

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5673

**Untersuchungen an immobilisierten
Porphyrinderivaten zur Entwicklung
eines optochemischen Sensors für
die Bestimmung von Blei-, Cadmium-
und Quecksilberionen in wäßrigen
Lösungen**

C. Persner
Institut für Radiochemie

November 1995

**Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5673**

**Untersuchungen an immobilisierten Porphyrinderivaten
zur Entwicklung eines optochemischen Sensors
für die Bestimmung von
Blei-, Cadmium- und Quecksilberionen
in wäßrigen Lösungen**

Carsten Persner

Institut für Radiochemie

**von der Fakultät für Chemie
der Universität Karlsruhe (TH)
genehmigte
Dissertation**

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1995**

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

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein optochemischer Sensor zur Bestimmung der toxischen Schwermetalle Blei(II), Cadmium(II) und Quecksilber(II) in wäßrigen Systemen entwickelt.

Zur Detektion wurde die Komplexbildungsreaktion der zweiwertigen Metallionen durch ein Porphyrinderivat (5,10,15,20-meso-Tetra(N-methylpyridyl)porphyrin-Iodid, kurz TMPyP) verwendet, die zu Veränderungen im Absorptionsspektrum führt. Diese spektralen Änderungen korrelieren mit der jeweiligen Metallkonzentration und sind für jedes Kation spezifisch. Die Nachweisreaktion der drei Kationen mit TMPyP wurde sowohl in Lösung als auch im Sensor untersucht und charakterisiert.

Die Immobilisierung des Indikatorfarbstoffes erfolgte in einer nach dem Sol-Gel Verfahren auf einem Glasträger aufgetragenen porösen glasartigen Matrix. Der Sol-Gel Prozeß wurde für die Sensorherstellung dahingehend optimiert, daß Schichten mit Dicken zwischen 500 und 1000 nm und einem hohem Farbstoffgehalt entstehen, die keine Rißbildung zeigen.

Der Austrag des immobilisierten Farbstoffes konnte durch die Art der Katalyse sowie durch die Trocknungstemperatur und -zeit bei der Nachbehandlung vermindert werden. Es konnte erreicht werden, daß bei Lagerung der Sensoren in Pufferlösung nach 2 Wochen noch 70 % des anfänglichen Farbstoffgehaltes zu messen waren.

Für die Beprobung der Sensoren mit den Analytionen Pb(II), Cd(II) und Hg(II) erwies sich ein pH-Wert von 7 als optimal. Die Reaktion mit TMPyP im Sensor ist in jedem Falle langsamer als in Lösung, da die Geschwindigkeit der Reaktion durch die Diffusion der Ionen in die Matrix limitiert wird. Für die Messungen wurde daher eine kinetische Auswertung verwendet: 30 Minuten Beprobung mit Analyt bei pH = 7 und 30 Minuten Regeneration mit Pufferlösung bei pH = 2,5.

Bei den Kalibrationen für die Einzelkomponenten ergaben sich Nachweisgrenzen von jeweils 10^{-7} mol/l, entsprechend 20 µg/l für Pb(II), 11 µg/l für Cd(II) und 20 µg/l für Hg(II). Die Reproduzierbarkeit der Meßsignale lag im Bereich von 10 %.

Durch die Verwendung eines chemometrischen Auswerteverfahrens, dem Partial Least Square- (PLS-) Algorithmus, war es möglich, die Konzentrationen binärer und ternärer Mischungen von Pb(II), Cd(II) und Hg(II) im Bereich zwischen 10^{-7} und 10^{-5} mol/l zu bestimmen. Diese Untersuchungen wurden sowohl in Lösung als auch im Sensor durchgeführt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es gelungen ist, die drei umweltrelevanten Kationen Blei(II), Cadmium(II) und Quecksilber(II) mit Hilfe eines optochemischen Sensors sowohl einzeln als auch simultan zu bestimmen. Aufgrund der erhaltenen Nachweisgrenzen für die einzelnen Kationen wäre als mögliches Einsatzgebiet dieses Sensors die Abwasserüberwachung zu nennen. Die hier zu überwachenden Grenzwerte werden vom Sensor mit genügender Sicherheit erfaßt.

Summary

Investigations on immobilized porphyrine-derivates for the development of an optochemical sensor for the detection of lead-, cadmium- and mercury-ions in hydrous solutions.

An optochemical sensor for the determination of the toxic heavy metal ions lead(II), cadmium(II) and mercury(II) in hydrous solutions was developed.

The complexation reaction of bivalent metal ions with a porphyrine derivate (5,10,15,20-meso-tetra(N-methylepyridyle)porphyrine-iodid, TMPyP), which causes changes in the absorbance spectra, was used for the detection. The spectral changes correlate with the given metal concentration and they are specific for each cation. The reaction of the three cations with TMPyP was investigated and characterized both in solution and in immobilized state.

The dye was immobilized in a porous glasslike matrix which was coated on a glass support by the sol-gel method. The sol-gel process was optimized for the sensor production to the effect that layers with thickness between 500 and 1000 nm and with a high content of dye are produced, which show no cracking.

Leaching of the immobilized dye could be reduced by varying as well the kind of catalysis as the drying temperature and -time during aftertreatment. It was obtained that the sensors showed even 70 % of the origin dye content after two weeks storage in buffer solution.

The complexation of the analytes Pb(II), Cd(II) and Hg(II) in the sensors proved to be optimal at a pH-value of 7. The reaction with TMPyP in the sensor is always slower than in solution, because the reaction rate is limited by the diffusion of the ions into the matrix. Therefore it was used a kinetic evaluation for the measurements: 30 minutes analyte contact at pH = 7 and 30 minutes regeneration with buffer solution at pH = 2.5.

The calibration for the single components showed detection limits of 10^{-7} mol/l respectively, corresponding to 20 µg/l for Pb(II), 11 µg/l for Cd(II) and 20 µg/l for Hg(II). The reproducibility of the measured signals layed in the range of 10 %.

By using a chemometrical evaluation method, the Partial Least Square- (PLS-) algorithm, it was possible to determine the concentrations of binary and ternary mixtures of Pb(II), Cd(II) and Hg(II) in the range from 10^{-7} to 10^{-5} mol/l. These investigations were made as well in solution as in sensors.

Summing up, it may be said that it was succeeded to detect the three environmental relevant cations lead(II), cadmium(II) and mercury(II) separately and simultaneously with an optochemical sensor. Because of the obtained detection limits for the single cations it could be possible to use these sensors for waste water monitoring. The limits which should be controlled could be measured by the sensor with sufficient certainty.

Inhaltsangabe:

	Seite
I Einleitung	1
II Einführung in die Thematik	3
II.1 Toxizität von Schwermetallen.....	3
II.2 Analystechniken und -verfahren für Schwermetalle.....	4
II.3 Chemische Sensoren	6
II.3.1 Definition und Meßprinzipien	6
II.3.2 Optochemische Sensoren.....	8
II.3.2.1 Definition und Klassifizierung.....	8
II.3.2.2 Vor- und Nachteile optochemischer Sensoren.....	10
II.3.2.3 Anwendungsbeispiele	11
II.4 Porphyrine	13
II.4.1 Allgemeines und spektrales Verhalten.....	13
II.4.2 Metalloporphyrine.....	15
II.5 Das Sol-Gel Verfahren.....	17
II.5.1 Der Sol-Gel Prozeß	17
II.5.2 Anwendungen	19
II.6 Auswertung von Absorptionsspektren	21
II.6.1 Einkomponentenbestimmung	21
II.6.2 Mehrkomponentenbestimmung	22
III Experimenteller Teil.....	25
III.1 Chemikalien und Reagenzien.....	25
III.1.1 Pufferlösungen.....	25
III.1.2 Analytlösungen	25
III.1.3 Farbstoffe	25
III.1.4 Reagenzien für die Sensorherstellung.....	26

III.2 Immobilisierung der Porphyrine	26
III.2.1 Zusammensetzung der Sol-Gel Mischung	26
III.2.2 Herstellung der Sensoren	27
III.3 Apparativer Aufbau	28
III.3.1 Messung in Lösung	29
III.3.2 Messung im Sensor	29
III.4 Charakterisierung der Sensoren	30
III.5 Multivariate Kalibration	30
IV Ergebnisse und Diskussion	31
IV.1 Untersuchungen in Lösung	31
IV.1.1 Charakterisierung des Systems Blei(II)-TMPyP	32
IV.1.1.1 Spektrales Verhalten	32
IV.1.1.2 Optimierung der Kinetik	33
IV.1.1.3 Job's Plot	35
IV.1.1.4 Kalibrationskurve und Reproduzierbarkeit	36
IV.1.1.5 Temperaturabhängigkeit der Blei(II)-Komplexierung	38
IV.1.1.6 Querempfindlichkeiten bei der Blei(II)-Komplexierung	39
IV.1.2 Untersuchungen am System Cadmium-TMPyP	43
IV.1.2.1 Spektrales Verhalten	43
IV.1.2.2 pH-Abhängigkeit der Kinetik	43
IV.1.2.3 Job's Plot	45
IV.1.2.4 Kalibrationskurve	46
IV.1.3 Untersuchungen am System Quecksilber-TMPyP	47
IV.1.3.1 Spektrales Verhalten	47
IV.1.3.2 pH-Abhängigkeit der Kinetik	48
IV.1.3.3 Job's Plot	48
IV.1.3.4 Kalibrationskurve	49
IV.1.4 Vergleich der Einzelkomponenten	51
IV.1.5 Simultanbestimmung mehrerer Metallionen	53
IV.1.5.1 Binäre Mischung von Blei(II) und Cadmium(II)	53
IV.1.5.2 Binäre Mischung von Blei(II) und Quecksilber(II)	55
IV.1.5.3 Ternäre Mischung von Blei(II), Cadmium(II) und Quecksilber(II)	56

IV.2 Untersuchungen im Sensor	59
IV.2.1 Charakterisierung der Sensoren	59
IV.2.1.1 Optimierung der Herstellungstechnik	59
IV.2.1.2 Charakterisierung der Sol-Gel Schichten	61
IV.2.1.3 Spektroskopische Meßtechnik	65
IV.2.1.4 Stabilität der Sensoren	67
IV.2.1.5 Reproduzierbarkeit der Herstellung.....	71
IV.2.2 Charakterisierung des Systems Blei(II) und TMPyP im Sensor	72
IV.2.2.1 Spektrale Eigenschaften	72
IV.2.2.2 Kinetik der Blei(II)-Komplexierung im Sensor.....	73
IV.2.2.3 Reproduzierbarkeit der Messungen	78
IV.2.2.4 Kalibrationskurve.....	81
IV.2.2.5 Temperaturabhängigkeit der Bleikomplexierung im Sensor.....	82
IV.2.2.6 Querempfindlichkeiten bei der Bleidetektion im Sensor	83
IV.2.2.7 Bestimmung von Blei(II) über den PLS-Algorithmus	86
IV.2.3 Untersuchungen am System Cadmium(II) und TMPyP im Sensor	89
IV.2.3.1 Spektrales Verhalten	89
IV.2.3.2 Kinetik der Cd(II)-Komplexierung im Sensor.....	89
IV.2.3.3 Kalibrationskurve.....	90
IV.2.4 Untersuchungen am System Quecksilber(II) und TMPyP im Sensor	91
IV.2.4.1 Spektrales Verhalten	91
IV.2.4.2 Kinetik der Hg(II)-Komplexierung im Sensor	92
IV.2.4.3 Kalibrationskurve.....	93
IV.2.5 Vergleich der Einzelkomponenten im Sensor.....	94
IV.2.6 Simultanbestimmung mehrerer Metallionen im Sensor	97
IV.2.6.1 binäre Mischung von Blei(II) und Cadmium(II)	97
IV.2.6.2 binäre Mischung von Blei(II) und Quecksilber(II).....	99
IV.2.5.2 ternäre Mischung von Blei(II), Cadmium(II) und Quecksilber(II)	100

V Zusammenfassung und Ausblick 103

VI Literaturverzeichnis..... 106

VII Anhang	109
VII.1.1 Abkürzungen.....	109
VII.1.2 Formelzeichen.....	110
VII.2 Eingestellte und berechnete Konzentrationen und Vorhersagefehler bei den Berechnungen mit "Unscrambler".....	111
VII.2.1 Binäre Mischung Pb(II) und Cd(II) in Lösung.....	111
VII.2.2 Binäre Mischung Pb(II) und Hg(II) in Lösung.....	112
VII.2.3 Ternäre Mischung Pb(II), Cd(II) und Hg(II) in Lösung.....	114
VII.2.4 Monokomponente Pb(II) im Sensor.....	116
VII.2.5 Binäre Mischung Pb(II) und Cd(II) im Sensor.....	117
VII.2.6 Binäre Mischung Pb(II) und Hg(II) im Sensor.....	118
VII.2.7 Ternäre Mischung Pb(II), Cd(II) und Hg(II) im Sensor.....	120

I Einleitung

Die zunehmende Belastung der Umwelt mit Schadstoffen unterschiedlichster Art und Herkunft erfordert immer genauere und umfassendere Verfahren zur spezifischen Bestimmung der einzelnen Komponenten in Luft, Wasser und Boden. Besonderes Augenmerk muß Schadstoffen gelten, die auf Menschen toxisch oder kanzerogen wirken; hierzu zählen insbesondere Schwermetalle wie Blei, Cadmium oder Quecksilber und ihre Verbindungen.

Das Gefährdungspotential dieser Umweltgifte für die Gesundheit der Bevölkerung schlägt sich in einer Reihe von Grenzwerten für Luft (Werte für die maximale Arbeitsplatzkonzentration [MAK-Werte], Immissions- und Emissionsgrenzwerte der Technischen Anleitung zur Reinhaltung der Luft [TA-Luft]), Wasser (s. Tab.1) und Feststoffe (z. B. Klärschlamm-Verordnung, Technische Anleitung zur Abfallbehandlung [TA-Abfall]) nieder [1,2].

	Blei	Cadmium	Quecksilber
deutsche Trinkwasserverordnung (TVO)	40 µg/l	5 µg/l	1 µg/l
EU-Richtlinie für Oberflächengewässer, die zur Trinkwassergewinnung dienen	50 µg/l	5 µg/l	1 µg/l
deutsches Abwasserabgabengesetz (AbwAG)	500 µg/l	100 µg/l	50 µg/l

Tab.1: Grenzwerte für Pb, Cd, Hg in verschiedenen Wässern

Die durchschnittliche Konzentration von Blei in Grundwasser liegt unter 1 µg/l und in unbelastetem Trinkwasser bei etwa 9 µg/l. Sie kann jedoch im Standwasser von Altbauten mit Bleileitungen bis 400 µg/l ansteigen [3,4]. Cadmium und Quecksilber liegen in Spuren ubiquitär vor, jedoch nur in sehr geringen Konzentrationen:

Hg: 10 - 50 ng/l im Grundwasser, 30 - 200 ng/l in Flußwasser

Cd: unter 1 µg/ im Grundwasser, 0,4 - 1,7 µg/l in Flußwasser [5].

Die gebräuchlichsten Nachweismethoden zur Bestimmung der Metallgehalte sind Off-Line-Methoden, d. h. Labormeßtechniken, wie sie in entsprechenden DIN-Vorschriften

niedergelegt sind [6]. Damit meist verbunden sind hohe Kosten für Anschaffung und Betrieb der Meßgeräte. Ferner ist eine sorgfältige Probennahme nötig, sowie ein Transport der Umweltproben in das Labor und unter Umständen zusätzliche Aufbereitungsschritte vor der Durchführung der Analyse.

Somit besteht aus Zeit- und Kostengründen ein dringender Bedarf an Meßverfahren, die vor Ort eingesetzt werden können. In diesem Zusammenhang kommt der Sensorik eine besondere Bedeutung zu.

Chemische Sensoren erlauben in vielen Fällen ohne Probenvorbereitung die direkte Messung des interessierenden Analyten vor Ort. Hierbei kann es sich z.B. um In- oder On-Line Messungen bei der Prozeßanalytik, Emissions- oder Arbeitsplatzmessungen oder um Aufgaben in der Umweltüberwachung handeln. Die hochpräzisen Meßmethoden, wie z.B. Graphitrohr-Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) oder Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie (GC-MS), können durch Sensoren nicht ersetzt werden, diese bieten jedoch beispielsweise die Möglichkeit des Monitoring, d.h. der schnellen Entscheidung darüber, ob eine nähere Untersuchung im Labor durchgeführt werden sollte oder nicht. Dies würde die Anzahl überflüssiger und teurer Laboranalysen deutlich verringern.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Entwicklung eines optochemischen Sensors, der mittels einer chemisch sensitiven Schicht die Detektion von Schwermetallionen in wäßrigen Lösungen erlaubt. Bei der sensitiven Schicht handelt es sich um eine durch das Sol-Gel Verfahren hergestellte poröse Glasmatrix, die mit einem organischen Rezeptormolekül (5,10,15,20-meso-Tetra-(N-methylpyridyl)-porphyrintetraiodid, kurz TMPyP) dotiert ist. Die Änderung der spektralen Eigenschaften des Rezeptormoleküls durch Komplexierung von Metallionen dient hierbei als Meßgröße. Als Analytionen werden Pb(II), Cd(II) und Hg(II) untersucht, wobei sowohl die Einzelkomponenten als auch Mischungen dieser Ionen erfaßt werden sollen.

II Einführung in die Thematik

II.1 Toxizität von Schwermetallen

Es ist davon auszugehen, daß die Belastung von Wasser, Boden und Luft mit Schwermetallen wie Blei, Cadmium oder Quecksilber überwiegend anthropogenen Ursprungs ist [4]. Hiermit verbunden ist eine nicht zu unterschätzende Gefährdung der Bevölkerung durch diese Umweltschadstoffe, wobei die toxische Wirkung auf den Menschen von der Konzentration im kontaminierten Medium und der Dauer der Exposition abhängt.

Die menschliche Aufnahme von Blei erfolgt in erster Linie über die Medien Luft, Nahrungsmittel und Wasser. Toxische Wirkungen von Blei sind schon seit Jahrhunderten bekannt. Sie wurden früher nach Inhalation konzentrierter Bleidämpfe und nach Zufuhr löslicher Bleiverbindungen beobachtet. Die oral letale Dosis für den Menschen wird mit 6 bis 30 g angegeben. In geringeren Mengen führt die Aufnahme von Blei anfänglich zu Übelkeit und Erbrechen sowie zu schweren Darmkoliken und einem Anstieg des Blutdruckes, schließlich zu schweren Schädigungen der Leber und Nieren [1].

Cadmium ist ein für den Menschen nicht-essentielles Element, welches im Körper eines Erwachsenen mit etwa 30 mg vorhanden ist. Die orale Aufnahme von löslichen Cadmiumsalzen kann Erbrechen und Störungen im Gastrointestinalbereich, Leberschädigungen und Krämpfe verursachen. Chronische Vergiftungen geben sich durch Gelbfärbung der Zahnhäule, Anämie und Wirbelschmerzen sowie im fortgeschrittenen Stadium durch Osteoporose und Skelettveränderungen (Itai-Itai Krankheit in Japan) zu erkennen. Weiterhin wird für Cadmium ein kanzerogenes Potential vermutet [5].

Stark toxische Wirkung besitzen Hg-Dämpfe sowie zahlreiche Hg-Verbindungen, insbesondere des zweiwertigen Quecksilbers. Akute Vergiftungen durch Einatmen von Quecksilberdampf oder orale Aufnahme größerer Mengen von Quecksilberverbindungen äußern sich in schweren Magen- und Darmkoliken, lokalen Schleimhautverätzungen und gegebenenfalls Nierenversagen. Chronische Quecksilbervergiftungen erzeugen Entzündungen der Mundschleimhaut, Kopfschmerzen, Gedächtnisschwäche und schließlich schwerste Schädigungen des Nervensystems [5,7].

II.2 Analysetechniken und -verfahren für Schwermetalle

Wie bereits einleitend erwähnt, sind die gebräuchlichsten Nachweismethoden zur Bestimmung der Metallgehalte Labormess-techniken, wie sie in den DIN-Vorschriften beschrieben sind [6].

Die am häufigsten verwendete Methode in der Wasseranalytik zur Bestimmung von Schwermetallen im Spurenbereich ist die Atom-Absorptions-Spektrophotometrie (AAS). Hierbei wird die metallhaltige wäßrige Probe in einem Brenner oder durch Aufheizen in einem Graphitrohr flammenlos verdampft. Der atomare Dampf wird mit einer Wellenlänge einer Spektrallinie des zu messenden Elementes durchstrahlt. In Abhängigkeit von der Konzentration des Elementes in der Probe erfolgt eine Lichtabsorption, die aufgenommen und mit einem Standard verglichen wird, um die unbekannte Konzentration zu erhalten (Pb: DIN 38406-E6, Cd: DIN 38406-E19-1). Zur Bestimmung des leicht flüchtigen Quecksilbers schreibt die TVO die flammenlose AAS mit dem Kaltdampf-Verfahren nach Hatch und Ott vor (DIN 38406-E12), wobei das Quecksilber durch Reduktion (z.B. mit Zinn(II)chlorid) in metallisches Quecksilber überführt und als Quecksilberdampf vermessen wird.

Die Atom-Emissions-Spektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-AES) stellt eine Weiterentwicklung der Atom-Emissions-Spektrometrie (AES) dar (Pb, Cd: DIN 38406-E22). Durch thermische Anregung in einem extrem heißen (6000 - 10000 K) induktiv gekoppeltem Argon-Plasma werden die Elemente in einer eingespritzten Probe zur Lichtemission stimuliert und die elementspezifischen Spektrallinien gemessen. Bei dieser Methode können bis zu 60 Elemente simultan bestimmt werden; die Nachweisgrenzen liegen jedoch über denen der AAS (s. Tab.2).

Als elektrochemische Verfahren stehen die Potentiometrie (z.B. mittels ionenselektiver Elektroden) sowie die Polarographie / Voltammetrie zur Verfügung (DIN 38406-E16). Bei letzteren Verfahren wird eine Strom-Spannungs-Kurve der Probe aufgenommen (Arbeitselektrode bei der Polarographie: Hg-Tropfen). Die Identifikation der enthaltenen Metallspezies erfolgt über die Auswertung der Lage und der Höhe der Halbstufenpotentiale. Eine Weiterentwicklung stellt die Invers-Polarographie (Anodic Stripping Voltammetrie, kurz ASV) dar. Bei dieser Methode werden die zu bestimmenden Metallionen zunächst an einem Quecksilbertropfen abgeschieden und schließlich durch anodische Oxidation wieder in Lösung gebracht. Dieses Verfahren ist aufgrund seiner Empfindlichkeit und der Möglichkeit von Multielementanalysen sehr verbreitet, hat aber noch keinen Eingang in die Normen gefunden.

Eine auch heutzutage noch häufig verwendete Methode stellt die Kolorimetrie bzw. Photometrie dar. Hierbei wird die Veränderung der Farbe einer Lösung durch Analyt-zusatz gemessen, z.B. die Rotfärbung von Dithizon bei Zugabe von Pb-, Cd- oder Hg-Ionen. Nachteilig ist hierbei die mangelnde Empfindlichkeit und ungenügende Spezifität der Reaktionen.

Eine vergleichende Übersicht der Nachweisgrenzen für die bisher aufgeführten Meßverfahren gibt Tabelle 2 wieder.

Methode	NWG für Blei	NWG für Cadmium	NWG für Quecksilber
Flammen-AAS	10 µg/l	1 µg/l	400 µg/l
Graphitrohr-AAS	0,05 µg/l	0,003 µg/l	2 µg/l (Hydrid: 0,001 µg/l)
ICP-AES	20 µg/l	1 µg/l	20 µg/l
Polarographie	0,1 µg/l	0,1 µg/l	0,1 µg/l
ASV	0,02 µg/l	0,01 µg/l	0,02 µg/l
Photometrie	5-100 µg/l	2-20 µg/l	50 µg/l

Tab.2: Nachweisgrenzen ausgewählter Meßverfahren für Pb, Cd und Hg

Die meisten der hier aufgeführten Methoden zur Schwermetallanalyse beinhalten den Transport der Umweltprobe in das Labor und bedürfen meist einer Aufbereitung durch qualifiziertes Laborpersonal vor der eigentlichen Analyse. Der hiermit verbundene Verbrauch von Chemikalien erzeugt neue Umweltprobleme. Es ist daher wünschenswert, schon am Ort der Probennahme belastete von unbelasteten Proben zu unterscheiden, um die Anzahl überflüssiger Analysen im Labor zu vermindern. Im Bereich der Umweltanalytik könnte die Sensorik diese Aufgabe erfüllen. Chemische Sensoren können vor Ort eine Einschätzung der Belastung von Luft, Wasser und Boden mit einem bestimmten Schadstoff liefern. Die Handhabung der Sensoren ist meist einfach, so daß ohne lange Vorbereitung und ohne Chemikalienverbrauch in kurzer Zeit ein Ergebnis erzielt wird. Somit wären chemische Sensoren nicht als Konkurrenz, sondern als Ergänzung zu den herkömmlichen Analysemethoden zu sehen.

II.3 Chemische Sensoren

II.3.1 Definition und Meßprinzipien

Unter analytisch einsetzbaren Chemosensoren versteht man nach einem vorläufigen Nomenklaturvorschlag der INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY (IUPAC-Kommission) Meßwertaufnehmer, die chemische Verbindungen oder Ionen selektiv und reversibel erfassen und dabei konzentrationsabhängige elektrische Signale liefern [8]. Dem Meßsignal liegt entweder eine chemische Reaktion des Analyten oder eine physikalische Änderung des Systems zugrunde.

Man spricht weiter von der Untergruppe Biosensoren, wenn bei chemischen Sensoren biologische Erkennungsprinzipien zur Stofferkennung Anwendung finden. Biosensoren sind weitaus selektiver als Chemosensoren, jedoch schränken Stabilitätsprobleme ihre Lebensdauer oft stark ein.

Chemische Sensoren sind prinzipiell durch eine Dreiteilung charakterisiert (Abb.1) [9]. Die wichtigste Einheit stellt der Rezeptor (das Erkennungssystem) dar. Hier führt eine stoffspezifische energetische Wechselwirkung zur Stofferkennung. Der Rezeptor kann zusätzlich einen Separator, z.B. bei Gassensoren eine gaspermeable Membran, aufweisen.

Die erzeugte chemische Information wird anschließend durch einen physikalischen Transducer, dem zweiten Bauteil, in ein elektrisches Signal umgewandelt. Als dritte Einheit wird häufig eine elektronische Komponente (Vorverstärker, Analog/Digital [A/D]-Wandler) eingesetzt, bevor das Meßsignal in die Auswerteeinheit (Schreiber, Anzeigeeinheit, PC) gelangt.

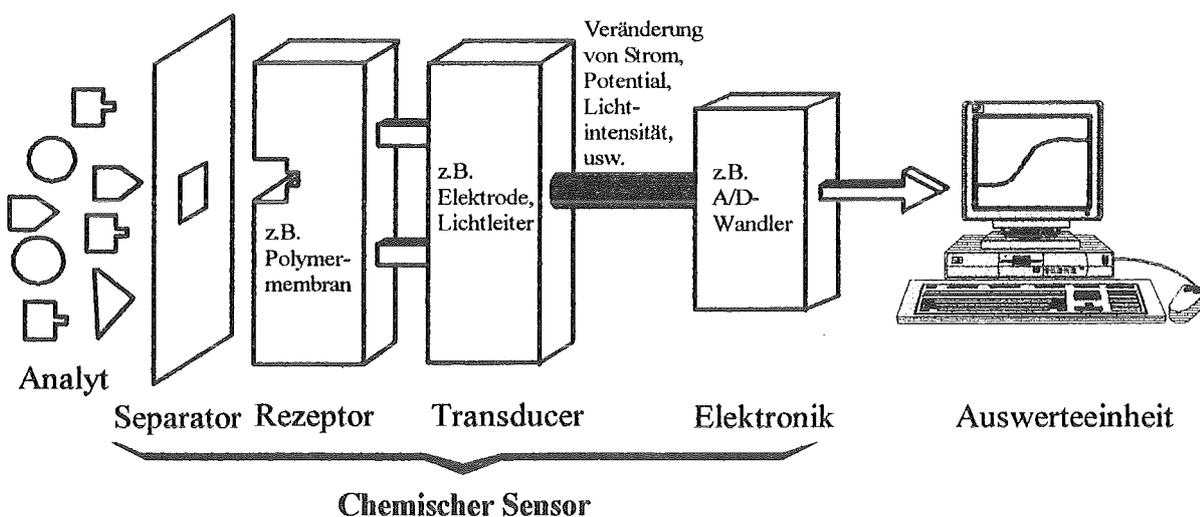


Abb.1: Schematische Darstellung eines modularen chemischen Sensorsystemes

Je nach Art ihres Signalwandlers oder ihres Erkennungssystems können Chemosensoren unterschiedlich klassifiziert werden [9,10]. Die in Tabelle 3 aufgeführten chemischen Sensoren können zur direkten Analyse von Flüssigkeiten und Gasen für bestimmte Ionen oder Moleküle zwischen ppb- und Prozent-Konzentrationen eingesetzt werden. Bei hinreichend selektiven Sensoren ist die Probenvorbereitung meist minimal. Will man bei weniger selektiven Sensoren auf aufwendige Vorbereitung verzichten, so müssen hier zur Datenauswertung chemometrische Auswerteverfahren herangezogen werden, man erhält damit jedoch den Vorteil der Multikomponentenanalyse.

Transducer	Meßprinzip oder -größe
elektrochemisch	Potentiometrie Amperometrie Voltammetrie Feldeffekt (ChemFET, ISFET)
elektrisch	Oberflächenleitfähigkeit Elektrolytleitfähigkeit
optisch	Fluoreszenz Absorption Reflexion Lumineszenz Brechungsindex Lichtstreuung
magnetisch	Paramagnetismus
massensensitiv	Surface Acoustic Wave (SAW)
thermisch	Reaktionswärme Adsorptionswärme

Tab.3: Klassifikation der Chemosensoren

Zu den verbreitetsten chemischen Sensoren gehören die ionenselektiven Elektroden (ISE), die bei den potentiometrischen Sensoren einzugruppiert sind. Zu ihnen zählen die pH-Glaselektrode oder ionenselektive Elektroden z.B. für Blei oder Cadmium (NWG bis 10^{-7} mol/l), die jedoch starke Querempfindlichkeiten aufweisen können [11].

Insbesondere unter dem Aspekt der Miniaturisierung von Chemosensoren und deren Integration in Mikroanalysensysteme wird verstärkt Augenmerk auf die Weiterentwicklung von FET- und optochemischen Sensoren für die Analytik in Lösungen und

von Halbleiter- und SAW-Sensoren für die Gasanalytik gelegt [12-15]. Auf die optochemischen Sensoren wird im nächsten Abschnitt (II.3.2) näher eingegangen. Die Einsatzgebiete von Chemosensoren sind vor allem in der Prozeßtechnik [16], dem Umwelt- und Sicherheitsbereich [17], sowie der Medizintechnik [18] zu suchen.

Chemische Sensoren sollen folgenden Anforderungen genügen:

- Selektivität: Die zu bestimmenden Verbindungen werden in einer beliebigen Probenmatrix ohne störende Querempfindlichkeiten erfaßt.
- Ansprechzeit: Die Sensoren müssen bei steigender oder fallender Konzentration in einer der Meßaufgabe angepaßten Zeit ansprechen.
- Meßbereich: Die Sensoren sollen den relevanten Konzentrationsbereich von einer Dekade über und unter dem zu bestimmenden Grenzwert zuverlässig erfassen.
- Reversibilität: Die Nachweisreaktion soll reversibel sein, der Rezeptor nicht verbraucht oder geschädigt werden.

II.3.2 Optochemische Sensoren

II.3.2.1 Definition und Klassifizierung

Wenn chemische Informationen in einem Sensor durch Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit dem Analyten in meßbare Signale umgewandelt werden, also eine optische Transduktion stattfindet, spricht man von optochemischen Sensoren oder kurz von Optoden [19].

Optochemische Sensoren nutzen eine Änderung von Fluoreszenz, Absorption, Chemilumineszenz, Lichtstreuung, Polarisation, Raman-Streuung, Brechungsindex oder Reflexion aus. Entsprechend den unterschiedlichen Meßprinzipien gibt es eine Reihe verschiedener Meßanordnungen (Abb.2).

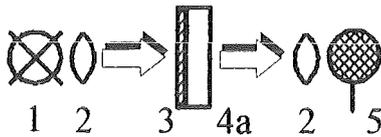
Prinzipiell wird das Licht von einer Lichtquelle (Halogenlampe, Laser, LED) über eine Optik direkt oder über einen Lichtleiter zur sensitiven Schicht geleitet und von dort weiter über eine zweite optische Einheit zum Detektor (Photomultiplier, Photodiode) geführt.

Der Träger der sensitiven Schicht kann planar (Glas-, Kunststoffscheibe) sein und vertikal (Abb.2 A) [20] oder in Totalreflektion (evaneszentes Feld) (Abb.2 B) [21] durchstrahlt werden.

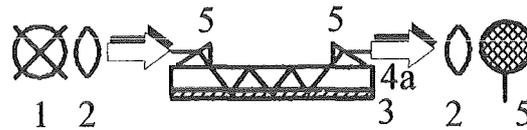
Weiter verbreitet sind faseroptische Sensoren. Wenn die sensitive Schicht am Ende eines Y-Lichtleiters angebracht ist, spricht man von extrinsischen Sensoren (Abb.2 C) [22]. Mit dieser Anordnung wird u.a. die Änderung der Fluoreszenz, der Reflexion oder des Brechungsindex gemessen.

Bei intrinsischen faseroptischen Sensoren erfolgt die Wechselwirkung mit dem Analyten direkt auf einer beschichteten Lichtleitfaser (Abb.2 D), sogenanntes Evanescent Wave Sensing. Die Schicht kann mit einem Indikator dotiert sein, welcher mit dem Analyten reagiert [23] oder aber der Analyt wird direkt über seine spektralen Eigenschaften nachgewiesen [24].

planare Optik:

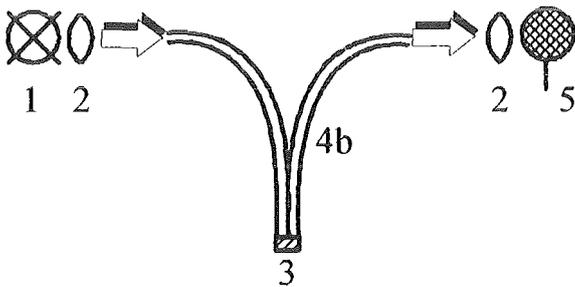


A: Transmission

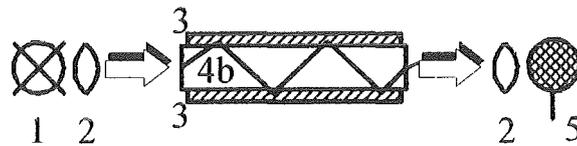


B: Totalreflektion (ATR)

Faseroptik:



C: extrinsisch



D: intrinsisch

- | | |
|----------------------|--------------------------|
| 1: Lichtquelle | 4a: planarer Lichtleiter |
| 2: Linsenoptik | 4b: Faserlichtleiter |
| 3: sensitive Schicht | 5: Detektor |

Abb.2: Mögliche Meßanordnungen für optochemische Sensoren

Bei der Totalreflektion des in einem Lichtleiter (Faser oder planarer Leiter) geführten Meßlichtes resultiert eine stehende Welle, deren evaneszentes Feld über eine Distanz d_E in den Fasermantel eindringt. Hier findet dann die optische Wechselwirkung statt.

Für die Eindringtiefe d_E gilt [25]:

$$d_E = \frac{\lambda}{2\pi \sqrt{n_1^2 \sin^2 \Theta - n_2^2}}$$

λ : Wellenlänge des Lichtes

n_1 : Brechungsindex des optisch dichteren Mediums

n_2 : Brechungsindex des optisch dünneren Mediums

Θ : Einfallswinkel bezüglich der Flächennormalen

Bei jedem Eindringen in die Schicht wird das Licht entsprechend dem Lambert-Beerschen Gesetz geschwächt. Mit N Reflektionen ergibt sich für die Extinktion E :

$$E = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot N \cdot d_E = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d$$

ϵ_λ : wellenlängenabhängiger Extinktionskoeffizient
 c : Konzentration der absorbierenden Komponente
 d : durchstrahlte Weglänge

Die Gleichung gilt entsprechend für die einfache Transmissionsmessung bei der planaren Optik. Hier ist d mit der Schichtdicke der sensitiven Schicht gleichzusetzen.

II.3.2.2 Vor- und Nachteile optochemischer Sensoren

Optische Sensoren weisen gegenüber elektrochemischen und anderen Sensoren verschiedene Vorteile auf [22,26]:

- Sie benötigen kein Referenzelement, während alle potentiometrischen oder amperometrischen Sensoren eine Bezugs elektrode brauchen.
- Die optischen Signale werden nicht durch elektromagnetische Felder gestört.
- Durch Verwendung von Lichtleitern können kleine, leichte und flexible faseroptische Sensoren hergestellt werden, die auch über größere Entfernungen an unzugänglichen Stellen zur Messung eingesetzt werden können.
- Es sind in-vivo-Messungen möglich, die nicht mit elektrochemischen Messungen durchzuführen sind, da diese ihre biologische Umgebung stören können.
- Durch Auswertung der gesamten spektralen Informationen sind Multikomponentenmessungen möglich.
- In komplexen Proben wie in Blut können Elektroden versagen, während optochemische Sensoren auch hier noch einsatzfähig bleiben.

Es sind aber auch eine Reihe von Nachteilen optochemischer Sensoren bekannt:

- Messungen können durch Umgebungs- oder Streulicht beeinflusst werden. Sie müssen entweder im Dunkeln durchgeführt werden oder aber das optische Signal muß moduliert werden, so daß es vom Untergrund unterschieden werden kann.
- Die Stabilität optochemischer Sensoren ist begrenzt durch die verwendeten Indika-

- toren, welche durch Auswaschung aus der Schicht oder Photoreaktionen das Meßsignal verändern.
- Viele Sensoren besitzen einen beschränkten dynamischen Meßbereich, wobei der Zusammenhang zwischen Konzentration und Meßsignal nicht linear ist.
 - Da Reagenz und Analyt in verschiedenen Phasen vorliegen, sind die Ansprechzeiten optochemischer Sensoren meist durch Stoffübergangsreaktionen kontrolliert.

II.3.2.3 Anwendungsbeispiele

Die Anwendungen optochemischer Sensoren lassen sich grob in vier Bereiche einteilen: pH-, Ionen- und Molekülmessung in Lösung, sowie die Gasdetektion.

