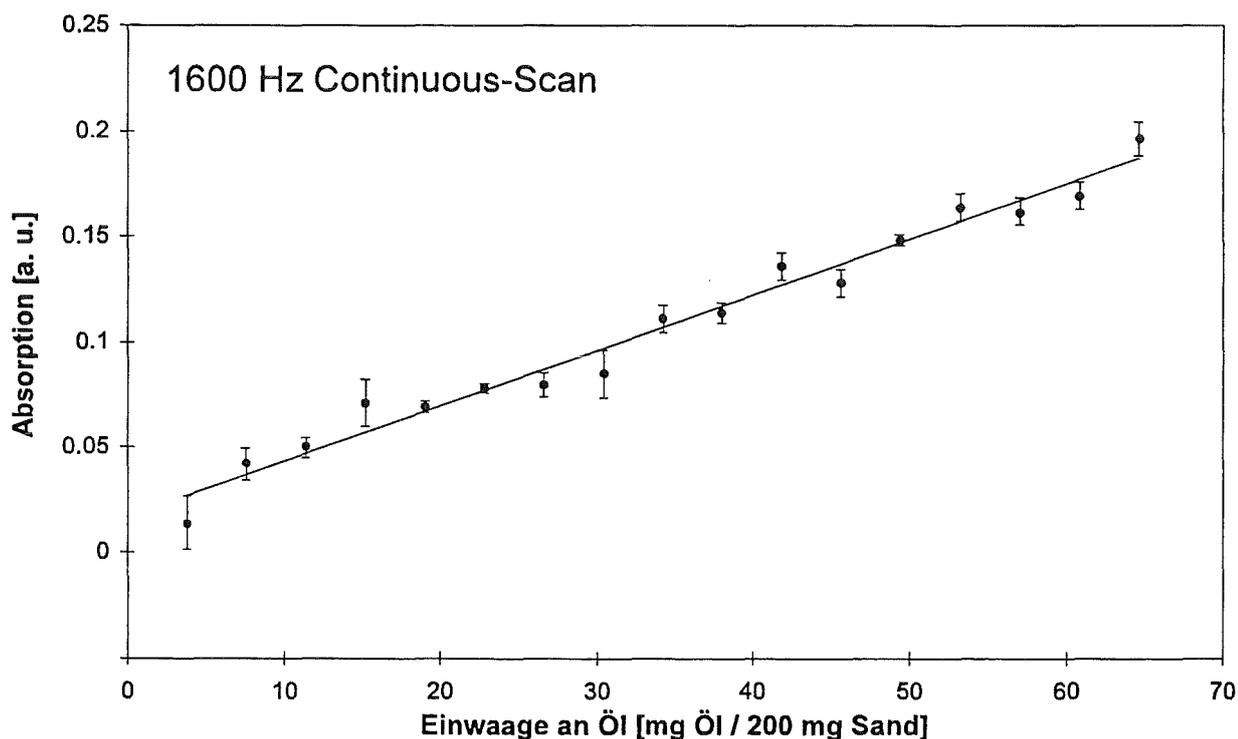


**Abb. 62:** Kalibriergerade für PCB in Sand, aufgenommen mit dem FTS 6000, bei einer Modulationsfrequenz von 400 Hz.

Auch hier ist ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Der Korrelationsfaktor betrug hier 0,963, d. h. das Resultat ist durch die Dynamic Alignment-Option nicht verbessert worden. Folglich müssen Fehler in der Probenpräparation für die Abweichungen verantwortlich gemacht werden.

### 5.3.2 Quantitative Bestimmung von Santovac-Öl auf Sand

Dieses Öl besitzt bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  einen doppelt so großen Absorptionskoeffizienten wie PCB und sollte daher für eine Quantifizierung gemäß 5.3.1.1 verwendet werden. Die Probenherstellung erfolgte in gleicher Weise, wie in 3.4.3.1 beschrieben und erstreckte sich über einen Bereich von 3 bis 64 mg pro 200 mg Sand. Die dazu gehörige Kalibriergerade ist in Abbildung 63 gezeigt.



**Abb. 63:** Kalibriergerade für Santovac-Öl in Sand, aufgenommen im Continuous-Scan-Modus bei 1600 Hz.

Auch hier ist ein nahezu linearer Zusammenhang zwischen der Öl-Einwaage und dem photoakustischen Amplitudensignal zu erkennen. Der ermittelte Korrelationsfaktor betrug 0,990.

### 5.3.3 Quantitative Bestimmung von Santovac-Öl auf Papier

Bei den Analyt-Sand-Proben war es nicht möglich gewesen das gewünschte Analytsignal durch Spektrensubtraktion zu erhöhen, da das Grundsignal vom Quarzsand mit einem zu hohen Rauschen behaftet war. Papier als Analytträger zeigt dagegen ein relativ konstantes Hintergrundsignal, wodurch eine Spektrensubtraktion möglich war. Der Ölgehalt der nach 3.4.3.2 hergestellten Papierproben erstreckte sich über einen Bereich von 17 bis 46 Gewichtsprozent.

In Abbildung 64 sind die FT-IR-PA Spektren einiger Proben gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Bande bei  $1740\text{ cm}^{-1}$  mit zunehmendem Öl-Gehalt stetig ansteigt.

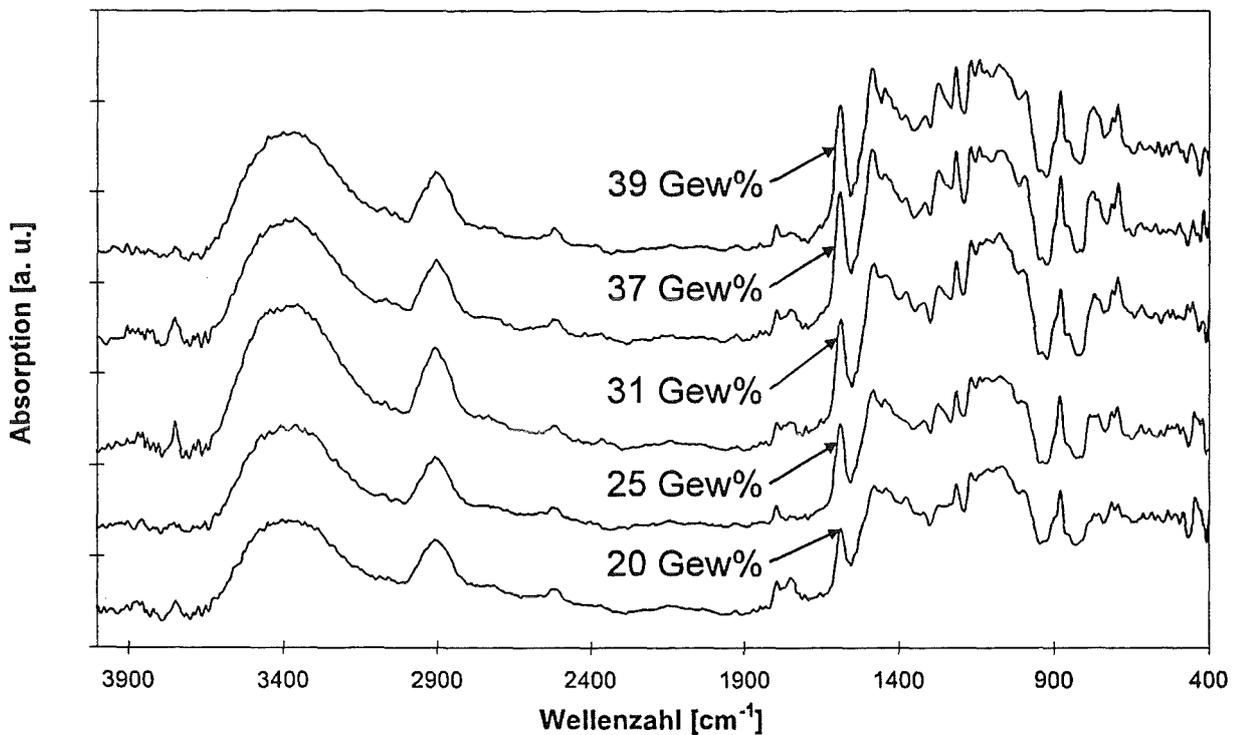
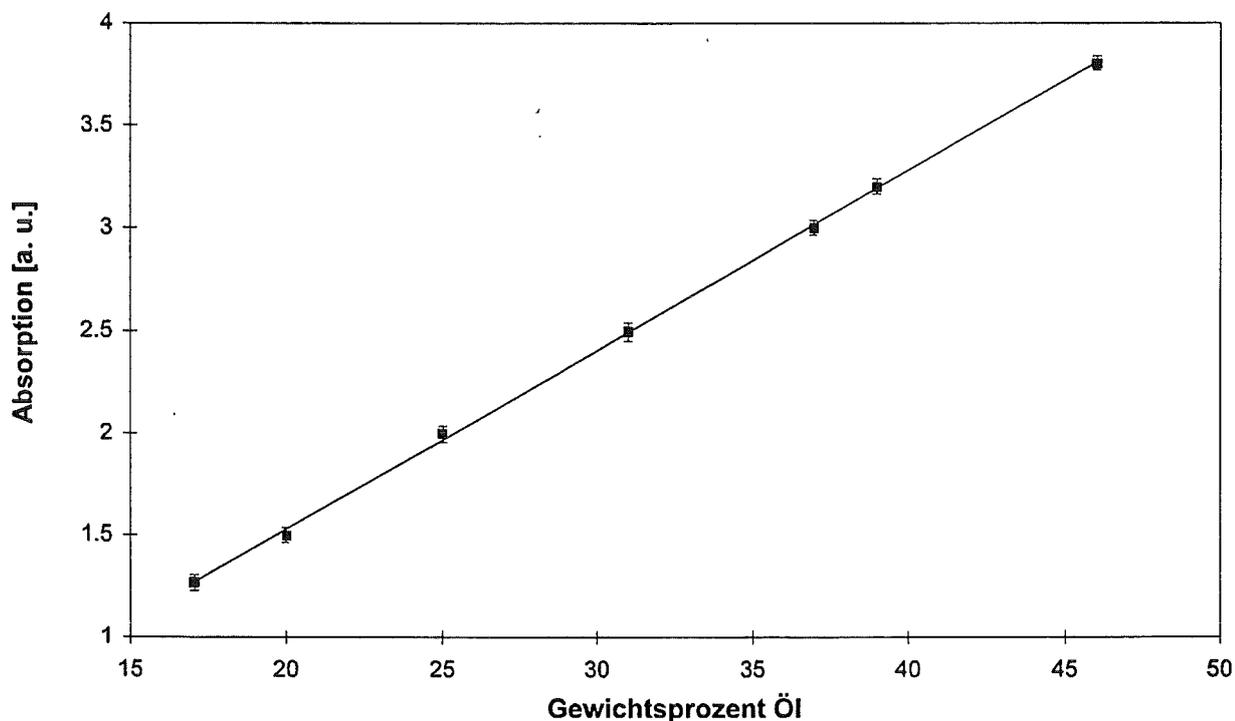