Die einfachste Anwendung von Optoden ist die Bestimmung des pH-Wertes in Lösungen. Hierbei wird ein pH-Indikator in einer Matrix immobilisiert, z.B. Methylrot in einer porösen Glasmatrix [27], CNF (Carboxynaphtofluorescein) in Cellulose [28] oder HPTS auf Glas [29].

pH-Indikatoren reagieren als schwache Säuren nach folgender Gleichung:



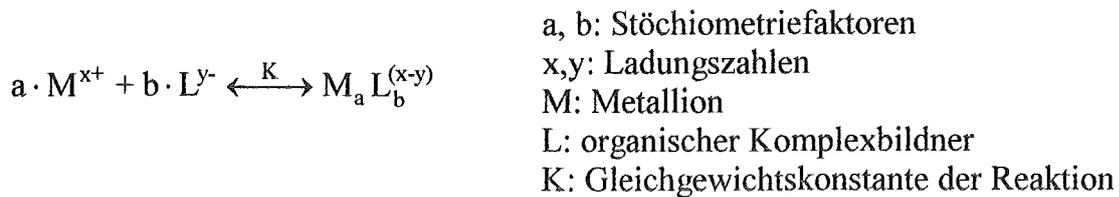
wobei HInd und Ind⁻ unterschiedliche optische Eigenschaften in Absorption, Reflexion oder Fluoreszenz aufweisen. Das Gleichgewicht wird durch die Protonenkonzentration, also durch den pH-Wert beeinflusst.

Diese Effekte werden auch bei Gassensoren ausgenutzt. So können Gase wie SO₂ oder NH₃, die sauer oder basisch reagieren, nachgewiesen werden, indem sie einen immobilisierten pH-Indikator protonieren oder deprotonieren und so eine spektrale Änderung bewirken. [30].

Gase können aber auch durch Reaktion mit Komplexbildnern detektiert werden. So wird Ammoniak durch ein Metalloporphyrin (Mn(II)tetraphenylporphyrin) in Nitrocellulose komplexiert und die damit einhergehenden spektralen Veränderungen gemessen [20].

Komplexbildner werden meist auch bei Optoden zur Bestimmung von Ionen in Lösung eingesetzt. Hier kann das gesamte Potential der kolorimetrischen Nachweisreaktionen in Lösung verwendet werden. Die Immobilisierung der Indikatorfarbstoffe kann in organischen Polymermatrices (PVC o.ä.) oder in anorganischen Glasmatrixen (CPG o.ä.) erfolgen. So wurden Sensoren für Cu(I) mit 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthrolin [31], Cd(II) mit Porphyrinderivaten (TPPS) [32], Co(II) mit 1-nitroso-2-naphthol [33] oder Ni(II) mit Anthracenderivaten [34] entwickelt.

Optoden mit immobilisierten Komplexbildnern liegt folgende Gleichgewichtsreaktion zugrunde:



Die Problematik bei der Auswahl des Indikatorfarbstoffes besteht darin, möglichst selektive Reaktionen auszuwählen, die jedoch das Metallion nicht zu stark komplexieren, so daß noch eine Rückreaktion erfolgen kann und der Sensor somit hinreichend reversibel ist.

Der Nachweis organischer Moleküle, wie z.B. Glucose oder Lactat, geschieht mit Biosensoren. Hier werden meist spezifische Enzym- oder Immunreaktionen ausgenutzt, die in den meisten Fällen zu Fluoreszenzänderungen während der Reaktion führen [22]. Das Einsatzgebiet dieser optochemischen Sensoren liegt überwiegend im klinischen und diagnostischen Bereich, während Optoden für Gase und Ionen hauptsächlich auf dem Sektor der Umweltanalytik oder der Arbeitssicherheit Anwendung finden.

II.4 Porphyrine

II.4.1 Allgemeines und spektrales Verhalten

Die in dieser Arbeit verwendete Substanzklasse der Porphyrine zeichnet sich durch eine makrozyklische Grundstruktur, dem Porphin, aus, die als ein Aza-Analoges der [18]-Annulene angesehen werden kann (Abb.3). Das substituierte Porphin wird als Porphyrin bezeichnet.

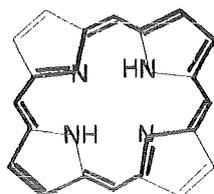


Abb.3: Strukturformel von Porphin

Der in der Abbildung hervorgehobene 18-gliedrige Ring entspricht nach der Hückel-Regel ($(4n+2)\pi$ -Elektronen; $n = 1, 2, 3, \dots$) einem aromatischen System mit 18 π -Elektronen. Die Symmetrie dieses Ringsystems ist nach der Kekulé-Schreibweise C_{2v} und unter Annahme vollständig delokalisierte Doppelbindungen D_{2h} (Abb.4) [35].

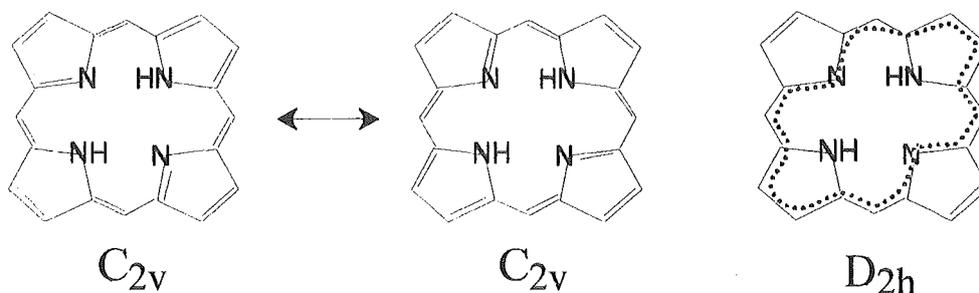


Abb.4: Mögliche Grenzstrukturen und Symmetrien von Porphin

Als aromatisches System besitzt der Ring eine planare Struktur, außerdem ist wie bei allen höherkonjugierten Aromaten die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (HOMO) und dem tiefsten unbesetzten (LUMO) klein genug, um Elektronenübergänge durch Absorption von ultraviolettem oder sichtbarem Licht zu bewirken ($\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergang). Diese Übergänge zeigen sich in den charakteristischen Absorptionsspektren von Porphyrinen (Abb.5).

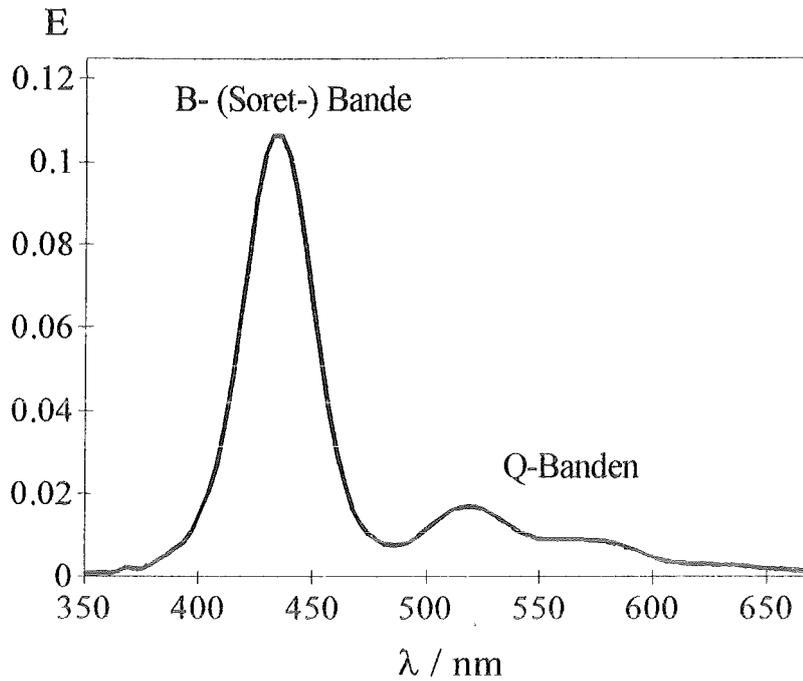


Abb.5: Absorptionsspektrum von TMPyP

Im Bereich zwischen 380 und 450 nm weisen Porphyrinderivate eine extrem hohe Absorption auf (sog. B- oder Soret-Bande), die um einen Faktor 10 bis 20 intensiver ist als die im Bereich zwischen 500 und 700 nm auftretenden Absorptionsbanden (Q-Banden). Der molare Extinktionskoeffizient ϵ für die Soret-Bande liegt im Bereich von $10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{l}$.

Die Entstehung der Banden erklärt sich aus dem MO-Schema (Abb.6) [36].

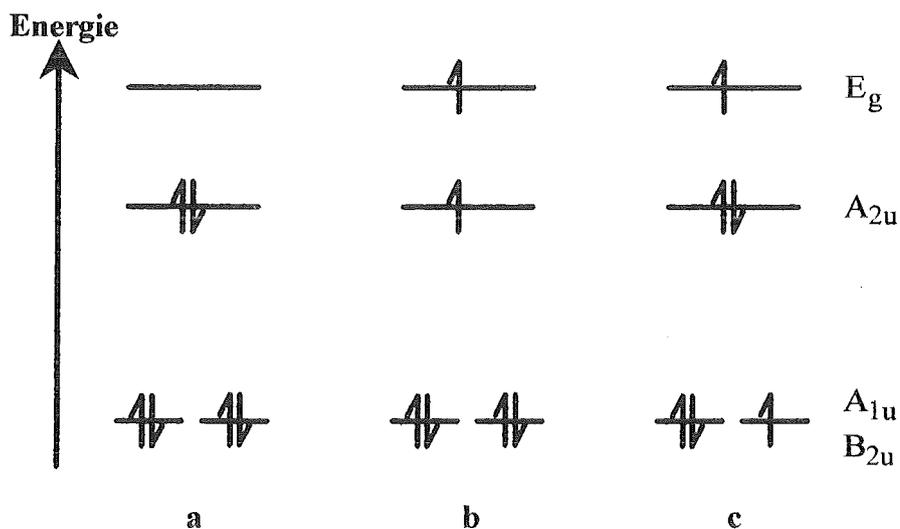


Abb.6: Besetzung der Molekülorbitale eines Porphyrins; a: Grundzustand, b: erster angeregter Zustand, c: zweiter angeregter Zustand

Die Soret-Bande resultiert aus dem Übergang vom elektronischen Grundzustand (Abb.6 a) in den zweiten angeregten Zustand (Abb.6 c): $A_{1u} / B_{2u} \rightarrow E_g$.

Die Q-Banden sind auf Übergänge vom Grund- in den ersten angeregten Zustand (Abb.6 b) zurückzuführen: $A_{2u} \rightarrow E_g$.

Aufgrund der D_{2h} -Symmetrie des Moleküles, die durch die Wasserstoffatome an den zentralen Stickstoffatomen bedingt ist, besteht der E_g -Zustand aus einem Paar degenerierter Zustände. Diese zwei Übergänge mit ihren Oberschwingungen führen zu vier Q-Banden [37]. Beobachtbare Unterschiede im Intensitätsverhältnis der einzelnen Q-Banden zueinander sind von der Art der Substituenten am Porphyrinern abhängig.

Neben den Absorptionseigenschaften spielt bei den Porphyrinen auch die Fähigkeit zur Fluoreszenz (Emissionsspektroskopie) eine bedeutende Rolle [32].

II.4.2 Metalloporphyrine

Porphyrinderivate besitzen die Eigenschaft, als vierzählige Chelatbildner Metallionen zu komplexieren. Hierbei werden bevorzugt zweiwertige Metallkationen nach Deprotonierung der inneren Stickstoffatome des Porphyrins gebunden (Abb.7) [38]. Das Porphyrin reagiert hierbei als schwache Säure.

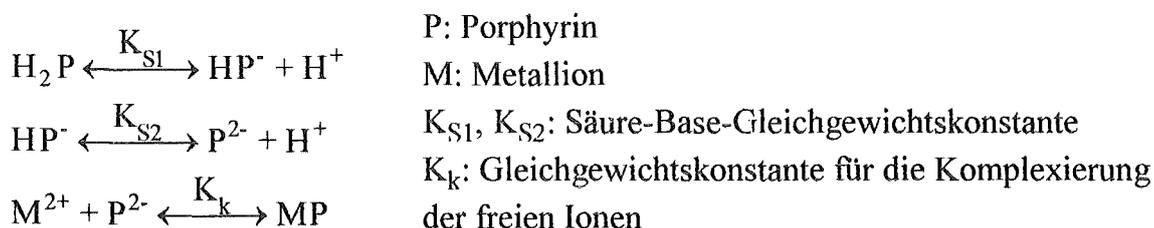


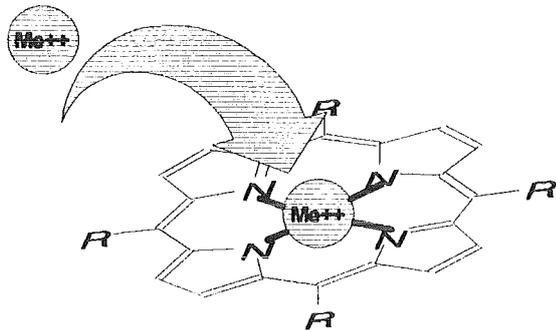
Abb.7: Reaktionsschema der Komplexbildung von Metallionen durch Porphyrine

K_{S1} liegt je nach Porphyrinderivat zwischen 10^{-10} und 10^{-25} mol/l.

Ob das Metallion in der Ringebene komplexiert wird oder über der Ringebene sitzt (Sitting Atop, SAT), hängt von seinem Ionenradius ab (Abb.8).

Für die ideale Komplexbildung in der Ebene des Porphyrins wird ein Radius von etwa 64 pm angenommen [39]. Ionen wie Cu(II) oder Co(II) erreichen diesen Wert bei vierfacher Koordination mit 71 bzw. 72 pm [40] nahezu, während Ionen wie Pb(II), Cd(II) oder Hg(II) mit 112, 92 bzw. 110 pm [40] zu groß sind und SAT-Komplexe bilden.

Kationen mit Ionenradius < 80 pm,
z.B. Cu^{2+}



Kationen mit Ionenradius > 90 pm,
z.B. Pb^{2+}

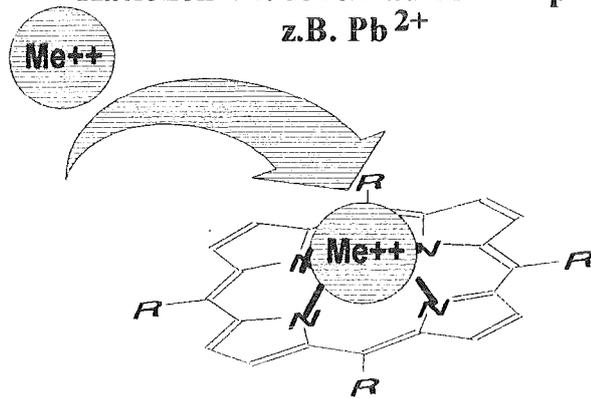


Abb.8: Schematische Darstellung der Komplexbildung von Metallionen mit unterschiedlichen Ionenradien

Metalloporphyrine können durch Säuren demetalliert werden [41]. Dies geschieht umso leichter, je schwächer das Metallion an das Porphyrin gebunden ist, also bevorzugt bei SAT-Komplexen.

Durch zweifache Protonierung oder Deprotonierung oder durch die Komplexbildung von einem Metallion wird die Symmetrie des Moleküls zur D_{4h} -Symmetrie erhöht. Dies hat zur Folge, daß die Banden im Vergleich zur D_{2h} -Symmetrie zu höheren Wellenlängen, d.h. bathochrom verschoben sind und zweitens neben der Soret-Bande nur noch zwei Q-Banden, Q_{α} und Q_{β} , auftreten.

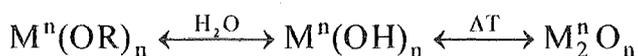
Die Änderungen der spektralen Eigenschaften von Porphyrinderivaten bei der Reaktion mit Metallionen werden auch für analytische Zwecke verwendet. So können beispielsweise Zn(II) [42], Cd(II) [32,43] oder Hg(II) [43] mit Porphyrinen nachgewiesen werden. Der Einsatz dieser Substanzklasse erfolgt sowohl für Absorptionsmessungen als auch für fluorimetrische Bestimmungen.

II.5 Das Sol-Gel Verfahren

II.5.1 Der Sol-Gel Prozeß

Der Sol-Gel Prozeß ist die Bezeichnung für ein Verfahren, bei dem aus einer flüssigen Eduktmischung mit Metallalkoxiden durch eine chemische Reaktion bei Raumtemperatur im ersten Schritt ein Sol und im weiteren durch Polykondensationsreaktionen ein anorganisches vernetztes Polymer, ein Gel, entsteht. Durch nachfolgende thermische Behandlung bildet sich bei zunehmender Temperatur zunächst ein poröses Glas, das bei höheren Temperaturen ($T > 200 \text{ °C}$) in ein dichtes Glas übergeht. Als Precursor werden meist Siliciumalkoxide, aber auch Alkoxide anderer Metalle z.B. Titan oder Zirkon oder deren Mischungen eingesetzt [44, 45].

Somit ergibt sich als allgemeine Reaktionsgleichung für den Sol-Gel Prozeß mit einem Metall M der Oxidationsstufe n:



In der Sol-Gel Chemie ist das System mit Siliciumalkoxiden am häufigsten und besten untersucht worden, so daß es mittlerweile auch kommerziell eingesetzt werden kann. Eine typische Zusammensetzung der Reaktionsmischung besteht aus folgenden Komponenten:

- Siliciumalkoxid $Si(OR)_4$ als Monomer
- Alkohol ROH als Lösungsmittel
- Wasser zur Hydrolyse und als Lösungsmittel
- Säure oder Base als Katalysator
- diverse Reagenzien als DCCA (Drying Control Chemical Additive) oder als Lösungsvermittler

Der Reaktionsmechanismus gliedert sich in zwei Bestandteile: die Hydrolyse- und die Kondensationsreaktion (Abb.9) [46].

Während der Hydrolyse wird durch einen nukleophilen Angriff eines Sauerstoffatoms von einem Hydroxylion oder einem Wassermolekül eine Alkoxygruppe am Silicium durch eine Hydroxygruppe ersetzt. Diese Reaktion wird durch den Zusatz eines Katalysators (Säure oder Base) erheblich beschleunigt.

Bei der Kondensationsreaktion entstehen dimere, oligomere und polymere Spezies mit Si-O-Si Bindungen. Auch hier erfolgt ein nukleophiler Angriff eines Sauerstoffatoms einer Alkoxid- oder einer Hydroxygruppe auf die Silanolgruppe eines zweiten Moleküls. Dabei wird ein Wasser- oder Alkoholmolekül abgespalten.

Hydrolyse:



Kondensation:



oder

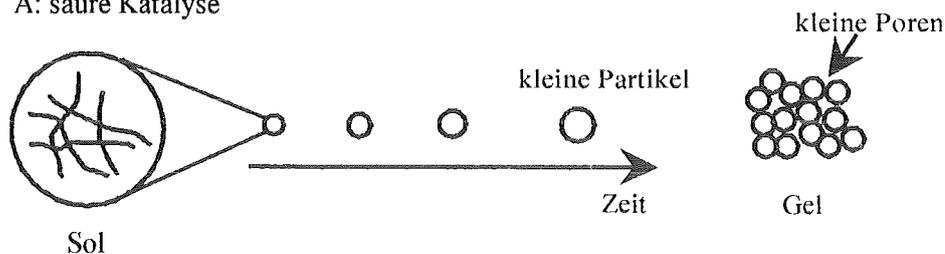


Abb.9: Mögliche Reaktionen während des Sol-Gel Prozesses

Beide Reaktionen laufen parallel und nahezu unabhängig voneinander ab, so daß eine Steuerung des Sol-Gel Prozesses über die Beeinflussung der Kinetik der jeweiligen Teilreaktion möglich ist. Besondere Bedeutung besitzt in diesem Zusammenhang die Wahl des Katalysators.

Der Einsatz anorganischer Säuren (z.B. HCl) beschleunigt die Hydrolyse- und verlangsamt die Kondensationsreaktion. Dies hat zur Folge, daß sich im Sol lineare Oligomere ausbilden, die zu kleinen Kolloidteilchen (\varnothing etwa 10 nm) kondensieren und ein kleinporiges, dichtes und transparentes Gel erzeugen (Abb.10 A) [47, 48].

A: saure Katalyse



B: basische Katalyse

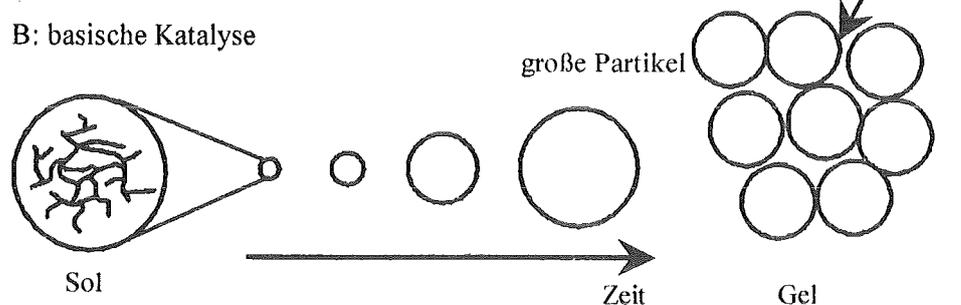


Abb.10: Einfluß der Art der Katalyse auf den Sol-Gel Prozeß

Bei basischer Katalyse tritt der umgekehrte Fall ein. Die Hydrolyse wird verlangsamt und der Kondensationsschritt beschleunigt. Somit bilden sich im Sol stark verzweigte Cluster, die zu großen Kolloiden (\varnothing etwa 100 nm) kondensieren und ein großporiges, opakes Gel mit einer groben Netzstruktur entstehen lassen (Abb.10 B) [47, 48].

Neben dem pH-Wert beeinflusst auch die Art und Menge der zugesetzten Säure oder Base [49], die Temperatur während der Reaktion oder der Trocknung [50] oder das Verhältnis von Monomer zu Wasser und Alkohol [51] die Struktur des entstehenden Sol-Gel Glases.

II.5.2 Anwendungen

Für den Sol-Gel Prozeß ergeben sich eine Reihe unterschiedlichster Anwendungsmöglichkeiten. Aufgrund der Flexibilität des Verfahrens lassen sich sowohl monolithische Gläser als auch dünne Glasschichten oder Glasfasern herstellen [52].

Glasmonolithe werden hergestellt, indem man die Sol-Gel Mischung in eine Form gießt, dort festwerden läßt und anschließend trocknet. Die Schwierigkeit hierbei ist die Ribbildung während des Trocknungsprozesses. Um sie zu verhindern, werden die oben bereits erwähnten DCCA's zugesetzt, Detergenzien wie z.B. Triton-X oder Formamid. Diese Zusätze bewirken eine gleichmäßige Porenverteilung im Gel, so daß bei der Trocknung das Lösungsmittel aus allen Poren gleichmäßig verdunstet [48]. Solche Monolithe werden als dichte Gläser zu Linsen verarbeitet [52] oder als poröse Gläser zu optochemischen Sensoren, wobei der Rezeptorfarbstoff bereits der Sol-Gel Mischung zugesetzt wird [53].

Glasfasern werden aus einer hochviskosen Sol-Gel Mischung ersponnen. Das Wasser/Silan-Verhältnis in der Mischung ist kleiner als zwei, so daß nur eine schwache Quervernetzung vorliegt. Die ersponnene Faser muß also noch einem Wasserüberschuß ausgesetzt werden, um eine Nachvernetzung zu erreichen, die für die Festigkeit der Glasfaser nötig ist [53]. Die erzeugten Fasern werden hauptsächlich als Lichtleitfasern in der Optik eingesetzt.

Dünne Glasschichten können durch Dip- oder Spin-Coating-Verfahren erzeugt werden [54]. Beim Dip-Coating wird ein Trägersubstrat langsam aus einer viskosen Sol-Gel Mischung herausgezogen, wobei das Substrat ein planarer Träger oder eine Faser sein kann. Bei Faserbeschichtungen ist eine kontinuierliche Arbeitsweise möglich, d.h. die Faser wird von einer Rolle kontinuierlich durch das Beschichtungsbad gezogen, danach getrocknet und wieder aufgewickelt. Beim Spin-Coating wird auf ein rotierendes Trägersubstrat die Sol-Gel Mischung aufgebracht. In Abhängigkeit von der Umdrehungsgeschwindigkeit wird durch die Zentrifugalkraft ein Teil des Sol-Gels wieder

abgeschleudert. Bei beiden Beschichtungsmethoden werden Dicken der Glasschicht bis etwa 1 μm erreicht. Dickere Schichten reißen auf und blättern eventuell ab [55]. Angewendet werden diese Dünnschichtverfahren zur Antirefleksionsbeschichtung von Glasscheiben oder Brillen [52] oder zur Herstellung dotierter Sol-Gel Schichten als optochemische Sensoren [53]. Letztere bieten im Vergleich zu monolithischen Optoden den Vorteil kurzer Ansprechzeiten aufgrund kurzer Diffusionsweglängen in der Matrix.

II.6 Auswertung von Absorptionsspektren

II.6.1 Einkomponentenbestimmung

Für selektive optochemische Sensoren oder bei Anwesenheit nur einer Analytkomponente ist die Auswertung der spektralen Informationen in den meisten Fällen einfach. Bei der chemischen Reaktion des Rezeptorfarbstoffes mit dem Analyten bilden sich durch den nach z.B. Protonierung oder Komplexbildung veränderten Farbstoff eine oder mehrere neue Absorptionsbanden, während die ursprünglich beobachteten Banden verschwinden (Abb.11).

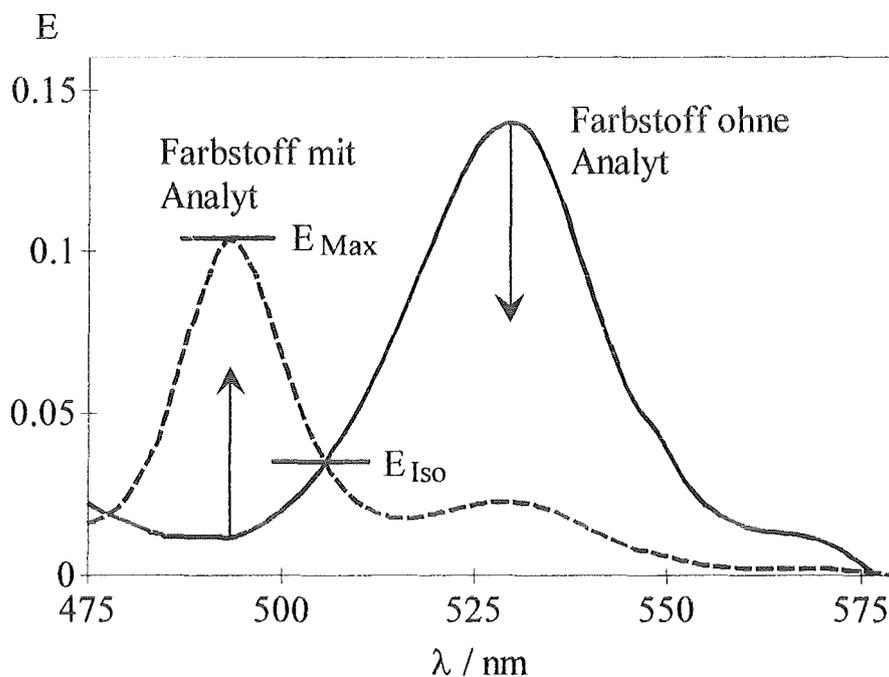


Abb.11: Prinzipielle Darstellung der spektralen Änderungen des Rezeptorfarbstoffes bei der Reaktion mit dem Analyten

Der Schnittpunkt beider Banden wird als isosbestischer Punkt bezeichnet. Er behält während der Umsetzung seinen Extinktionswert E_{Iso} bei und steht somit als Referenzpunkt zur Verfügung. Als Meßwert dient die Differenz aus dem Maximum der Bande des umgesetzten Farbstoffes E_{Max} und E_{Iso} :

$$E_{\text{Meß}} = E_{\text{Max}} - E_{\text{Iso}}$$

Eine Kalibrierfunktion erhält man aus der Auftragung der Meßwerte gegen die jeweiligen Analytkonzentrationen. Bei Gleichgewichtsmessungen werden diejenigen Werte verwendet, die sich nach der Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes ergeben; bei kinetischen Messungen wird der Meßwert nach einem festgelegten Zeitpunkt erfaßt, was sich besonders bei diffusionsgehemmten, langsamen Reaktionen empfiehlt.

Die Abschätzung der Genauigkeit der durchgeführten Messungen für eine bestimmte Analytkonzentration erfolgt mit Hilfe der Standardabweichung σ :

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (E_i - \bar{E})^2}$$

n: Anzahl der Messungen
 E_i : Meßwert
 \bar{E} : arithmetischer Mittelwert

Für eine hinreichend genaue statistische Aussage sollte die Anzahl n der unabhängig voneinander bestimmten Meßwerte mindestens bei vier bis fünf liegen.

Die Nachweisgrenze für ein analytisches Verfahren berechnet sich aus dem kleinsten Meßwert E_{\min} , der sich mit definierter Sicherheit detektieren läßt [56]:

$$E_{\min} = \bar{E}_B + k \cdot \sigma_B$$

Dabei stellt \bar{E}_B den Mittelwert der Extinktionsblindwertmessung und σ_B die Standardabweichung der Blindwertmessung dar. k ist ein numerischer Faktor, der ein Maß für die gewünschte Meßwertsicherheit darstellt. Verwendet wurde der von Kaiser [57] vorgeschlagene Wert von drei, der für eine Gaußverteilung der Meßwerte zu einem Vertrauenswert von 99,6 % führt. Die hierbei noch detektierbare minimale Analytkonzentration ergibt sich dann aus der oben erwähnten Kalibrationsskurve.

II.6.2 Mehrkomponentenbestimmungen

Liegen bei Anwesenheit von zwei oder mehr Analyten die zu jeder Komponente gehörenden Extinktionsbanden nahezu störungsfrei nebeneinander, so ist eine Auswertung nach dem unter II.6.1 beschriebenen Verfahren möglich. In den meisten Fällen jedoch kommt es zu Bandenüberlappungen, die komplexe Auswertemethoden erfordern.

Ein Weg, diese Problematik zu lösen, ist der Einsatz multivariater Kalibrationsmethoden, wie z.B. der Partial Least Squares (PLS)-Regression.

Bei diesem Verfahren werden aus einer Reihe von N Messungen (= Spektren) mit jeweils M Wellenlängen und L Komponenten sowie den zugehörigen Konzentrationsdaten zwei Datenmatrizen X und Y erstellt, um die rechnerische

Verarbeitung der Meßdaten zu ermöglichen. Die X-Matrix besteht aus N Zeilen mit jeweils M Extinktionswerten für jede Wellenlänge: spektrale (N,M)-Datenmatrix. Die Y-Matrix resultiert aus N Zeilen mit L Konzentrationen: (N,L)-Konzentrationsmatrix (Abb.12).

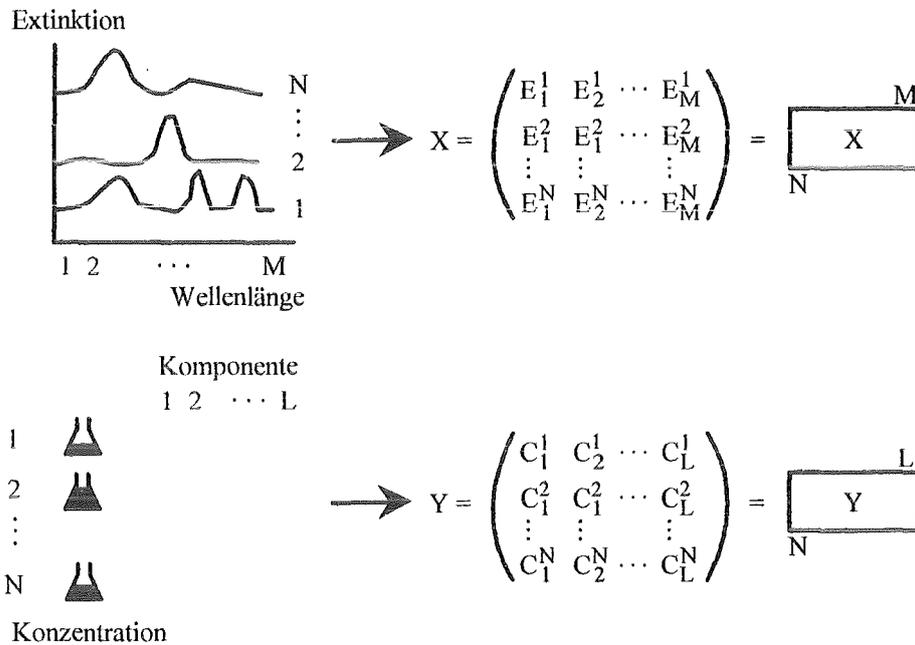


Abb.12: Kodierung von Spektral- und Konzentrationsdaten in Matrixschreibweise

Bei der Partial Least Square- (PLS-) Kalibration werden nun die Informationen der X-Matrix mit denen der Y-Matrix korreliert, wobei insbesondere die Korrelation von Veränderungen von Bedeutung ist, d.h. Veränderungen der Absorptionsbanden mit Veränderungen der Konzentrationen. Bei dieser Operation wird der gesamte Datensatz auf wenige Hauptkomponenten oder Faktoren ("Principal Component", PC) reduziert, die jedoch alle relevanten Informationen über die Veränderungen in der Ursprungsmatrix enthalten.

Diese Hauptkomponenten stellen mathematisch die Eigenvektoren der jeweiligen Matrix dar, die die versteckten Eigenschaften des Systems wiedergeben, obwohl sie durch die Messung selbst nicht zugänglich sind. Werden diese Faktoren nach sinkendem Eigenwert sortiert, so besitzen die Faktoren an oberster Stelle die größte Bedeutung für das Kalibrationsmodell, sie beschreiben die wichtigsten Veränderungen der spektralen Strukturen, während Faktoren mit kleinem Eigenwert nur geringe Veränderungen repräsentieren, vor allem Rauschanteile.

Die Darstellung der ursprünglichen Matrizen in der reduzierten Form erfolgt als Summe von A Produkten eines Scoresvektors t_i und eines Loadingsvektors p_i , bzw. q_i [58].

$$X = t_1 p_1^T + t_2 p_2^T + \dots + t_A p_A^T + F$$

$$Y = t_1 q_1^T + t_2 q_2^T + \dots + t_A q_A^T + G$$

oder in Matrixschreibweise:

$$\begin{array}{c} \boxed{\begin{array}{c} M \\ X \\ N \end{array}} = \begin{array}{c} \boxed{\begin{array}{c} A \\ T \\ N \end{array}} \boxed{\begin{array}{c} M \\ p^T \\ A \end{array}} + \boxed{\begin{array}{c} M \\ F \\ N \end{array}} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \boxed{\begin{array}{c} L \\ Y \\ N \end{array}} = \begin{array}{c} \boxed{\begin{array}{c} A \\ T \\ N \end{array}} \boxed{\begin{array}{c} L \\ q^T \\ A \end{array}} + \boxed{\begin{array}{c} L \\ G \\ N \end{array}} \end{array}$$

T kennzeichnet hierbei die Transponierte der jeweiligen Loadingsvektoren, F und G sind die Residualmatrizen der Spektral- und Konzentrationsdaten. Letztere repräsentieren Veränderungen in den Datenstrukturen, die durch die Faktorisierung nicht erklärt werden können.

Auf solche Art erzeugte Kalibrationsmodelle ermöglichen es nun, Vorhersagen für neue Proben zu treffen und die Konzentrationen aller kalibrierter Substanzen zu errechnen. Die multivariate Kalibration bietet aber auch noch weitere Vorteile: im Vorhersageschritt können Ausreißer detektiert werden, und man kann entscheiden, ob unbekannte Störkomponenten zu spektralen Veränderungen geführt haben. Weiterhin können auch aus stark verrauschten Regionen noch Peakinformationen erhalten werden, was zu einer Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses führt.

Insgesamt ist also die multivariate Kalibration trotz des hohen Rechenaufwandes der univariaten in mehreren Belangen überlegen.

III Experimenteller Teil

III.1 Chemikalien und Reagenzien

Soweit nicht anders vermerkt, weisen alle Chemikalien p.a.- Qualität auf.

III.1.1 Pufferlösungen

Für die Analytbestimmungen in Lösung und im Sensor wurden wäßrige Pufferlösungen mit einer Konzentration von 10^{-2} mol/l verwendet. Als organische Puffersubstanzen kamen 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure (MES) und Tris(hydroxymethyl)aminomethan (TRIS) (beide Fa. Sigma, Deisenhofen) zum Einsatz. Die entsprechenden pH-Werte wurden mit einmolarer Salzsäure bzw. Natronlauge (beide Fa. Merck, Darmstadt) eingestellt.

III.1.2 Analytlösungen

Als Stammlösungen der Analyten Pb(II), Cd(II) und Hg(II) dienten Standardlösungen für die Spektroskopie mit einer Konzentration von 1000 mg/l (Fa. Merck, Darmstadt). Verdünnungen hiervon wurden täglich neu angesetzt.

Die Stammlösungen diverser Kationen und Anionen für die Messung der Querempfindlichkeiten bei der Bleidetektion wurden durch Einwaage der entsprechenden Salze (Natrium und Kaliumsalze bei Anionen und Chloride und Nitrate bei Kationen) und Lösen in entionisiertem Wasser erhalten ($c = 10^{-2} - 10^{-3}$ mol/l).

II.1.3 Farbstoffe

Als Indikatorfarbstoff für den Nachweis von Pb(II), Cd(II) und Hg(II) wurde das Porphyrinderivat 5,10,15,20-meso-Tetra(N-methylpyridyl)porphyrintetraiodid, kurz TMPyP, (Fa. Ventron, Karlsruhe) verwendet. Weiter wurde versucht, ein negativ geladenes Porphyrin, 5,10,15,20-meso-Tetra(p-sulfophenyl)porphyrin-Na-Salz, kurz TPPS, (Fa. Ventron, Karlsruhe) zu immobilisieren. Die Strukturformeln beider Porphyrine sind in Abbildung 13 dargestellt:

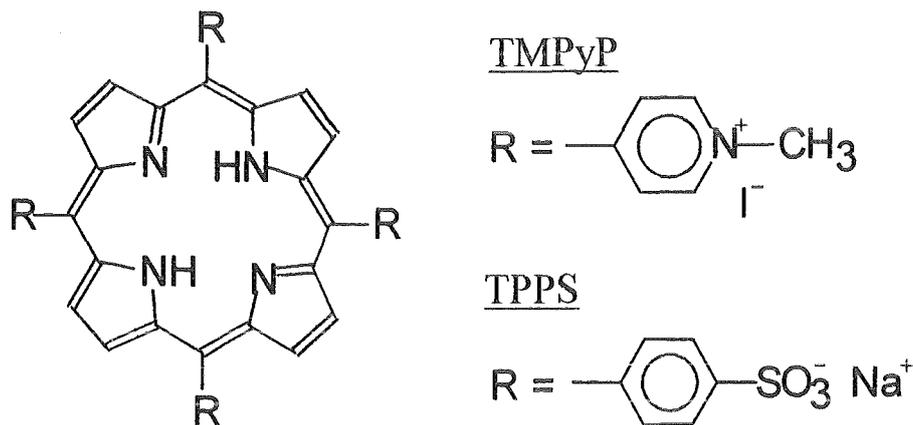


Abb.13: Strukturformeln von TMPyP und TPPS

Die Konzentrationen der wäßrigen Stammlösungen betragen $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l für TMPyP und 10^{-3} mol/l für TPPS.

III.1.4 Reagenzien für die Sensorherstellung

Als Si-Precursor wurde Tetramethoxysilan, kurz TMOS, (Fa. Aldrich, Steinheim) und als zugehöriger Alkohol und Lösungsmittel Methanol (Fa. Merck, Darmstadt) eingesetzt.

Folgende Lösungen unterschiedlicher Detergenzien wurden verwendet:

- Triton X-100 (Fa. Serva, Heidelberg), ein Octylphenol-polyethylenglycolether, in Methanol: $c = 70$ g/l
- Cetyltrimethylammoniumbromid, kurz CTAB, (Fluka GmbH, Buchs, CH) in Ethanol: $c = 10^{-2}$ mol/l
- Natrium-dodecylsulfat, kurz SDS, (Fluka GmbH, Buchs, CH) in Ethanol: $c = 10^{-2}$ mol/l

Als Katalysator wurde Salzsäure bzw. Natronlauge verwendet (Fa. Merck, Darmstadt), $c = 10^{-2}$ mol/l.

III.2 Immobilisierung der Porphyrine

III.2.1 Zusammensetzung der Sol-Gel Mischung

Die Immobilisierung des Rezeptorfarbstoffes erfolgte durch das Sol-Gel Verfahren (siehe II.3), wobei die Eduktmischung folgende Zusammensetzung hatte:

- 200 μl TMOS
- 200 μl Methanol
- 50 μl Detergenz (Triton, CTAB oder SDS)
- 200 μl Farbstofflösung (Porphyrin)

Als Katalysator wurden entweder bei der basischen Katalyse 50 bis 200 μl NaOH oder bei der sauren Katalyse 50 bis 100 μl HCl zugegeben.

Diese Mischung verblieb in einem verschließbaren Kunststoffreaktionsgefäß ($V = 2\text{ml}$) zwei Stunden bei Raumtemperatur, bevor die Sensoren hergestellt wurden.

Bei der gemischten Katalyse wurden zuerst 100 μl HCl zur Eduktmischung hinzugegeben, nach genau 1,5 Stunden Reaktion bei Raumtemperatur 100 μl NaOH. Diese Mischung blieb weitere 30 Minuten verschlossen stehen, bevor sie zur Sensorherstellung verwendet wurde.

III.2.2 Herstellung der Sensoren

Die Herstellung der Sensoren erfolgte mit einem modifizierten Spin-Coating Verfahren. Als Substrate für die sensitive Schicht dienen Glasobjektträger ($d = 1\text{ mm}$) für die Mikroskopie, die auf die Maße $27\text{ mm} \times 38\text{ mm}$ zugeschnitten waren. Ferner wurden Glasträger mit Dicken von 2, 3 und 4 mm (Fa. Schmid GmbH, Karlsruhe) verwendet. Die Glasscheiben wurden in den Halter eines Spin-Coaters eingesetzt (Abb.14) und 400 μl der vorbereiteten, stark viskosen Sol-Gel Mischung auf die ruhende Scheibe aufgegeben.

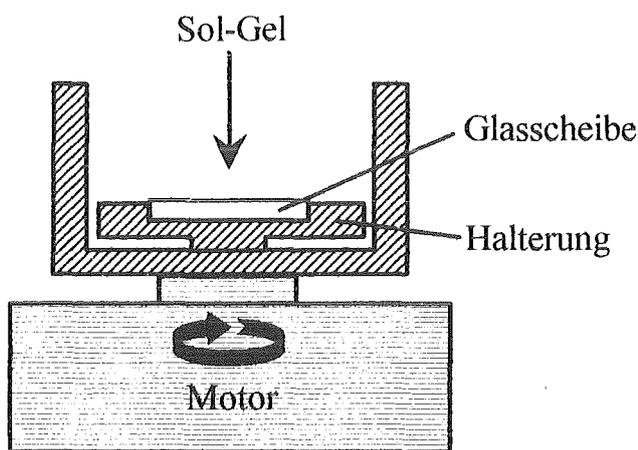


Abb.14: Schematische Darstellung der Sensorbeschichtung durch Spin-Coating

Die Reaktionsmischung verblieb zehn Minuten auf dem Glasträger, um die Viskosität weiter zu erhöhen, bevor der Beschichter innerhalb von 20 Sekunden bis auf 1000 Umdrehungen pro Minute beschleunigt wurde. Danach wurde der Motor abgestellt und

die noch feuchte Sensorscheibe aus dem ruhenden Spin-Coater entnommen, bei 40 °C 24 Stunden getrocknet und 24 Stunden in MES-Pufferlösung ($c = 10^{-2}$ mol/l, pH = 7) konditioniert.

Auf diese Weise hergestellte Sensorschichten sind für die anschließenden Messungen vorbereitet.

III.3 Apparativer Aufbau

Für die spektroskopischen Messungen wurde ein Optical Simultaneous Multichannel Analyzer (OSMA) der Firma Spectroscopy Instruments (SI, Gilching) verwendet. Es handelt sich hierbei um ein modular aufgebautes System (Abb.15).

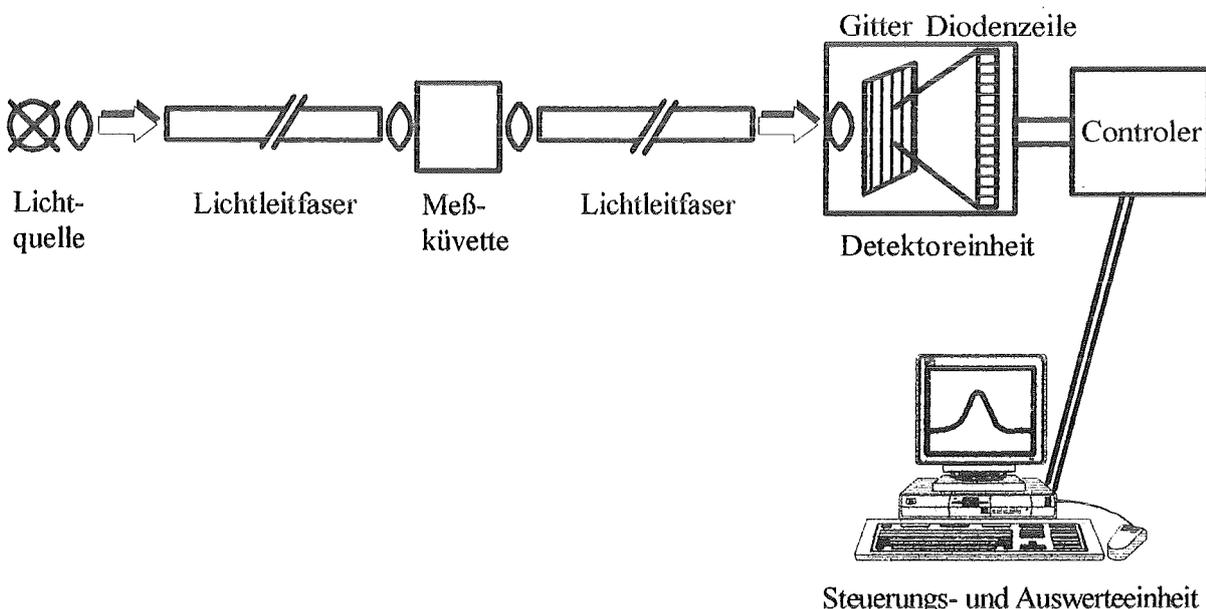


Abb.15: Schematischer Spektrometeraufbau

Als Lichtquelle wird eine Halogenlampe verwendet. Das abgestrahlte Licht wird über eine Fokussieroptik in ein Lichtleitfaserbündel eingekoppelt, zum Probenraum geleitet, über eine zweite Optik eingestrahlt und über eine weitere Optik wieder in einen Lichtleiter eingekoppelt. Dieser führt zu einer Detektoreinheit, die aus einem optischen Gitter zur spektralen Zerlegung des einfallenden polychromatischen Lichtes und einer Si-Diodenzeile aus 1024 Elementen besteht. Über einen Controller ist der Detektor mit einem Rechner als Steuer- und Auswerteeinheit verbunden.

Ein Diodenarray-Spektrometer bietet den Vorteil, daß zu jeder Zeit ein ganzer Spektralbereich verfügbar ist, während bei einem sequentiellen Spektrometer jede Wellenlänge einzeln angesteuert werden muß.

III.3.1 Messung in Lösung

Die Messungen in Lösung wurden in Polyacrylglasküvetten (10 mm × 10 mm) (Fa. Sarstedt, Nümbrecht) durchgeführt. Hierbei wurden die Reagenzlösungen für die jeweilige Untersuchung (Kinetik, Kalibrationskurve, usw.) mit MES-Pufferlösung bis auf 3 ml aufgefüllt und dann vermessen.

III.3.2 Messung im Sensor

Für die Untersuchungen am Sensor wurde eine Küvette zur Messung im Durchfluß entwickelt (Abb.16).

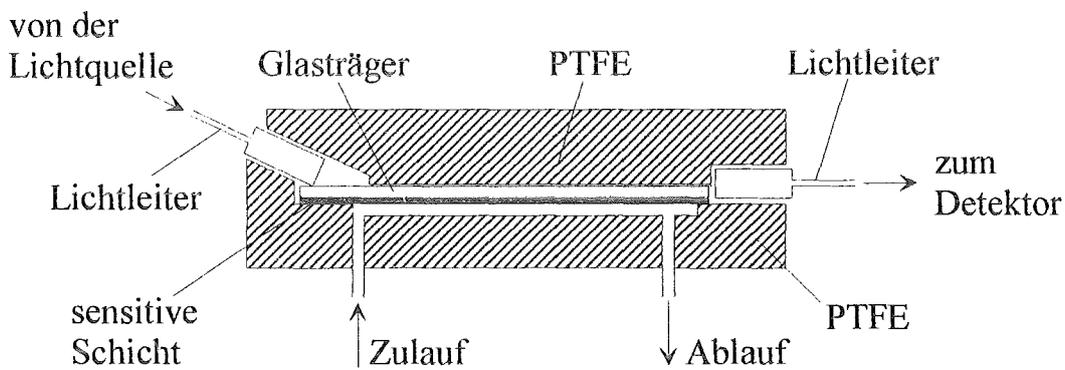


Abb.16: Schematische Darstellung der Durchflußküvette

Aufgrund der geringen Extinktionswerte bei einfacher, senkrechter Durchstrahlung der Sensorschicht ($d = 500-1000 \text{ nm}$) wurde die Küvette derart gestaltet, daß durch den schrägen Lichteinfall eine Mehrfachreflektion im Beprobungsraum erzielt wird (Abb.17). So wird die sensitive Schicht mehrfach durchstrahlt und die Gesamt-extinktion erhöht. Im Extinktionsbereich unterhalb von eins ist dann eine entsprechend empfindlichere Detektion möglich.

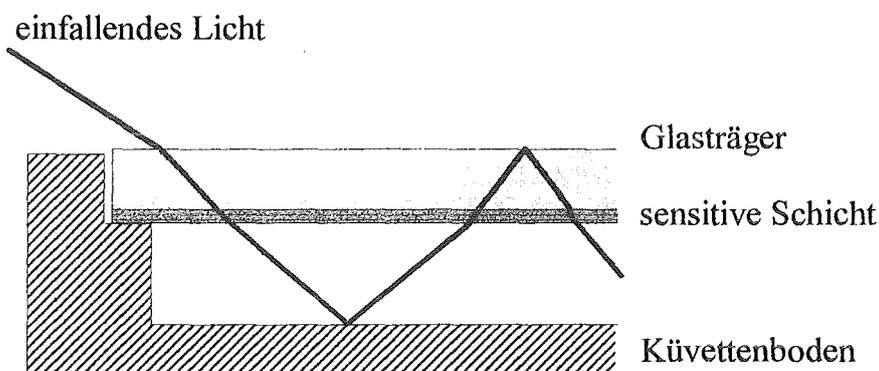


Abb.17: Prinzip der Mehrfachreflektion in der Küvette

Bei der Beprobung wird die Analytlösung durch die Küvette gepumpt, anschließend erfolgt auf dem gleichen Wege die Regeneration mit MES-Puffer ($\text{pH} = 2$). Während des gesamten Beprobungszyklus können Spektren aufgenommen werden, um z.B. kinetische Untersuchungen durchzuführen.

III.4 Charakterisierung der Sensoren

Zur Bestimmung der Dicke der Sol-Gel Schichten wurde ein Tastschnittgerät der Fa. Tencor Instr. vom Typ P-2 verwendet.

Die Quecksilberporosimetrie zur Porengrößenmessung wurde mit einem Gerät der Fa. Carlo Erba Instr. durchgeführt.

Der Brechungsindex der Glasträger und der Sensorschichten wurde mit einem Refraktometer der Fa. A.Krüß Optronic bestimmt.

III.5 Multivariate Kalibration

Zur Auswertung der Spektren bei der Multikomponentenanalyse wurde das Programm "Unscrambler" (Fa. CAMO, Trondheim, Norwegen) verwendet. Dieses chemometrische Auswertprogramm ermöglicht die Verwendung des Partial Least Square Algorithmus zur Erstellung von Kalibrationsmodellen und deren Überprüfung durch Testdatensätze.

Dieses Verfahren kam sowohl bei den Untersuchungen in Lösung als auch bei den Sensormessungen zum Einsatz.

IV Ergebnisse und Diskussion

IV.1 Untersuchungen in Lösung

Bevor das Komplexierungsverhalten des in dieser Arbeit verwendeten wasserlöslichen Porphyrinderivates 5, 10, 15, 20-meso-Tetra(N-methylpyridyl)porphyrin-tetraiodid (TMPyP) im immobilisierten Zustand untersucht wurde, erfolgte zunächst eine Charakterisierung in Lösung. Hierbei wurden die Reaktionen der Komponenten Blei(II), Cadmium(II) und Quecksilber(II) mit TMPyP sowohl einzeln als auch in Mischungen betrachtet.

Das System Blei(II)-TMPyP wurde umfangreich charakterisiert, wobei im einzelnen folgende Untersuchungen durchgeführt wurden:

- Spektrales Verhalten des Pb(II)-TMPyP-Komplexes
- Optimierung der Kinetik
- Bestimmung der Komplexstöchiometrie und -stabilität durch den Job's Plot
- Kalibrationskurve und Reproduzierbarkeit
- Temperaturabhängigkeit der Blei(II)-Komplexierung
- Querempfindlichkeiten bei der Blei(II)-Komplexierung

Für Cd(II)-TMPyP und Hg(II)-TMPyP wurden folgende Eigenschaften bestimmt:

- Spektrales Verhalten
- pH-Abhängigkeit der Kinetik
- Job's Plot
- Kalibrationskurve

Die Ergebnisse der Messungen in Lösung dienten einerseits zur Charakterisierung des Komplexierungsverhaltens bzgl. der drei Kationen (d.h. Kinetik, Stabilität, etc.) und andererseits zum späteren Vergleich des Reaktionsverhaltens für den in Wasser gelösten und in einer Sol-Gel Matrix immobilisierten Indikatorfarbstoff.

Bei allen Berechnungen wurden Konzentrationen verwendet und nicht Aktivitäten, wie es streng genommen richtig wäre. Da mit sehr stark verdünnten Lösungen (bis 10^{-8} mol/l) gearbeitet wurde, konnte der Aktivitätskoeffizient näherungsweise als eins angesehen werden, womit die Aktivität der Konzentration gleichgesetzt wurde.

IV.1.1 Charakterisierung des Systems Blei(II)-TMPyP

IV.1.1.1 Spektrales Verhalten

Betrachtet man sich das Absorptionsspektrum von reinem TMPyP in Lösung und nach Zugabe einer Blei(II)-haltigen Lösung, so beobachtet man das Aufwachsen der Soret-Bande des Pb-TMPyP-Komplexes bei einer Wellenlänge von 480 nm mit isosbestischen Punkten bei 455 und 505 nm (Abb.18).

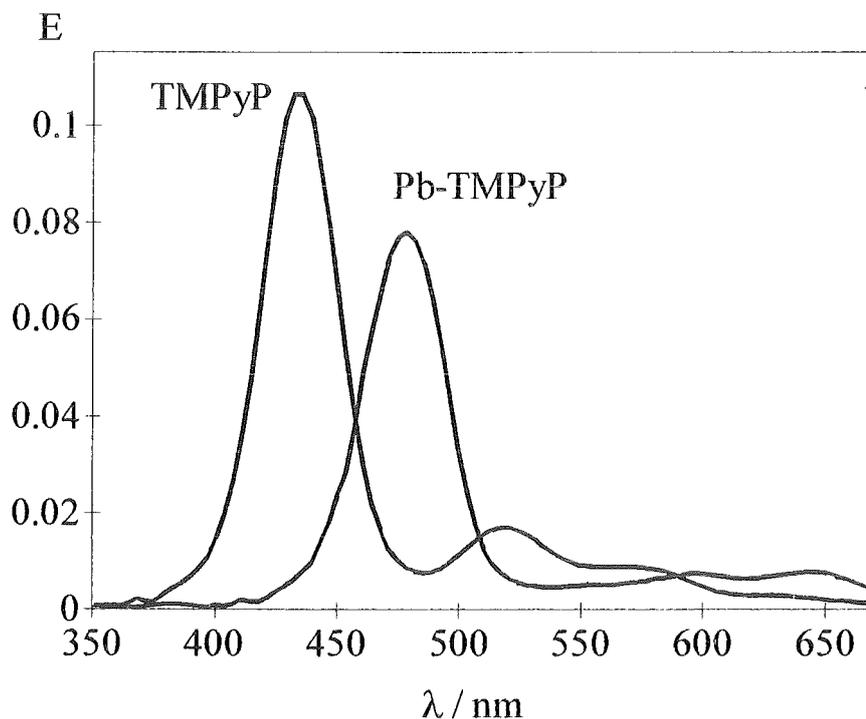


Abb.18: Absorptionsspektrum von TMPyP und Pb(II)-TMPyP in Lösung
($c(\text{TMPyP})=5 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $c(\text{Pb}^{2+})=10^{-6}$ mol/l, $T=25^\circ\text{C}$, $d=10$ mm,
Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=6,5$)

Sofern nicht ausdrücklich erwähnt, wurden im weiteren die Differenzspektren $E(\text{Pb-TMPyP}) - E(\text{TMPyP})$ zur einfacheren Auswertung verwendet. Hier zeigt sich auch deutlich die Konzentrationsabhängigkeit der Höhe der Komplexbande (Abb.19).

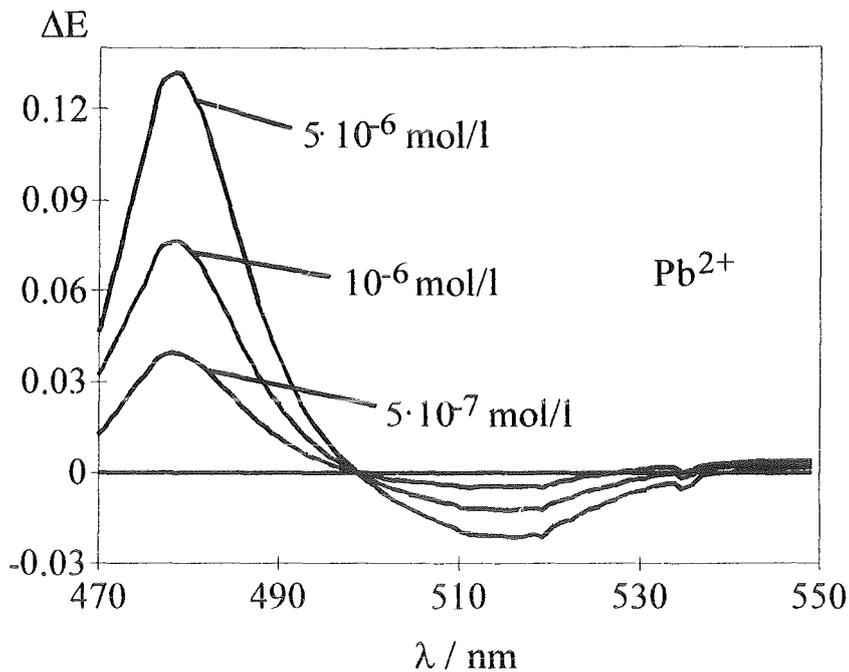


Abb.19: Differenzspektren von Pb(II)-TMPyP bei verschiedenen Bleikonzentrationen ($c(\text{TMPyP})=10^{-5}$ mol/l, $T=25^{\circ}\text{C}$, $d=10$ mm, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=6,5$)

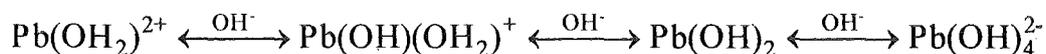
IV.1.1.2 Optimierung der Kinetik

Die Kinetik der Komplexierung der Bleiionen wird von zwei pH-abhängigen Gleichgewichten beeinflusst:

a) Deprotonierung des Porphyrins als Voraussetzung zur Komplexierung:



b) Bildung von Bleihydroxiden bei höheren pH-Werten:



Beide Effekte wirken sich gegenläufig auf die Kinetik aus. Bei pH-Werten kleiner als 5 ist das Porphyrin protoniert und komplexiert nur langsam. Bei pH-Werten über 7 fallen Bleihydroxide aus, oder es bilden sich Hydroxokomplexe. Auch hier verlangsamt sich die Komplexierung, da die Konzentration an freiem Blei(II) sinkt.

Um den optimalen pH-Wert zu ermitteln, wurden gepufferte Blei(II)-Lösungen mit einer Konzentration von 10^{-5} mol/l zwischen $\text{pH} = 3$ und $\text{pH} = 9$ hergestellt. Als Puffer-substanz wurde für $\text{pH} < 7,5$ MES und für $\text{pH} > 7,5$ TRIS verwendet, nachdem durch

Vergleich der Kinetiken bei unterschiedlichem Puffer aber gleichem pH-Wert sichergestellt war, daß die Art des Puffers keinen Einfluß auf die Komplexierungszeit hat. Nach Zugabe der TMPyP-Lösung zu den Analytlösungen wurde nach 30 Minuten und auch nach einem Tag die Höhe der Extinktion gemessen.
 Meßsignal: $E_{\text{Meß}} = E(480 \text{ nm}) - E(505 \text{ nm})$.

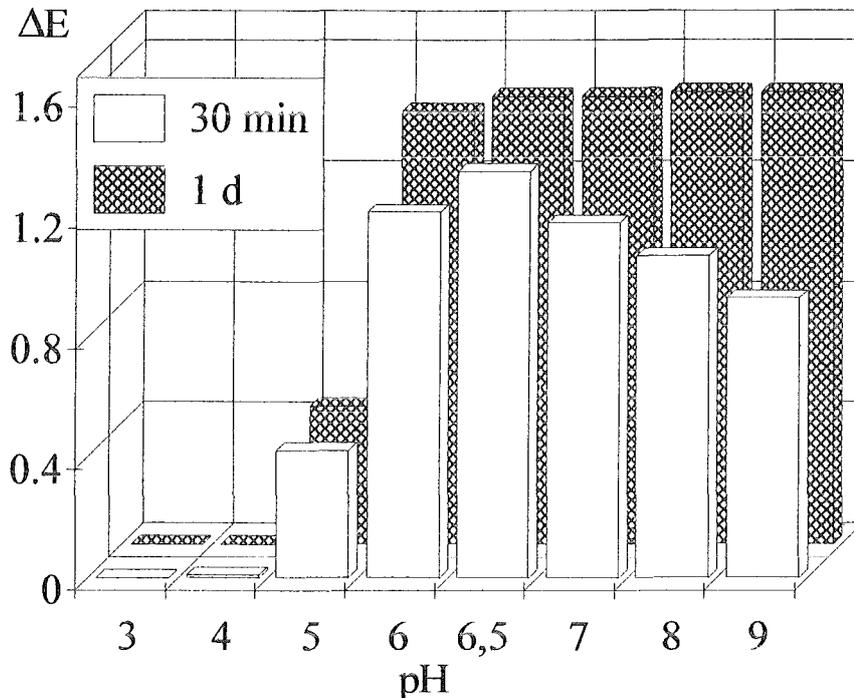


Abb.20: Extinktionen der Bleikomplexierung nach 30 Minuten und 1 Tag in Abhängigkeit vom pH-Wert ($c(\text{TMPyP})=5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $c(\text{Pb}^{2+})=10^{-5} \text{ mol/l}$, $T=25^\circ\text{C}$, $d=10 \text{ mm}$, Puffer: $c(\text{MES})=c(\text{TRIS})=10^{-2} \text{ mol/l}$)

Man erkennt in Abbildung 20, daß bei einer Meßzeit von 30 Minuten der optimale pH-Wert bei 6,5 liegt, während bei niedrigen pH-Werten (≤ 4) keine nennenswerte Komplexierung zu beobachten ist. Bei pH-Werten über 6,5 verlangsamt sich aufgrund der Hydroxidbildung die Kinetik ebenfalls. Der 90%-Wert der Extinktion (t_{90} -Wert) liegt am optimalen Punkt ($\text{pH} = 6,5$) bei 8 Minuten.

Betrachtet man die Extinktionsdifferenzen nach einem Tag, so zeigt sich bei pH-Werten < 5 keine Änderung im Vergleich zu den Extinktionen nach 15 Minuten, während ab $\text{pH} = 6$ die Absorptionswerte nahezu konstant sind. Dies läßt den Schluß zu, daß die Bildung von Bleihydroxiden bei höheren pH-Werten die Komplexierung nicht vollständig unterbindet, sondern nur die Kinetik erheblich verlangsamt und somit den Gleichgewichtswert nicht beeinflusst.

Für die weiteren Untersuchungen wurde, sofern nicht anders erwähnt, ein MES-Puffer mit einem pH-Wert von 6,5 verwendet ($c(\text{MES}) = 10^{-2} \text{ mol/l}$).

IV.1.1.3 Job's Plot

Nach der Methode von Job [59] kann die Stöchiometrie des Komplexes und dessen Stabilitäts- (Gleichgewichts-) Konstante bestimmt werden. Dazu wurden 13 Lösungen hergestellt, die eine konstante Gesamtkonzentration von Blei(II) und TMPyP besaßen ($c_0 = 3,33 \cdot 10^{-6}$ mol/l), aber in verschiedenen Mengenverhältnissen Pb(II)/TMPyP eingesetzt wurden. Die Extinktionen bei 480 nm wurden nach 30 Minuten gemessen und gegen den Molenbruch der Bleikonzentration aufgetragen (Abb.21).

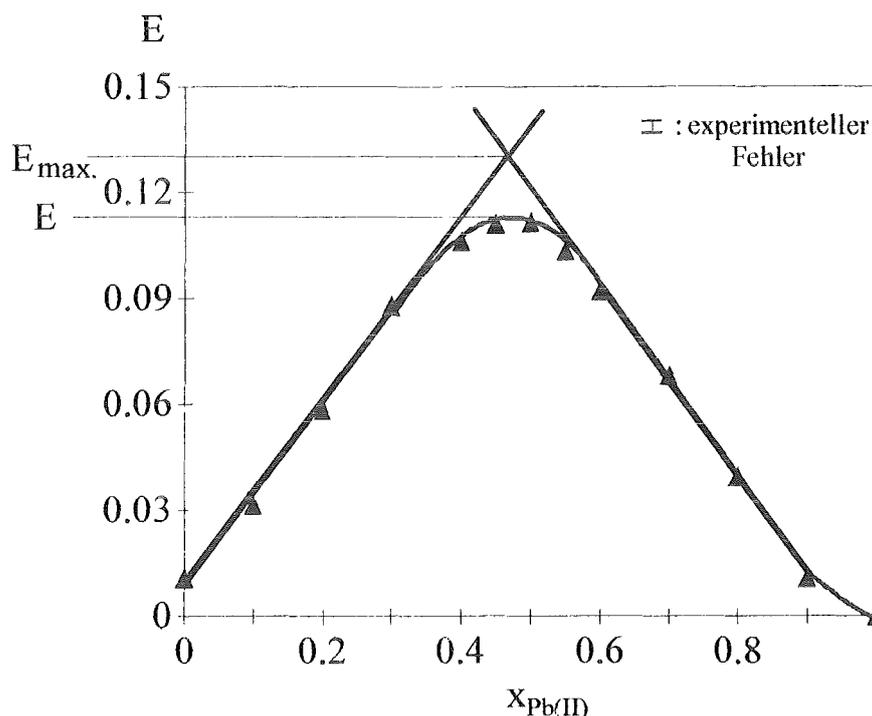


Abb.21: Job's Plot für das System Blei(II) und TMPyP
($T=25^\circ\text{C}$, $d=10$ mm, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=6,5$)

Aus der Lage des Maximums der gemessenen Extinktion ergibt sich die Stöchiometrie des Komplexes. Bei 1:1-Komplexen, wie sie die meisten Metalloporphyrine darstellen, muß das Maximum bei einem Molenbruch von 0,5 auftreten. Der gemessene Wert liegt bei 0,48; es handelt sich bei dem Pb(II)-TMPyP-Komplex also um einen 1:1-Komplex. Zur Ermittlung der Stabilitätskonstanten des Komplexes werden die linearen Bereiche der Kurve bei Molenbrüchen $< 0,3$ und $> 0,6$ zur Mitte hin extrapoliert. Der Schnittpunkt beider Geraden liefert den Extinktionswert bei vollständiger Umsetzung von Blei(II) mit TMPyP.

Die Stabilitätskonstante K_{St} für einen 1:1-Komplex wurde nach folgenden Beziehungen berechnet:

Bei vollständiger Umsetzung der Reaktanden ergäbe sich für die Maximalextinktion:

$$E_{\max} = x_{\max} \cdot c_0 \cdot \varepsilon_K \cdot d,$$

gemessen wurde jedoch bei unvollständiger Umsetzung:

$$E = (x_{\max} - x) \cdot c_0 \cdot \varepsilon_K \cdot d + x \cdot c_0 \cdot \varepsilon_F \cdot d,$$

mit: E_{\max} : extrapolierte Maximalextinktion (0,126)

E : gemessene Maximalextinktion (0,112)

x_{\max} : Molenbruch am Maximum (0,5)

x : Molenbruch an nicht umgesetztem Farbstoff

ε_K : molarer Extinktionskoeffizient (Pb-TMPyP) bei 480 nm
(70000 l·mol⁻¹·cm⁻¹)

ε_F : molarer Extinktionskoeffizient (TMPyP) bei 480 nm (3600 l·mol⁻¹·cm⁻¹)

d : optische Weglänge (1 cm)

c_0 : Ausgangskonzentration von TMPyP (3,33·10⁻⁶ mol/l)

Somit ergibt sich:

$$\frac{E}{E_{\max}} = 1 + x \cdot \frac{\varepsilon_F - \varepsilon_K}{x_{\max} \cdot \varepsilon_K}$$

$$\Rightarrow x = \left(\frac{E}{E_{\max}} - 1 \right) \cdot \frac{x_{\max} \cdot \varepsilon_K}{\varepsilon_F - \varepsilon_K}$$

Für K_{St} gilt:

$$K_{St} = \frac{c(\text{Pb-TMPyP})}{c(\text{Pb}) \cdot c(\text{TMPyP})} = \frac{x_{\max} - x}{x^2 \cdot c_0}$$

Nach Einsetzen der Werte ergibt sich für die Stabilitätskonstante $K_{St} = 3,8 \cdot 10^7$ l/mol, welche in der Größenordnung der Literaturwerte liegt [67].

IV.1.1.4 Kalibrationskurve und Reproduzierbarkeit

Für die Kalibration wurden Bleikonzentrationen zwischen 1,5·10⁻⁵ mol/l (= 3,24 mg/l) und 3,1·10⁻⁸ mol/l (= 6,5 µg/l) bei einer TMPyP-Konzentration von 5·10⁻⁵ mol/l eingesetzt. Jede Konzentration wurde mindestens viermal vermessen. Als Meßwert wurde die Extinktionsdifferenz zwischen Maximum und isosbestischem Punkt nach einer Meßzeit von 30 Minuten verwendet ($\Delta E = E(480 \text{ nm}) - E(505 \text{ nm})$).

Die Kalibrationskurve wurde über drei Konzentrationsdekaden aufgenommen. Zur besseren Übersicht erfolgte die Auftragung der Extinktionsdifferenzen gegen die Bleikonzentrationen in einem doppeltlogarithmischen Diagramm. Hierbei ergibt sich ein linearer Kurvenverlauf über den gesamten Meßbereich (Abb.22). Diese Linearität basiert auf einem direkten proportionalen Zusammenhang zwischen ΔE und $c(\text{Pb(II)})$.

Wie schon in Abbildung 21 zu erkennen war, resultiert bis zu einem minimalen Überschuß an TMPyP von zwei ein linearer Anstieg der Extinktion bei steigendem Bleianteil (linker Teil der Kurve). Unter der Annahme, daß bei genügend hohem Farbstoffüberschuß die Konzentration an TMPyP als konstant betrachtet werden kann, ergibt sich nach dem Massenwirkungsgesetz:

$$K = \frac{c(\text{Pb-TMPyP})}{c(\text{Pb}) \cdot c(\text{TMPyP})} \approx \frac{c(\text{Pb-TMPyP})}{(c_0(\text{Pb}) - c(\text{Pb-TMPyP})) \cdot c_0(\text{TMPyP})}$$

$$\Rightarrow c(\text{Pb-TMPyP}) = \frac{K \cdot c_0(\text{TMPyP})}{1 + K \cdot c_0(\text{TMPyP})} \cdot c_0(\text{Pb})$$

Für die Extinktion gilt nach Lambert-Beer:

$$E(\text{Pb-TMPyP}) = \varepsilon_{\text{Pb-TMPyP}} \cdot d \cdot c(\text{Pb-TMPyP})$$

$$\Rightarrow E(\text{Pb-TMPyP}) = \varepsilon_{\text{Pb-TMPyP}} \cdot d \cdot \frac{K \cdot c_0(\text{TMPyP})}{1 + K \cdot c_0(\text{TMPyP})} \cdot c_0(\text{Pb}) = k \cdot c_0(\text{Pb})$$

$$\Rightarrow \log(E(\text{Pb-TMPyP})) = \log k + \log(c_0(\text{Pb}))$$

Aus der letzten Gleichung erklärt sich gut der lineare Verlauf der Kalibrationskurve mit einer Steigung von eins. Dies bestätigt, daß die TMPyP-Konzentration für die durchgeführten Messungen als annähernd konstant angesehen werden kann.

In das Diagramm eingetragen sind weiter die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung (TVO) ($40 \mu\text{g/l}$), der EU-Trinkwasserrichtlinie ($50 \mu\text{g/l}$) und des Abwasserabgabengesetzes (AbwAG) ($500 \mu\text{g/l}$). Man erkennt, daß die Nachweisgrenze von $3,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$ ($= 6,5 \mu\text{g/l} = 6,5 \text{ ppb}$) etwa eine Zehnerpotenz unter den Grenzwerten der Trinkwasserverordnungen liegt, also die Bedingung für ein Meßverfahren der Wasseranalytik erfüllt, nämlich mindestens eine Dekade unter dem Grenzwert messen zu können. Der Grenzwert des Abwasserabgabengesetzes kann dementsprechend auch mit hinreichender Sicherheit gemessen werden.

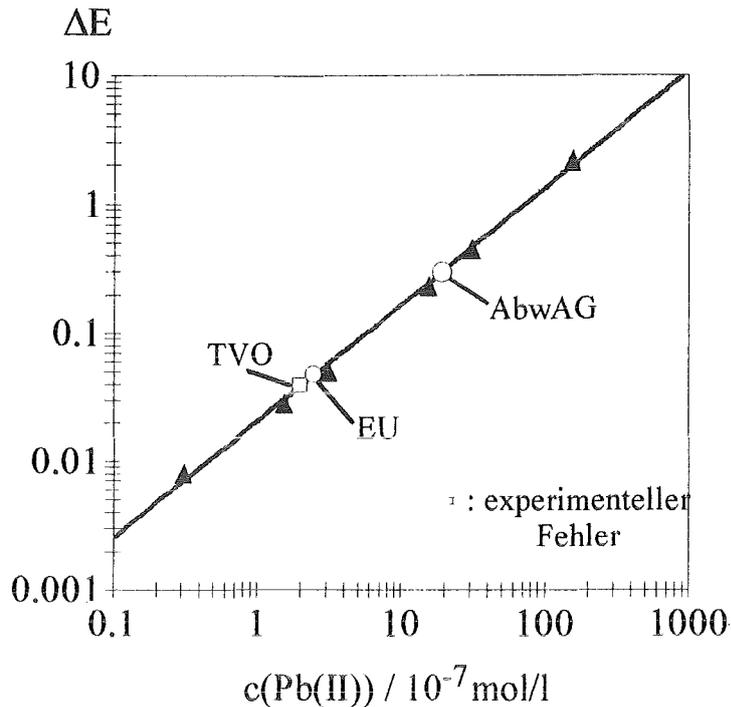


Abb.22: Kalibrationskurve für das System Blei(II) und TMPyP
 ($c(\text{TMPyP})=5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $T=25^\circ\text{C}$, $d=10 \text{ mm}$, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2} \text{ mol/l}$, $\text{pH}=6,5$)

Durch Mehrfachbestimmungen ($n = 4$) konnten die Meßfehler für die jeweiligen Konzentrationen ermittelt werden. Die relativen Standardabweichungen liegen zwischen 1,8 % für die höchste Konzentration ($1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$) und 7,6 % für die Konzentration an der Nachweisgrenze ($3,1 \cdot 10^{-8} \text{ mol/l}$). Sie bewegen sich somit im gesamten Meßbereich unter 10 % und erfüllen eine weitere Bedingung für ein analytisches Meßverfahren. Im Mittel ergibt sich über den gesamten Meßbereich eine relative Standardabweichung von 4,4 %.

IV.1.1.5 Temperaturabhängigkeit der Blei(II)-Komplexierung

Wie jede chemische Reaktion wird auch die Komplexbildung von Blei(II) mit TMPyP durch die Temperatur während der Umsetzung beeinflusst. Um die Abhängigkeit der Kinetik von der Temperatur bestimmen zu können, wurden die Messungen in thermostatisierten Küvetten durchgeführt, so daß die jeweilige Reaktionstemperatur eingestellt werden konnte.

Aus den kinetischen Messungen wurden für die einzelnen Temperaturen die t_{90} -Werte der Extinktion ermittelt, d.h. die Zeiten, nach denen 90 % des Extinktionswertes im Gleichgewicht erreicht werden. Diese wurden gegen die Temperatur aufgetragen (Abb.23).