Abb. 64: FT-IR-PA Spektren von Papier mit unterschiedlichem Gehalt an Santovac-Öl.

Für die Kalibrierung wurde ein Spektrum von unbehandeltem Papier aufgenommen, das anschließend von jedem Probenspektrum subtrahiert wurde. Aus diesen Spektren wurde durch das Basislinienverfahren eine Kalibriergerade erstellt. In Abbildung 65 ist diese gezeigt. Die photoakustischen Spektren wurden im Continuous-Scan-Modus bei einer Laserfrequenz von  $1600\text{ Hz}$  (optische Spiegelgeschwindigkeit =  $0,101\text{ cm s}^{-1}$ ) aufgenommen. Für die zur

## 5 Ergebnisse und Diskussion

Kalibration verwendete Absorptionsbande ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) ergibt sich eine Modulationsfrequenz von 176 Hz.



**Abb. 65:** Kalibriergerade für Santovac-Öl in Papier.

Es ist ein deutlicher Zusammenhang zwischen dem Öl-Gehalt und dem photoakustischen Amplitudensignal zu erkennen. Der ermittelte Korrelationsfaktor betrug 0,996.

Anhand dieser Messung ist zu erkennen, daß die in 5.3.1 beschriebenen unbefriedigenden Ergebnisse nur mit der Sand-Matrix zusammenhängen. Es zeigt sich, daß die Photoakustik durchaus in der Lage ist, schwerflüchtige organische Substanzen auf geeigneten Substraten quantitativ zu bestimmen.. Nur ist in jedem Einzelfall eine kritische Überprüfung der Verhältnisse erforderlich.

## 6 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden photoakustische Messungen mit einem Fourier-Transform-Infrarot (FT-IR) Spektrometer durchgeführt. Dabei wurden zwei Aufnahmetechniken angewandt, das Continuous-Scan- und das Step-Scan-Verfahren.

Beim ersteren wird in einem Michelson-Interferometer der Spiegel mit einer konstanten Geschwindigkeit axial verschoben, d. h. die Aufnahme des Interferogramms erfolgt an einem bewegten Spiegel. Dadurch verändert sich für jede Wellenlänge die Fourier-Frequenz und mit sinkender Fourier-Frequenz steigt die Eindringtiefe. Die Messung in einer konstanten Schichttiefe ist daher nicht möglich. Das Continuous-Scan-Verfahren eignet sich besonders zur zerstörungsfreien und schnellen qualitativen Identifizierung von Proben.

Beim Step-Scan-Verfahren wird der bewegte Spiegel schrittweise verschoben und die Aufnahme erfolgt an einem praktisch stehenden Spiegel, der allerdings kontrolliert geringfügige Zitterbewegungen um seinen Haltepunkt ausführt. Dadurch wird die Modulationsfrequenz über den gesamten Bereich konstant gehalten und erreicht somit auch konstante Eindringtiefen. Ein weiterer Vorteil liegt darin, daß ein Zweikanal-Lock-in-Verstärker eingesetzt werden kann, der aus dem photoakustischen Signal die In-Phase-(0°) und Quadratur-Phase-(90°) gleichzeitig bestimmt. Daraus kann das Amplituden- und das Phasenspektrum berechnet werden. Zugleich stehen zwei Verfahren zur Tiefenprofilierung zur Verfügung, einerseits durch Änderung der Modulationsfrequenz und andererseits durch die Phasenmethode.

Bei Continuous-Scan Messungen an der chemisch komplexen Kupferpatina konnten photoakustisch deren Hauptbestandteile zerstörungsfrei identifiziert werden. Auch die durch kontrollierte Korrosion hergestellten Kupferproben konnten damit charakterisiert werden. Des weiteren ließ sich für unterschiedliche Antlerit/Brochantit-Gemenge eine Kalibriergerade zur quantitativen Bestimmung erstellen. Mit der Step-Scan Technik konnten jedoch infolge von Sättigungseffekten keine zusätzlichen Informationen erhalten werden. An der mit Inkralack geschützten Oberfläche der natürlichen Patina wurden sowohl mit Continuous-Scan als auch mit Step-Scan in den transparenten Bereichen die Absorptionsbanden der Patina nachgewiesen. Ein aufsetzbarer photoakustischer Detektor wurde gebaut und dessen Funktionalität experimentell aufgezeigt. Damit besteht im Prinzip die Möglichkeit in Verbindung mit tragbaren FT-IR-Geräten vor Ort zerstörungsfrei Messungen durchzuführen.

An mehrschichtigen Polymerfilmen wurde die Einsetzbarkeit der Photoakustik zur Erstellung von Tiefenprofilen untersucht. Verwendet wurde eine Vierschichtenfolie aus Polyamid 6.6, Ethylvinylacetat-Copolymer, Polyamid 6.6 und Polyethylen, eine Dreischichtenfolie aus Kapton<sup>®</sup>-HN (einem Polyimid), Polydimethylsiloxan und Teflon-HFP, eine Zweischichtenfolie aus Polydimethylsiloxan und Polyvinylchlorid, sowie Teflon-HFP-Folien, beschichtet mit Inkralack beziehungsweise Zaponlack. An diesen konnte der Aufbau in Abhängigkeit von der Schichttiefe ermittelt werden. Dabei wurden die physikalischen und apparativen Grenzen der FT-IR-PAS aufgezeigt (Signalsättigung; Untergrenze der Modulationsfrequenz). Hierbei kamen die zwei oben genannten Verfahren zur Tiefenprofilierung zur Anwendung. Dabei wurde auch gezeigt, daß man aus phasenrotierten Spektren Polymerschichtdicken bestimmen kann.

Versuche zur quantitativen Bestimmung von organischen Substanzen auf Quarzsand wurden ebenfalls mit den beiden photoakustischen Aufnahmetechniken durchgeführt. Hier wurden sowohl polychlorierte Biphenyle, wie auch Santovac-Öl (ein polycyclisches Alkan) eingesetzt. Dabei konnte bei dem System Santovac-Öl auf Papier durchaus zufriedenstellende quantitative Bestimmungen erzielt werden.

Diese Arbeit zeigt, daß die photoakustische FT-IR Spektroskopie eine wichtige Bestimmungsmethode mit einem breiten Anwendungsbereich darstellt, dessen Möglichkeiten bei weitem noch nicht ausgereizt sind. Wichtig erscheint ihr Ausbau in Hinblick auf dynamische Prozesse wie z. B. Polymerisationsreaktionen und Veränderungen in biologischen Systemen.