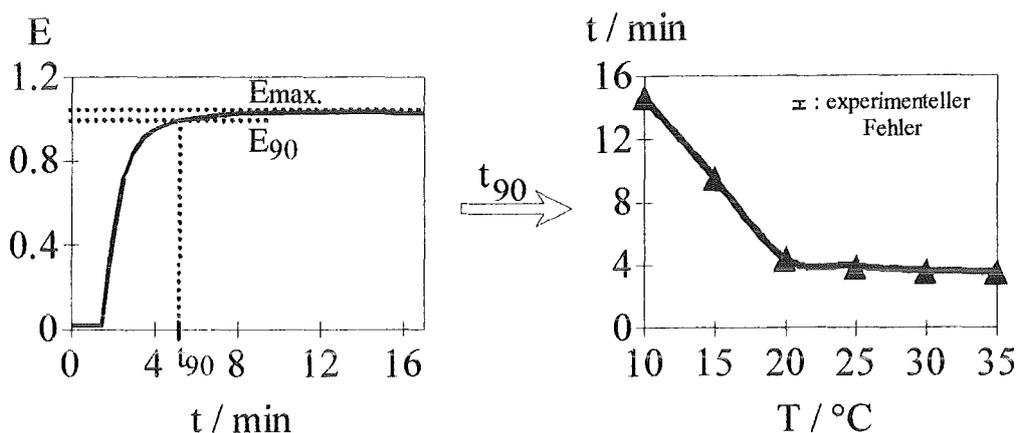


Abb.23: Ermittlung der Temperaturabhängigkeit der Blei(II)-Komplexierung mit TMPyP ($c(\text{TMPyP})=5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $c(\text{Pb}^{2+})=10^{-5} \text{ mol/l}$, $d=10 \text{ mm}$, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2} \text{ mol/l}$, $\text{pH}=6,5$)

Erwartungsgemäß erhöhen sich die t_{90} -Zeiten mit sinkender Temperatur, da die Reaktionsgeschwindigkeit nach Arrhenius mit sinkender Temperatur abnimmt. Bei Temperaturen unter $20 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigt sich ein ausgeprägter Einfluß auf die Geschwindigkeit der Komplexierung, während bei Temperaturen zwischen 20 und $35 \text{ }^\circ\text{C}$ die t_{90} -Zeiten nur noch eine geringe Temperaturabhängigkeit aufweisen. Sie sinken nur noch unerheblich von 260 auf 210 Sekunden.

Diese Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit können darauf zurückzuführen sein, daß bei den Messungen eine Effektivkinetik bestimmt wird, die Komplexierungsreaktion jedoch aus mehreren Teilschritten zusammengesetzt ist. Hauptsächlich sind dies die Deprotonierung des Porphyrins, die Entfernung der Hydrathülle um das Metallion und die eigentliche Komplexierung des Kations. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante der Gesamtreaktion resultiert aus den Geschwindigkeitskonstanten der Teilreaktionen, so daß je nach Temperatur einer der Teilschritte die Kinetik bestimmen kann. Auf nähere Untersuchungen zu diesem Thema wurde in Hinblick auf die analytische Ausrichtung dieser Arbeit verzichtet.

Da alle vorherigen und weiteren Messungen bei Raumtemperatur ($25 \text{ }^\circ\text{C}$) durchgeführt wurden, konnte also auf eine Thermostatisierung der Küvette verzichtet werden, ohne die Ergebnisse durch Temperatureinflüsse auf die Reaktion erheblich zu verändern.

IV.1.1.6 Querempfindlichkeiten bei der Blei(II)-Komplexierung

Die Detektion von Blei(II) mit TMPyP kann auf drei verschiedene Arten durch andere Ionen gestört werden.

1.) Anionen können in Konkurrenz zu dem Porphyrin als Komplexbildner auftreten. Abb.24 zeigt die relativen Meßsignale bei äquimolarer Zugabe von Blei(II) und dem jeweiligen Anion zu einer Lösung mit TMPyP.

Man erkennt, daß Borat, Acetat, Tartrat und Citrat nur zu geringen Minderbefunden von 10 % führen. Hingegen macht die Anwesenheit von EDTA und Phosphat den Bleinachweis unmöglich, da beide Anionen gute Komplexbildner für Blei darstellen ($K_{St} \cong 10^{18}$) [61].

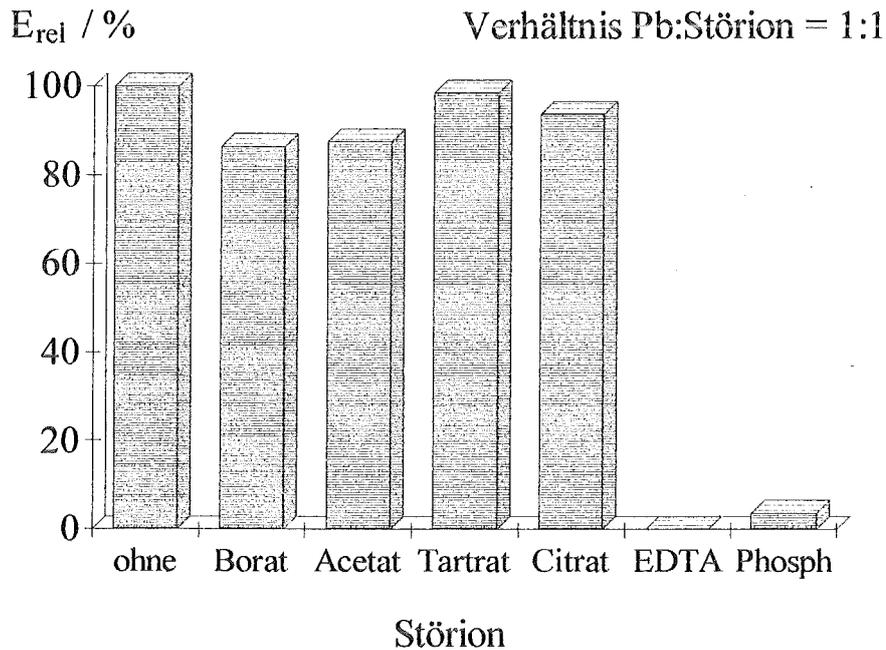


Abb.24: Störung der Bleidetektion durch Anionen
 $(c(\text{TMPyP})=5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}, c(\text{Pb}^{2+})=10^{-5} \text{ mol/l}, T=25 \text{ }^\circ\text{C}, d=10 \text{ mm},$
 Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2} \text{ mol/l}, \text{pH}=6,5)$

2.) Weitere Störungen können durch Kationen entstehen, die als Konkurrenz zu den Bleiionen auftreten. Hierbei handelt es sich in erster Linie um zweiwertige Kationen, die bevorzugt von Porphyrinen komplexiert werden.

Abbildung 25 zeigt die relativen Extinktionen bei gleichzeitiger Anwesenheit von Blei- und anderen ausgewählten zweiwertigen Metallionen im Verhältnis 1:1.

Bei allen getesteten Kationen treten Höherbefunde auf, in besonderem Maße bei Cd, Co, Hg und Zn, die bei dem eingestellten pH-Wert von 6,5 schneller komplexiert werden als Ni, Cu und Mn. Durch die zusätzlich aufwachsende Me(II)-Komplexbande erhöht sich die Extinktion an der Meßwellenlänge für Blei umso mehr, je näher die Banden zusammenliegen oder überlappen. Deshalb kommt es in diesen Fällen immer zu Höher- und nicht zu Minderbefunden.

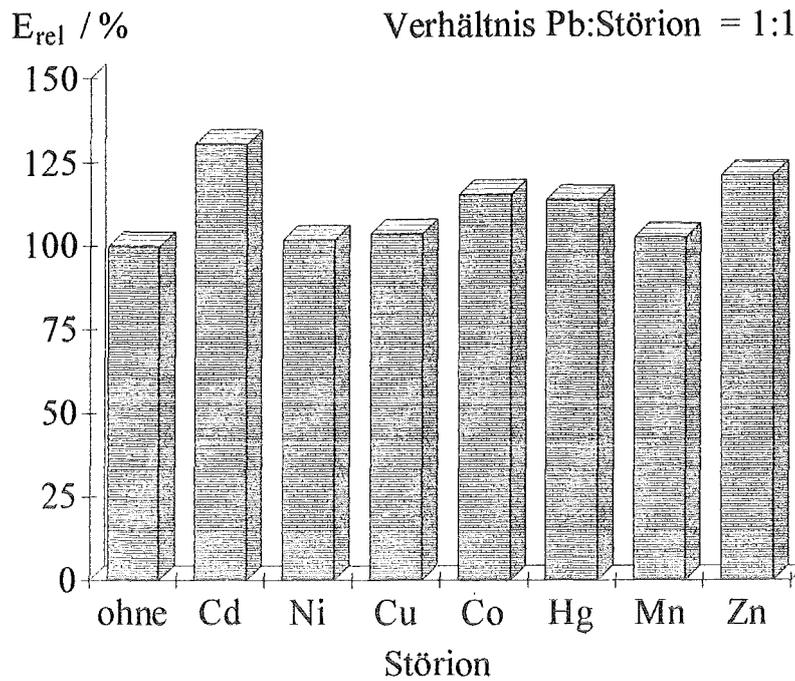


Abb.25: Störung der Bleidetektion durch zweiwertige Kationen
 ($c(\text{TMPyP})=5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $c(\text{Pb}^{2+})=10^{-5} \text{ mol/l}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d=10 \text{ mm}$,
 Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2} \text{ mol/l}$, $\text{pH}=6,5$)

3.) Schließlich können Kationen den Bleinachweis stören, die selbst nicht vom Porphyrin komplexiert werden. Dies sind vor allem dreiwertige Kationen (Abb.26).

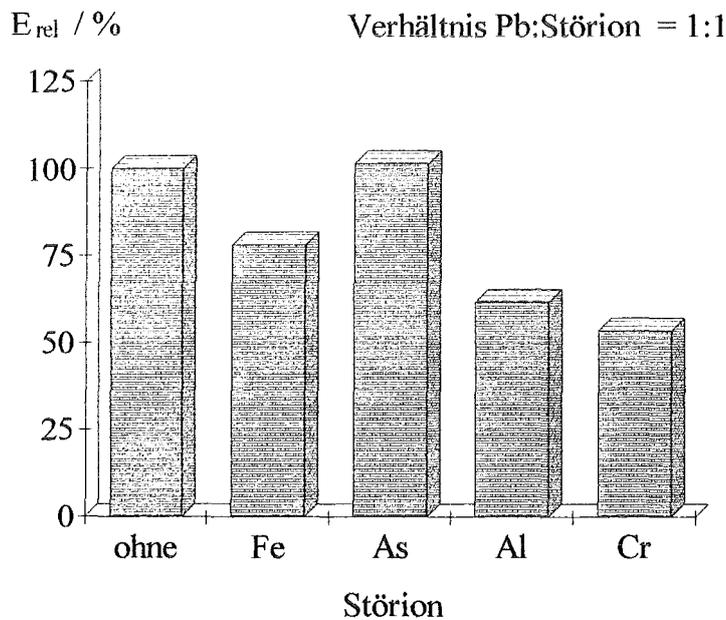


Abb.26: Störung der Bleidetektion durch dreiwertige Kationen
 ($c(\text{TMPyP})=5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $c(\text{Pb}^{2+})=10^{-5} \text{ mol/l}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, $d=10 \text{ mm}$,
 Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2} \text{ mol/l}$, $\text{pH}=6,5$)

Wie aus Abbildung 26 zu erkennen ist, führt die Anwesenheit dreiwertiger Metallionen im Verhältnis 1:1 zu Bleiionen zu Minderbefunden für Blei. Dies hat seinen Grund darin, daß dreiwertige Kationen unter den vorherrschenden Bedingungen zwar nicht komplexiert werden, sich jedoch an das Porphyrin so anlagern, daß die Annäherung von Bleiionen an die Bindungsstellen, d.h. die Stickstoffatome in der Ringebene, erschwert oder gar verhindert wird.

Die bisher beschriebenen Untersuchungen gaben die Wiederfindungsraten für Blei(II) bei äquimolaren Mischungen von Blei- und Störionen wieder. Es wurden Wiederfindungen zwischen 0 % (EDTA) und 130 % (Cd(II)) gemessen. Von einem ungestörten Meßsignal für den Bleinachweis kann jedoch im Rahmen der Fehlergenauigkeit für die Bestimmung nur gesprochen werden, wenn das Signal mit dem erwarteten Wert um $\pm 5\%$ übereinstimmt (s. IV.1.1.4).

Deshalb wurden auch diejenigen Anteile an Störionen bestimmt, die die Werte der Bleimessung um maximal $\pm 5\%$ verändern, die Bleibestimmung also "nicht stören".

Die maximalen Verhältnisse von Störion zu Blei sind in Tabelle 4 dargestellt.

Störion	$c(\text{Störion}) / c(\text{Blei})$
Phosphat	0,1
EDTA	0,2
Cr(III)	0,33
Zn(II), Cd(II)	0,5
Al(III)	0,66
Fe(III), Hg(II)	0,8
Co(II)	2
Cu(II)	3
As(III)	4
Mn(II), Citrat	10
Tartrat	20
Acetat, Borat	> 50

Tab.4: Maximale Verhältnisse $c(\text{Störion}) / c(\text{Blei})$ bei Signaländerung von $\pm 5\%$

Wie erwartet, dürfen diejenigen Störionen, die die Wiederfindungsrate bei 1:1-Mischungen stark verändern (Phosphat, EDTA), nur in geringen Anteilen anwesend sein, ohne die Messung zu stören, während Ionen wie Borat oder Acetat in größerem Überschuß vorliegen können, ohne das Meßsignal erheblich zu beeinflussen.

IV.1.2 Untersuchungen am System Cadmium(II)-TMPyP

IV.1.2.1 Spektrales Verhalten

Bei Zugabe von gelösten Cadmium(II)-Verbindungen zu einer TMPyP-Lösung beobachtet man die Entstehung einer Cd(II)-TMPyP-Komplexbande im Absorptionsspektrum mit einem Maximum bei der Wellenlänge von 450 nm und isosbestischen Punkten bei 440 und 490 nm (Abb.27).

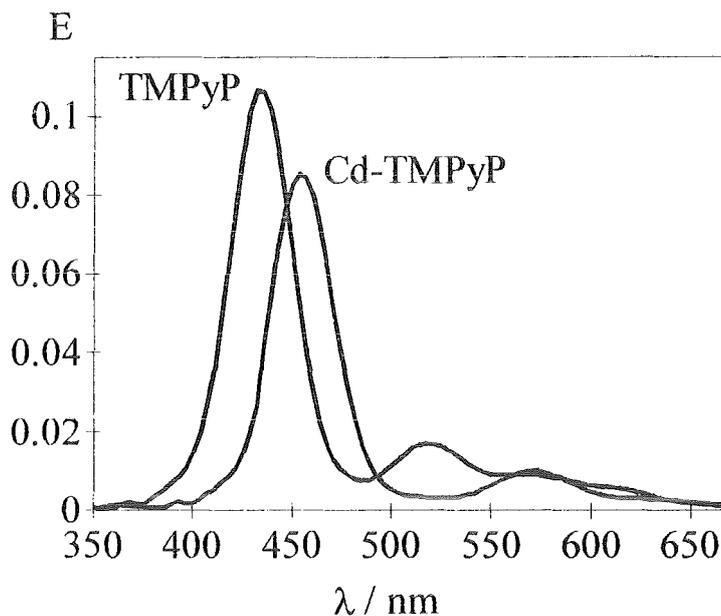


Abb.27: Absorptionsspektrum von TMPyP und Cd-TMPyP in Lösung
($c(\text{TMPyP})=5 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $c(\text{Cd}^{2+})=10^{-6}$ mol/l, $T=25^{\circ}\text{C}$, $d=10$ mm,
Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$)

Auch für das System Cd-TMPyP wurden wie bei den Untersuchungen mit Blei für die weiteren Auswertungen (mit Ausnahme des Job's Plot) die Differenzspektren herangezogen.

IV.1.2.2 pH-Abhängigkeit der Kinetik

Für die Bestimmung der Kinetik der Komplexbildung wurde mit dem Spektrometer zweimal pro Sekunde die Extinktion am Maximum der Komplexbande über einen Zeitraum von einer Stunde gemessen und die so erhaltene Extinktions-Zeit-Kurve um den Extinktionswert am isosbestischen Punkt (Referenzwert) vermindert. Betrachtet man

den zeitlichen Verlauf der Komplexierung von Cd(II) durch TMPyP bei verschiedenen pH-Werten (Abb.28), so erkennt man den starken Einfluß des pH-Wertes auf die Reaktion.

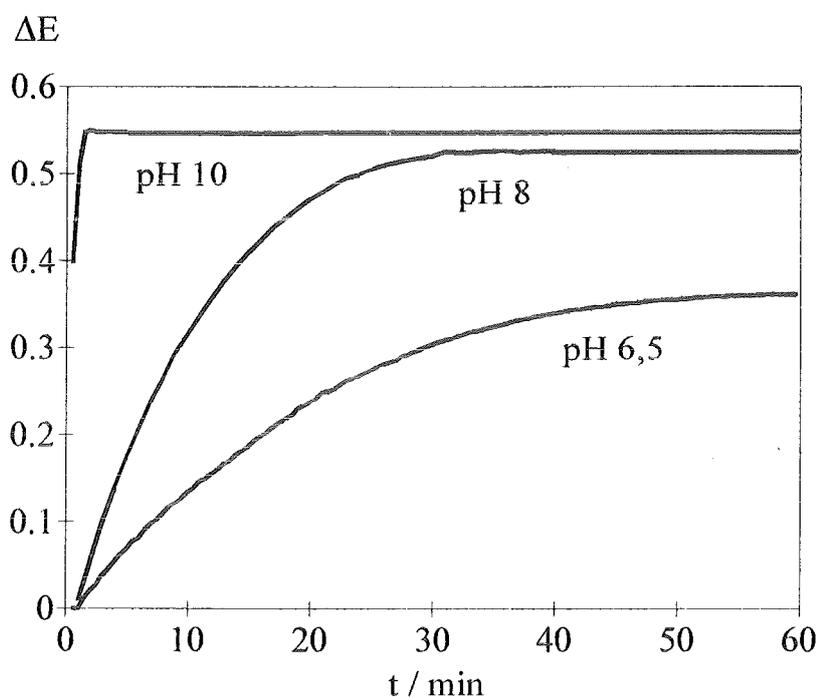


Abb.28: Abhängigkeit der Cd(II)-Komplexierung durch TMPyP vom pH-Wert ($\Delta E = E(450 \text{ nm}) - E(490 \text{ nm})$, $c(\text{TMPyP})=5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $c(\text{Cd}^{2+})=10^{-5} \text{ mol/l}$, $T=25^\circ\text{C}$, $d=10 \text{ mm}$, Puffer: $c(\text{MES})=c(\text{TRIS})=10^{-2} \text{ mol/l}$)

Die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht sich deutlich mit steigendem pH-Wert. Dies kommt auch in den t_{90} -Werten für die Extinktion zum Ausdruck (Tab.5).

pH-Wert	t_{90}
6	30 min
8	17 min
10	1 min

Tab.5: t_{90} -Zeiten der Cd(II)-Komplexierung in Abhängigkeit vom pH-Wert

Ferner sind die Extinktionswerte im Gleichgewicht unter basischen Bedingungen höher als im neutralen oder sauren Meßbereich. Dies alles läßt den Schluß zu, daß die Bildung von Hydroxiden bei hohen pH-Werten auf die Cadmiumdetektion nicht den

kinetisch hemmenden Einfluß besitzt wie auf die Bleibestimmung, die Kinetik also vorwiegend durch die Deprotonierung des Porphyrins bestimmt wird.

Trotz dieser Ergebnisse ist eine Messung von Cd(II) unter neutralen Bedingungen möglich, wie der starke Einfluß der Anwesenheit von Cadmium(II) auf die Bestimmung von Blei(II) schon angedeutet hat (s. IV.1.1.6). In Hinsicht auf die Vergleichbarkeit der Ergebnisse und die später vorgesehene Multikomponentenanalyse wurden die weiteren Messungen bei einem neutralen pH-Wert von 7 durchgeführt ($t_{90} = 20$ min).

IV.1.2.3 Job's Plot

Zur Ermittlung der Stöchiometrie des Cd(II)-TMPyP-Komplexes und der Stabilitäts-, d.h. der Gleichgewichtskonstanten wurde das bereits unter IV.1.1.3 erwähnte Verfahren von Job verwendet. Die Extinktionswerte wurden für 13 verschiedene Konzentrationsmischungen nach Einstellung des Gleichgewichtes bestimmt.

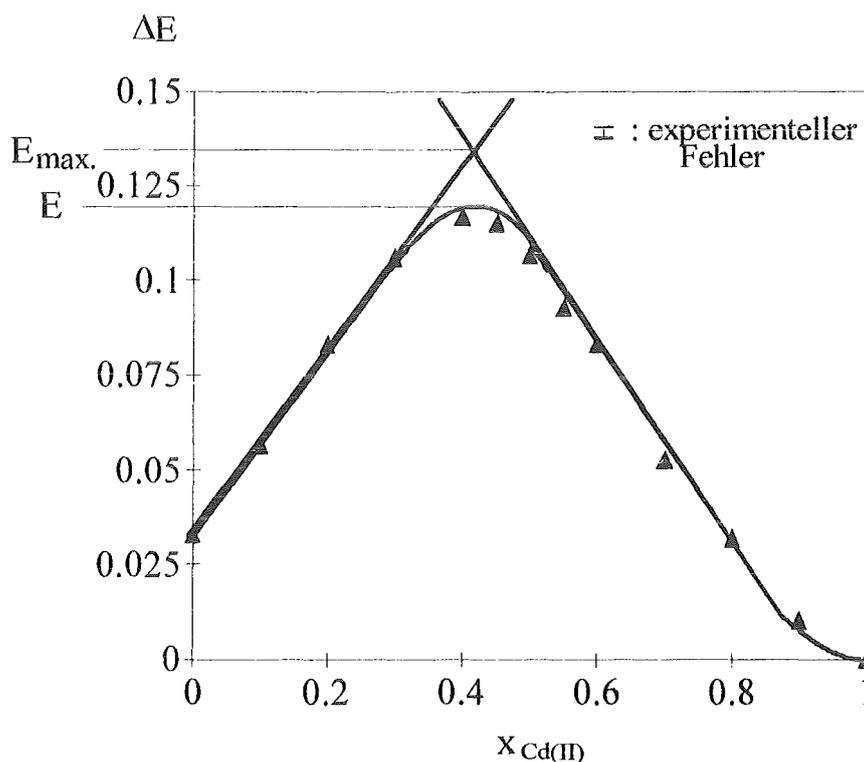


Abb.29: Job's Plot für das System Cd(II) und TMPyP
($T=25^\circ\text{C}$, $d=10$ mm, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$)

Aus der Lage des Kurvenmaximums bei 0,43 läßt sich auf einen 1:1-Komplex schließen, wie er auch für andere Cd-Porphyrin-Komplexe beschrieben wird [32].

Die etwas größere Differenz zwischen dem extrapolierten Maximum ($E_{\max} = 0,135$) und dem gemessenen Wert der durchgezogenen Kurve ($E = 0,12$) im Vergleich zur Bleibestimmung deutet schon auf einen weniger stabilen Komplex hin. Die Berechnung der Stabilitätskonstanten mit den Gleichungen aus IV.1.1.3 ergibt einen Wert von $K_{St} = 4,2 \cdot 10^6$ l/mol, der gut mit dem Literaturwert [62] von $2 \cdot 10^6$ l/mol übereinstimmt.

IV.1.2.4 Kalibrationskurve

Zur Kalibration der Cd(II)-Bestimmung mit TMPyP wurden verschiedene Cadmiumkonzentrationen zwischen $1,6 \cdot 10^{-8}$ mol/l (= 1,8 µg/l) und $1,6 \cdot 10^{-5}$ mol/l (= 1,8 mg/l) eingestellt. Jede Konzentration wurde mehrfach gemessen ($n = 4$). Die TMPyP-Konzentration war in jedem Fall $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Als Meßwert diente die Extinktionsdifferenz $\Delta E = E(450 \text{ nm}) - E(490 \text{ nm})$ nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten.

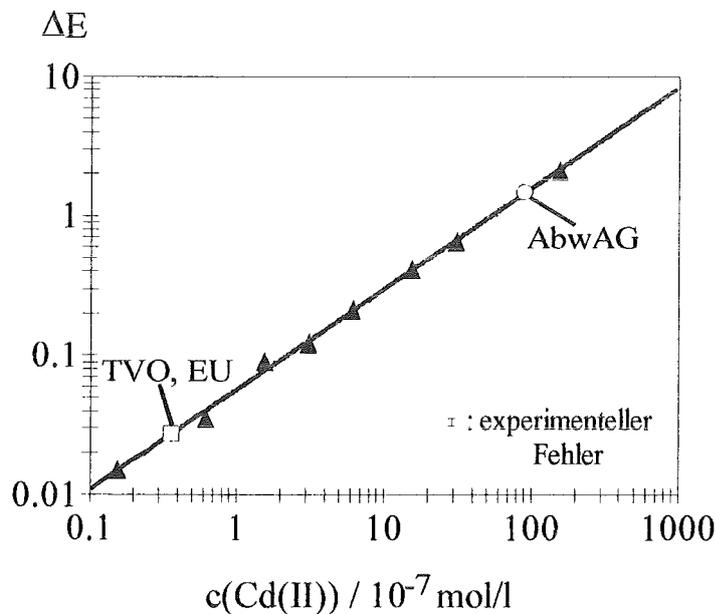


Abb.30: Kalibrationskurve für das System Cadmium(II) und TMPyP
($c(\text{TMPyP}) = 5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $T = 25^\circ\text{C}$, $d = 10$ mm, Puffer: $c(\text{MES}) = 10^{-2}$ mol/l, $\text{pH} = 7$)

Analog den Überlegungen bei der Bleidetektion (Abschnitt IV.1.1.4) wurde eine doppeltlogarithmische Auftragung verwendet (Abb.30). Man erkennt auch hier einen linearen Meßbereich über drei Konzentrationsdekaden mit einer Nachweisgrenze von $1,6 \cdot 10^{-8}$ mol/l (= 1,8 µg/l = 1,8 ppb).

In das Diagramm eingetragen sind ebenfalls die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung, der EU-Trinkwasserrichtlinie (beide 5 µg/l) und des Abwasserabgabengesetzes (100 µg/l). Es zeigt sich, daß die Nachweisgrenze für das Meßverfahren etwa einen

Faktor drei unter den Trinkwassergrenzwerten liegt, also den geforderten Sicherheitsfaktor von zehn nicht erreicht, aber einen Faktor 50 unter dem Abwassergrenzwert liegt und hier die erforderliche Bedingung erfüllt.

Die relativen Standardabweichungen der Messungen liegen zwischen 1,6 % für die höchste ($1,6 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und 6,9 % für die kleinste ($1,6 \cdot 10^{-8}$ mol/l) gemessene Konzentration. Die mittlere relative Standardabweichung für den gemessenen Konzentrationsbereich ist 4,1 % und damit vergleichbar derjenigen bei der Bleibestimmung.

IV.1.3 Untersuchungen am System Quecksilber(II)-TMPyP

IV.1.3.1 Spektrales Verhalten

Im Absorptionsspektrum von gelöstem TMPyP beobachtet man bei Zugabe von Quecksilber(II)-Lösung das Aufwachsen einer Hg(II)-Komplexbande bei 462 nm mit isosbestischen Punkten bei 450 und 500 nm (Abb.31).

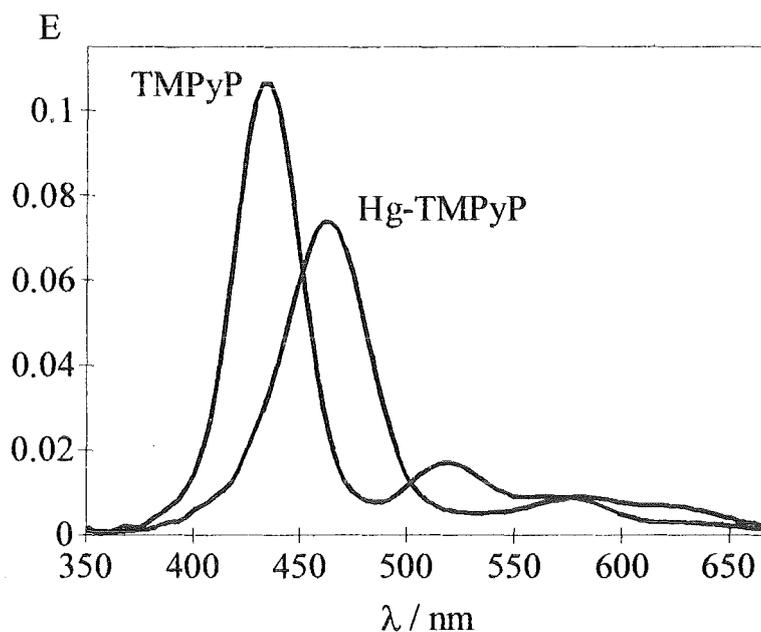


Abb.31: Absorptionsspektrum von TMPyP und Hg-TMPyP in Lösung
($c(\text{TMPyP})=5 \cdot 10^{-7}$ mol/l, $c(\text{Hg}^{2+})=10^{-6}$ mol/l, $T=25^\circ\text{C}$, $d=10$ mm,
Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$)

Für die weiteren Auswertungen wurden wie bei den vorherigen Untersuchungen mit Blei und Cadmium die Differenzspektren $E(\text{Hg-TMPyP}) - E(\text{TMPyP})$ verwendet, ausgenommen IV.1.3.3 Job's Plot.

IV.1.3.2 pH-Abhängigkeit der Kinetik

Die Komplexierung von Quecksilber(II)-Ionen durch TMPyP wurde bei verschiedenen pH-Werten beobachtet. Im Gegensatz zu den bereits beschriebenen Einflüssen des pH-Wertes auf die Kinetik der Blei(II)- und Cadmium(II)-Komplexierung erfolgt die Reaktion von Quecksilber(II) mit TMPyP bei pH-Werten zwischen 6 und 10 gleichbleibend schnell. Die t_{90} -Zeiten der Extinktion konnten aus apparativ bedingten Gründen (Mischzeit in der Küvette, Dauer der Spektrenaufnahme) nur auf ≤ 30 Sekunden abgeschätzt werden. Erst im stark Sauren ($\text{pH} < 5$) wird die Nachweisreaktion gehemmt bzw. vollständig unterbunden.

Somit wurden die weiteren Messungen bei dem für die vorherigen Untersuchungen mit Blei(II) und Cadmium(II) verwendeten pH-Wert im Neutralbereich (6,5 - 7) durchgeführt.

IV.1.3.3 Job's Plot

Die Stöchiometrie und die Stabilitätskonstante des Hg(II)-TMPyP-Komplexes wurden wie in IV.1.1.3 beschrieben mit Hilfe des Verfahrens nach Job bestimmt.

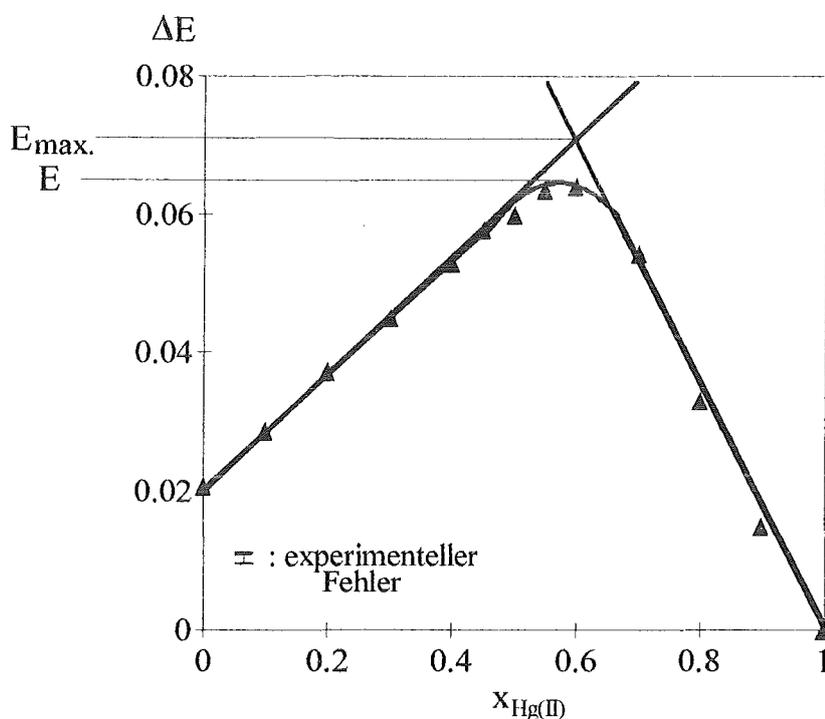
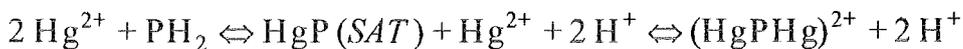


Abb.32: Job's Plot für das System Hg(II) und TMPyP
($T=25^\circ\text{C}$, $d=10$ mm, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$)

Für 13 verschiedene Konzentrationsmischungen von Hg(II) und TMPyP wurden die Extinktionswerte im Gleichgewicht am Maximum der Komplexbande (462 nm) gemessen und gegen den Molenbruch der Quecksilberkonzentration aufgetragen (Abb.32).

Das Maximum der durchgezogenen Meßkurve liegt bei einem Molenbruch von 0,59. Dieser Wert bewegt sich zwischen dem für einen 1:1-Komplex ($x = 0,5$) und dem für einen 2:1-Komplex ($x = 0,667$) zu erwarteten Molenbruch. Es handelt sich also bei dem Hg-TMPyP-Komplex im Gleichgewicht um eine Mischung beider Komplexstöchiometrien.

Aus der Literatur [63] ist bekannt, daß Quecksilber(II) sowohl SAT-Komplexe mit 1:1-Stöchiometrie als auch 2:1-Komplexe bilden kann:



Bei einem kleinen Verhältnis von Hg(II) zu TMPyP liegt das Gleichgewicht mehr auf der Seite der 1:1-Verbindung, während bei Hg(II)-Überschuß bevorzugt der 2:1-Komplex gebildet wird. Bei äquimolarem Einsatz liegen beide Formen vor, wie es im Bereich des Maximums der Kurve in Abbildung 32 der Fall ist.

Die Berechnung der Stabilitätskonstanten aus dem Maximum der Extrapolation (0,071) und dem Maximum der Meßkurve (0,065) ergibt somit einen angenäherten Wert für den 1:1-Komplex, da die Gleichungen in Abschnitt IV.1.1.3 auf eine reine 1:1-Stöchiometrie bezogen sind. Der berechnete Wert für K_{St} liegt bei $4,4 \cdot 10^7$ l/mol und somit im Bereich der ermittelten Gleichgewichtskonstanten für Blei(II)- und Cadmium(II)-TMPyP.

IV.1.3.4 Kalibrationskurve

Für die Erstellung der Kalibrationskurve von Hg(II) mit TMPyP wurden Mischungen mit Quecksilber(II)-Konzentrationen zwischen $6,3 \cdot 10^{-8}$ mol/l (= 12 µg/l) und $3,1 \cdot 10^{-5}$ mol/l (= 6 mg/l) verwendet. Jede Konzentration wurde mehrfach vermessen ($n = 4$). Als Meßwert diente die Extinktionsdifferenz $E(462 \text{ nm}) - E(500 \text{ nm})$ nach einer Reaktionszeit von 30 Minuten.

Die TMPyP-Konzentration wurde mit $8 \cdot 10^{-5}$ mol/l höher als bei den Blei- und Cadmiummessungen gewählt, um die Bildung von 2:1-Komplexen zu unterdrücken.

Die Kalibrationskurve zeigt bei doppeltlogarithmischer Auftragung über drei Konzentrationsdekaden einen linearen Verlauf (Abb.33), der wie in Abschnitt IV.1.1.4 beschrieben zu erklären ist. Eingetragen in das Diagramm sind die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung, der EU-Trinkwasserrichtlinie (beide 1 µg/l) und des Abwas-

serabgabengesetzes (50 µg/l). Es ist zu erkennen, daß die gemessene Nachweisgrenze von 12 µg/l (= 12 ppb) den Trinkwassergrenzwert nicht erreicht, aber der Abwassergrenzwert um einen Faktor vier unterschritten wird.

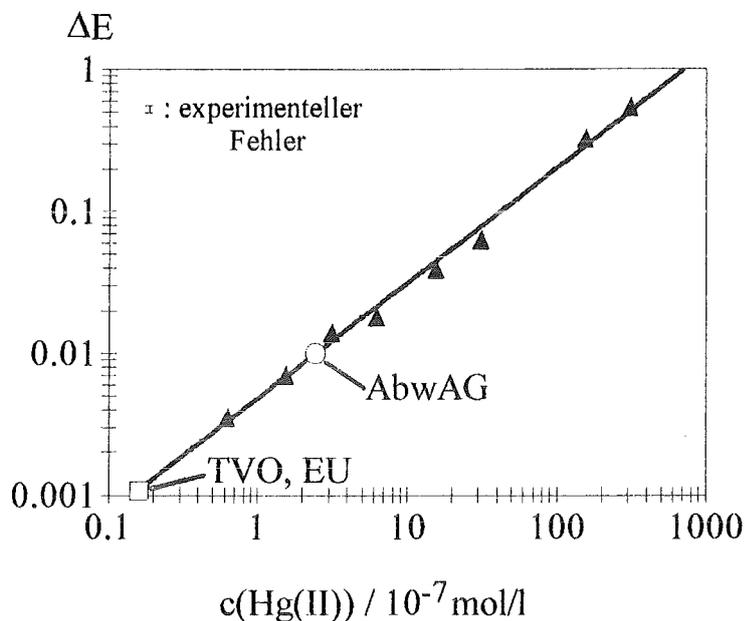


Abb.33: Kalibrationskurve für das System Quecksilber(II) und TMPyP
 ($c(\text{TMPyP})=5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $T=25^\circ\text{C}$, $d=10$ mm, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$)

Die Werte der relativen Standardabweichungen für die Meßwerte bewegen sich zwischen 2,1 % für die höchste Konzentration ($3,1 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und 8,0 % für die Konzentration an der Nachweisgrenze ($6,3 \cdot 10^{-8}$ mol/l). Der Mittelwert der relativen Standardabweichungen für den gemessenen Konzentrationsbereich beträgt 5,1 %.

IV.1.4 Vergleich der Einzelkomponenten

Pb(II), Cd(II) und Hg(II)-Ionen bilden bei der Reaktion mit TMPyP Komplexe, die sich im Absorptionsspektrum durch charakteristische Banden abzeichnen. Die Maxima der Banden liegen bei Wellenlängen von 480, 450 und 462 nm für Blei(II), Cadmium(II) bzw. Quecksilber(II), sind also spektral voneinander unterscheidbar.

Der optimale pH-Wert für die Kinetik liegt bei Blei(II) im Neutralbereich ($\text{pH} \cong 6,5$) und bei Cadmium(II) im Alkalischen ($\text{pH} = 9 - 10$), während Quecksilber(II) im pH-Bereich zwischen 6 und 10 gleichbleibend schnell komplexiert wird. Die Verwendung eines pH-Wertes um 7 für die Messung aller drei Komponenten ist aus zwei Gründen praktikabel: zum einen liegt dieser pH-Wert im Bereich der Proben in der Trink- und Abwasserüberwachung und zum zweiten würde sich ein pH-Wert im stark alkalischen Bereich (≥ 9) nicht mit dem im weiteren vorgesehenen Einsatz poröser Sol-Gel Schichten als optochemische Sensoren vertragen, da diese Glasschichten bei höheren pH-Werten hydrolysiert und aufgelöst werden.