## 7 Anhang

## Anhang A: Fehlerrechnung

Die Berechnung von Ausgleichsgeraden  $y_i = a + bx_i$  für eine Anzahl von  $n$  Meßwerten  $y_i$  mit linearer Abhängigkeit von  $x_i$  erfolgt durch lineare Regression. Dabei werden die Regressionskoeffizienten  $a$  für den Ordinatenabschnitt und  $b$  für die Steigung nach folgenden Gleichungen berechnet [FK 85]:

$$a = \frac{\left(\sum_i y_i\right)\left(\sum_i x_i^2\right) - \left(\sum_i x_i\right)\left(\sum_i x_i y_i\right)}{n \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2} \quad (29)$$

$$b = \frac{n \sum_i x_i y_i - \left(\sum_i x_i\right)\left(\sum_i y_i\right)}{n \sum_i x_i^2 - \left(\sum_i x_i\right)^2} \quad (30)$$

Der Korrelationskoeffizient  $r$  gibt die relative Größe der Streuung der Meßwerte vom jeweiligen Erwartungswert an und ist ein Maß dafür wie streng die Variablenpaare  $x$  und  $y$  voneinander abhängen. Bei einer Regressionsgeraden mit positiver Steigung sollte  $r$  möglichst nahe an  $+1$  liegen [Bar 86] [Got 96]:

$$r = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2}} \quad (31)$$

wobei  $\bar{x}, \bar{y}$  die Mittelwerte von  $x_i$  und  $y_i$  beschreiben.

## Anhang B: Multivariate Kalibrationsmethode zur Auswertung von spektroskopischen Daten

Die Chemometrie ist die Wissenschaft über die Anwendung von mathematischen und statistischen Methoden in der Chemie [BSD 96]. Sie versucht mit diesem Verfahren optimale Vorgehensweisen für Messungen und Experimente zu entwickeln, um ein Maximum an chemischer Information zu erhalten. Die verschiedenen Anwendungsgebiete lassen sich in die Bereiche Statistik, Signalverarbeitung, Kalibration, Parameterbestimmung und Bibliotheksrecherche aufgliedern. Typische Vertreter der chemometrischen Methoden sind die Fouriertransformationsanalyse, die Faktoranalyse und die Hauptkomponentenanalyse zur Mustererkennung, die Hauptkomponentenregression (PCR: Principal Component Regression) und die Projektion auf latente Strukturen (Partial Least Squares Regression) zur multivariaten Kalibration [BBB 92].

Die multivariaten Kalibrationstechniken PCR und PLS sind chemometrische Methoden, die durch einen speziellen Aufbau der Kalibration und durch eine entsprechende mathematische Datenauswertung charakterisiert sind [MN 87]. Sie erzeugen einen linearen Zusammenhang zwischen unterschiedlichen Größen. Beispielsweise werden PCR und PLS für eine Vielzahl von spektroskopischen instrumentellen Analysemethoden zur Kalibration herangezogen, da sie das simultane Nutzen mehrerer spektraler Linien beziehungsweise des gesamten Spektrums ermöglichen. Daher finden sie auch Anwendung um spektrale Überlagerungen zu berücksichtigen, die linear und additiv sind. Gegenüber anderen multivariaten Kalibrationsmethoden zeichnen sich PCR und PLS vor allem durch eine generelle Einsetzbarkeit aus. Außerdem benötigen sie, verglichen mit anderen chemometrischen Methoden, eine deutlich geringere Anzahl an Kalibrierproben und sind nicht absolut auf streng lineare Abhängigkeiten beschränkt, so daß eventuelle Unzulänglichkeiten der internen Standardisierung bis zu einem gewissen Maß kompensiert werden können.

Der Einsatz von PLS in der instrumentellen Analytik ist für die IR-Spektroskopie [CHEPK 88], die UV-VIS-Absorptionsspektroskopie [OW 85], für Gaschromatographie (GC) [FK 84] und Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) [HHHB 92] beschrieben. Die überwiegende Anwendung von PLS ist die quantitative Bestimmung von Analytkonzentrationen in Anwesenheit von Querempfindlichkeiten, d. h. Korrektur spektraler Überlagerung.

Um die aus einer Anzahl von Kalibrierproben resultierenden Meßwerte verarbeiten zu können, werden die Absorptionsdaten mit den Konzentrationsdaten eines aus N Proben bestehenden Kalibrationssatzes in Form zweier Matrizen kodiert. Hierzu werden die Absorptionen A bei

bestimmten Wellenzahlen zeilenweise in eine spektrale (N,A)-Datenmatrix gelesen. Für eine Anzahl von L Komponenten wird in gleicher Weise mit den bekannten Konzentrationen im Datensatz verfahren. Es entsteht eine (N,L)-Konzentrationsmatrix. Bei der Kalibration wird die (N,A)-Datenmatrix mit der (N,L)-Matrix korreliert. Von besonderer Bedeutung ist hier die Korrelation von Veränderungen in den Datenstrukturen beider Matrizen. Beispielsweise bewirkt eine Veränderung der Konzentration eine Veränderung in der Absorptionsbande, während die Basislinie normalerweise konstant bleibt. Bei der PLS-Kalibrierung wird der gesamte Datensatz vieler gemessener Proben auf wenige Hauptkomponenten reduziert, die aber die gesamte Information über alle Veränderungen enthalten. Mathematisch gesehen stellen diese Hauptkomponenten einen Eigenvektor der jeweiligen Matrix dar [Gel 88]. Bei der Konzentrationsvorhersage werden diese anstelle der ursprünglichen Matrizen verwendet. Die Eigenvektoren werden nach sinkendem Eigenwert sortiert. Der erste Faktor beinhaltet die Hauptveränderung der berechneten Matrix und hat daher die für die Kalibrierung größte Bedeutung. Mit höheren Faktoren werden immer geringere Veränderungen beschrieben, so daß diese schließlich nur noch den störenden Rauschanteil des Spektrums darstellen.

Die Anzahl der vorhandenen Komponenten wird normalerweise von denen der eingelesenen Absorptionswerte übertroffen. Daher können die Konzentrationsdaten mit einer gesamten spektralen Datenstruktur korreliert werden. Des weiteren lassen sich Ausreißer detektieren und somit aus dem Kalibrationssatz isolieren. Daher können auch stark überlappende Banden der Substanzspektren voneinander getrennt werden, solange sie sich in ihrer Form auch nur geringfügig unterscheiden.

Durch die gleichzeitige und voneinander abhängigen Faktorisierung der Daten- und Konzentrationsmatrix erlangte die PLS Regression besondere Bedeutung in der analytischen Chemie. Bei der Auswertung von FT-IR-PA Spektren wurde davon ausgegangen, daß die Veränderung der spektralen Daten durch die Variation der Analytkonzentration verursacht wird. Beim PLS1-Algorithmus werden nur die Konzentrationsdaten einer Komponente betrachtet, während alle übrigen als Störfunktionen angesehen werden. Bei Verwendung des PLS2-Algorithmus werden die Konzentrationen aller im System enthaltenen Komponenten zur Kalibrierung herangezogen.

Mit der Validierung wird die Qualität eines mit Hilfe der vorgestellten Methoden erhaltenen Kalibrationsmodells bewertet. Hierbei unterscheidet man zwischen interner und externer Validierung. Im ersten Fall wird das Modell mittels eines Kalibriersatzes gebildet und auf einen repräsentativen Testdatensatz angewendet. Steht kein hinreichend großer Testdatensatz zur Verfügung, so muß auf eine Validierung anhand der Objekte des Kalibrationsdatensatzes

zurückgegriffen werden. Bei der Kreuzvalidierung (cross-validation) werden  $N$  Kalibriermodelle gebildet, wobei jeweils eine Kalibrierprobe nicht zur Modellbildung benutzt wird sondern als Probe, auf die das Kalibriermodell angewandt wird. Dieses Vorgehen bedient sich der selben Validierparameter wie das bei der Benutzung eines Testdatensatzes. Nach der Bestimmung der Hauptkomponenten wird ein Modell mit allen Kalibrierproben gebildet.

Im allgemeinen wird zur Beurteilung einer Kalibriermethode entweder die „Root Mean Squared Error of Prediction“ (RMSEP) oder die „Root Mean Squared Error of Cross Validation“ (RMSECV) herangezogen, je nachdem, ob eine externe oder eine interne Validierung durchgeführt wurde. Aus diesem Grund soll auch in dieser Arbeit so verfahren werden. RMSEP und RMSECV entsprechen dabei dem statistischen Validierparameter der Standardabweichung einer Normalverteilung. Beide Beurteilungskriterien zeichnen sich besonders durch die Quadratbildung der Abweichungen vom wahren Wert aus, wobei große Abweichungen ein besonders großes Gewicht erhalten:

$$RMSECV = \sqrt{\sum_{i=1}^N \frac{(C_i^{real} - C_i^{vorh})^2}{N}} \quad (32)$$

wobei  $C^{real}$  die durch Referenzanalytik bestimmte Konzentration des Analyten ist, und  $C^{vorh}$  dessen Konzentration, die durch das chemometrische Modell vorhergesagt wurde [MN 87].