Ein Vergleich der Kinetiken der drei Kationen bei $\text{pH} = 7$ während der Komplexbildung zeigt deutliche Unterschiede (Abb.34):

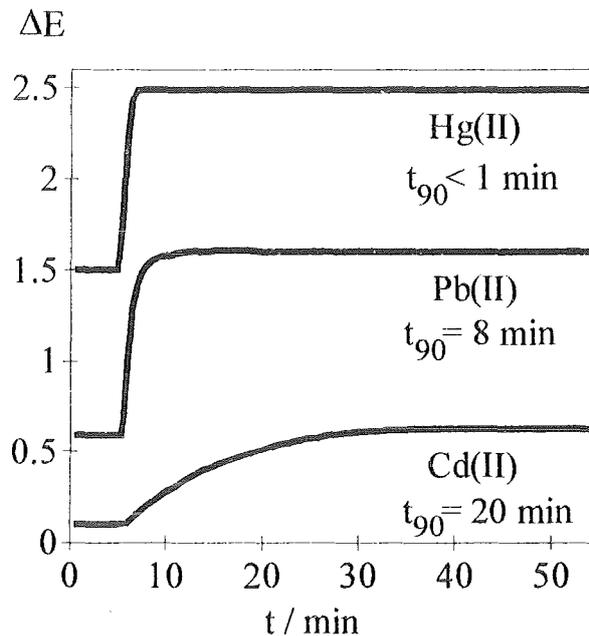


Abb.34: Extinktions-Zeit-Diagramme für Hg(II), Pb(II) und Cd(II) mit TMPyP
($c(\text{TMPyP})=5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $c(\text{Me}^{2+})=10^{-5} \text{ mol/l}$, $T=25^\circ\text{C}$, $d=10 \text{ mm}$,
Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2} \text{ mol/l}$, $\text{pH}=7$)

Dies zeigen auch die t_{90} -Zeiten der Extinktion von <1 , 8 und 20 Minuten für Hg(II), Pb(II) und Cd(II).

Die Stabilitätskonstanten der drei Metall-TMPyP-Komplexe zeigen eine ähnliche Abstufung wie die Kinetiken. Sie betragen $4,4 \cdot 10^7$ l/mol, $3,8 \cdot 10^7$ l/mol und $4,2 \cdot 10^6$ l/mol für die Hg(II)-, Pb(II)- bzw. Cd(II)-Komplexe, liegen jedoch innerhalb einer Größenordnung. Aus der Literatur [62, 67] ist bekannt, daß die drei Kationen Hg(II), Pb(II) und Cd(II) aufgrund ihrer großen Ionenradien mit Porphyrinen nur SAT-Komplexe bilden, weshalb die Stabilitätskonstanten der Komplexe für ein bestimmtes Porphyrin annähernd gleiche Werte besitzen. Für TMPyP liegen diese bei pH = 7 im Bereich zwischen 10^6 l/mol und 10^7 l/mol, für TPPS zwischen 10^4 l/mol und 10^5 l/mol.

Die Kalibration ergibt für alle drei Komponenten einen Meßbereich über drei Zehnerpotenzen der Konzentration. Die Nachweisgrenzen zur Bestimmung von Pb(II), Cd(II) und Hg(II) liegen jeweils bei 6,5 µg/l, 1,8 µg/l und 12 µg/l. Für Blei und Cadmium werden die entsprechenden Trink- und Abwassergrenzwerte erreicht, bei Quecksilber nur der Grenzwert für Abwasser.

Die mittleren relativen Standardabweichungen zum Nachweis der drei Kationen liegen zwischen vier und fünf Prozent und erlauben es somit, die Konzentrationen im Kalibrationsbereich mit hinreichender Genauigkeit zu messen.

IV.1.5 Simultanbestimmung mehrerer Metallionen

Zur Bestimmung von Pb(II), Cd(II) und Hg(II) in verschiedenen Mischungen (Pb/Cd, Pb/Hg und Pb/Cd/Hg) mit dem Programm "Unscrambler" wurde der PLS (Partial Least Square) - Algorithmus verwendet. Voraussetzung zur Erstellung eines Kalibrationsmodelles ist eine ausreichend große Anzahl von Meßdaten mit verschiedenen Konzentrationsverhältnissen der Komponenten. Für die Messungen in Lösung wurden 30 bis 40 Spektren benötigt, wobei etwa 70 bis 80 % der Daten zur Erstellung des Modelles dienten ("Lernsatz" oder "Trainingssatz") und die restlichen 20 bis 30 % zur Überprüfung der Güte des Modelles verwendet wurden ("Testsatz"). Die durch das Modell vorhergesagten Konzentrationen der einzelnen Komponenten wurden dann mit den vorgegebenen Sollkonzentrationen verglichen.

IV.1.5.1 Binäre Mischungen von Blei(II) und Cadmium(II)

Für die Erstellung des Modelles zur simultanen Bestimmung von Blei(II) und Cadmium(II) wurden Lösungen mit 16 verschiedenen Konzentrationsverhältnissen hergestellt, wobei jede Mischung zweifach gemessen wurde (Konzentrationsreihe in VII.2.1). Die einzelnen Konzentrationsstufen waren 10^{-7} , $5 \cdot 10^{-7}$, 10^{-6} , $5 \cdot 10^{-6}$ und 10^{-5} mol/l. Die TMPyP-Konzentration betrug bei jeder Mischung $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Zur Erstellung des Modelles wurden 23 Spektren als Lernsatz und 9 Spektren zur Überprüfung als Testsatz verwendet. Das Modell wurde anschließend sowohl auf den Lern- als auch auf den Testsatz unter Verwendung von fünf Principal Components (PC) angewendet. Die Vorhersagen für die Konzentrationen von Blei(II) und Cadmium(II) sind in den Abbildungen 35 und 36 dargestellt.

Die kleinen Querstriche in den Diagrammen geben die berechneten Konzentrationen wieder, die durchgezogenen horizontalen Linien stellen die eingestellten Konzentrationen, die Sollwerte, dar. Die Werte der berechneten Konzentrationen sind explizit im Vergleich mit den Sollwerten in Anhang VII.2.1 aufgeführt. Die Balken um die jeweiligen Konzentrationswerte in den Abbildungen geben die aus dem Modell resultierenden Fehler der Berechnung wieder.

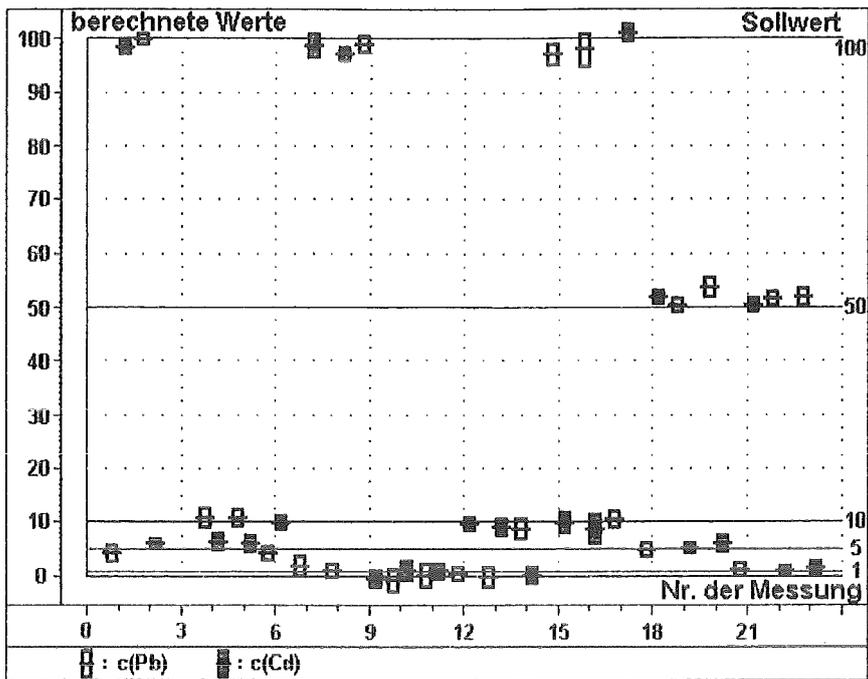


Abb.35: Vorhersagen der Pb(II)- und Cd(II)-Konzentrationen für den Lernsatz

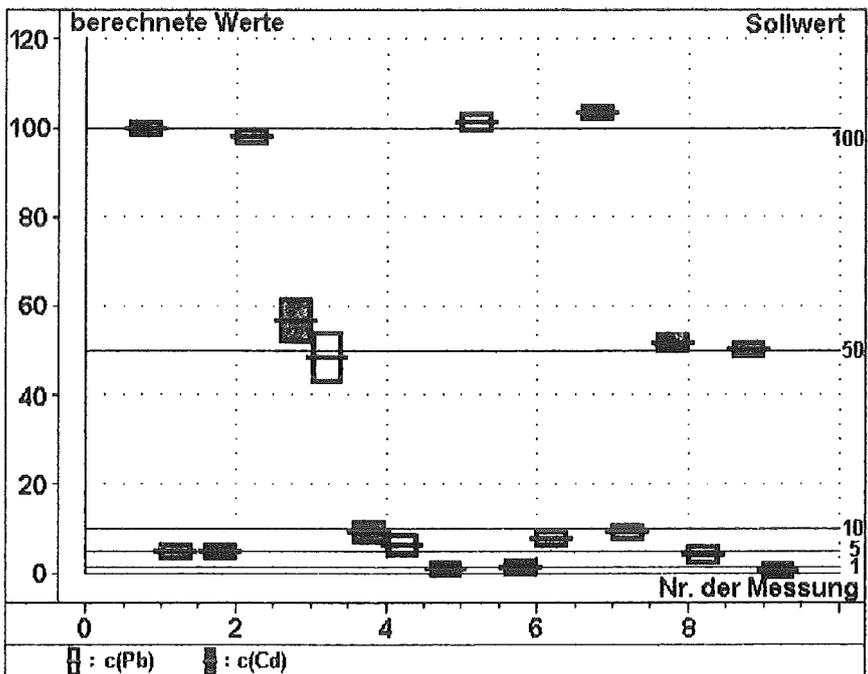


Abb.36: Vorhersagen der Pb(II)- und Cd(II)-Konzentrationen für den Testsatz

Man erkennt sowohl für den Lern- als auch für den bei der Erstellung des Modelles nicht verwendeten Testsatz gute Übereinstimmungen der berechneten Konzentrationen

mit den Sollwerten für Pb(II) und für Cd(II). Die absoluten Meßwertschwankungen, die sich in der Höhe der Fehlerbalken in den Diagrammen zeigen, sind für alle Konzentrationen von Blei und Cadmium ähnlich, sie unterscheiden sich aber im Lern- und Testsatz (explizite Werte in Anhang VII.2.1). Der mittlere absolute Fehler im Lernsatz beträgt $\pm 1,5 \cdot 10^{-7}$ mol/l, im Testsatz $\pm 2,1 \cdot 10^{-7}$ mol/l. Bei gleichbleibendem absoluten Fehler schwanken demnach die relativen Fehler im Lernsatz zwischen 1,7 % für die größte (10^{-5} mol/l) und 157 % für die kleinste Konzentration (10^{-7} mol/l) und im Testsatz zwischen 1,7 % und 145 % für die gleichen Konzentrationen.

IV.1.5.2 Binäre Mischung von Blei(II) und Quecksilber(II)

Für die Simultanbestimmung von Blei(II) und Quecksilber(II) wurden wie bei dem System Blei/Cadmium 16 verschiedene Konzentrationsmischungen zwischen 10^{-7} und 10^{-5} mol/l verwendet, wobei jede Mischung zweifach gemessen wurde (Konzentrations-tabelle in Anhang VII.2.2). Die TMPyP-Konzentration war auch hier in jedem Fall $3 \cdot 10^{-5}$ mol/l.

Für den Lernsatz wurden 23 Spektren und für den Testsatz 9 Spektren verwendet. In den Abbildungen 37 und 38 sind die berechneten Konzentrationen für Pb(II) und Hg(II) mit den Sollwerten eingetragen. Für jede Vorhersage wurden fünf PC's eingesetzt.

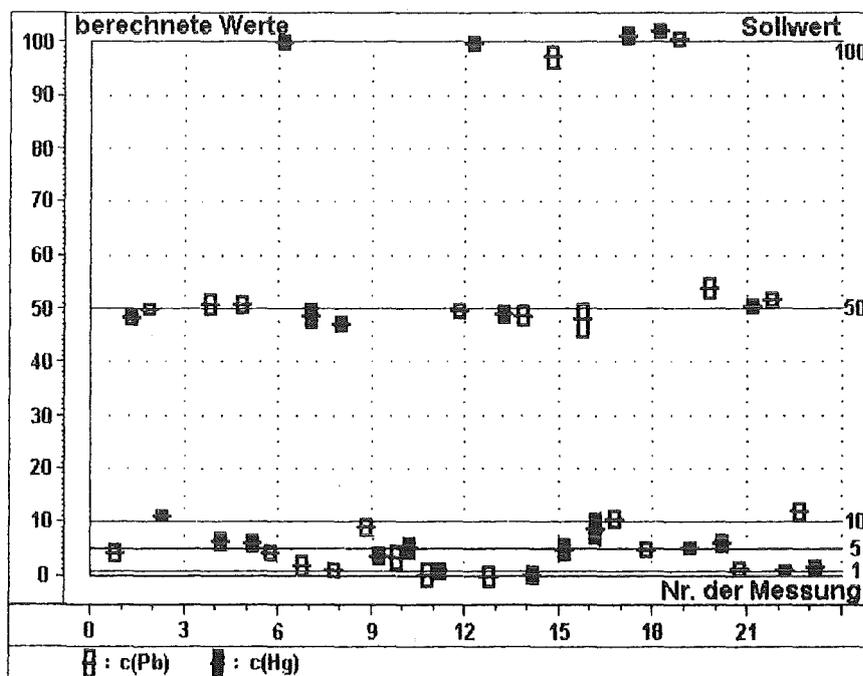


Abb.37: Vorhersagen der Pb(II)- und Hg(II)-Konzentrationen für den Lernsatz

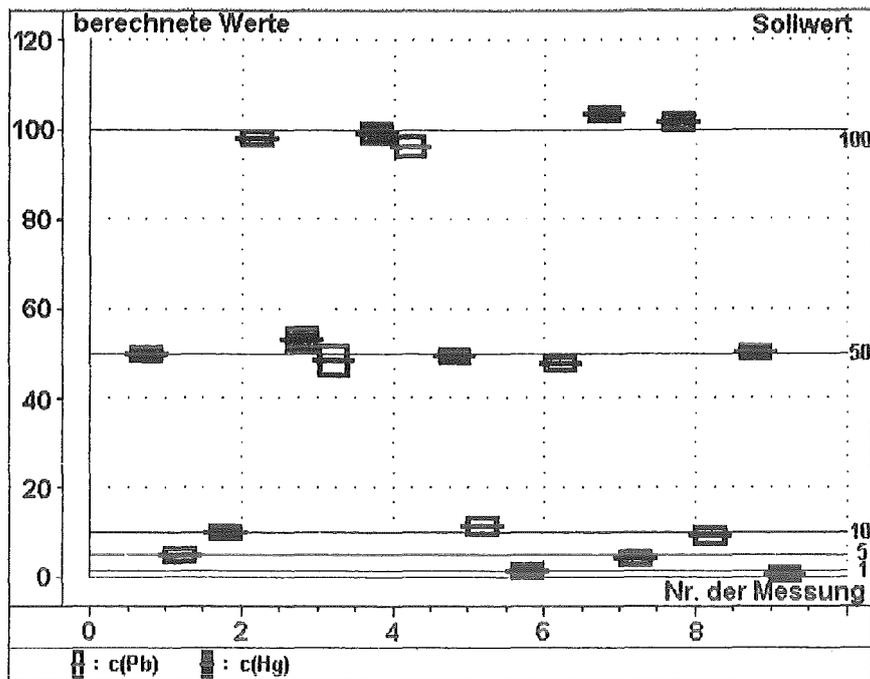


Abb.38: Vorhersagen der Pb(II)- und Hg(II)-Konzentrationen für den Testsatz

Wie bei dem System Blei(II) / Cadmium(II) stimmen auch hier die berechneten Konzentrationen gut mit den vorgegebenen Sollwerten überein (Wertetabelle in Anhang VII.2.2). Die absoluten Fehler durch das Modell sind bei allen Konzentrationen für Pb(II) und Hg(II) annähernd gleich und liegen im Mittel bei $\pm 1,6 \cdot 10^{-7}$ mol/l für den Lern- und bei $\pm 1,8 \cdot 10^{-7}$ mol/l für den Testsatz. Die relativen Fehler liegen zwischen 1,5 % und 150 % für die höchste bzw. niedrigste Konzentration im Lernsatz und zwischen 1,9 % und 150 % im Testsatz.

IV.1.5.3 Ternäre Mischung von Blei(II), Cadmium(II) und Quecksilber(II)

Bei der Erstellung des Modelles für die simultane Konzentrationsbestimmung von Pb(II), Cd(II) und Hg(II) wurden 13 verschiedene Mischungskombinationen der drei Komponenten eingesetzt, wobei jede Konzentration zweifach gemessen wurde. Aufgrund der hohen relativen Fehler für kleine Konzentrationen bei der Messung binärer Mischungen wurde für die ternären Mischungen ein Konzentrationsbereich über eine Dekade mit den Stufen 10^{-6} , $3 \cdot 10^{-6}$, $6 \cdot 10^{-6}$ und 10^{-5} mol/l gewählt (Konzentrations-tabelle in Anhang VII.2.3). Die TMPyP-Konzentration betrug konstant $6 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Zur Erstellung des Modelles diente ein Lernsatz von 20 Spektren, für den Testsatz wurden 6 Messungen verwendet. Für die Vorhersage mußten neun Principal Components eingesetzt werden, vier mehr als bei binären Mischungen. Die Abbildungen 39

und 40 zeigen im Vergleich die berechneten Konzentrationswerte und die Sollwerte für den Lern- und Testsatz.

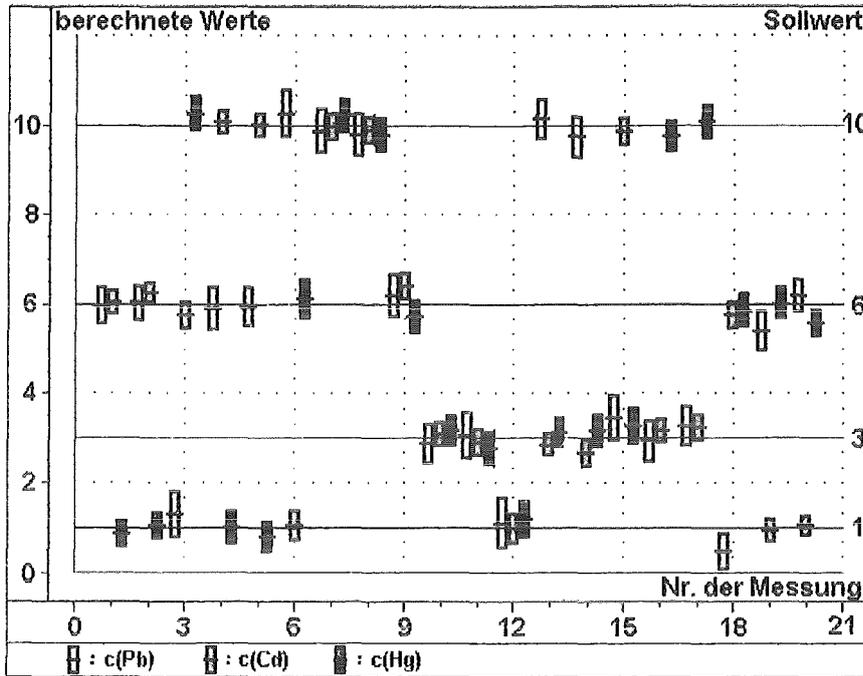


Abb.39: Vorhersagen der Pb(II)-, Cd(II)- und Hg(II)-Konzentrationen für den Lernsatz

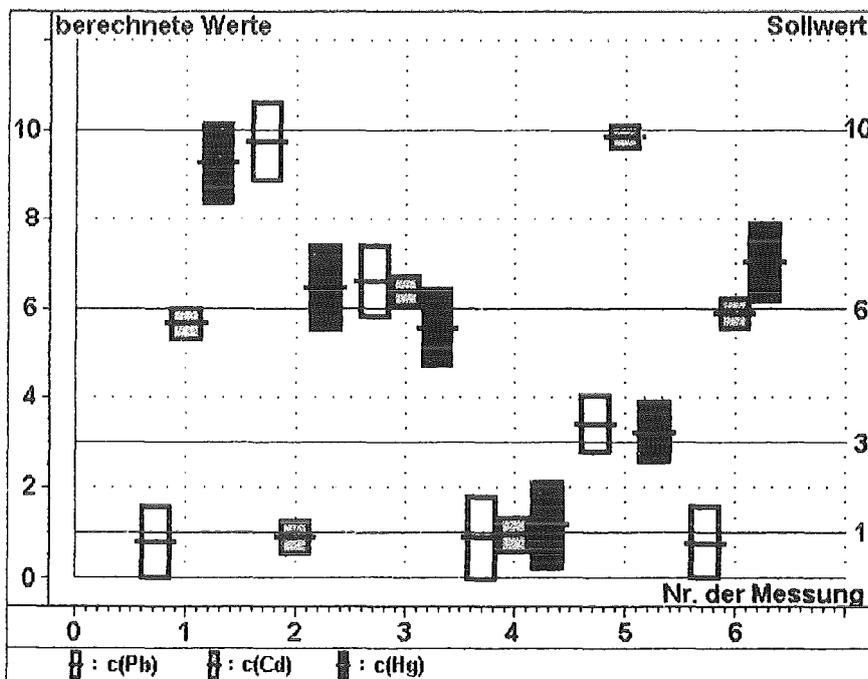


Abb.40: Vorhersagen der Pb(II)-, Cd(II)- und Hg(II)-Konzentrationen für den Testsatz

Die Übereinstimmung zwischen Vorhersage- und Sollwerten ist nicht in dem Umfang gegeben wie bei binären Mischungen, es zeigt sich aber sowohl für den Lern- als auch für den von der Modellerstellung unabhängigen Testsatz eine erkennbare Zuordnung der berechneten Werte zu den Sollwerten (Tabelle in VII.2.3).

Der mittlere absolute Fehler über alle Konzentrationen beträgt $3,6 \cdot 10^{-7}$ bzw. $6,8 \cdot 10^{-7}$ mol/l für den Lern- bzw. den Testsatz. Der relative Fehler für die kleinste Konzentration (10^{-6} mol/l) ist 37 % für den Lern- und 72 % für den Testsatz, für die höchste Konzentration (10^{-5} mol/l) liegt der relative Fehler bei 3,7 % bzw. 6,8 % (Fehlertabelle in Abschnitt VII.2.3).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es möglich ist, durch multivariate Kalibration mit dem PLS-Algorithmus in binären Mischungen (Pb/Cd und Pb/Hg) sowie in ternären Mischungen (Pb/Cd/Hg) die Konzentrationen der jeweiligen Komponenten zu berechnen. Die relativen Fehler liegen hierbei zwischen 1,5 % und 157 % für die größte bzw. kleinste Konzentration bei Messung über zwei Konzentrationsdekaden (binäre Mischungen) und zwischen 3,7 % und 72 % bei Messung über eine Konzentrationsdekade (ternäre Mischung).

IV.2 Untersuchungen am Sensor

IV.2.1 Charakterisierung der Sensoren

IV.2.1.1 Optimierung der Herstellungstechnik

Die Herstellung der sensitiven Schichten nach dem Sol-Gel Verfahren erfolgt durch Spin-Coating (s. II.5.2). Hierbei wird das Gel auf das rotierende Glassubstrat gegeben. Ein Teil der Mischung wird abgeschleudert, ein Teil verbleibt auf dem Substrat. Die Dicke der so entstehenden Schichten ist abhängig von der Viskosität des Gels, der Umdrehungsgeschwindigkeit und der Zeitdauer der Rotation.

Ziel war es, möglichst dicke Schichten herzustellen, da die Löslichkeit des Farbstoffes TMPyP beschränkt ist ($c \leq 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l), für die Absorptionsmessung jedoch eine ausreichend hohe Extinktion benötigt wird. Die Schichtdicke kann maximal 1000 nm betragen, da es sich gezeigt hat, daß dickere Schichten aufreißen und sich vom Glas-träger ablösen [55].

Um diesen Problematiken Rechnung zu tragen, wurde, ausgehend von einer konstanten Grundmischung (200 µl TMOS, 200 µl Methanol, 50 µl Detergenz, 200 µl TMPyP-Lösung), die Menge und Art des Katalysators variiert. Die Katalyse erfolgte rein basisch (NaOH, 100 - 200 µl, 10^{-2} mol/l), rein sauer (HCl, 100 - 200 µl, 10^{-2} mol/l) oder gemischt (50 - 100 µl HCl, nach 90 min 50 - 100 µl NaOH).

Die Herstellung der sensitiven Schichten nach dem herkömmlichen Spin-Coating Verfahren erwies sich als sehr diffizil. Um sichtbare Färbungen der Schichten zu erzielen, d.h. genügend große Schichtdicken, mußte eine hinreichend viskose Lösung bei geringen Umdrehungszahlen (≤ 1000 Umdrehungen pro Minute) verwendet werden. Der Zeitpunkt des Überganges vom flüssigen zum festen Zustand, der Gelierungspunkt, variiert je nach Art der Katalyse sehr stark. Nach der Zugabe von Natronlauge war die Sol-Gel Mischung nach etwa einer Stunde fest, während bei Zugabe von Salzsäure eine Lösung entstand, die im verschlossenen Gefäß mehrere Tage flüssig blieb. Bei der gemischten Katalyse ergab sich eine breitere Zeitspanne für den Übergang flüssig-fest, mit einem kontinuierlichen Ansteigen der Viskosität der Lösung über zwei bis drei Stunden.

Die Aufgabe von 500 µl Sol-Gel Mischung auf die rotierende Scheibe erfolgte zu einem Zeitpunkt hoher Viskosität der Lösung, mußte aber vor dem Gelierungspunkt geschehen. Dieses Zeitfenster ist eng begrenzt. Bei zu früher Aufgabe auf den Glasträger wurde fast die gesamte aufgetragene Menge wieder abgeschleudert (meist bei der sauren Katalyse zu beobachten), bei zu später Aufgabe bildeten sich inhomogene Strukturen auf dem Träger mit Klümpchen und Rissen (meist bei alkalischer Katalyse).

Eine erhebliche Verbesserung der Sensorherstellung gelang durch entsprechende Modifizierung des Spin-Coating Verfahrens. 400 µl der Sol-Gel Mischung wurde auf die ruhende Trägerglasscheibe aufgegeben, einige Minuten stehengelassen und anschließend konstant innerhalb von 20 Sekunden bis auf 1000 Umdrehungen pro Minute beschleunigt. Der Vorteil dieses Vorgehens ist, daß die Eduktmischung auch mit geringer Viskosität auf den Träger verteilt werden kann, und die Einstellung der optimalen Zähigkeit für das Spin-Coaten auf dem Substrat erfolgt. Durch die große Oberfläche der aufgebracht Lösung kann das enthaltene Methanol schnell entweichen und den Gleichgewichtsreaktionen bei der Hydrolyse und Kondensation des Silans ein Reaktionsprodukt entziehen, so daß eine Beschleunigung des Sol-Gel Prozesses stattfindet (s. II.5.1, Abb.9).

Somit wurde es möglich, die Herstellungsbedingungen so zu optimieren, daß Schichtdicken unter der Reißgrenze mit genügend hoher Extinktion erhalten wurden. Die Methoden der Sensorherstellung für die einzelnen Arten der Katalyse sind in Tabelle 6 dargestellt.

Art des Katalysators	Menge des Katalysators	Zeit bis zur Aufgabe auf den Glasträger	Zeit auf dem ruhenden Glasträger
NaOH	200 µl	10 min	2 min
HCl	200 µl	2 h	30 min
HCl / NaOH	100 µl HCl 100 µl NaOH	2 h (1,5 h sauer, dann Zugabe von NaOH)	10 min

Tab.6: Optimierte Methoden der Sensorherstellung in Abhängigkeit von der Art der Katalyse

Das Spin-Coaten wurde für die drei Katalysearten auf dieselbe Weise durchgeführt: konstante Beschleunigung für 20 Sekunden bis auf 1000 Umdrehungen pro Minute. Die so hergestellten Schichten wurden getrocknet und vor der Vermessung einen Tag in 10^{-2} molarem MES-Puffer bei pH = 7 konditioniert.

IV.2.1.2 Charakterisierung der Sol-Gel Schichten

Die Bestimmung der Oberflächenbeschaffenheit und der Schichtdicke wurde mit einem Tastschnittgerät durchgeführt. Hierzu wurde die Sensorschicht mit einem Skalpell bis zur Glasträgeroberfläche eingeritzt. Die Diamantnadel des Tastgerätes wurde im rechten Winkel über diesen geschaffenen Riß geführt, um die Dicke der Schicht zu bestimmen; gleichzeitig wurde das Oberflächenprofil aufgenommen.

In Abbildung 41 ist das typische Oberflächenprofil einer basisch katalysierten Sol-Gel Schicht dargestellt.

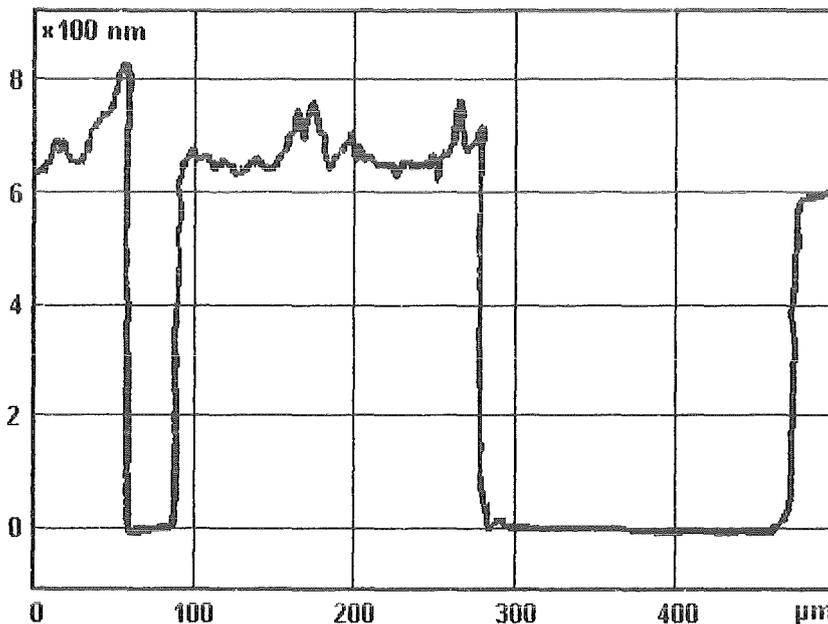


Abb.41: Oberflächenprofil einer Sol-Gel Schicht bei basischer Katalyse
(Schichtdicke 620 nm)

Der Einschnitt zwischen 300 µm und 450 µm ist der künstlich erzeugte Riß, während im Bereich von 0 µm bis 300 µm die Unebenheiten der Schicht zu erkennen sind. Für alkalisch katalysierte Sol-Gel Mischungen ergaben sich Schichtdicken zwischen 500 und 1000 nm, wobei die Oberfläche, wie aus Abbildung 41 zu ersehen, von tiefen Rissen durchzogen ist und insgesamt eine hohe Rauigkeit aufweist.

Ein anderes Bild zeigt sich bei sauer katalysierten Schichten (Abb.42).

Bei saurer Katalyse werden homogene Schichten mit glatter Oberfläche erhalten, wobei mit 400 bis 700 nm etwas geringere Schichtdicken als bei alkalischer Katalyse erzielt werden.

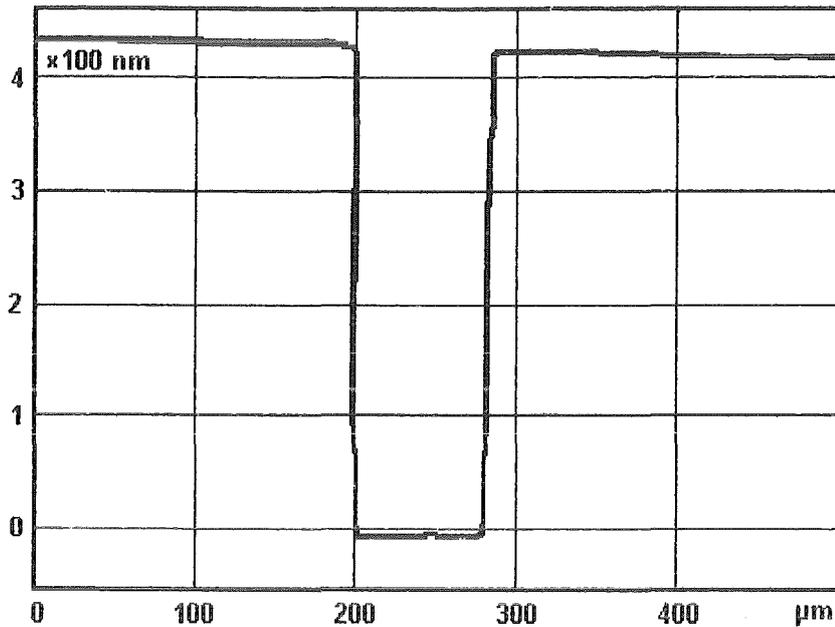


Abb.42: Oberflächenprofil einer Sol-Gel Schicht bei saurer Katalyse
(Schichtdicke 480 nm)

Diese Ergebnisse stimmen mit früheren Resultaten überein [47, 48] und sind, wie schon in Abschnitt II.5.1 beschrieben, auf unterschiedliche Reaktionsgeschwindigkeiten für Hydrolyse und Kondensation bei verschiedenen Katalysearten zurückzuführen.

Bei der gemischten Katalyse werden die Vorteile beider Katalysatorarten ausgenutzt. Durch die Zugabe von Salzsäure im ersten Schritt wird durch die schnelle Hydrolyse-reaktion eine hohe Dichte von Kondensationskeime geschaffen, die die Voraussetzung für die homogene Oberflächenbeschaffenheit bilden. Die anschließende Zugabe von Natronlauge beschleunigt die Kondensationsreaktion, was zu Schichtdicken von 500 bis 1000 nm wie bei der alkalischen Katalyse führt. Außerdem wird die Porenstruktur im Vergleich zur rein sauren Katalyse aufgeweitet, dies verbessert die Ansprechzeiten auf die Analyten (s. Abschnitt IV.2.2.2).

Abbildung 43 zeigt das typische Oberflächenprofil bei gemischter Katalyse. Die Schichtdicke liegt im Bereich der alkalisch katalysierten Schichten, während die Oberfläche eine geringe Rauigkeit wie bei sauer katalysierten Schichten aufweist.

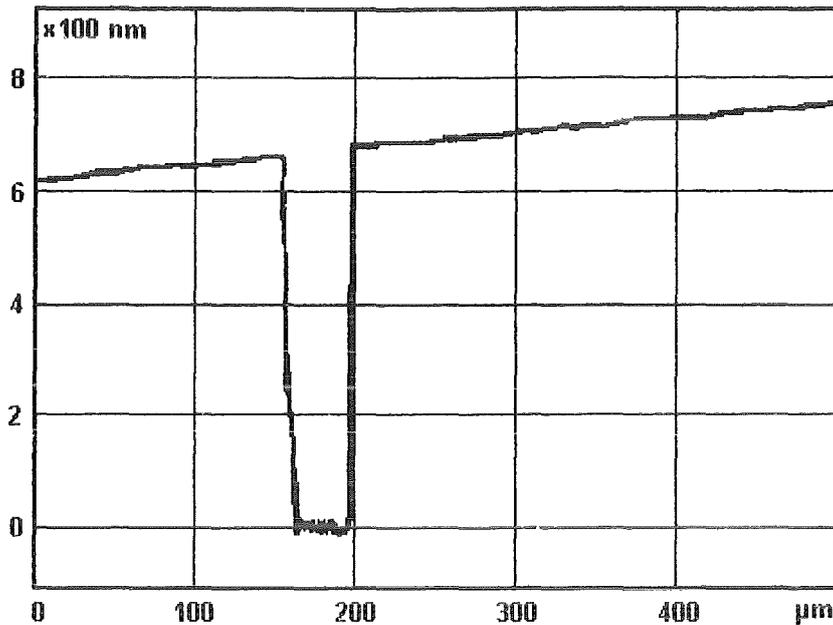


Abb.43: Oberflächenprofil einer Sol-Gel Schicht bei kombinierter Katalyse
(Schichtdicke 690 nm)

Die Bestimmung des Brechungsindex der Sensorschichten mit Hilfe eines Refraktometers ergab aufgrund der inhomogenen Struktur keinen exakten Wert, sondern nur einen Brechungsindexbereich zwischen $n = 1,46$ und $n = 1,49$. Dies gilt unabhängig von der Art der Katalyse sowohl für bei 40 °C getrocknete als auch für in Pufferlösung gelagerte Sensorschichten. Der Bereich des Brechungsindex liegt damit zwischen dem Wert für Wasser ($n = 1,331$) und demjenigen für die Trägerglasscheiben ($n = 1,518$). Dies ist auch zu erwarten, denn bei einem nach dem Sol-Gel Verfahren hergestellten Glas handelt es sich um eine nicht vollständig dreidimensional verknüpfte SiO_2 -Struktur mit Lösungsmittelresten in den Poren, die erst bei Trocknungstemperaturen über 200 °C vollständig entweichen, wobei das poröse Sol-Gel Glas durch Sinterprozesse in Silikatglas übergeht.

Die direkte Bestimmung der Porosität der hergestellten Sensorschichten durch Quecksilberporosimetrie ist nicht möglich, da für dieses Verfahren eine gewisse Mindestmenge Probensubstanz ($\cong 0,1\text{ g}$) nötig ist. Bei einer Schichtdicke von maximal $1\text{ }\mu\text{m}$ wäre die Probemenge von einem Sensor bei vollständiger Bedeckung des Glasträgers ($27\text{ mm} \times 38\text{ mm}$) bei einer angenommenen Dichte von 2 g/cm^3 lediglich etwa 10^{-5} g . Aus diesem Grund wurden, um zumindest den Einfluß der Art der Katalyse und der Trocknungstemperatur auf die Porosität des nach dem Sol-Gel Verfahren hergestellten Materials zu bestimmen, monolithische Gläser hergestellt. Hierbei wurden die Eduktmischungen, wie sie bei der Sensorherstellung verwendet wurden, in den ver-

schließbaren Reaktionsgefäßen belassen, bis ein festes monolithisches Sol-Gel Glas entstanden war, welches dann bei den entsprechenden Temperaturen getrocknet wurde. Tabelle 7 zeigt die Porositätseigenschaften bei 40 °C getrockneter Bulkgläser in Abhängigkeit von der Art der Katalyse.

Art der Katalyse	spezifische Oberfläche	Gesamtporosität	mittlerer Porenradius
sauer	190 m ² /g	38 %	1,8 nm
kombiniert	67 m ² /g	19 %	9,4 nm
basisch	45 m ² /g	15 %	18,3 nm

Tab.7: Vergleich der Porositätseigenschaften von Bulkgläsern bei unterschiedlicher Art der Katalyse

Es zeigt sich eine Abnahme der spezifischen Oberfläche und der Gesamtporosität und eine Zunahme des mittleren Porenradius von der sauren über die gemischte zur basischen Katalyse. Dies entspricht den theoretischen Überlegungen in Abschnitt II.5.1, die zeigen, daß bei der sauren Katalyse kleine kolloidale Teilchen gebildet werden, die eine engmaschige Struktur mit kleinen Poren ergeben, und daß bei der basischen Katalyse große Kolloide entstehen, die zu einer groben Struktur des Glases führen.

Für die gemischt katalysierte Reaktion wurde weiter der Einfluß der Trocknungstemperatur auf die Porosität untersucht (Tab.8).

Trocknungstemperatur	spezifische Oberfläche	Gesamtporosität	mittlerer Porenradius
20 °C	63 m ² /g	17 %	14,2 nm
40 °C	67 m ² /g	19 %	9,4 nm
100 °C	115 m ² /g	30 %	6,8 nm

Tab.8: Einfluß der Trocknungstemperatur auf die Porositätseigenschaften bei gemischter Katalyse

Es zeigt sich, daß die Erhöhung der Trocknungstemperatur die spezifische Oberfläche und die Gesamtporosität vergrößert, während der mittlere Porenradius sinkt. Dieser Effekt kann mit einer ansteigenden Nachvernetzung in der Glasstruktur bei steigender Temperatur erklärt werden.

Insgesamt läßt sich also sagen, daß die Porositätseigenschaften von Sol-Gel Gläsern, die mit der kombinierten Katalyse hergestellt wurden, zwischen denen der sauren und denen der basischen Katalyse liegen. Diese Eigenschaften lassen sich durch die Trocknungstemperatur dahin gehend steuern, daß bei einer Erhöhung der Temperatur

die Porosität sauer katalysierten Gläsern angenähert wird, während sie bei Temperatursenkung bzw. bei Raumtemperatur basisch katalysierten ähnelt.

IV.2.1.3 Spektroskopische Meßtechnik

Die Löslichkeit des Rezeptorfarbstoffes TMPyP ist in Wasser und der Sol-Gel Mischung auf etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mol/l beschränkt. Aus diesem Grunde ergibt sich eine maximal erreichbare Extinktion für die hergestellten Sensorschichten, da zum einen die Schichtdicke 1 μm nicht überschritten und zum zweiten die Konzentration an TMPyP nicht weiter erhöht werden kann.

Der Farbstoffgehalt in der dotierten Sol-Gel Schicht läßt sich nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz berechnen. Bei einfacher Transmission wurde für einen Sensor mit der Schichtdicke von 720 nm an der Soret-Bande ($\lambda = 461$ nm) eine Extinktion von 0,063 gemessen.

Die beobachtete Verschiebung des Maximums der Soret-Bande von 432 nm in Lösung auf 461 nm im Sensor liegt darin begründet, daß sich das Porphyrin im immobilisierten Zustand einer planaren Struktur, also einer D_{4h} -Symmetrie annähert [64]. Dies führt, wie bereits in Abschnitt II.4.1 erwähnt, zu einer bathochromen Verschiebung, d.h. zu einer Rotverschiebung der Absorptionsbanden.

Nach Lambert-Beer ergibt sich für die Extinktion:

$$E = \varepsilon_{\lambda} \cdot c \cdot d$$

$$\Rightarrow c = \frac{E}{\varepsilon_{\lambda} \cdot d}$$

E: Extinktion (0,063)
 ε_{λ} : molarer Extinktionskoeffizient an der Soret-Bande
 ($2,2 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
 d: durchstrahlte Weglänge (720 nm)

Unter der Annahme, daß der Extinktionskoeffizient von TMPyP in Lösung und im immobilisierten Zustand nahezu gleich ist, ergibt sich nach Einsetzen der Werte für die TMPyP-Konzentration: $c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/l.

Die gesamte Farbstoffmenge, die in der Schicht enthalten ist, läßt sich bei Annahme einer vollständig bedeckten Oberfläche des Glasträgers aus der Konzentration bestimmen:

$$c = \frac{n}{V} = \frac{n}{d \cdot A}$$

$$\Rightarrow n = c \cdot d \cdot A$$

c: Konzentration von TMPyP ($c = 4 \cdot 10^{-3}$ mol/l)
 n: Molmenge TMPyP
 d: Schichtdicke (720 nm)
 A: Fläche des Glasträgers ($9,88 \text{ cm}^2$)

Die Berechnung ergibt eine Farbstoffmenge von $3 \cdot 10^{-9}$ mol in der dotierten Sensor-schicht.

Um die gemessenen Extinktionswerte zu erhöhen, wurde eine Durchflußküvette aus PTFE konstruiert, die es erlaubt, das Licht während der Beprobung des Sensors so einzustrahlen, daß es in der Küvette mehrfach reflektiert wird und die sensitive Schicht, in der die Absorption stattfindet, mehrmals durchquert (Abb.44).

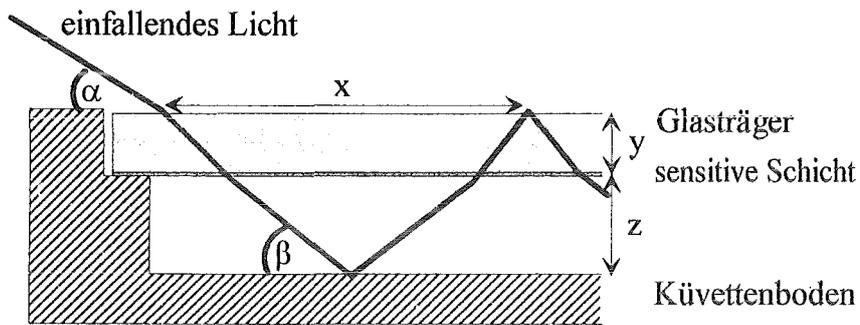


Abb.44: Prinzip der Mehrfachreflexion in der Durchflußküvette

Bei einer Glasträgerdicke von 1 mm und einer Höhe des Beprobungsraumes von 2 mm wird die gemessene Absorption mit einem Einstrahlwinkel von 40° zur Horizontalen optimal. Sie beträgt dann das 13,2 fache der Extinktion im Vergleich zur einfachen senkrechten Durchstrahlung (Abb.45).

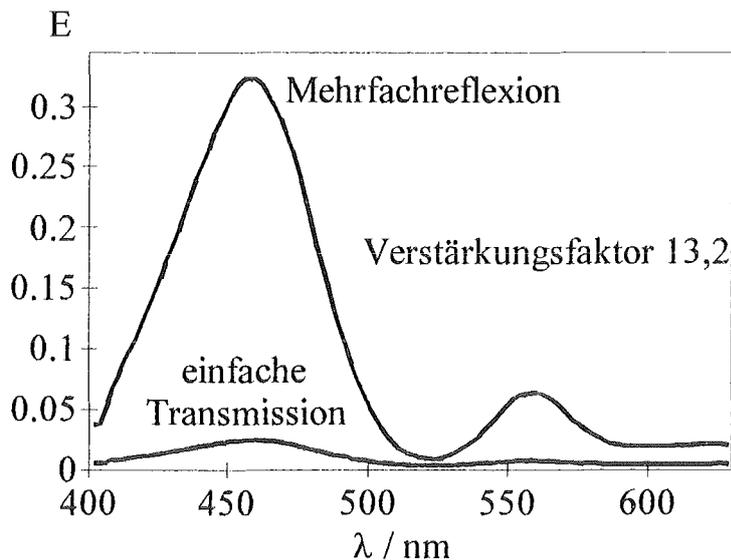


Abb.45: Spektrum von immobilisiertem TMPyP bei einfacher Transmission und bei Mehrfachreflexion

Daß es sich hierbei um eine Mehrfachreflexion zwischen Boden und Deckel der Küvette handelt, zeigt die Berechnung der möglichen Anzahl der Reflexionen. Der in Abbildung 45 mit x bezeichnete Abstand zwischen zwei Reflexionen berechnet sich mit dem Einstrahlwinkel $\alpha = 40^\circ$ und dem Reflexionswinkel $\beta = 65^\circ$ bei einer Glas-trägerdicke $y = 1 \text{ mm}$ ($n = 1,518$) und der mit Wasser ($n = 1,331$) gefüllten Küvette mit $z = 2 \text{ mm}$ zu $x = 4 \text{ mm}$.

Die Länge des Glasträgers von dem Punkt der Lichteinstrahlung bis zur Abnahme durch eine Lichtleitfaser beträgt 30 mm . Auf dieser Strecke können also $7,5$ Reflexionen stattfinden, was einer 15 fachen Verstärkung der Absorption entspricht und recht gut mit dem experimentell gefundenen Wert übereinstimmt.

Diese Überlegungen und Messungen können auch für Glasscheiben mit größeren Dicken durchgeführt werden. In Tabelle 9 sind die gemessenen und berechneten Verstärkungsfaktoren für beschichtete Glasträger mit unterschiedlichen Glasdicken aufgeführt.

Glasdicke	gemessener Verstärkungsfaktor	berechneter Verstärkungsfaktor
1 mm	13,2	15
2 mm	12,6	11,8
3 mm	10,9	9,5
4 mm	8,6	7,9

Tab.9: Gemessene und berechnete Verstärkungsfaktoren bei verschiedenen Glasträgerdicken

Es ist zu erkennen, daß mit steigender Dicke der Glasträger die Anzahl der Reflexionen und damit der Verstärkungsfaktor im Vergleich zur einfachen Transmission abnimmt. Die Übereinstimmungen von gemessenen und berechneten Werten bestätigen weiterhin die Annahmen zur Mehrfachreflexion.

Für die weiteren Messungen am Sensor wurden die Scheiben mit dem größten Verstärkungsfaktor, also mit einer Dicke von 1 mm verwendet.

IV.2.1.4 Stabilität der Sensoren

Ein zentrales Problem bei optochemischen Sensoren ist neben der Stabilität der Matrix vor allem der Austrag des Reagenzfarbstoffes aus der Matrix. Der Umfang des Farbstoffaustrages ist bei einer Sol-Gel Schicht durch die Art der Prozessierung bei der Herstellung und der Nachbehandlung gegeben.

Die Art der Katalyse hat, wie in Abschnitt IV.2.1.2 gezeigt, erheblichen Einfluß auf die Porosität und die Oberflächenbeschaffenheit. Zur Untersuchung des Einflusses des Katalysators auf den Farbstoffaustrag wurden jeweils drei Sensoren basisch, sauer und kombiniert katalysiert hergestellt. Die Eduktmischungen besaßen die gleiche Zusammensetzung an Farbstoff (TMPyP), Detergenz (Triton), Silan (TMOS) und Lösungsmittel (Methanol). Alle so hergestellten Sensoren wurden 24 h bei 40 °C getrocknet, anschließend in 10^{-2} molarem MES-Puffer bei pH = 7 gelagert und nur zur täglichen Messung der Farbstoffintensität in die Durchflußküvette eingesetzt.

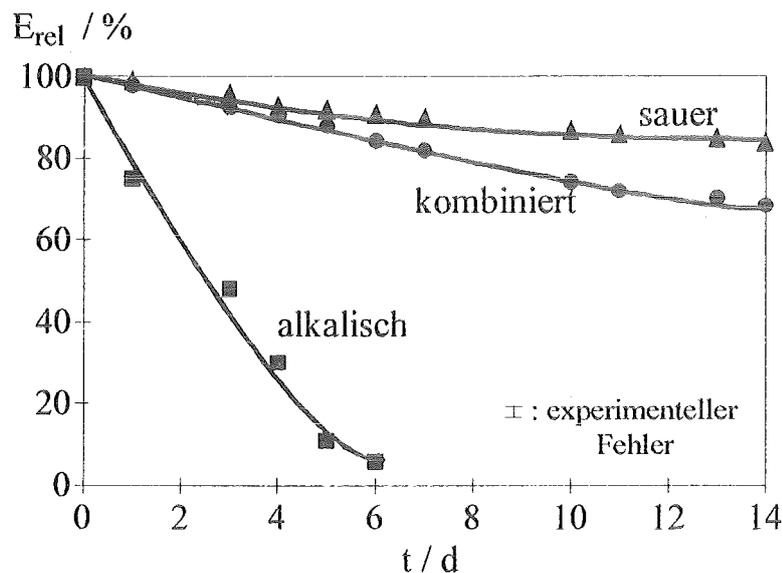


Abb.46: Farbstoffaustrag in Abhängigkeit von der Art der Katalyse
(Lagerung in Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, pH=7)

In Abbildung 46 ist die Abnahme der Farbstoffintensität über 14 Tage in Abhängigkeit von der Art der Katalyse dargestellt (gemittelte Werte der jeweiligen Sensoren). Bei basischer Katalyse ist die relative Farbstoffextinktion bereits nach 5 Tagen unter 10 % gesunken, während bei kombinierter Katalyse nach 14 Tagen noch etwa 70 % und bei saurer Katalyse etwa 85 % des Anfangswertes gemessen wurden. Bei letzteren konnte auch nach zwei Wochen kein signifikanter Schichtabtrag mit dem Tastschnittgerät gemessen werden, wohingegen sich bei den alkalisch hergestellten Sensoren die sensitive Schicht großflächig abgelöst hatte. Hierbei handelt es sich also um eine Kombination von Farbstoffaustrag und Schichtabtrag. Bei den sauer oder kombiniert katalysierten Schichten herrscht der Farbstoffaustrag vor.

Diese Ergebnisse decken sich mit der Bestimmung der jeweiligen Porositäten (IV.2.1.2). Die großporigen und rissigen Strukturen bei der basischen Katalyse erlauben einen schnellen Austrag des Farbstoffes und erleichtern den Angriff auf die

Matrix, so daß es zu schnellem Schichtabtrag kommt. Die kleinporige und glatte Oberfläche sauer katalysierter Schichten verhindert einen schnellen Farbstoffaustrag und stabilisiert die Matrix.

Ebenfalls einen Einfluß auf den Austrag des Farbstoffes besitzen die zugesetzten Detergenzien, die als oberflächenaktive Substanzen die Vermischung der Edukte ermöglichen und als DCCA's die Ribbildung in den Schichten verhindern [48, 51]. Getestet wurden die aus der Literatur bekannten Detergenzien Triton, CTAB und SDS. Hierzu wurden mit jedem Detergenz jeweils drei Sensoren mit ansonsten gleichen Eduktmischungen hergestellt (kombinierte Katalyse) und der Farbstoffaustrag bei Lagerung in MES-Puffer bei $\text{pH} = 7$ über 14 Tage beobachtet. Die Meßwerte für die jeweiligen Detergenzien wurden gemittelt.

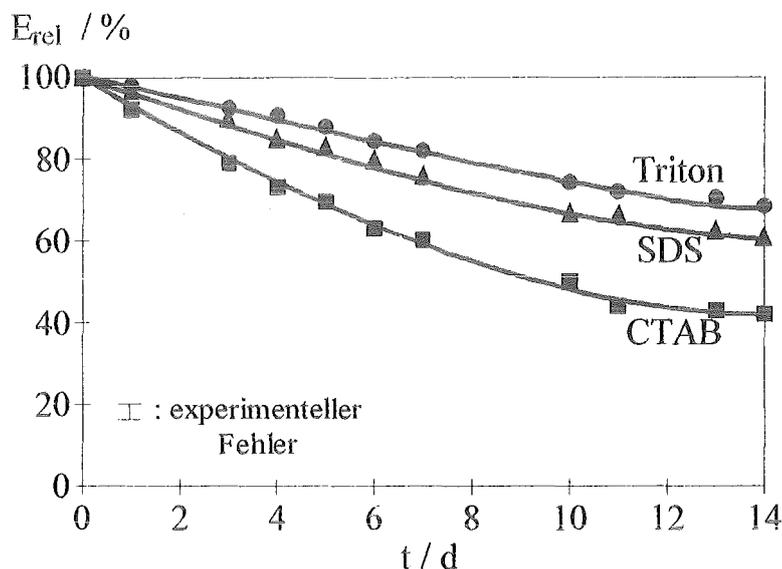


Abb.47: Farbstoffaustrag in Abhängigkeit von der Art des Detergenzes
(Lagerung in Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$)

Wie aus Abbildung 47 ersichtlich, ist bei dem positiv geladenen Detergenz CTAB (Cetyltrimethylammoniumbromid) der stärkste Farbstoffaustrag über 2 Wochen zu beobachten auf etwa 40 % der Anfangsextinktion. Bei Zusatz von SDS (Natrium-dodecylsulfat), einem negativ geladenen Detergenz, sind nach 14 Tagen noch 60% der ursprünglichen Extinktion zu messen und bei dem neutralen Triton (Polyethylenglykol) noch 70 %. Dies läßt den Schluß zu, daß bei Zugabe ionischer Detergenzien (positiv oder negativ geladener) der Farbstoffaustrag aus der Sol-Gel Matrix beschleunigt wird. Dies könnte an der Veränderung der Mikroumgebung um den Farbstoff liegen, so daß die Affinität des TMPyP zur Matrix geringer wird, was bei Zugabe von Triton nicht der Fall ist.

Gläser wirken bekanntlich als schwache Kationentauscher aufgrund der negativ polarisierten Sauerstoffatome im Gitter. TMPyP ist deshalb als vierfach positiv geladener Indikatorfarbstoff gut zur Immobilisierung geeignet. Dies zeigt ein Vergleich mit TPPS, einem Porphyrin, das vierfach negativ geladen ist. Bei gemischt katalysierter Herstellung von jeweils drei Sensoren mit TMPyP und TPPS bei ansonsten gleicher Eduktmischung und Nachbehandlung zeigt die Auftragung der gemittelten Extinktionswerte über den Zeitraum von einer Woche, daß TPPS in erheblichem Umfang bis auf $\approx 10\%$ nach 7 Tagen ausgetragen wird, während TMPyP noch über 80 % der Anfangsextinktion zeigt (Abb.48).

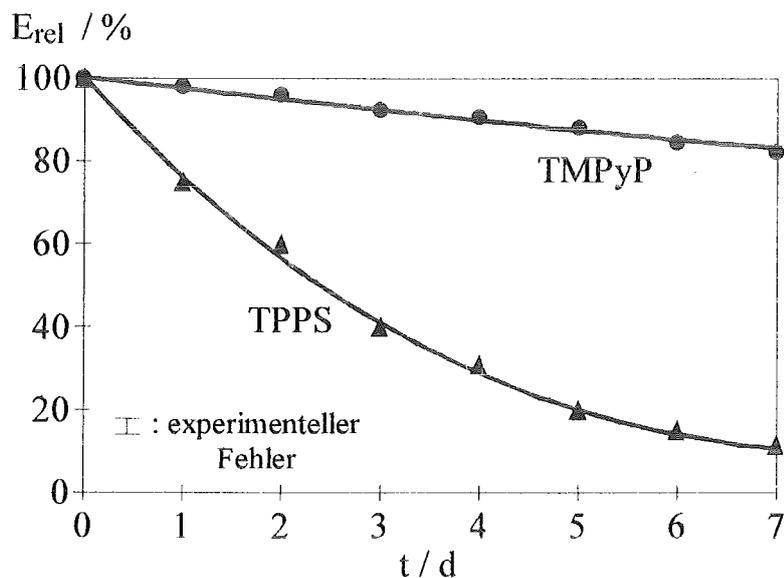


Abb.48: Farbstoffausrag der mit TPPS und TMPyP dotierten Sensoren
(Lagerung in Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$)

Auf den Einfluß der Trocknungstemperatur und -zeit auf den Farbstoffausrag wird im Zusammenhang mit der Untersuchung der Kinetik der Bleikomplexierung im Sensor nochmals eingegangen (Abschnitt IV.2.2.2).

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß TMPyP als Indikatorfarbstoff mit vier positiven Ladungen im Gegensatz zu negativ geladenen Spezies gut zur Immobilisierung in Sol-Gel Schichten, die schwache Kationentauscherwirkung besitzen, geeignet ist. Praktikabel für weitere Messungen scheinen nur die sauer oder kombiniert katalysiert hergestellten Schichten zu sein, da sie weitaus stabiler als basisch katalysierte sind und der Farbstoff langsamer ausgetragen wird. Als Detergenz, dessen Schichten den geringsten Austrag von TMPyP zeigen, hat sich Triton erwiesen, während ionische Detergenzien den Austrag etwas beschleunigen.

IV.2.1.5 Reproduzierbarkeit der Herstellung

Zur Untersuchung der Reproduzierbarkeit der Herstellung TMPyP-dotierter Sol-Gel Schichten wurden mit dem in Abschnitt IV.2.1.1 beschriebenen optimierten Verfahren mehrere Sensoren hergestellt. Hierbei wurde die kombinierte Katalyse verwendet. Bei allen Sensorscheiben wurde die Dicke der Schicht und die Farbstoffextinktion bestimmt. Abbildung 49 gibt die gemessenen Werte der Schichtdicken wieder.

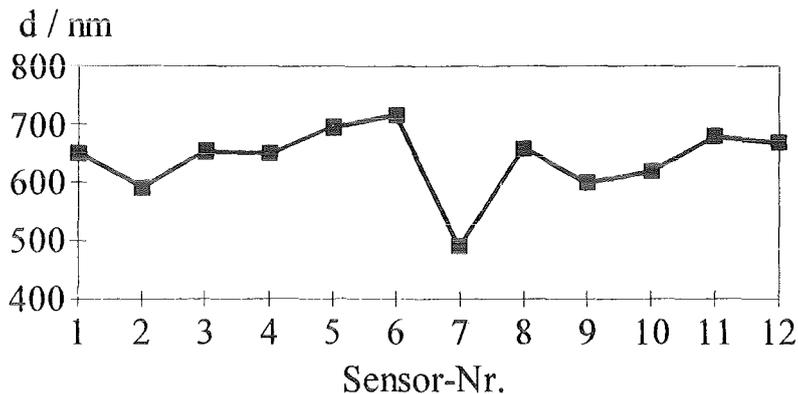


Abb.49: Gemessene Schichtdicken für 12 verschiedene Sensoren

Als Mittelwert ergibt sich eine Schichtdicke von $d = 639$ nm mit einer relativen Standardabweichung von $\pm 8,9$ %.

Abbildung 50 zeigt für die gleichen 12 Sensoren die gemessenen Farbstoffextinktionen.

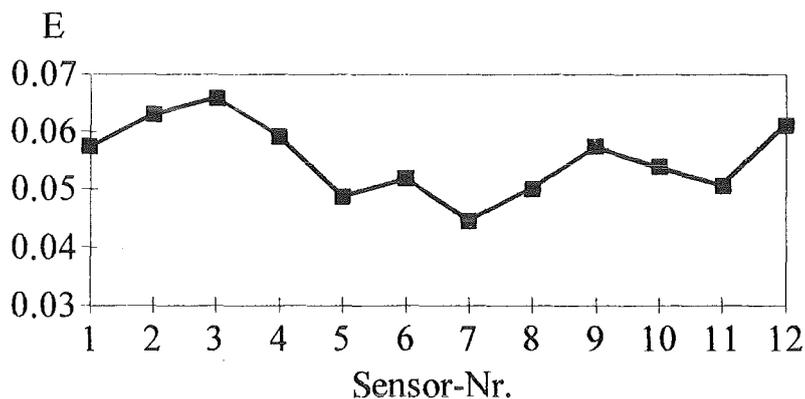


Abb.50: Farbstoffextinktionen für 12 verschiedene Sensoren

Hier ergibt sich ein Mittelwert von $E = 0,0553$ mit einer relativen Standardabweichung von $\pm 11,5$ %. Die Schichtdicken und Farbstoffextinktionen als Maß für die Reproduzierbarkeit der Herstellung besitzen also Standardabweichungen um 10 %, die für ein analytisches Meßverfahren akzeptabel sind.

IV.2.2 Charakterisierung des Systems Blei(II) und TMPyP im Sensor

IV.2.2.1 Spektrale Eigenschaften

Bei Kontakt einer TMPyP-dotierten Sol-Gel Schicht mit Blei(II)-Lösung entsteht durch Diffusion der Bleiionen in die Matrix wie bei der Reaktion im flüssigen Medium der Pb(II)-TMPyP-Komplex.

Nach 30 Minuten Beprobungszeit mit $5 \cdot 10^{-5}$ molarer Pb(II)-Lösung bei pH = 7 wächst bei einer Wellenlänge von 482 nm die Absorptionsbande des Komplexes auf (Abb.51). Die Wellenlänge des Maximums entspricht derjenigen in Lösung (480 nm), es kommt also nicht zu Bandenverschiebungen durch Matrixeffekte.

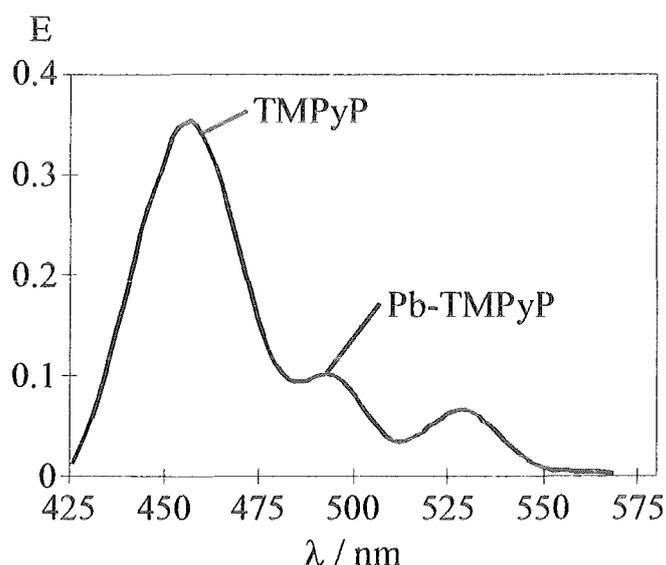


Abb.51: Sensorspektrum von TMPyP mit Blei(II)
($c(\text{Pb}^{2+})=5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $T=25$ °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, pH=7,
Beprobungszeit: 30 min)

Daß der Farbstoff, der in der Matrix mit einer Konzentration von $4 \cdot 10^{-3}$ mol/l (siehe Abschnitt IV.2.1.3) vorliegt, nicht zu größeren Teilen mit der $5 \cdot 10^{-5}$ molaren Pb(II)-Lösung reagiert, liegt an der Zugänglichkeit des immobilisierten TMPyP. Bedingt durch eine endliche Porengröße der Matrix, unterliegen die Bleiionen einer Diffusionshemmung [65, 66]. Ferner können Farbstoffmoleküle auch vollständig in der Struktur der Schicht eingekapselt und völlig unzugänglich für die Reaktion vorliegen [51]. Einflüsse der Porosität auf die Kinetik werden in Abschnitt IV.2.2.2 diskutiert.

Um die Auswertung der Meßsignale einfacher und genauer zu gestalten, wurden analog zu den Untersuchungen in Lösung im weiteren die Differenzspektren $E(\text{Pb-TMPyP}) - E(\text{TMPyP})$ verwendet (Abb.52).

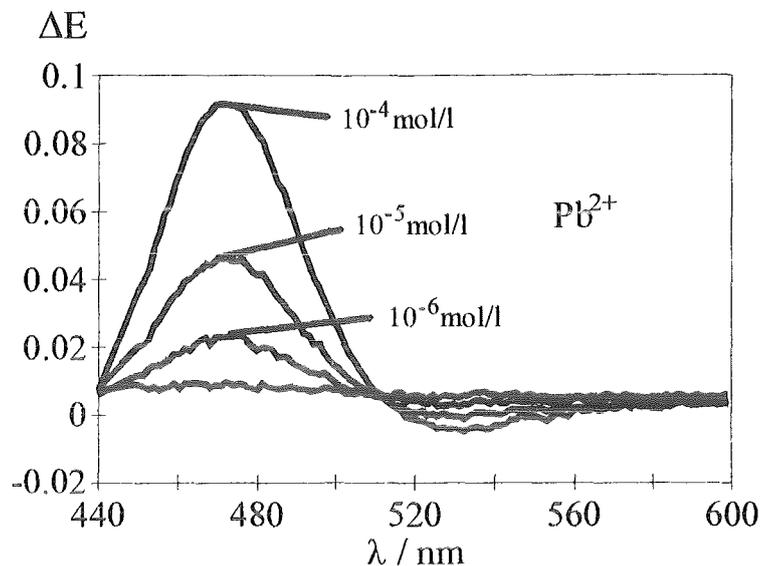


Abb.52: Differenzspektren im Sensor bei verschiedenen Bleikonzentrationen
($T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2} \text{ mol/l}$, $\text{pH}=7$, Beprobungszeit: 30 min)

Man erkennt neben den unterschiedlichen Signalhöhen bei verschiedenen Blei(II)-Konzentrationen auch den isosbestischen Punkt bei 510 nm, ein weiterer liegt bei 440 nm.

IV.2.2.2 Kinetik der Blei(II)-Komplexierung im Sensor

Wie im vorigen Abschnitt bereits angedeutet, spielt die Porosität der Sol-Gel Schicht für die Diffusion des Analyten zum Farbstoff eine große Rolle. Die Porengröße und -verteilung kann durch die Art der Katalyse, die Trocknungstemperatur oder die Trocknungszeit bei der Herstellung der sensitiven Schichten beeinflusst werden.

Bei der sauren Katalyse entstehen die kleinsten Poren, bei der basischen die größten. Mit der kombinierten Katalyse erhält man Werte zwischen der sauren und basischen (siehe Abschnitt IV.2.1.2).

In Abbildung 53 ist die gemessene Extinktionsdifferenz gegen die verstrichene Zeit bei der Beprobung mit 10^{-5} molarer Pb(II) -Lösung bei $\text{pH} = 7$ für einen sauer und einen kombiniert katalysiert hergestellten Sensor aufgetragen. Bei der Beprobung einer basisch katalysierten Schicht ist der gleichzeitige Farbstoffaustrag so stark, daß kein

vernünftiges Meßsignal erhalten werden konnte, so daß im weiteren auf die Untersuchung derart hergestellter Sensoren verzichtet wurde.

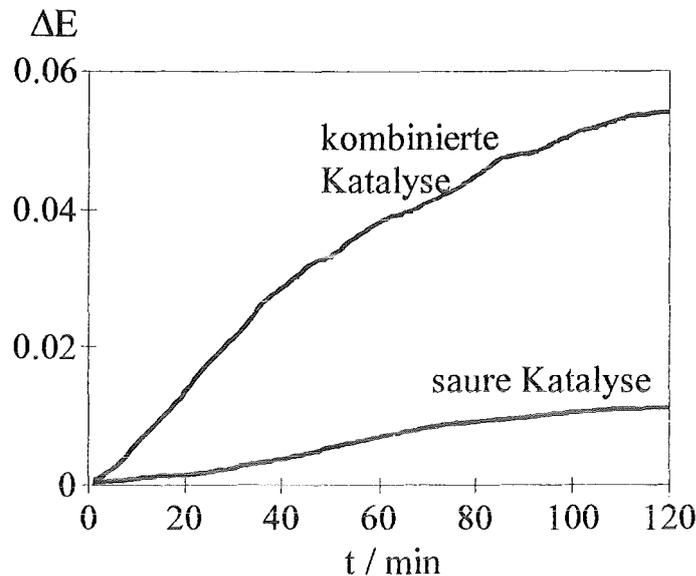


Abb.53: Ansprechverhalten von sauer und kombiniert katalysierten Sensorschichten ($c(\text{Pb}^{2+})=5 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2} \text{ mol/l}$, $\text{pH}=7$)

Aus den Ansprechkurven ist zu erkennen, daß weder bei der sauer noch bei der kombiniert katalysierten Schicht nach zwei Stunden ein Sättigungswert erreicht wird. Die Steigung der Kurve für die kombinierte Katalyse ist jedoch größer als die der sauren Katalyse, so daß der Extinktionswert nach 120 Minuten etwa fünfmal höher ist. Dieser Effekt ist auf die größeren Poren bei der kombiniert hergestellten Schicht zurückzuführen, die die Diffusion der Analytionen in die Matrix weniger stark hemmen. Bei kleineren Poren (saure Katalyse) wird ein geringerer Farbstoffaustrag beobachtet, allerdings geht dies einher mit einer deutlichen Verlangsamung der Kinetik.

Als Kompromiß zwischen einer möglichen schnellen Ansprechzeit mit einem hohen Farbstoffaustrag bei alkalischer Katalyse und einem langsamen Ansprechen aber hoher Stabilität bei saurer Katalyse wurden für die weiteren Messungen kombiniert katalysierte Sensorschichten verwendet.

Für eine mehrfache Beprobung der Sensoren ist eine Regeneration nötig. Es genügt nicht, eine bleifreie MES-Pufferlösung bei $\text{pH} = 7$ durch die Meßküvette zu pumpen, hierbei zerfällt der Komplex nur in unerheblichem Umfang. Erst bei Senkung des pH-Wertes unter drei wird das Blei aus dem Porphyrin entfernt und kann aus der Matrix wieder herausdiffundieren.

Aufgrund der recht langen Ansprechzeiten bis zum Sättigungswert ($> 2 \text{ h}$) im Vergleich zur Messung in Lösung ($t_{90} = 8 \text{ min}$), wurde bei den Sensormessungen eine

kinetische Auswertung eingesetzt. Hierbei wurde der Sensor 30 Minuten beprobt, der Extinktionswert zu diesem Zeitpunkt bestimmt und anschließend mit MES-Puffer bei $\text{pH} = 2,5$ regeneriert. Eine bei dieser Abfolge erhaltene Ansprech- und Regenerationskurve ist in Abbildung 54 dargestellt.

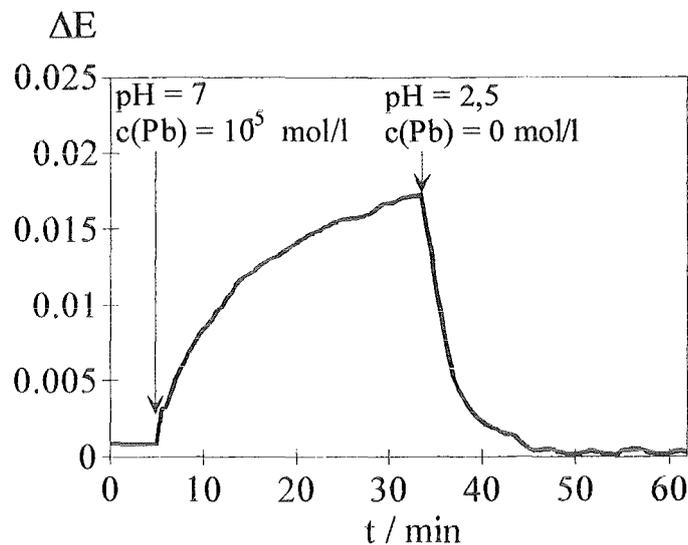


Abb.54: Ansprech- und Regenerationskurve für die Sensorbeprobung ($c(\text{Pb}^{2+})=10^{-5} \text{ mol/l}$, $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2} \text{ mol/l}$, Beprobungszeit: 30 min)

Der Einfluß der Trocknungstemperatur auf die Porosität der Sensorschichten wurde bereits in Abschnitt IV.2.1.2 diskutiert. Da eine Erhöhung der Trocknungstemperatur eine Porenverkleinerung zur Folge hat, ist auch hier, wie bei der Änderung der Kataly-seart, ein Einfluß auf das Ansprechverhalten zu erwarten.

Um dies zu untersuchen, wurden Sensorschichten hergestellt, die 24 h bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ bzw. $100 \text{ }^\circ\text{C}$ getrocknet wurden. Die Sensoren wurden nach einem Tag Konditionierung in MES-Puffer bei $\text{pH} = 7$ zweimal mit Blei(II)-Lösung ($c = 10^{-5} \text{ mol/l}$) beprobt, danach vier Tage in Pufferlösung gelagert und nochmals beprobt. Die Extinktion in Abhängig-keit von der Zeit ist in Abbildung 55 dargestellt.

Man erkennt, daß die bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ getrockneten Sensoren mit großen Poren nach einem Tag Konditionierung schneller auf Bleiionen ansprechen als die bei $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ge-trockneten mit kleineren Poren, da sich die Diffusionshemmung für die Analytionen bei großen Poren in geringerem Maße auswirken.

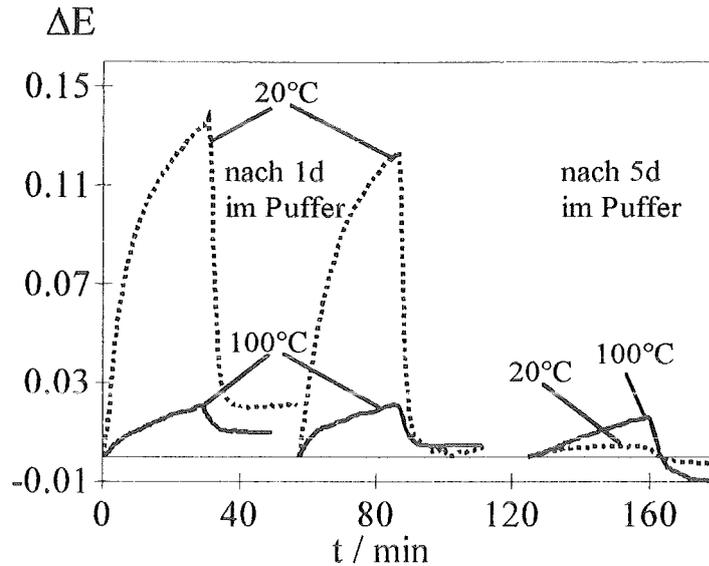


Abb.55: Einfluß der Trocknungstemperatur (20 °C bzw. 100 °C) auf die Kinetik und den Farbstoffaustrag
 $(c(\text{Pb}^{2+})=10^{-5} \text{ mol/l}, T=25 \text{ °C}, \text{Puffer: } c(\text{MES})=10^{-2} \text{ mol/l}, \text{pH}=7,$
 Beprobungszeit: 30 min)

Die Signalhöhen sind für die jeweilige Temperatur bei der ersten und zweiten Beprobung gleich, wobei das Meßsignal für die bei 20 °C getrockneten Schichten sechs- bis siebenmal größer ist als für die bei 100 °C getrockneten. Ein anderes Bild zeigt sich nach weiteren vier Tagen Lagerung in Pufferlösung. Das Signal für die bei 100 °C getrocknete Schicht zeigt einen ähnlichen Verlauf und besitzt einen ähnlich hohen Extinktionswert wie bei den ersten beiden Beprobungen. Hingegen ist das Signal für die bei 20 °C getrockneten Sensoren über zehnmals kleiner als bei den Beprobungen nach einem Tag Lagerung in Pufferlösung, die Höhe der Extinktion ist sogar geringer als diejenige der bei 100 °C getrockneten Schichten.