Für RMSEP und RMSECV gelten im Prinzip die selben Gleichungen, wobei im ersten Fall die Abweichungen der Proben des Testdatensatzes aufsummiert werden.

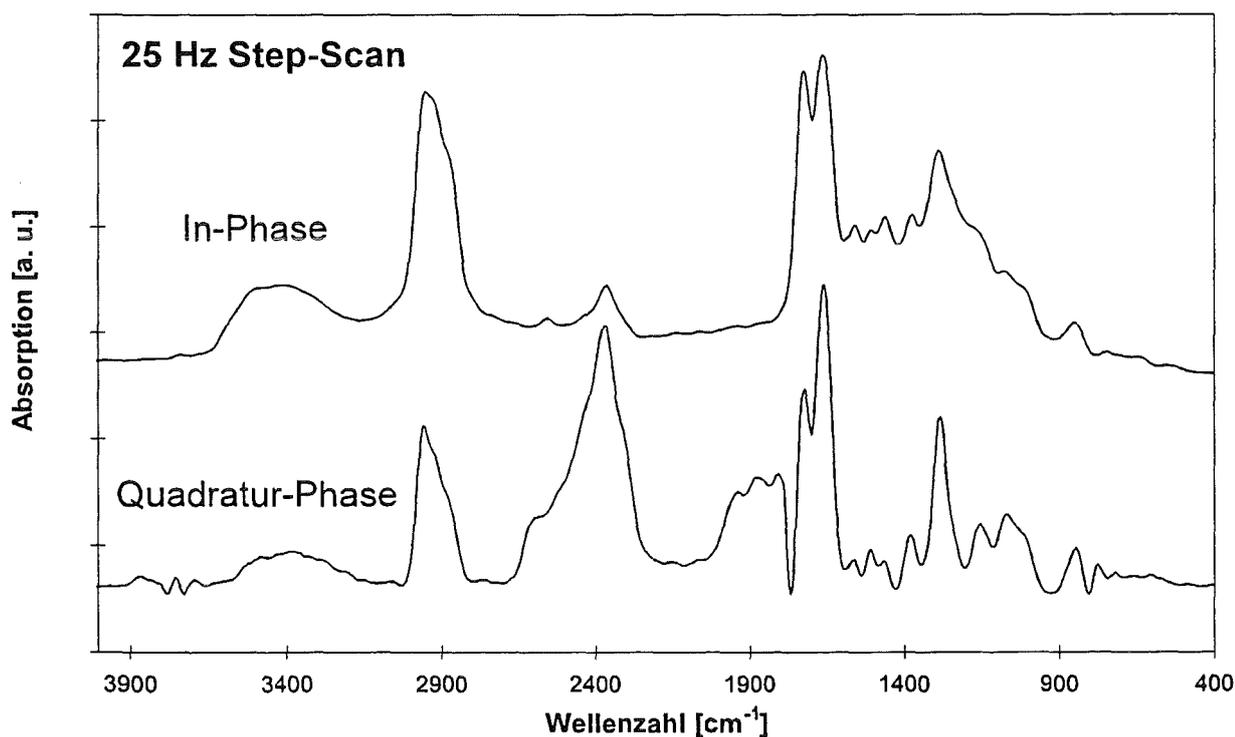
Zur Auswertung der Meßdaten durch die multivariaten Kalibrationsmethoden PLS1 und PLS2 diente das Computerprogramm UNSCRAMBLER Version 6.11 der Firma Camo (Trondheim, Norwegen).

## Anhang C: Phasenrotation eines photoakustischen Spektrums

Zur Veranschaulichung der Phasenrotation wird im folgenden ein Fallbeispiel gezeigt. An diesem wird die Vorgehensweise dieses Verfahrens erläutert. Dabei werden die Gleichungen ((13), (18), (19) und (22)) aus 2.6.3 verwendet. Die hier gezeigten Ergebnisse wurden mit dem Datenverarbeitungsprogramm EXCEL (Version 5.0) anhand eigens dazu programmierter Routinen erstellt.

Am Beispiel einer Teflonfolie, die mit einer dünnen Zaponlackschicht versehen ist, soll eine Schichtdickenbestimmung nach der Phasenmethode durchgeführt werden. Wie in 5.2.4 beschrieben, sind isolierte und nicht überlappende Absorptionsbanden beider Materialien Voraussetzung für die Anwendung dieses Verfahrens. Für das Zweischichtensystem Teflon / Zaponlack wird dies gut erfüllt (Zaponlack:  $2957\text{ cm}^{-1}$  und Teflon:  $2349\text{ cm}^{-1}$ ).

Zur Schichtdickenbestimmung wird ein 25 Hz Step-Scan FT-IR PA Spektrum aufgenommen.



**Abb. 66:** In-Phase- und Quadratur-Phase-Spektren einer  $13,7\text{ }\mu\text{m}$  dicken Zaponlackschicht auf einem Teflon Trägermaterial, aufgenommen im 25 Hz Step-Scan-Modus.

Mit Hilfe eines Zweikanal Lock-In-Verstärkers lassen sich die zueinander orthogonalen Komponenten (In-Phase( $I$ ) und Quadratur-Phase( $Q$ )) des photoakustische Signals gleichzeitig bestimmen. Diese enthalten spektroskopische Anteile vom Trägermaterial Teflon ( $2349\text{ cm}^{-1}$ ) als auch von der dünnen Zaponlackschicht ( $2957\text{ cm}^{-1}$ ). In Abbildung 66 ist das entsprechende In-Phase- und Quadratur-Phase-Spektrum gezeigt. Aus den beiden Komponenten  $I$  und  $Q$  kann das photoakustische Spektrum beziehungsweise das Amplitudenspektrum  $M$  nach:

$$M = \sqrt{I^2 + Q^2} \quad (13)$$

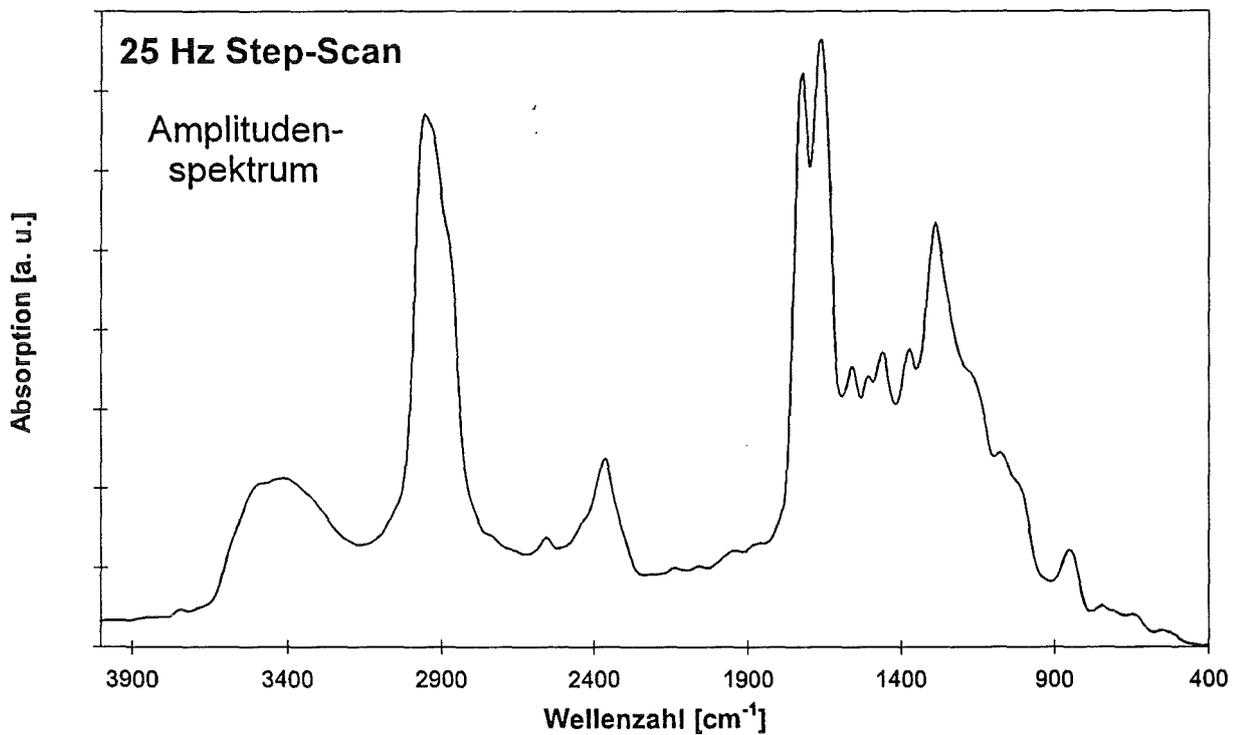
berechnet werden. In Tabelle 14 ist ein Ausschnitt dieser Berechnungen gezeigt:

Wellenzahl	In-Phase ( $I$ ):	Quadratur-Phase ( $Q$ ):	Amplitude ( $M$ )*:
4003,5	0,00064	0,00002	0,00064031
3995,8	0,00065	0,00001	0,00065008
3988,1	0,00066	0,00001	0,00066008
3980,4	0,00067	0,00001	0,00067007
3972,6	0,00067	0,00001	0,00067007
3964,9	0,00067	0,00002	0,00067030
3957,2	0,00066	0,00001	0,00066008
3949,5	0,00066	0,00001	0,00066008
•	•	•	•
•	•	•	•
•	•	•	•
416,5	0,00002	0,00002	2,8284E-05
408,8	0,00001	0,00002	2,2361E-05
401,1	0,00001	0,00002	2,2361E-05

\* Berechnet nach Gleichung (13)

**Tab. 14:** Berechnung des Amplitudenspektrums  $M$  aus den Komponenten  $I$  und  $Q$ .

In Abbildung 67 sind die berechneten Amplitudenwerte  $M(\nu)$  gegen die Wellenzahl  $\nu$  aufgetragen:



**Abb. 67:** 25 Hz Step-Scan Amplitudenspektrum der mit Zaponlack beschichteten Teflonfolie.

Durch einfache trigonometrische Interpolation lassen sich die beiden Komponenten  $I$  und  $Q$  um einen beliebigen Winkel  $\alpha$  (in diesem Beispiel 20, 40 und 60°) drehen. Dazu werden die Komponenten  $I(0^\circ)$  und  $Q(0^\circ)$  nach folgenden Gleichungen um einen bestimmten Winkel zu  $I'(\alpha)$  und  $Q'(\alpha)$  gedreht:

$$I'(\alpha) = I \cos(\alpha) - Q \sin(\alpha) \quad (18)$$

$$Q'(\alpha) = I \sin(\alpha) + Q \cos(\alpha) \quad (19)$$

In Tabelle 15 ist ein Teil der Berechnungen gezeigt:

Wellenzahl	In-Phase ( $I$ ):	In-Phase ( $I$ )+20°**:	In-Phase ( $I$ )+40°**:	In-Phase ( $I$ )+60°**:
4003,5	0,00064	0,00059456	0,00047741	0,00039606
3995,8	0,00065	0,00060738	0,00049151	0,00041015
3988,1	0,00066	0,00061678	0,00049916	0,00041658
3980,4	0,00067	0,00062617	0,00050682	0,00042301
3972,6	0,00067	0,00062617	0,00050682	0,00042301
•	•	•	•	•
•	•	•	•	•
•	•	•	•	•
408,8	0,00001	2,5565E-06	-5,1953E-06	-8,893E-06
401,1	0,00001	2,5565E-06	-5,1953E-06	-8,893E-06

\*\* Berechnet nach Gleichung (18)

Tab. 15: Berechnung der um einen Winkel  $\alpha$  gedrehten Komponenten  $I'(\alpha)$

Die um einen Winkel  $\alpha$  gedrehten Komponenten  $I'(\alpha)$  sind in Abbildung 68 gezeigt:

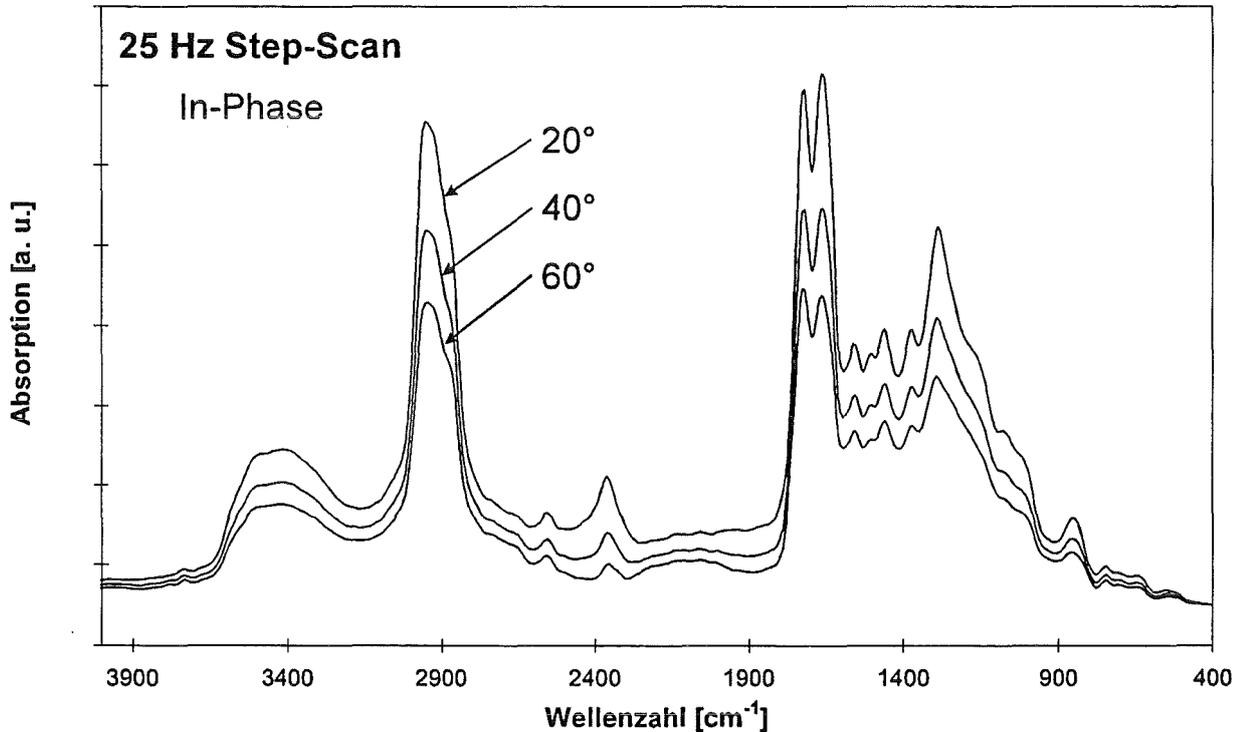


Abb. 68: Photoakustische In-Phase-Spektren, jeweils gedreht um 20, 40 und 60°.

Der gleiche Rechenvorgang wird mit der Quadratur-Komponente  $Q$  nach Gleichung (19) durchgeführt. In Tabelle 16 sind auszugsweise die Berechnungen der einzelnen Komponenten  $Q'(\alpha)$  gezeigt:

Wellenzahl	Quadratur-Phase ( $Q$ ):	Quadratur-Phase ( $Q$ )+20° <sup>***</sup> :	Quadratur-Phase ( $Q$ )+40° <sup>***</sup> :	Quadratur-Phase ( $Q$ )+60° <sup>***</sup> :
4003,5	0,00002	0,00023769	0,0004267	0,00050312
3995,8	0,00001	0,00013171	0,00042547	0,00050436
3988,1	0,00001	0,00023513	0,00043190	0,00051202
3980,4	0,00001	0,00023855	0,00043833	0,00051968
3972,6	0,00001	0,00023855	0,00043833	0,00051968
•	•	•	•	•
•	•	•	•	•
•	•	•	•	•
408,8	0,00002	2,2214E-05	2,1749E-05	2,0516E-05
401,1	0,00002	2,2214E-05	2,1749E-05	2,0516E-05

<sup>\*\*\*</sup> Berechnet nach Gleichung (19)

**Tab. 16:** Berechnung der um einen Winkel  $\alpha$  gedrehten Komponenten  $Q'(\alpha)$

Die um einen Winkel  $\alpha$  gedrehten Komponenten  $Q'(\alpha)$  sind in Abbildung 69 gezeigt:

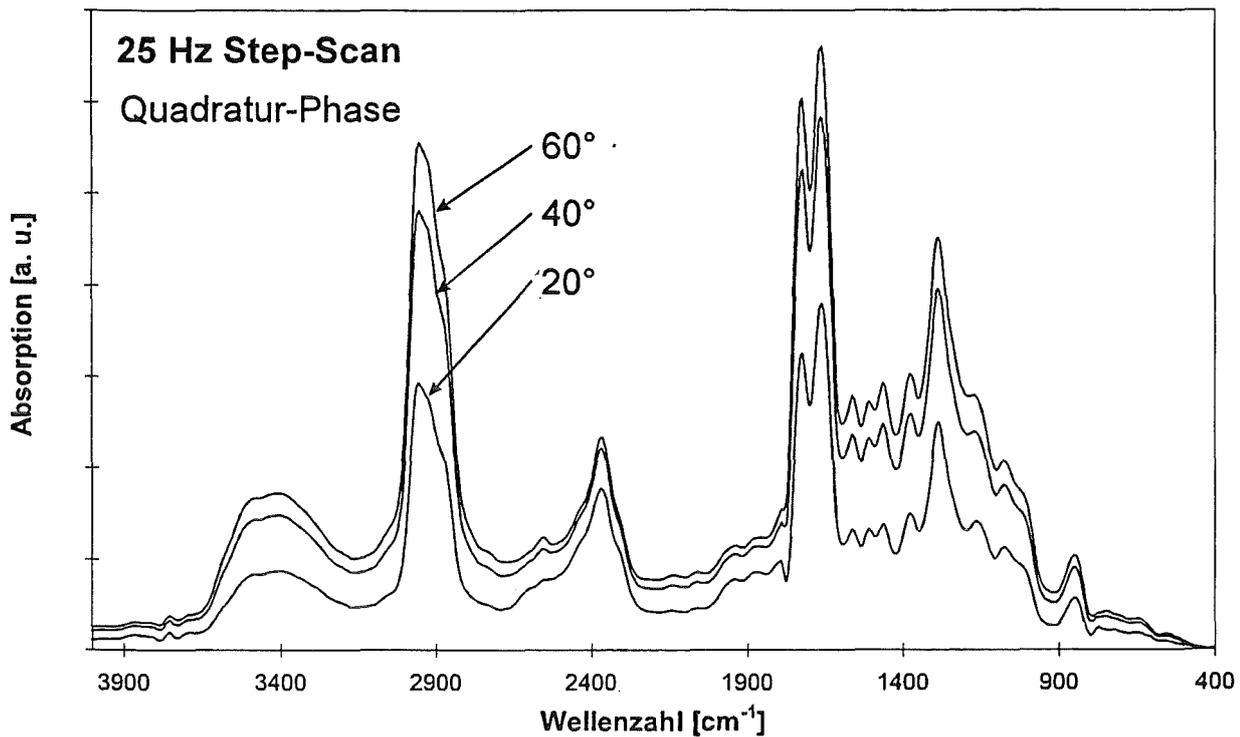


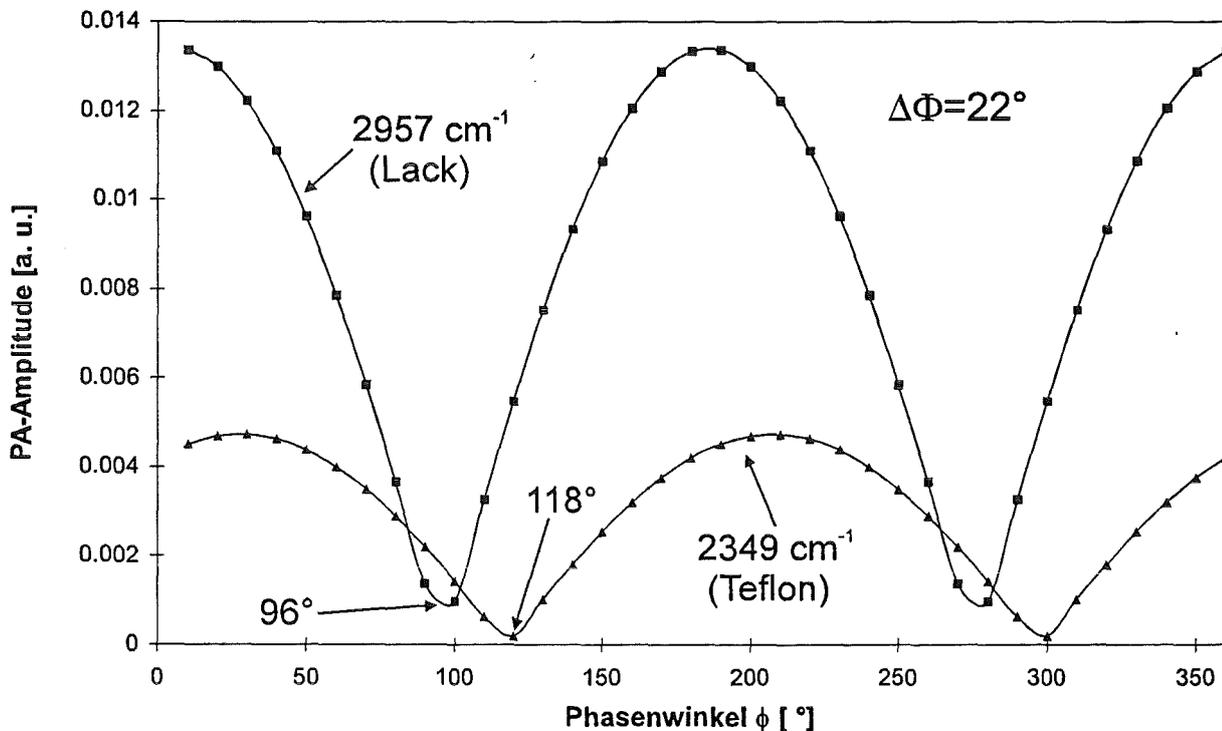
Abb. 69: Photoakustische Quadratur-Phase-Spektren, jeweils gedreht um 20, 40 und 60°.

Die Phasenrotation wird im folgenden nicht für alle Wellenzahlen durchgeführt, sondern auf charakteristische bei  $2957\text{ cm}^{-1}$  und  $2349\text{ cm}^{-1}$  beschränkt, da nur diese für die Schichtdickenbestimmung von Interesse sind. Für eine hinreichende Auflösung wird ein Winkeländerungsintervall von  $0,1^\circ$  gewählt. In Tabelle 17 sind diese aus Gründen der Übersicht für eine Auflösung von  $10^\circ$  gezeigt:

Winkel $\alpha$ :	PA-Amplitude $2362\text{ cm}^{-1}$	PA-Amplitude $2957\text{ cm}^{-1}$	Winkel $\alpha$ :	PA-Amplitude $2362\text{ cm}^{-1}$	PA-Amplitude $2957\text{ cm}^{-1}$
10	0,00451822	0,01336539	80	0,00289595	0,00366392
20	0,00469915	0,01299467	90	0,0022	0,00137
30	0,00473731	0,01222912	100	0,00143725	0,00096554
40	0,00463152	0,01109199	110	0,00063084	0,00327175
50	0,00438501	0,00961784	120	0,00019474	0,00547855
60	0,00400526	0,00785145	130	0,00101441	0,00751888
70	0,00350381	0,00584651	140	0,00180325	0,00933075

Tab. 17: Phasenrotation der Absorptionsbanden bei  $2957\text{ cm}^{-1}$  und  $2349\text{ cm}^{-1}$ .

Beim Auftragen der Amplitudenwerte gegen den Drehwinkel erhält man ein Phasenrotationsspektrum für die Absorptionsbanden bei  $2957\text{ cm}^{-1}$  und  $2349\text{ cm}^{-1}$ . Dieses ist in Abbildung 70 aufgeführt:



**Abb. 70:** Darstellung der PA-Signalintensitätsänderung der charakteristischen Banden von Teflon-HFP ( $2349\text{ cm}^{-1}$ ) und Zaponlack ( $2957\text{ cm}^{-1}$ ) bei einem Phasenrotationsbereich von  $10$  bis  $360^\circ$  mit einer Auflösung von  $0,1^\circ$ . Aufgeführt werden jedoch nur die  $10^\circ$ -Werte.

Anhand dieser Darstellung läßt sich der Phasenunterschied beider Banden zu  $22^\circ$  bestimmen. Nach Gleichung (22)

$$D = 2\Delta\phi \sqrt{\frac{\alpha_p \pi}{f} \frac{1000}{360^\circ}} \quad (22)$$

und einer thermischen Diffusivität von  $\alpha = 1,0 \cdot 10^{-3}\text{ cm}^2\text{ s}^{-1}$  sowie einer Modulationsfrequenz von  $25\text{ Hz}$  läßt sich die Schichtdicke des Zaponlackes zu  $13,7\text{ }\mu\text{m}$  bestimmen.