Der verstärkte Farbstoffaustrag bei geringerer Trocknungstemperatur, d.h. bei größerer Porenweite, vermindert den Farbstoffgehalt der Schicht derart, daß nach fünf Tagen in Pufferlösung nahezu keine Messung von Blei(II) mehr möglich ist. Für die bei 100 °C getrocknete Schicht ist der Austrag des Indikatorfarbstoffes geringer. Hier ist auch noch eine Messung nach fünf Tagen möglich, jedoch nur mit insgesamt geringen Signalhöhen.

Als Kompromiß zwischen hohen Meßsignalen, also einer hohen Meßempfindlichkeit, bei 20 °C und einem geringen Farbstoffaustrag bei 100 °C wurde für die weiteren Sensoren eine Trocknungstemperatur von 40 °C gewählt.

Um den Einfluß der Trocknungszeit auf die Kinetik und die Stabilität der Sensoren zu untersuchen, wurden sensitive Schichten hergestellt, die einen Tag bzw. sechs Tage bei

40 °C getrocknet wurden, anschließend nach einem Tag Lagerung in MES-Puffer mit Blei(II) ($c = 10^{-5}$ mol/l) zweimal und nach weiteren vier Tagen in Pufferlösung noch einmal beprobt wurden. Die erhaltenen Signale sind in Abbildung 56 dargestellt.

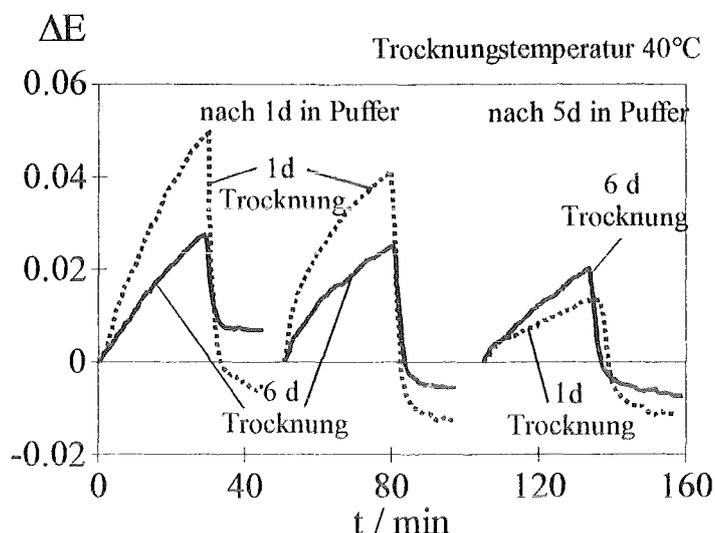


Abb.56: Einfluß der Trocknungszeit (1 Tag bzw. 6 Tage) auf die Kinetik und den Farbstoffaustrag
 ($c(\text{Pb}^{2+})=10^{-5}$ mol/l, $T=25$ °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$,
 Beprobungszeit: 30 min)

Nach einem Tag Konditionierung sind die Signalhöhen der Sensoren, die einen Tag getrocknet wurden, etwa doppelt so hoch wie die der bei sechs Tagen Trocknungszeit erhaltenen. Nach weiteren vier Tagen Lagerung in Pufferlösung ist die Signalintensität bei der sechstägigen Trocknungszeit nur gering gefallen, diejenige bei eintägiger Trocknung auf etwa 50 % des Anfangswertes, also etwa auf den Wert bei längerer Trocknungszeit. Dies zeigt, daß die Verlängerung der Trocknungszeit den gleichen Einfluß hat wie eine Erhöhung der Trocknungstemperatur. Aufgrund der längeren Trocknungsdauer findet eine zusätzliche Nachvernetzung statt, wobei der mittlere Porenradius kleiner und damit die Diffusionshemmung sowohl für den Analytzutritt als auch für den Farbstoffaustrag höher wird.

Um die Sensitivität der Bleidetektion nicht zu sehr zu verringern, wurden im weiteren Sensoren verwendet, die nach ihrer Herstellung bei 40 °C einen Tag getrocknet, einen Tag in MES-Puffer konditioniert und dann zur Messung eingesetzt wurden.

Einen weiteren starken Einfluß auf die Kinetik der Komplexierung von Blei(II) durch TMPyP besitzt, wie schon bei den Untersuchungen in Lösung im Abschnitt IV.1.1.2 gezeigt wurde, der pH-Wert. In Lösung ergab sich ein Optimum der Signalhöhe bei

einem pH-Wert von 6,5 (vgl. Abb.20). Analoge Messungen wurden auch mit Sensoren durchgeführt. Die Sensorschichten wurden mit 10^{-5} molaren Blei(II)-Lösungen beprobt, die pH-Werte zwischen 4 und 9 besaßen. Die Extinktionsdifferenz wurde nach 30 Minuten gemessen und gegen den jeweiligen pH-Wert aufgetragen (Abb.57).

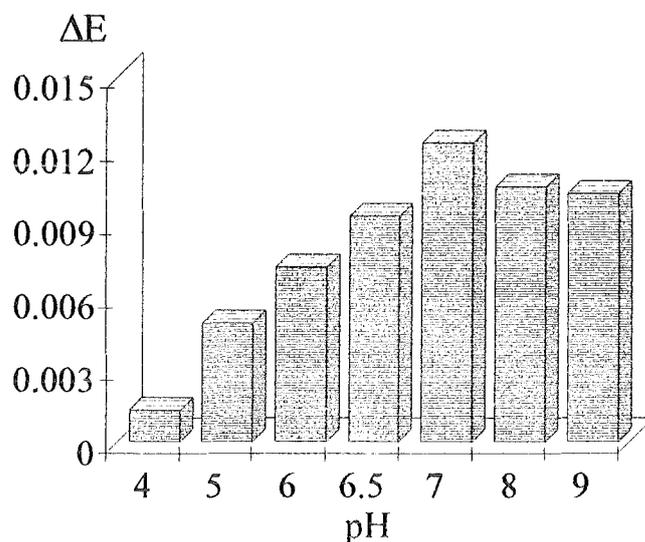


Abb.57: Einfluß des pH-Wertes auf die Blei(II)-Komplexierung im Sensor ($c(\text{Pb}^{2+})=10^{-5}$ mol/l, $T=25$ °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, Beprobungszeit: 30 min)

Das Maximum der Extinktion liegt bei einem pH-Wert von 7 und hat sich im Vergleich zur Reaktion in Lösung (Optimum 6,5) um eine halbe pH-Einheit verschoben. Der bisher verwendete pH-Wert von 7 für die Messungen im Sensor hat sich also als optimal erwiesen.

IV.2.2.3 Reproduzierbarkeit der Messungen

Ein besonders wichtiger Punkt für eine neue Meßmethode ist ihre Zuverlässigkeit. Hierzu ist die Überprüfung der Reproduzierbarkeit der Messungen nötig. Für eine bestimmte Blei(II)-Konzentration soll sowohl bei mehrfacher Beprobung eines Sensors als auch bei mehreren verschiedenen Sensoren die Höhe des Meßsignals keine größeren Fehlerschwankungen aufweisen, als dies bei der Sensorherstellung der Fall war (Schichtdicke $\pm 8,9$ %, Farbstoffgehalt $\pm 11,5$ %).

Eine mehrfache Beprobung eines Sensors mit Pb(II) ($c = 10^{-5}$ mol/l) und anschließender Regeneration ist in Abbildung 58 dargestellt.

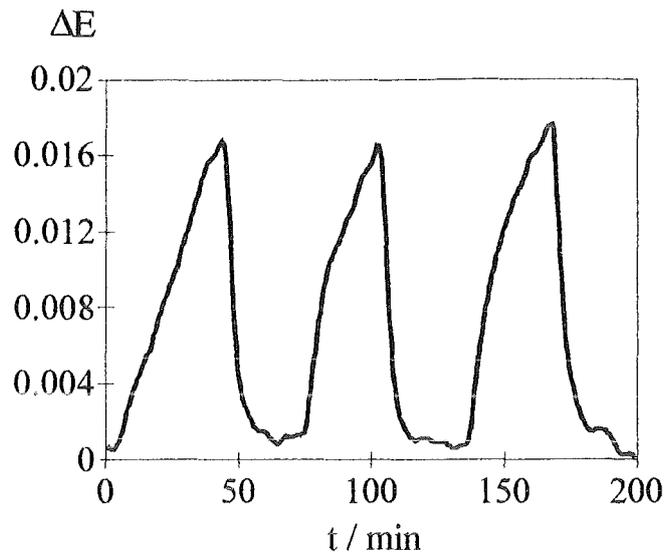


Abb.58: Reproduzierbarkeit der Beprobung mit einer konstanten Bleikonzentration bei einem Sensor
 ($c(\text{Pb}^{2+})=10^{-5}$ mol/l, $T=25$ °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$,
 Beprobungszeit: 30 min)

Aus insgesamt fünf Messungen ergibt sich eine mittlere Extinktionsänderung von 0,0179 mit einer relativen Standardabweichung von $\pm 7,5$ %.

Allerdings gilt dies nur, wenn man immer den gleichen Sensor verwenden würde. Nach 7 bis 10 Beprobungszyklen wird der Einfluß des Farbstoffaustrages jedoch zu groß, um weitere Messungen zu ermöglichen. Man benötigt daher für umfangreichere Meßreihen mehrere verschiedene Sensoren.

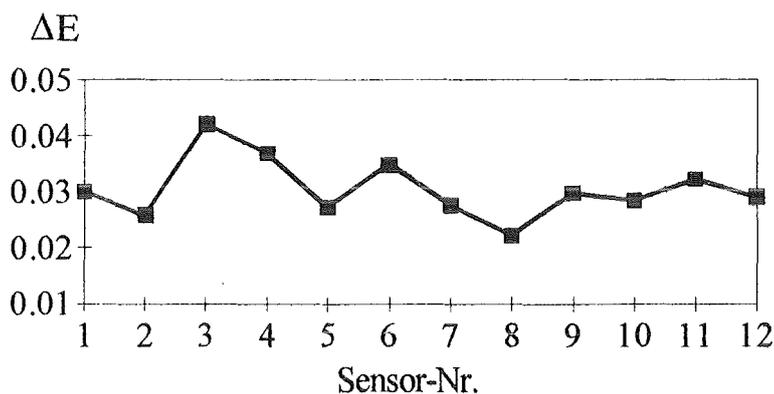


Abb.59: Meßsignale für 12 verschiedene Sensoren bei Beprobung mit Blei(II)-Lösung
 ($c(\text{Pb}^{2+})=5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $T=25$ °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$,
 Beprobungszeit: 30 min)

In Abschnitt IV.2.1.5 wurde die Reproduzierbarkeit der Herstellung anhand 12 identisch hergestellter Sensoren bestimmt. Diese 12 Sensorscheiben wurden jeweils 30 Minuten mit $5 \cdot 10^{-5}$ molarer Pb(II)-Lösung beprobt und die Extinktionsdifferenz aus dem Maximum der Komplexbande und dem isosbestischen Punkt gemessen (Abb.59).

Die Meßsignale ergeben eine mittlere Extinktion von 0,0378 mit einer relativen Standardabweichung von $\pm 18,8 \%$. Dieser Fehler liegt damit deutlich über dem Herstellungsfehler ($\cong 10 \%$).

Ein etwas anderes Bild ergibt sich, wenn man das Verhältnis der Extinktionsdifferenzen $E_{\max.} - E_{\text{isosbest.}}$ für die Farbstoffextinktion vor der Beprobung ($\Delta E(\text{TMPyP})$) und dem Bleisignal ($\Delta E(\text{Pb})$) aufträgt (Abb.60).

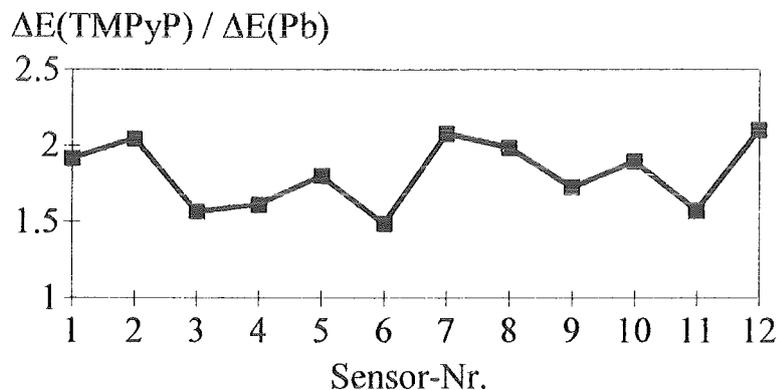


Abb.60: Verhältnis von Farbstoff- zu Meßsignal bei 12 verschiedenen Sensoren ($c(\text{Pb}^{2+})=5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $T=25$ °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$, Beprobungszeit: 30 min)

Es ergibt sich ein mittleres Verhältnis $\Delta E(\text{TMPyP}) / \Delta E(\text{Pb})$ von 1,83 mit einer relativen Standardabweichung von $\pm 12,5 \%$. Dieser Fehler liegt damit deutlich unter demjenigen für die einfache Auswertung über die Extinktionsdifferenzen ($\pm 18,8 \%$) und somit im Fehlerbereich für die Sensorherstellung ($\cong 10 \%$). Für die Auswertung bedeutet dies, daß entweder nur Sensoren verwendet werden, deren Farbstoffgehalt nur minimal schwankt ($\cong \pm 2 \%$) oder daß die gemessenen Extinktionen mit einem Korrekturfaktor versehen werden, also auf eine mittlere Farbstoffextinktion normiert werden.

IV.2.2.4 Kalibrationskurve

Für die Erstellung der Kalibrationskurve wurden Sensoren verwendet, deren Farbstoffextinktionen nur im unteren Prozentbereich ($\pm 3\%$) voneinander abweichen, um die Meßfehler für die jeweiligen Konzentrationen möglichst gering zu halten. Es wurden verschiedene Blei(II)-Konzentrationen zwischen 10^{-7} mol/l (= 20 μ g/l) und 10^{-4} mol/l (= 20 mg/l) eingesetzt, wobei jeder Wert mehrmals ($n = 4$) gemessen wurde. In Abbildung 61 sind die mittleren Extinktionsdifferenzen gegen die jeweiligen Konzentrationen aufgetragen.

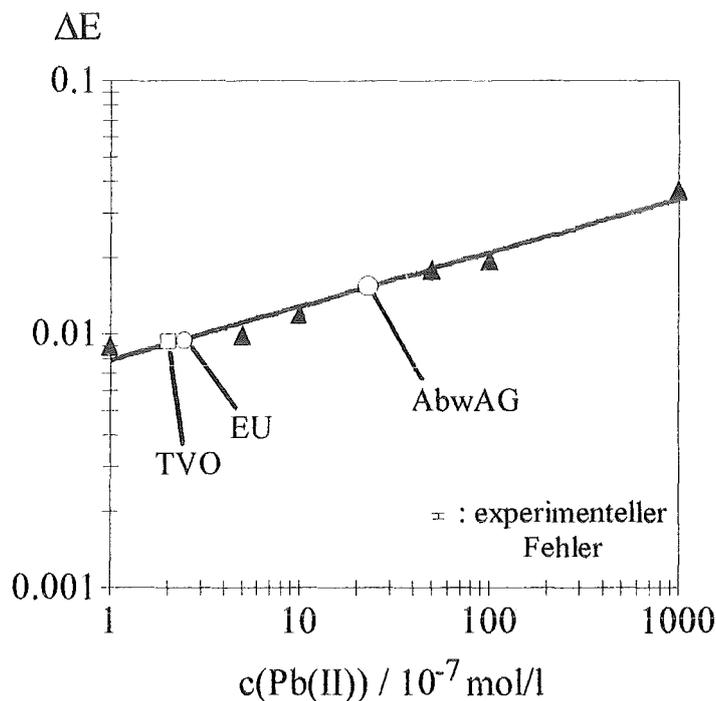


Abb.61: Kalibrationskurve für das System Blei(II) und TMPyP im Sensor
($T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$, Beprobungszeit: 30 min)

Bei doppeltlogarithmischer Auftragung ergibt sich ein linearer Kurvenverlauf über drei Konzentrationsdekaden mit einer Nachweisgrenze von 10^{-7} mol/l (= 20 μ g/l = 20 ppb). Im Gegensatz zu den Untersuchungen in Lösung (Abschnitt IV.1.1.4) liegt keine direkte Proportionalität zwischen Konzentration und Meßsignal vor, die Steigung der Kurve in Abbildung 61 ist kleiner als eins. Aufgrund des starken Einflusses der Diffusion auf die Komplexierungsgeschwindigkeit, der sich in der Erhöhung der t_{90} -Zeiten von 8 Minuten in Lösung auf über 2 Stunden im Sensor zeigt, wurde eine kinetische Auswertung der Meßsignale eingesetzt. Die Höhe der Extinktion nach 30 Minuten ist nun also nicht mehr in erster Linie von der Kinetik der Komplexierungsreaktion bestimmt, sondern von der Menge der eindiffundierten Blei(II)-Ionen in die Sensorschicht. Nach

dem Fickschen Gesetz ist der Teilchenfluß proportional dem Konzentrationsgradienten zwischen Lösung und Matrix, d.h. der gemessene Extinktionswert hängt nun von dem zeitlich veränderlichen Konzentrationsgradienten ab, ist also nicht mehr der Konzentration in der Lösung direkt proportional, so daß die Steigung der Kalibrationskurve kleiner als eins wird.

Ebenfalls in das Diagramm eingetragen sind die Grenzwerte der Trinkwasserverordnung (40 µg/l), der EU-Trinkwasserrichtlinie (50 µg/l) und des Abwasserabgabengesetzes (500 µg/l). Alle Grenzwerte werden mit dem Meßverfahren erreicht, wobei die Nachweisgrenze etwa einen Faktor zwei unter den Trinkwassergrenzwerten liegt.

Die relativen Standardabweichungen der gemittelten Extinktionswerte liegen zwischen 8,2 % für die höchste Konzentration (10^{-4} mol/l) und 17,8 % an der Nachweisgrenze (10^{-7} mol/l). Für den gesamten Meßbereich erhält man eine mittlere relative Standardabweichung von 13,2 %. Im Vergleich zu der Kalibration in Lösung liegen die Fehler also etwa dreimal so hoch.

IV.2.2.5 Temperaturabhängigkeit der Bleikomplexierung im Sensor

Zur Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Bleidetektion im Sensor wurden die Analytlösungen in einem Thermostatisiergefäß gelagert und die jeweilige Temperatur mit einem Thermofühler direkt am Zulauf in der Küvette gemessen. Da die am Ablauf gemessenen Temperaturen mit den Zulauftemperaturen bis auf ± 1 °C übereinstimmten, konnte also bei der durchgeführten Art der Beprobung von einer genügend genauen Thermostatisierung ausgegangen werden. Aus den erhaltenen Ansprechkurven (ΔE gegen t) wurden die t_{90} -Zeiten bestimmt und gegen die Temperatur aufgetragen (Abb.62). Zum Vergleich ist in das Diagramm die Kurve für die t_{90} -Zeiten in Lösung eingetragen.

Abgesehen von der Tatsache, daß die Ansprechzeiten im Sensor aufgrund der Diffusionshemmung drei- bis zehnmal größer sind als in Lösung, zeigen die t_{90} -Zeiten im Sensor eine etwas stärker ausgeprägte Temperaturabhängigkeit als in Lösung. Die Steigung der Kurve für die Sensormessung ist an jeder Stelle größer als die in Lösung.

Wie bereits in Abschnitt IV.1.1.5 erläutert, beobachtet man bei den Messungen eine Effektivkinetik, die sich aus den einzelnen Teilschritten der Reaktion zusammensetzt. Zu den bereits bei den Untersuchungen in Lösung aufgeführten Reaktionsschritten tritt nun noch der Einfluß des Stoffübergangs und der Diffusion hinzu. Die Temperaturabhängigkeit des gesamten Systems wird also in komplexer Weise von Transport- und Reaktionsmechanismen abhängig sein und wurde im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

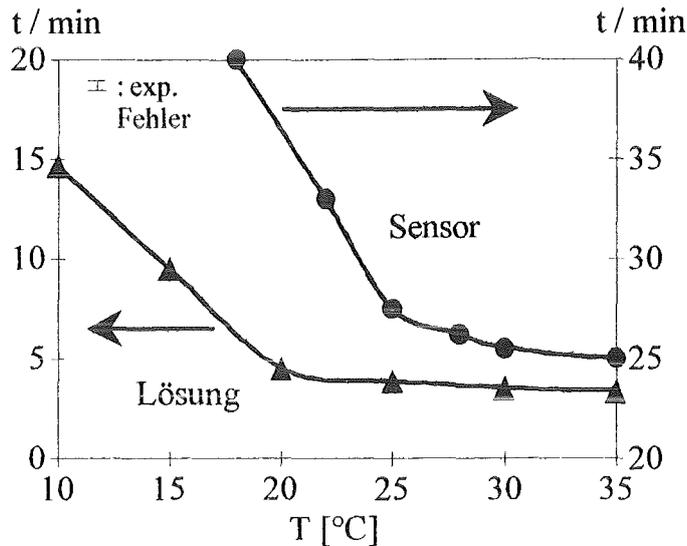


Abb.62: Temperaturabhängigkeit der t_{90} -Zeiten bei der Reaktion von Blei(II) mit TMPyP in Lösung und im Sensor
 mit TMPyP in Lösung und im Sensor
 ($c(\text{Pb}^{2+})=5 \cdot 10^{-5}$ mol/l, $T=25$ °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$,
 Beprobungszeit: 30 min)

Um die Unabhängigkeit von Temperatureinflüssen zu gewährleisten, wurde bei vergleichenden Messungen im Sensor auf konstante Temperatur geachtet und auf 25 °C thermostatisiert.

IV.2.2.6 Querempfindlichkeiten bei der Bleidetektion im Sensor

Die Störung der Blei(II)-Komplexierung mit TMPyP kann, wie bereits in Abschnitt IV.1.1.7 ausgeführt, durch unterschiedliche Arten erfolgen:

- 1.) Anionen in Konkurrenz zu TMPyP als Komplexbildner
- 2.) zweiwertige Kationen als Konkurrenz zu den Blei(II)-Ionen bei der Komplexierung
- 3.) dreiwertige Kationen, die nicht komplexiert werden, aber durch Anlagerung an das Porphyrin die Reaktion mit Blei(II) verhindern.

Für die Messungen wurden äquimolare Mischungen des jeweiligen Störions mit Blei(II) in einer Konzentration von 10^{-5} mol/l hergestellt, womit die Sensoren 30 Minuten beprobt wurden. Vor jeder Beprobung mit einem Störion wurde der Extinktionswert bei Reaktion mit reiner 10^{-5} molarer Bleilösung bestimmt. Auf diesen Wert (100 %) wurde die nachfolgend gemessene Extinktion der Lösung mit dem Störion bezogen.

1.) Die relativen Meßsignale der Bleidetektion in Anwesenheit von Anionen zeigt Abbildung 63.

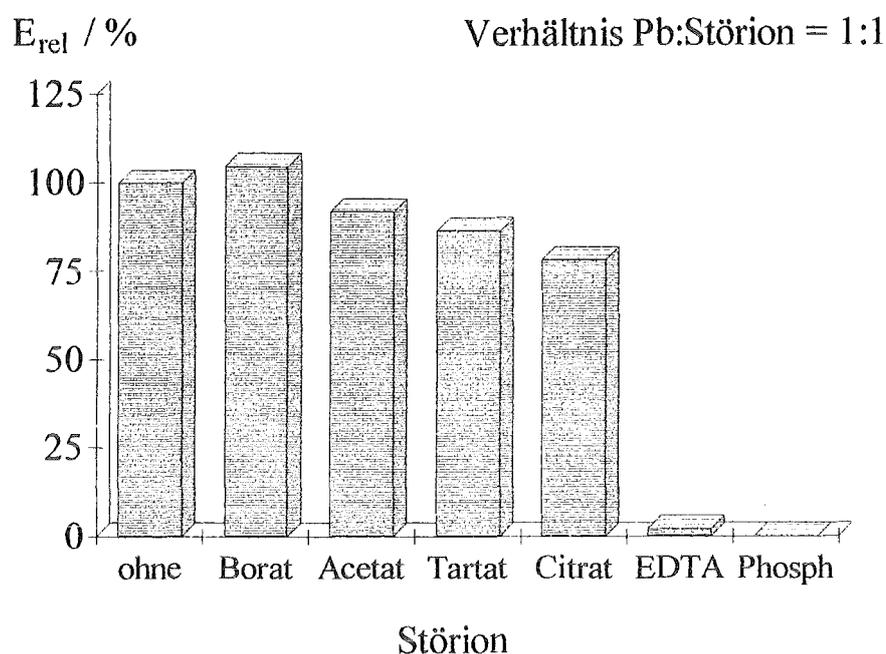


Abb.63: Störung der Bleidetektion im Sensor durch Anionen
 ($c(\text{Pb}^{2+})=10^{-5}$ mol/l, $T=25$ °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$,
 Beprobungszeit: 30 min)

Wie schon bei der Reaktion in Lösung beobachtet wurde, verhindern EDTA und Phosphat die Bleikomplexierung völlig, während die anderen getesteten Anionen relativ schwach stören. Citrat zeigt hierbei noch den deutlichsten Effekt, mit etwa 80 % Wiederfindungsrate für Blei(II).

2.) Bei den Querempfindlichkeiten gegenüber zweiwertigen Kationen treten im Gegensatz zu den Ergebnissen in Lösung nur bei Cd(II) und Ni(II) Höherbefunde auf, während bei den anderen Kationen leichte Minderbefunde bis 15 % für das Bleisignal festzustellen sind (Abb.64). Eine gewisse Ausnahme bildet Zink mit einer Wiederfindungsrate für Blei von 60 %.

Bei der Beprobung der Sensoren treten die zweiwertigen Kationen in Konkurrenz zu den Bleiionen um die freien Reaktionszentren der Rezeptormoleküle auf. Anders als in Lösung, wo ein genügend hoher Überschuß an freiem TMPyP vorhanden war, so daß beide Kationen nahezu gleichzeitig reagieren konnten, wird im Sensor zuerst dasjenige Kation komplexiert, welches die größere Komplexierungsgeschwindigkeit besitzt. Zink(II) tritt in Konkurrenz zu Blei(II), die Reaktion von Blei(II) mit TMPyP erfolgt dann verzögert.

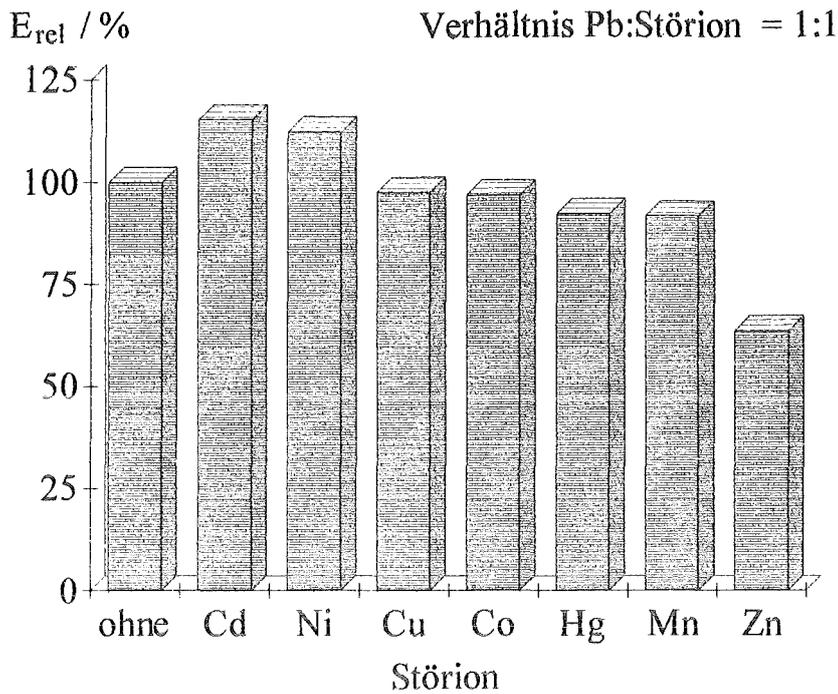


Abb.64: Störung der Bleidetektion im Sensor durch zweiwertige Kationen
 ($c(\text{Pb}^{2+})=10^{-5}$ mol/l, $T=25$ °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$,
 Beprobungszeit: 30 min)

3.) Für den Einfluß der dreiwertigen Kationen auf den Bleinachweis zeigt sich ein ähnliches Verhalten wie in Lösung (Abb.65).

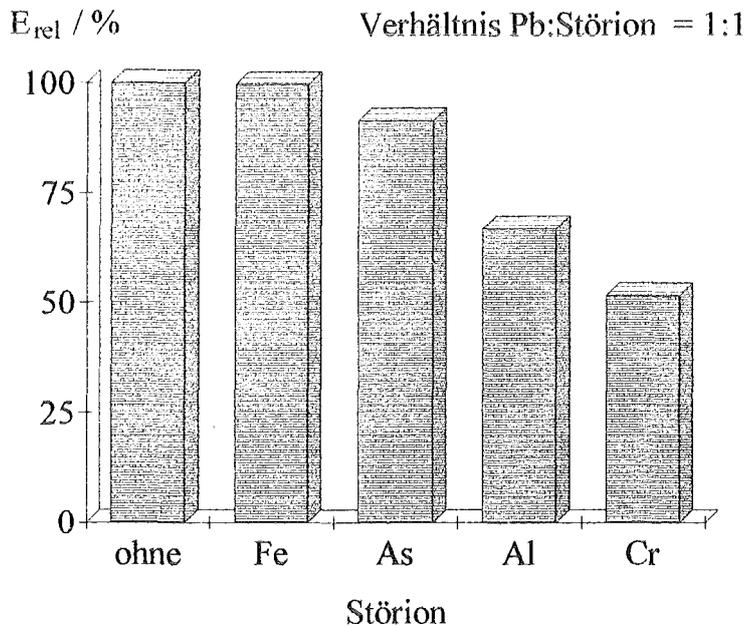


Abb.65: Störung der Bleidetektion im Sensor durch dreiwertige Kationen
 ($c(\text{Pb}^{2+})=10^{-5}$ mol/l, $T=25$ °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$,
 Beprobungszeit: 30 min)

Bei allen getesteten Kationen treten Minderbefunde für Blei(II) auf, was besonders bei Al(III) und Cr(III) der Fall ist. Der Grund dürfte auch hier wie bei den Untersuchungen in Lösung in einer Blockierung des Porphyrins für das Bleiion liegen, so daß eine scheinbar geringere Bleikonzentration gemessen wird.

IV.2.2.7 Bestimmung von Blei(II) über den PLS-Algorithmus

In Kapitel IV.1.5 konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, mehrere Metallionen simultan in Lösung zu messen. Hierzu wurde der PLS-Algorithmus im Programm "Unscrambler" verwendet. Der erste Schritt, Multikomponentenmessungen mit dieser Methode im Sensor durchzuführen, wäre zu zeigen, daß die Konzentrationen für eine Komponente im Sensor über PLS-Regression zu berechnen sind, wobei im Gegensatz zur bisherigen Auswertung über die Extinktionsdifferenzen an zwei Wellenlängen die gesamte spektrale Information verwendet wird.

Hierzu wurden neun Sensoren jeweils dreimal mit Blei(II)-Lösung mit drei verschiedenen Konzentrationen ($5 \cdot 10^{-6}$, 10^{-5} und $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) beprobt und danach wieder regeneriert. Die 27 so erhaltenen Spektren der beprobten Sensoren wurden zur Erstellung eines Kalibrationsmodelles verwendet. Hierbei dienten 21 Messungen für die Modellerstellung als Lernsatz und die restlichen sechs Messungen als unabhängiger Testsatz zur Überprüfung des Modelles.

Die Abbildungen 66 und 67 zeigen die Vorhersagen des Kalibrationsmodelles für die Konzentrationen im Lern- und Testsatz. Es wurden jeweils fünf Principal Components verwendet.

Die horizontalen Linien geben die Sollwerte der Konzentrationen an, die Balken stellen den Fehler für die jeweilige Konzentration dar. Es zeigt sich sowohl im Lern- als auch im Testsatz eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten Werten und den Sollwerten der Konzentrationen.

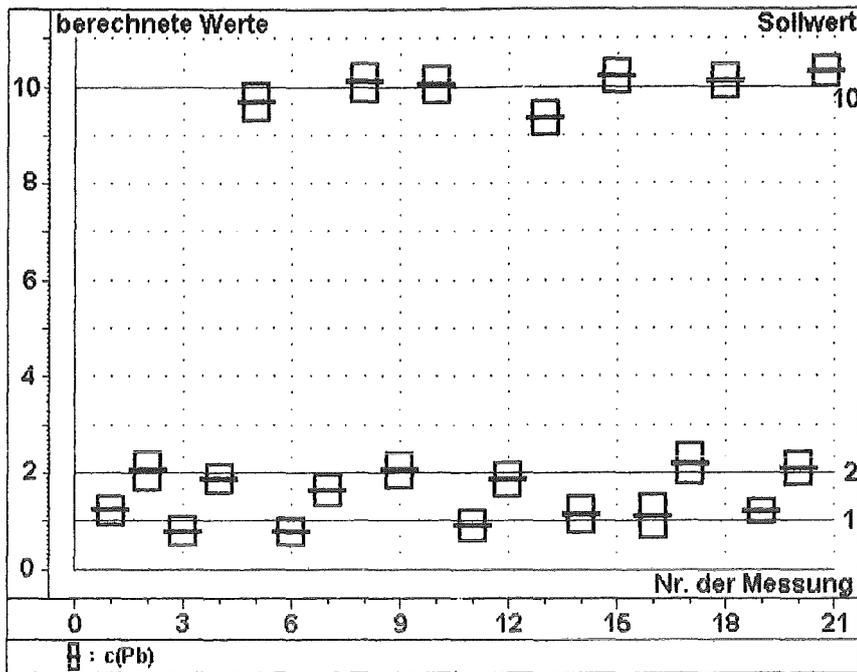


Abb.66: Vorhersagen der Pb(II)-Konzentrationen im Lernsatz

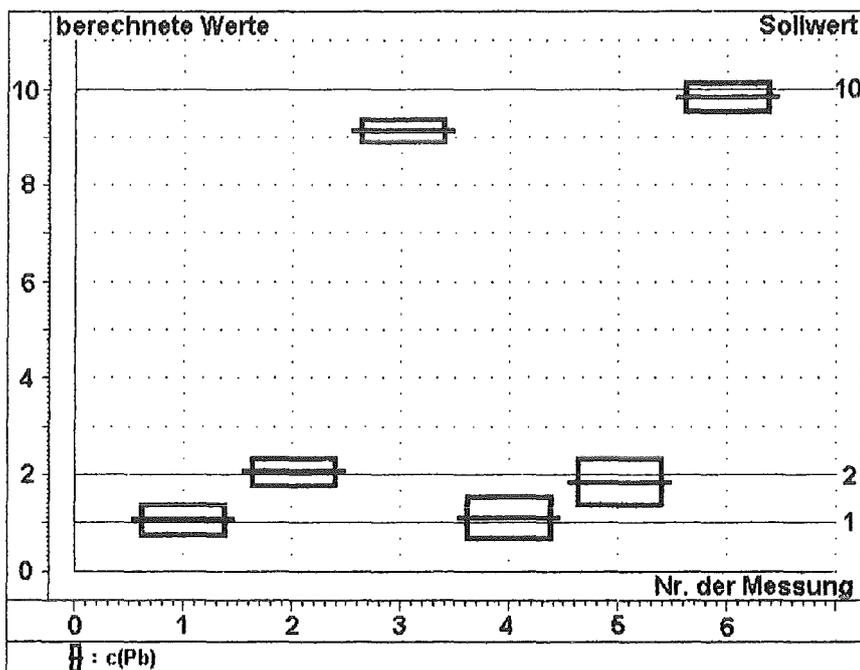


Abb.67: Vorhersagen der Pb(II)-Konzentrationen im Testsatz

Der mittlere absolute Fehler beträgt $\pm 1,8 \cdot 10^{-6}$ mol/l im Lernsatz und $\pm 2,3 \cdot 10^{-6}$ mol/l im Testsatz. Die relativen Fehler schwanken zwischen 4 % für die größte ($5 \cdot 10^{-5}$ mol/l) und 33 % für die kleinste Konzentration ($5 \cdot 10^{-6}$ mol/l) im Lernsatz und zwischen 5 % bzw. 42 % im Testsatz. Die jeweiligen berechneten Konzentrationen, die Sollwerte und die Fehler sind im einzelnen in Anhang VII.2.4 aufgelistet.

Wie zu erwarten war, ist die Bestimmung der Bleikonzentration im Sensor über ein chemometrisches Auswerteverfahren möglich, wobei der relative Vorhersagefehler bei hohen Konzentrationen kleiner und bei geringen Konzentrationen höher als bei der konventionellen Auswertung über die Extinktionsdifferenzen ist. Die höheren relativen Fehler bei den kleinen Konzentrationen unter Verwendung des PLS-Algorithmus sind darauf zurückzuführen, daß im Gegensatz zur Auswertung über die Extinktionsdifferenzen die gesamte spektrale Information im Bereich zwischen 350 nm und 650 nm zur Berechnung verwendet wurde. Besonders das Rauschen in den Absorptionsspektren dürfte sich bei geringen Analytkonzentrationen mit entsprechend kleinen Signaländerungen stärker auf die chemometrische als auf die konventionelle Auswertung auswirken.

IV.2.3 Untersuchungen am System Cadmium(II) und TMPyP im Sensor

IV.2.3.1 Spektrales Verhalten

Wie bei der Beprobung der Sensoren mit Blei(II)-Lösung erfolgt auch bei Anwesenheit von Cadmium(II) eine spektrale Änderung im Absorptionsspektrum, die jedoch erst im Differenzspektrum deutlich hervortritt (Abb.68), da auch in diesem Fall die Matrix die Reaktion mit dem Farbstoff behindert.

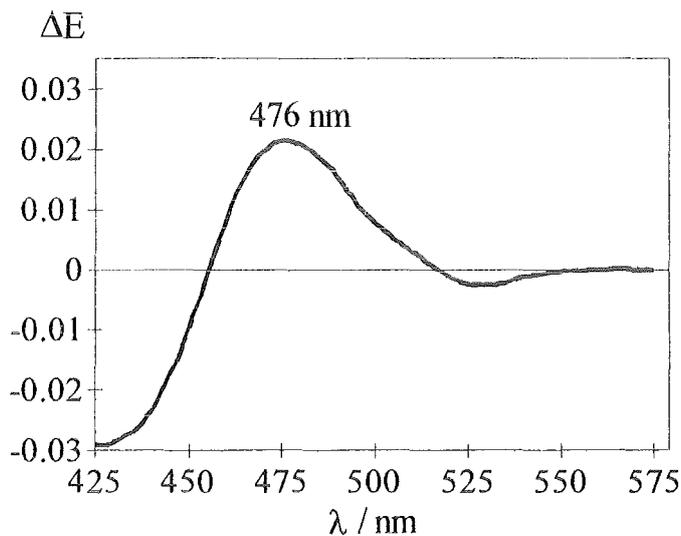


Abb.68: Differenzspektrum für TMPyP mit Cd(II) im Sensor
($c(\text{Cd}^{2+})=10^{-5}$ mol/l, $T=25$ °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$,
Beprobungszeit: 30 min)

Das Maximum der Cd-TMPyP-Komplexbande liegt bei einer Wellenlänge von 476 nm mit isosbestischen Punkten bei 455 und 515 nm. Im Vergleich zur Lösung weist das Maximum der Bande eine bathochrome Verschiebung um 16 nm von 450 auf 476 nm auf. Dieser Effekt ist auch bei der Reaktion von Cd(II) mit anderen immobilisierten Porphyrinderivaten beobachtet werden [32].