## 8 Literaturverzeichnis

- [ABKK 76] M.J. Adams, B.C. Beadle, A.A. King and G.F. Kirkbright, *Analyst*, **101**, 5533, (1976)
- [Ade 92] K. Adelhelm, *Laserinduzierte Photoakustische Spektroskopie zum Nachweis organischer Schadstoffe in Lösungen*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1992)
- [AK 77] M.J. Adams and G.F. Kirkbright, *Analyst*, **102**, 281, (1977)
- [Atk 87] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, (1987)
- [Bar 86] H.-J. Bartsch, *Mathematische Formeln*, Buch- und Zeit-Verlagsgesellschaft mbH, Köln, (1986)
- [BBB 92] D. Brown, R. S. Bear Jr. and T. B. Blank, *Anal. Chem.*, **64**, 22R, (1992)
- [BCCKH 95] M. Bolgar, J. Cunningham, R. Cooper, R. Kozloski and J. Hubball, *Chemosphere*, **31**, 2687, (1995)
- [Bel 1880] A.G.Bell, *Amer. J. Science*, **20**, 305, (1880)
- [Bel 1881] A.G.Bell, *Philos. Mag.*, **11**, 510, (1881)
- [Ber 88] L. Bertrand, *Appl. Spectrosc.*, **42**, 134, (1988)
- [BFJA 80] A. C. Boccara, D. Fournier, W. Jackson, N. M. Amer, *Opt. Lett.*, **5**, 377, (1980)
- [Boh 92] B. Bohnert, *Transversale und kollineare Photothermische Ablenkungs-spektroskopie zur Untersuchung wäßriger Systeme anorganischer und umweltrelevanter organischer Schadstoffe*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1992)
- [BSD 96] D. Brown, S. T. Sum and F. Despagne, *Anal. Chem.*, **68**, 21R, (1996)
- [BZ 80] K. Ballschmiter and M. Zell, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **302**, 20, (1980)
- [CC 91] R. A. Crocombe and S. V. Compton, *The Design, Performance and Applications of a Dynamically-Aligned Step-Scan Interferometer*, FTS/IR Notes No. 82, Bio-Rad, Digilab Division, Cambridge, (1991)

- [CHEPK 88] B. Callis, R. W. Hannah, B. C. Erickson, R. J. Pell and B. R. Kowalski, *Anal. Chem.*, **60**, 2824, (1988)
- [CJ 59] H. S. Carslaw and J.C. Jaeger, *Conduction of Heat in Solids*, Oxford at the Clarendon Press, (1959)
- [Con 70] J. Connes, *Optical Instruments and Techniques*, Oriel Press, Paris, (1970)
- [CW 91] R. O. Carter III and S. L. Wright, *Appl. Spectrosc.*, **45**, 1101, (1991)
- [CRB 86] M. Choquet, G. Rousset and L. Bertrand, *Can. J. Phys.*, **64**, 1081, (1986)
- [Dew 73] C.F. Dewey, *Appl. Phys. Lett.*, **23**, 633, (1973)
- [DFA 93] O. Dübel, W. Faubel, H. J. Ache, *Photothermische Oberflächenuntersuchung von Feststoffen*, KfK-Bericht 5202, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, (ISSN 0303-4003), (1993)
- [DPC 94] R. M. Dittmar, R. A. Palmer and R. O. Carter III, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **29**(2), 171, (1994)
- [DP 81] C. C. Davis and S. J. Petuchowski, *Appl. Opt.*, **20**, 2539, (1981)
- [Ech 93] A. Echte, *Handbuch der technischen Polymerchemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, (1993)
- [FB 85] J. R. Ferraro and L. J. Basile, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Application to Chemical Systems*, Volume 4, Academic Press, New York, (1985)
- [FD 87] J. P. Franey and M. E. Davis, *Corros. Sci.*, **27**, 659, (1987)
- [Fel 58] P. Fellgett, *J. Phys. (Radium)*, **19**, 197, (1958)
- [Fis 72] L. Fishbein, *J. Chromatogr.*, **68**, 345, (1972)
- [FK 84] I. E. Frank and B. R. Kowalski, *Anal. Chim. Acta*, **162**, 241, (1984)
- [FK 85] H.-D. Försterling und H. Kuhn, *Praxis der Physikalischen Chemie*, VCH, Weinheim, 2. Auflage, (1985)
- [FSSSA 94] W. Faubel, T. Schulz, B. S. Seidel, E. Steinle, H. J. Ache, *Journal de Physique IV, Colloque C7, supplément au Journal de Physique III*, **4**, C7-531, (1994)
- [Gel 88] P. Geladi, *J. Chemometrics*, **2**, 231, (1988)
- [Ger 84] D. J. Gerson, *Appl. Spectrosc.*, **38**, 436, (1984)

- [GGF 85] J. A. Graham, W. M. Grim III and W. G. Fateley, *Fourier Transform Infrared Photoacoustic Spectroscopy Of Condensed-Phase Samples*, in *Fourier Transform Infrared Spectroscopy - Applications to chemical systems*, (Eds. J. R. Ferraro and L. J. Basile) Academic Press, Inc., 345, (1985)
- [GH 85] J. Gronholz and W. Herres, *Understanding FT-IR Data Processing*, Reprint Vol. 3, Dr. Alfred Huethig Publishers, (1985)
- [GH 86] Peter R. Griffiths and James A. de Haseth, *Fourier Transform Infrared Spectrometry*, Wiley, New York, (1986)
- [GKV 86] Gerthsen, Kneser Vogel, Physik, 15. Aufl. neubearb. u. erw. von H. Vogel, Berlin; Heidelberg; New York; Tokyo:Springer-Verlag, (1986)
- [GLMPW 64] J. P. Gordon, C. C. Leite, R. S. Moore, S. P. Porto, J. R. Whinnery, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **9**, 501, (1964)
- [GNF 87] T. E. Graedel, K. Nassau and J. P. Franey, *Corros. Sci.*, **27**, 639, (1987)
- [Got 96] W. Gottwald, *Instrumentell-analytisches Praktikum*, VCH, Weinheim, (1996)
- [Gra 87] T. E. Graedel, *Corros. Sci.*, **27**, 741, (1987)
- [Hes 89] P. Hess, *Principles of Photoacoustic and Photothermal Analysis, Photoacoustic*, in *Photothermal and Photochemical Progress in Gases*, (P. Hess, Ed.), Top. Curr. Phys., Springer- Verlag, Vol. **46**, (1989)
- [HHHB 92] G. Henrion, R. Henrion, R. Hebisch and B. Boeden, *Anal. Chim. Acta*, **268**, 115, (1992)
- [Jac 54] P. Jacquinot, *J. Opt. Soc. Am.*, **44**, 761, (1954)
- [JPC 95] E. Y. Jiang, R. A. Palmer and J. L. Chao, *J. Appl. Phys.*, **78**, 460, (1995)
- [KHHS 82] K. Krishnan, S. Hill, J.P. Hobbs and C.S.P. Sung, *Appl. Spectrosc.*, **36**, 257, (1982)
- [Khu 94] Q. E.Khuen, *Kolloid- und Farbstoffuntersuchungen mit der transversalen photothermischen Ablenkung*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1992)
- [KM 89] M. Klessinger, J. Michl, *Lichtabsorption und Photochemie organischer Moleküle*, Verlag Chemie, Weinheim, (1989)
- [LH 81] R. A. Leach, J. M. Harris, *J. Chromatogr.*, **218**, 15, (1981)

- [Liv 91] R. A. Livingston, *Environ. Sci. Technol.*, **25**, 1400, (1991)
- [LKCT 81] E. Lüscher, P. Korpiun, H.J. Coufal, R Tilgner; *Photoacoustic Effect - Principles and Application*, Proceedings of the First International Conference on Photoacoustic Effect in Germany, Friedr. Vieweg & Sohn, 1, (1981)
- [LRBE 80] Lindsay B. Lloyd, Stephen M. Riseman, Roger K. Burnham, and Edward M. Eyring, *Rev. Sci. Instrum.*, **51**, 1488, (1980)
- [Mat 80] E. Mattsson, *Br. Corros. J.*, **15**, 6, (1980)
- [McC 83] J. F. McClelland, *Anal. Chem.*, **55**, 89A, (1983)
- [MDPC 92] C.J. Manning, R.M. Dittmar and R.A. Palmer and J.L. Chao, *Infrared Phys.*, **33**, 53, (1992)
- [ME 94] T. Masujima and E. M. Eyring, *X-Ray Thermal-Wave Non-Destructive Evaluation*, in *Non Destructive Evaluation*, (Ed. Andreas Mandelis), Vol II in the Series, *Progress in Photothermal and Photoacoustic Science and Technology*, PTR Prentice Hall, 321, (1994)
- [Mer 1881] M.E.Mercadier, *C. R. Hebd. Seances Acad. Sci.*, **92**, 409, (1881)
- [MG 93] C. J. Manning and P. R. Griffiths, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1345, (1993)
- [MH 82] E. Mattsson and R. Holm, *Atmospheric Corrosion* (W. H. Ailor, ed.), 365, Wiley, (1982)
- [MJLS 93] J. F. McClelland, R. W. Jones, S. Luo and L. M. Seaverson, *A Practical Guide to FT-IR Photoacoustic Spectroscopy*, CRC Press, Boca Raton, Florida, (1993)
- [MK 76] J.F. McClelland and R.N. Kniseley, *Appl. Phys. Lett.*, **28**, 467, (1976)
- [MMcC 87] A. J. Muller and C. McCrory-Joy, *Corros. Sci.*, **27**, 695, (1987)
- [MN 87] H- Martens and T. Naes, *Multivariate Calibration*, J. Wiles & Sons, New York, (1987)
- [MKA 91] M. Maar-Stumm, H. Klewe-Nebenius and H.-J. Ache, *Wiener Berichte Über Naturwissenschaft In Der Kunst* (eds A. Vendl, B. Pichler, J. Weber, R. Erlach and G. Banik), Vols 6-8, 181, ISCA, Hochschule für Angewandte Kunst, Wien (1989-1991)
- [MRB 88] B. Mongeau, G. Rousset and L. Bertrand, *Can. J. Phys.*, **64**, 134, (1988)

- [MVG 89] B. Monson, R. Vyas and R. Gupta, *Appl. Opt.*, **28**, 2554, (1989)
- [NGMG 87] K. Nassau, P. K. Gallagher, A. E. Miller and T. E. Graedel, *Corros. Sci.*, **27**, 669, (1987)
- [Opi 87] R. L. Opila, *Corros. Sci.*, **27**, 685, (1987)
- [Ost 88] D. W. Osten, *J. Chemometrics*, **2**, 39, (1988)
- [OW 85] M. Otto and W. Wegscheider, *Anal. Chem.*, **57**, 63, (1985)
- [Par 73] J.G. Parker, *Appl. Opt.*, **12**, 2974, (1973)
- [PCDGP 93] R. A. Palmer, J. L. Chao, R. M. Dittmar, V. G. Gregoriou and S.E. Plunkett, *Appl. Spectrosc.*, **47**, 1297, (1993)
- [PCU 80] P. Poulet, J. Chambron and R. Unterreiner, *J. Appl. Phys.*, **51**, 1738, (1980)
- [PD 93] R. A. Palmer and R. M. Dittmar, *Thin Solid Films*, **223**, 31, (1993)
- [Per 86] H.H. Perkampus, *UV-VIS-Spektroskopie und ihre Anwendung*, Springer Verlag, (1986)
- [Pet 96] H. Petry, PHOTOTHERM DR. PETRY GmbH, Saarbrücken, persönliche Mitteilung.
- [Pfu 39] A.H. Pfund, *Science*, **90**, 326, (1939)
- [Pic 96] B. Pichler, persönliche Mitteilung.
- [PKN 82] J. Pelzl, K. Klein and O. Nordhaus, *Appl. Opt.*, **21**, 94, (1982)
- [Pre 1881] W.H.Preece, *Proc. R. Soc. London*, **31**, 506, (1881)
- [Ray 1881] Lord Rayleigh, *Nature*, **23**, 274, (1881)
- [RDR 81] M.G. Rockley, D.M. Davis and H.H. Richardson, *Appl. Spectrosc.*, **35**, 185, (1981)
- [RG 75] A.Rosencwaig, A. Gersho, *Science*, **190**, 556, (1975)
- [RG 76] A.Rosencwaig, A. Gersho, *J. Appl. Phys.*, **47**, 64, (1976)
- [Roc 79] M.G. Rockley, *Chem. Phys. Lett.*, **68**, 455, (1979)
- [Roc 80] M.G. Rockley, *Appl. Spectrosc.*, **34**, 405, (1980)
- [Rön 1881] W.C. Röntgen, *Phil. Mag.*, **11**, 308, (1881)
- [Ros 73] A. Rosencwaig, *Opt. Commun.*, **7**, 305, (1973)

- [Ros 90] A. Rosencwaig, *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, R.E. Krieger Publishing Company, Malabr, Florida, (1990)
- [RTE 80] B.S.H. Royce, Y.C. Teng and J. Enns, *J. Ultrason. Symp. Proc.*, **2**, 652, (1980)
- [Rup 97] M. Rupperecht, *Multivariate Kalibrationsmethoden zur Korrektur von Interferenzen bei der ICP-MS-Analytik und Anwendung auf die Bestimmung von Radionukliden in Beton*, Dissertation Technische Universität München, (1997)
- [Saf 74] S. Safe, *Crit. Rev. Toxicol.*, **13**, 319, (1984)
- [Sch 94] T. S. Schulz, *Die Thermische Linse als Detektorsystem für die Spurenanalyse in flüssigen Systemen*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1994)
- [Sch 95] B. Schrader, *Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim (Federal Republic of Germany), (1995)
- [Sec 87] E. A. Secco, *Can J. Chem.*, **66**, 329, (1988)
- [Sei 95] B. S. Seidel, *Die Photothermische Interferometrie als miniaturisiertes Detektorsystem für Schadstoffe in Flüssigkeiten und Gasen*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1995)
- [SF 95] A. O. Salnick and W. Faubel, *Appl. Spectrosc.*, **49**, 1516, (1995)
- [SFKVA 95] A. Salnick, W. Faubel, H. Klewe-Nebenius, A. Vendl and H.-J. Ache, *Corros. Sci.*, **37**, 741, (1995)
- [Sim 87] W. W. Simons, *The Sadtler Handbook of Inorganic Spectra*, (Sadtler Research Laboratory Publishers, Philadelphia, Pennsylvania, 1987)
- [SMPC 88] M. J. Smith, C. J. Manning, R. A. Palmer and J. L. Chao, *Appl. Spectrosc.*, **42**, 546, (1988)
- [Ste 96] E. Steinle, *Die Thermische Linse als Detektorsystem für die Kapillarelektrophorese und die Hochleistungsflüssigkeitschromatographie*, Dissertation Universität Karlsruhe, (1996)
- [SW 88] E. A. Secco and G. G. Worth, *Can J. Chem.*, **65**, 2504, (1987)
- [Tam 86] A. C. Tam, *Rev. Mod. Phys.*, **58**, 381, (1986)
- [TR 82] Y.C. Teng and B.S.H. Royce, *Appl. Opt.*, **21**, 77, (1982)

- [Tyn 1881] J. Tyndall, *Proc. Roy. Soc.*, **31**, 307, (1881)
- [Ull 86] Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Fifth, Completely Revised Edition, VCH Verlag Weinheim, **A6**, 347, (1986)
- [Ver 24] W. H. Vernon, *Trans. Faraday Soc.*, **19**, 839, (1924)
- [Ver 27] W. H. Vernon, *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 113, (1927)
- [Vid 80] D.W. Vidrine, *Appl. Spectrosc.*, **34**, 314, (1980)
- [Vid 82] D.W. Vidrine, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*, Vol. 3 (J.R. Ferraro and L.J. Basile, Eds.), Academic Press, New York, 125, (1982)
- [Wed 85] G. Wedler, *Physikalische Chemie*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2. Auflage, (1985)
- [Whe 59] O. H. Wheeler, *Chem. Rev.*, **59**, 629, (1959)
- [Wey 85] L. G. Weyer, *Appl. Spectrosc. Rev.*, **21**, 1, (1985)
- [YB 96] Y. Yang and W. Baumann, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **354**, 56, (1996)
- [YF 87] C. Q. Yang and W. G. Fateley, *Anal. Chim. Acta*, **194**, 303, (1987)

## Danksagung

Mein Dank gilt Herrn Prof. Dr. H.-J. Ache für die interessante Themenstellung und die Unterstützung der Arbeit.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr. W. Faubel für seine engagierte Betreuung, seine stete Hilfsbereitschaft und die zahlreichen Diskussionen und Anregungen.

Meinen Kolleginnen und Kollegen im Arbeitskreis danke ich für die gute Zusammenarbeit, ihre Hilfsbereitschaft und das angenehme Betriebsklima.

Der Werkstatt gilt mein Dank für ihre Geduld beim Ausführen meiner Wünsche.

Für das mühevollen Korrekturlesen und die vielen konstruktiven Vorschläge beim Verfassen dieser Arbeit möchte ich Herrn Dr. J. Bürck, Herrn Dr. J. Mayer und Herrn Dr. B. Seidel danken.

Allen nicht namentlich genannten Personen des Institutes für Instrumentelle Analytik, die auf unterschiedlichste Art und Weise meine Arbeit unterstützten, sei an dieser Stelle gedankt.