IV.2.3.2 Kinetik der Cd(II)-Komplexierung im Sensor

Aufgrund der schon bei Blei(II) beobachteten Diffusionshemmung während der Beprobung der Sensorschichten wurde auch für den Nachweis von Cadmium(II) eine kinetische Auswertung verwendet. Nach 30 Minuten Beprobung mit dem Analyten bei $\text{pH} = 7$ wurde die Extinktion bestimmt und anschließend 30 Minuten mit Pufferlösung

bei pH = 2,5 regeneriert. Eine typische Ansprechkurve für eine 10^{-5} molare Cd(II)-Lösung ist in Abbildung 69 dargestellt.

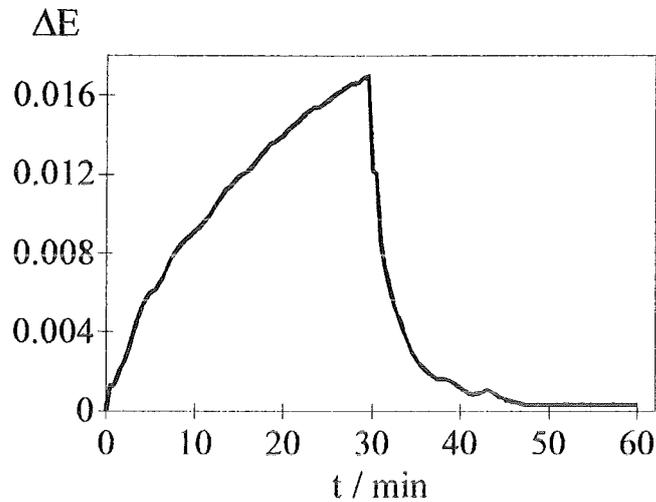


Abb.69: Ansprech- und Regenerationskurve für Cd(II) mit TMPyP im Sensor
 ($c(\text{Cd}^{2+})=10^{-5}$ mol/l, $T=25$ °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, pH=7,
 Beprobungszeit: 30 min)

Die Höhe der Extinktionsdifferenz entspricht derjenigen für Blei(II) mit TMPyP im Sensor bei der gleichen Konzentration. Die Kinetiken im Sensor sind also für Pb(II) und Cd(II) ähnlich, ganz im Gegensatz zur Messung in Lösung (Vergleich in Abschnitt IV.2.5). Dies ist auf den schon in vorigen Abschnitten erwähnten Einfluß der Diffusion des Analyten in die Matrix zurückzuführen, der als geschwindigkeitsbestimmender Schritt die Kinetik der Reaktion beherrscht.

IV.2.3.3 Kalibrationskurve

Zur Erstellung der Kalibrationskurve für Cd(II) im Sensor wurden fünf verschiedene Konzentrationen im Bereich zwischen 10^{-7} mol/l (= 11 µg/l) und 10^{-5} mol/l (= 1,1 mg/l) verwendet. Jede Konzentration wurde mehrmals gemessen ($n = 4$). Die Mittelwerte der Extinktionsdifferenzen $E_{\text{max.}} - E_{\text{isosbest.}} = E(476 \text{ nm}) - E(515 \text{ nm})$ wurden gegen die jeweiligen Konzentrationen aufgetragen (Abb.70).

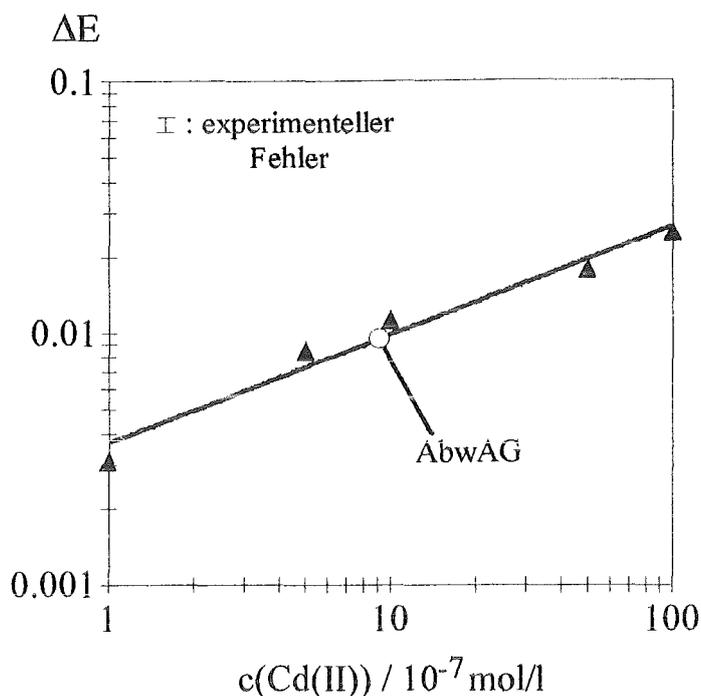


Abb.70: Kalibrationskurve für das System Cadmium(II) und TMPyP im Sensor
($T=25 \text{ }^\circ\text{C}$, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2} \text{ mol/l}$, $\text{pH}=7$, Beprobungszeit: 30 min)

Aus den erhaltenen Daten ergibt sich ein Meßbereich über zwei Konzentrationsdekaden mit einer Nachweisgrenze von 10^{-7} mol/l ($11 \text{ } \mu\text{g/l} = 11 \text{ ppb}$). Die Trinkwassergrenzwerte der TVO und der EU-Richtlinie von $5 \text{ } \mu\text{g/l}$ werden somit nicht erreicht. Der in das Diagramm eingetragene Grenzwert des Abwasserabgabengesetzes von $100 \text{ } \mu\text{g/l}$ wird deutlich unterschritten.

Die relativen Standardabweichungen liegen bei $15,8 \%$ für die höchste und bei $26,7 \%$ für die kleinste Konzentration. Die mittlere relative Standardabweichung liegt mit $22,9 \%$ nahezu 50% über derjenigen bei der Bleidetektion im Sensor und ist etwa fünfmal so groß wie bei der Cadmiummessung in Lösung.

IV.2.4 Untersuchungen am System Quecksilber(II) und TMPyP im Sensor

IV.2.4.1 Spektrales Verhalten

Bei der Beprobung von TMPyP-dotierten Sensorschichten wird Quecksilber(II) wie auch die bereits untersuchten Metallionen Pb(II) und Cd(II) komplexiert. Das Differenzspektrum in Abbildung 71 zeigt ein Maximum der Hg-TMPyP-Bande bei einer Wellenlänge von 470 nm mit isosbestischen Punkten bei 450 und 510 nm .

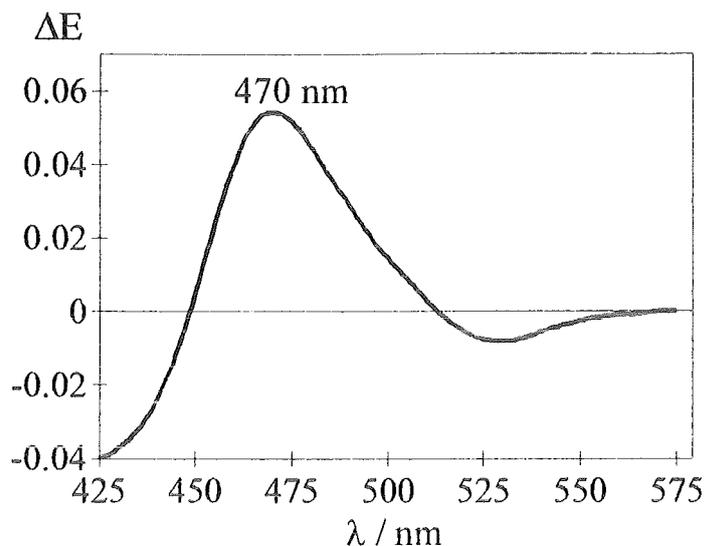


Abb.71: Differenzspektrum für TMPyP mit Hg(II) im Sensor
 ($c(\text{Hg}^{2+})=10^{-5}$ mol/l, $T=25$ °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$,
 Beprobungszeit: 30 min)

Im Vergleich zur Messung in Lösung ist das Maximum der Komplexbande um 8 nm bathochrom von 462 nm auf 470 nm verschoben.

IV.2.4.2 Kinetik der Hg(II)-Komplexierung im Sensor

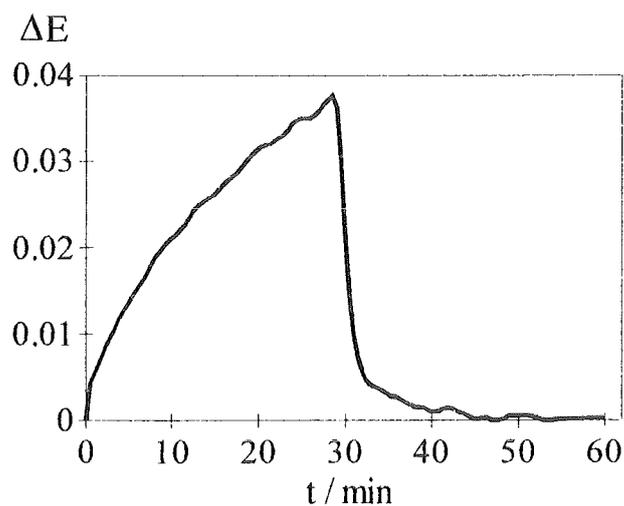


Abb.72: Ansprech- und Regenerationskurve für Hg(II) mit TMPyP im Sensor
 ($c(\text{Hg}^{2+})=10^{-5}$ mol/l, $T=25$ °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, $\text{pH}=7$,
 Beprobungszeit: 30 min)

Bei der Bestimmung von Hg(II) im Sensor wurde wieder wie bei Pb(II) und Cd(II) die kinetische Auswertung verwendet (30 Minuten Beprobung, 30 Minuten Regeneration). Ein Beprobungszyklus bei pH = 7 ist in Abbildung 72 dargestellt. Als Meßwert wurde die Extinktionsdifferenz $E(470 \text{ nm}) - E(510 \text{ nm})$ verwendet.

Das Meßsignal nach 30 Minuten ist bei einer Konzentration von 10^{-5} mol/l etwa doppelt so groß wie bei Pb(II) oder Cd(II) unter denselben Bedingungen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der molare Extinktionskoeffizient ϵ_λ für Hg(II) an der Meßwellenlänge entsprechend größer ist als für Pb(II) oder Cd(II). Der Verlauf der Ansprechkurve, d.h. die Änderung der Steigung, ist jedoch dem für Blei und Cadmium ähnlich (s. Abschnitt IV.2.5), was bei einer diffusionskontrollierten Reaktion auch zu erwarten ist.

IV.2.4.3 Kalibrationskurve

Die Kalibrationskurve für Hg(II) im Sensor wurde wie für Cd(II) mit fünf verschiedenen Konzentrationen zwischen 10^{-7} mol/l (= 20 µg/l) und 10^{-5} mol/l (= 2 mg/l) erstellt, wobei jede Konzentration mehrmals gemessen wurde ($n = 4$). Die gemittelten Extinktionsdifferenzen $E(470 \text{ nm}) - E(510 \text{ nm})$ sind in Abbildung 73 gegen die Konzentration aufgetragen.

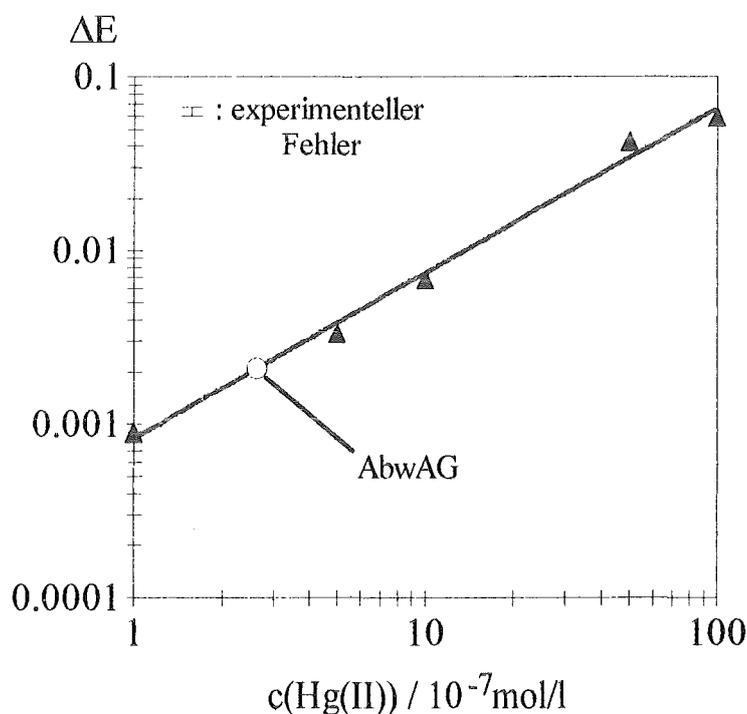


Abb.73: Kalibrationskurve für das System Hg(II) mit TMPyP im Sensor (T=25 °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2} \text{ mol/l}$, pH=7, Beprobungszeit: 30 min)

Bei doppeltlogarithmischer Auftragung erhält man einen linearen Verlauf der Kalibrationskurve über zwei Konzentrationsdekaden mit einer Nachweisgrenze von 10^{-7} mol/l (= 20 µg/l = 20 ppb). Der Grenzwert der TVO und der EU-Trinkwasserrichtlinie von 1 µg/l wird nicht erreicht, der Grenzwert des Abwasserabgabengesetzes (50 µg/l), der im Diagramm eingetragen ist, wird jedoch unterschritten.

Die relativen Standardabweichungen der Meßwerte liegen bei 9,7 % für die höchste Konzentration und bei 20,6 % für die Konzentration an der Nachweisgrenze. Mit einer mittleren relativen Standardabweichung von 16,1 % liegt der relative Fehler bei der Quecksilberdetektion zwischen demjenigen für den Blei- und Cadmiumnachweis im Sensor. Er ist etwa dreimal so groß wie bei der Hg(II)-Messung in Lösung.

IV.2.5 Vergleich der Einzelkomponenten im Sensor

Die drei Metallionen Pb(II), Cd(II) und Hg(II) bilden in TMPyP-dotierten Sol-Gel Schichten Me(II)-TMPyP-Komplexe, die spektral unterscheidbar sind. In Tabelle 10 sind die Maxima der Metalloporphyrine in Lösung und im Sensor gegenübergestellt.

Metallion	$E_{\max.}$ (Me(II)-TMPyP) in Lösung	$E_{\max.}$ (Me(II)-TMPyP) im Sensor
Pb(II)	480 nm	482 nm
Cd(II)	450 nm	476 nm
Hg(II)	462 nm	470 nm

Tab.10: Maxima der Metallokomplexbanden in Lösung und im Sensor

Im Vergleich zur Lösung erhält man im Sensor eine bathochrome Verschiebung der Absorptionsmaxima zwischen 2 nm (Pb) und 16 nm (Cd). Im Sensor weisen die Banden jeweils Wellenlängenunterschiede von 6 nm auf, die noch ausreichend für eine Multikomponentenanalyse mit Hilfe chemometrischer Methoden sein sollten.

Aufgrund des starken Diffusionseinflusses der Matrix auf die effektive Reaktionsgeschwindigkeit wurde eine kinetische Auswertemethode verwendet (30 Minuten Beprobung mit Analyt bei pH = 7 und 30 Minuten Regeneration mit MES-Puffer bei pH = 2,5). Die Verläufe der Ansprechkurven sind für alle drei Metallionen ähnlich, wobei die Extinktionsdifferenz bei Hg(II) nach 30 Minuten höher ist als bei Pb(II) oder Cd(II) (Abb.74).

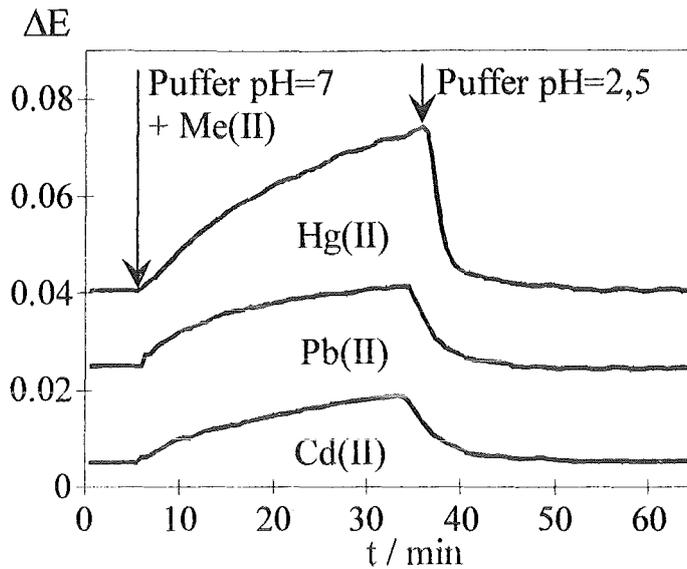


Abb.74: Vergleich der Kinetiken von Pb(II), Cd(II) und Hg(II) unter gleichen Reaktionsbedingungen
 ($c(\text{Me}^{2+})=10^{-5}$ mol/l, $T=25$ °C, Puffer: $c(\text{MES})=10^{-2}$ mol/l, pH=7, Beprobungszeit: 30 min)

Die Diffusionshemmung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktionen im Sensor. Dies ist deutlich zu erkennen, vergleicht man die in Abbildung 34 dargestellten Kinetiken in Lösung mit Abbildung 74: Die Komplexierung von Quecksilber in Lösung ist über achtmal bzw. zwanzigmal schneller als von Blei bzw. Cadmium, während im Sensor die Reaktionen für alle drei Analytionen etwa gleich schnell verlaufen.

Die Kalibration ergab für alle drei Metallionen eine molare Nachweisgrenze von 10^{-7} mol/l mit einem Meßbereich von zwei bzw. drei Konzentrationsdekaden. Die massenbezogenen Nachweisgrenzen sind in Tabelle 11 angegeben.

Metallion	NWG	Grenzwert TVO	Grenzwert AbwAG
Pb(II)	20 µg/l	40 µg/l	500 µg/l
Cd(II)	11 µg/l	5 µg/l	100 µg/l
Hg(II)	20 µg/l	1 µg/l	50 µg/l

Tab.11: Nachweisgrenzen im Sensor und Grenzwerte der TVO und des AbwAG für Pb(II), Cd(II) und Hg(II)

Ein Vergleich der Nachweisgrenzen mit den Grenzwerten der Trinkwasserverordnung zeigt, daß lediglich für Blei(II) der Grenzwert unterschritten wird, während die

Grenzwerte des Abwasserabgabengesetzes von allen drei Analytionen unterschritten werden (Faktor 2,5 bis 25). Ein mögliches Einsatzgebiet für die Sensoren läge also auf dem Gebiet der Abwasserüberwachung.

Aus den Verläufen der Kalibrationskurven wird deutlich, daß die Empfindlichkeit der Quecksilberdetektion, d.h. der Quotient $\Delta E/\Delta c$, über derjenigen für Blei oder Cadmium liegt. An jeder Stelle ist die Steigung für Hg(II) größer als die für Pb(II) und Cd(II) erhaltene. Bei der Bestimmung von Hg(II) im Konzentrationsbereich zwischen 10^{-7} und 10^{-5} mol/l werden Extinktionsunterschiede von zwei Zehnerpotenzen gemessen, während für Pb(II) und Cd(II) im gleichen Konzentrationsbereich nur etwa eine Dekade der Extinktionsänderung erhalten wird.

IV.2.6 Simultanbestimmung mehrerer Metallionen im Sensor

In den vorangegangenen Abschnitten (IV.2.2 bis IV.2.5) wurde gezeigt, daß es möglich ist, die Einzelkomponenten Blei(II), Cadmium(II) und Quecksilber(II) im Sensor mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Für Blei(II) wurde dies sowohl mit der herkömmlichen 2-Wellenlängen-Auswertung über die Extinktionsdifferenzen als auch mit der Kalibration über den PLS-Algorithmus durchgeführt.

Vorraussetzungen für die Multikomponentenanalyse mittels eines Sensor sind eine spektrale Unterscheidbarkeit der zu messenden Komponenten, eine vergleichbare Kinetik der Komplexbildung und eine reproduzierbare Herstellung der Sensoren. Diese Bedingungen konnten erfüllt werden.

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu verbessern, wurde vor jeder Beprobung die Farbstoffextinktion gemessen, der Sensor anschließend 30 Minuten mit der Analytlösung beprobt und dann 60 Minuten bei pH = 2,5 regeneriert, um sicherzustellen, daß die Analytionen vollständig aus der Matrix entfernt waren. Die nach der Beprobung erhaltenen Spektren wurden mit einem Korrekturfaktor versehen, der sich aus der mittleren Farbstoffextinktion mehrerer Sensoren und der für den jeweiligen Sensor gemessenen Farbstoffextinktion ergab: $F = E_{\text{Mittel}}(\text{TMPyP}) / E_{\text{Sensor}}(\text{TMPyP})$. Die Signalhöhen wurden somit auf einen Wert normiert, um den unterschiedlichen TMPyP-Gehalt durch die Herstellung bzw. nach mehrfacher Beprobung auszugleichen.

Dennoch traten in einzelnen Fällen Messungen auf, die als Ausreißer zu einem hohen Fehler in der Konzentrationsvorhersage geführt haben und damit einen großen Einfluß auf das Kalibrationsmodell besaßen (hohe Leverage-Werte). Diese Daten wurden für die weitere Kalibrierung nicht mehr berücksichtigt.

IV.2.6.1 Binäre Mischung von Blei(II) und Cadmium(II)

Für die Erstellung des Kalibrationsmodelles zur simultanen Bestimmung der Blei(II)- und Cadmium(II)-Konzentration wurden neun Sensoren jeweils dreimal mit verschiedenen Mischungen der Analytionen beprobt. Die einzelnen Konzentrationen lagen bei $5 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. In einem ersten Kalibrationsmodell mit allen 27 Messungen wurden fünf Messungen als Ausreißer erkannt und entfernt.

Von den restlichen 22 Messungen wurden 17 zur Erstellung des Modelles als Lernsatz und fünf zur Überprüfung als unabhängiger Testsatz verwendet. Die Vorhersagen der Konzentrationen für Lern- und Testsatz mit 10 Principal Components sind in den Abbildungen 75 und 76 dargestellt.

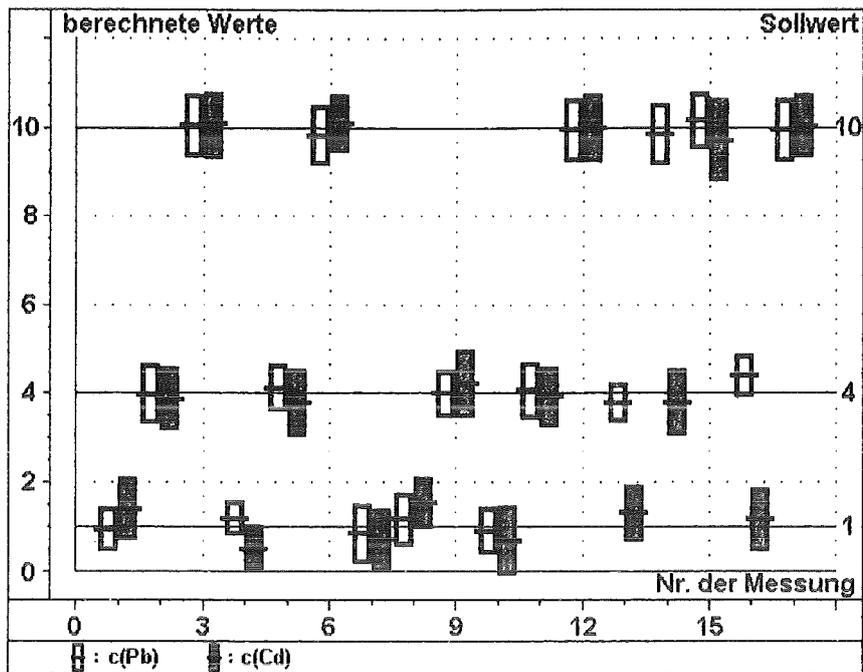


Abb.75: Vorhersagen der Pb(II)- und Cd(II)-Konzentrationen für den Lernsatz

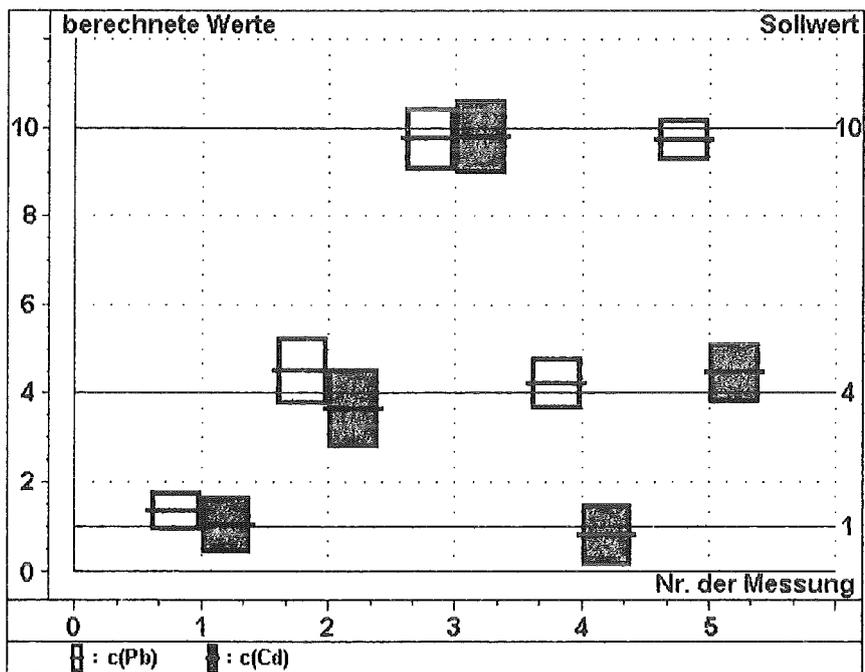


Abb.76: Vorhersagen der Pb(II)- und Cd(II)-Konzentrationen für den Testsatz

Es zeigen sich gute Übereinstimmungen der berechneten Werte mit den Sollwerten sowohl für den Lern- als auch für den Testsatz. Die Fehler für die berechneten Konzentrationen sind durch die Balken um die einzelnen Werte dargestellt. Der gemittelte absolute Fehler über alle Konzentrationen liegt bei $\pm 3,3 \cdot 10^{-6}$ mol/l im Lernsatz und

bei $\pm 3,4 \cdot 10^{-6}$ mol/l im Testsatz. Die relativen Fehler liegen zwischen 7 % für die höchste und 61 % für die kleinste Konzentration im Lernsatz und zwischen 8 % bzw. 55 % im Testsatz. Die Konzentrationen und Fehler im einzelnen sind in Anhang VII.2.5 aufgeführt.

IV.2.6.2 Binäre Mischung von Blei(II) und Quecksilber (II)

Für die Kalibrierung von Mischungen aus Pb(II) und Hg(II) wurden die gleichen Konzentrationsabstufungen wie für die Pb(II)/Cd(II)-Mischungen verwendet ($5 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l). Es wurden 13 Sensoren eingesetzt, um auch nach Entfernung der Ausreißer noch genügend Daten zur Verfügung zu haben. Die Sensoren wurden jeweils dreimal mit verschiedenen Mischungen beprobt, wobei aus den resultierenden 39 Spektren sechs als Ausreißer nach der Erstellung eines Modelles mit allen Messungen identifiziert und entfernt wurden. Von den restlichen 33 Spektren wurden 27 als Lernsatz und 6 als unabhängiger Testsatz verwendet. Die Vorhersagen des Kalibrationsmodelles für die Konzentrationen mit 9 Principal Components im Lern- und Testsatz sind in den Abbildungen 77 und 78 dargestellt.

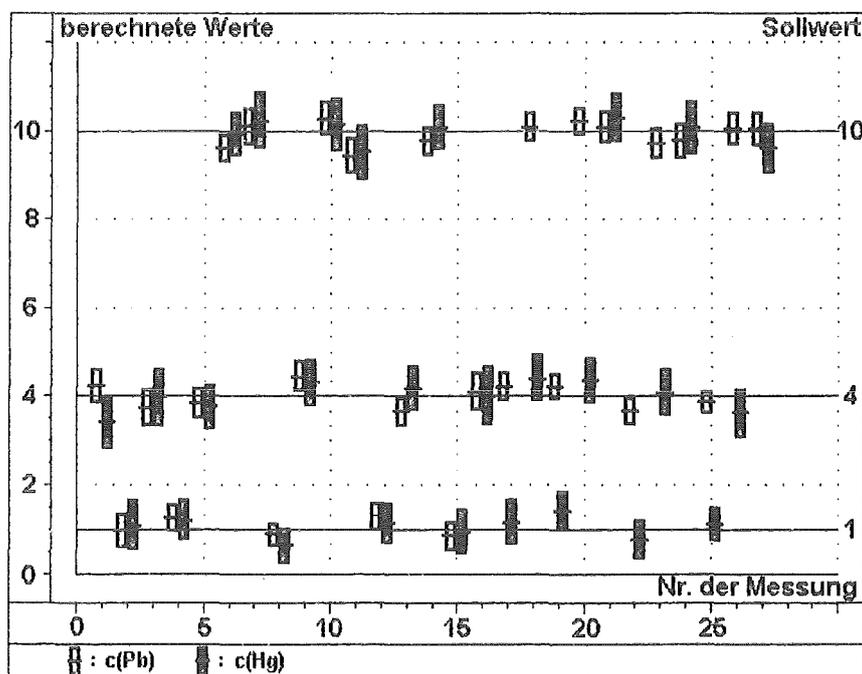


Abb.77: Vorhersagen der Pb(II)- und Hg(II)-Konzentrationen für den Lernsatz

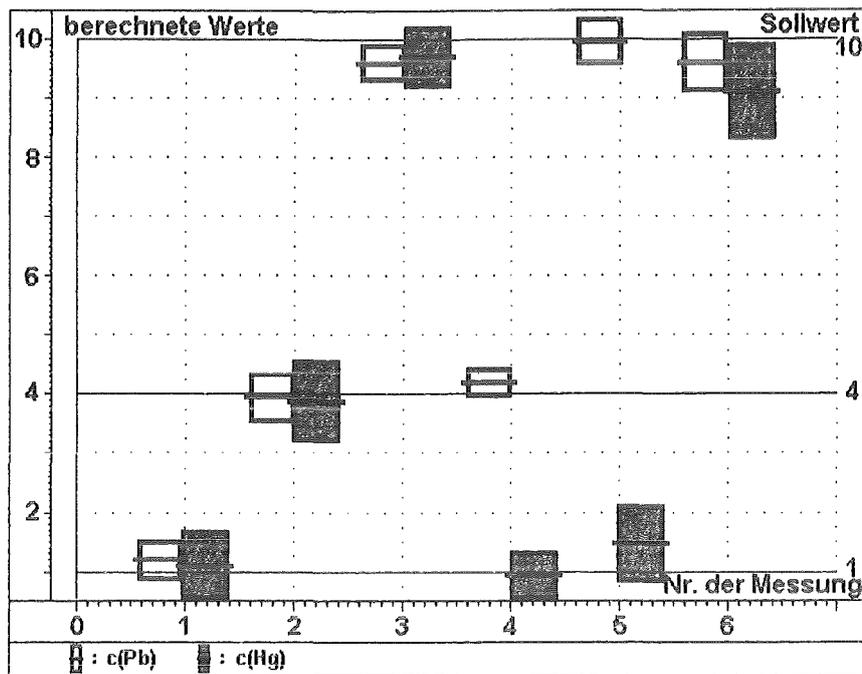


Abb.78: Vorhersagen der Pb(II)- und Hg(II)-Konzentrationen für den Testsatz

Auch hier stimmen wie bei dem System Blei/Cadmium die vorhergesagten Konzentrationen mit den Sollwerten gut überein, wobei die absoluten und relativen Fehler für das System Blei/Quecksilber kleiner sind. Der mittlere absolute Fehler beträgt für den Lernsatz $\pm 2,2 \cdot 10^{-6}$ mol/l und für den Testsatz $\pm 2,4 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Die relativen Fehler liegen zwischen 5 % für die größte und 39 % für die kleinste gemessene Konzentration im Lernsatz und zwischen 5 % bzw. 42 % im Testsatz. Die Daten im einzelnen sind in Abschnitt VII.2.6 aufgelistet.

Es fällt auf, daß die Unterschiede der Fehler in Lern- und Testsätzen bei den Sensormessungen für beide untersuchte binäre Mischungen gering sind, während bei den Untersuchungen der Mischungen in Lösung der Testsatz immer einen deutlich höheren Fehler als der Lernsatz aufwies. Dies zeigt, daß durch die Normierung der Farbstoffextinktionen die Unterschiede der einzelnen Spektren bei gleicher Analytbeobachtung verringert werden konnten.

IV.2.6.3 Ternäre Mischung von Blei(II), Cadmium(II) und Quecksilber(II)

Für die Erstellung eines Kalibrationsmodelles mit drei Analytkomponenten wurden 20 Sensoren jeweils dreimal mit verschiedenen Analytmischungen beprobt. Die eingesetzten Konzentrationen waren $5 \cdot 10^{-6}$, $2 \cdot 10^{-5}$ und $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l. Von den erhaltenen 60 Spektren wurden 7 als Ausreißer erkannt und entfernt, von den restlichen 53 Messungen dienten 42 zur Erstellung des Modelles im Lernsatz und 11 zu dessen Überprü-

fung im Testsatz. Die Konzentrationsvorhersagen mit 15 verwendeten Principal Components sind für den Lern- und Testsatz in den Abbildungen 79 und 80 dargestellt.

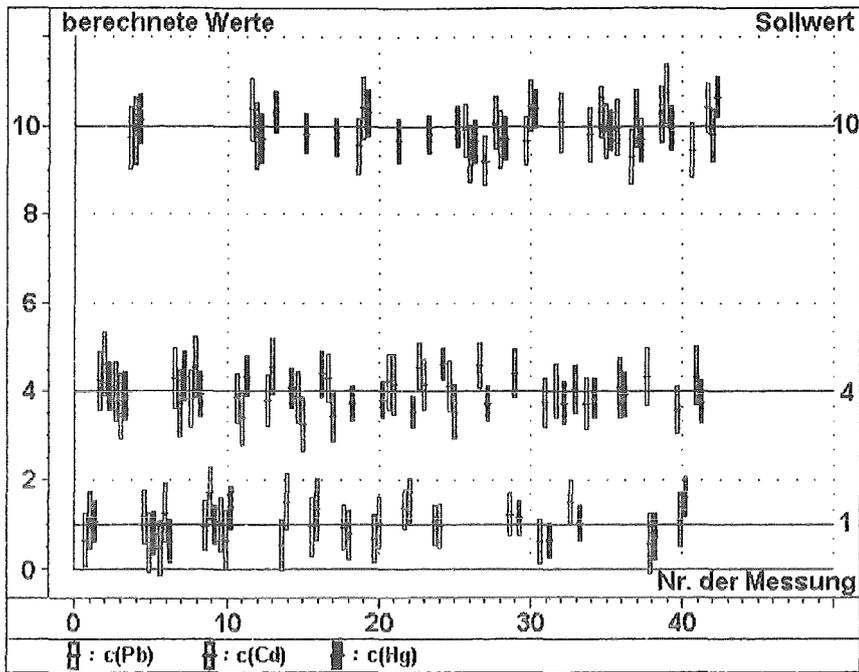


Abb.79: Vorhersagen der Pb(II)-, Cd(II)- und Hg(II)-Konzentrationen für den Lernsatz

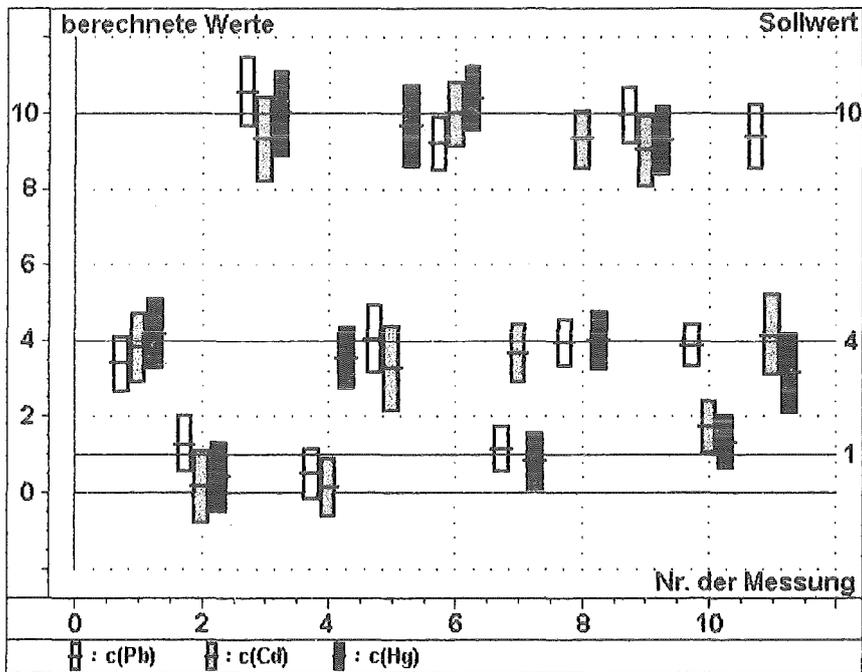


Abb.80: Vorhersagen der Pb(II)-, Cd(II)- und Hg(II)-Konzentrationen für den Testsatz

Man erkennt, daß sich die berechneten Konzentrationen den Sollwerten gut zuordnen lassen, sowohl im Lern- als auch im Testsatz. Der mittlere absolute Fehler beträgt für den Lernsatz $\pm 2,8 \cdot 10^{-6}$ mol/l und für den Testsatz $\pm 4,1 \cdot 10^{-6}$ mol/l. Der relative Fehler schwankt zwischen 6 % für die höchste und 55 % für die kleinste Konzentration im Lernsatz und zwischen 9 % bzw. 75 % im Testsatz.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es möglich ist, mit dem angewendeten PLS-Verfahren drei verschiedene Metallionen (Blei, Cadmium und Quecksilber) simultan zu bestimmen. Die Anzahl der zur Vorhersage nötigen Principal Components steigt mit der Anzahl der zu detektierenden Komponenten von 5 für ein Kation (Pb) über 9 bzw. 10 für binäre Mischungen (Pb/Cd, Pb/Hg) auf 15 für die ternäre Mischung aller drei Ionen. Die absoluten Fehler für jede Vorhersage sind über den gesamten Konzentrationsbereich etwa gleich, so daß eine Mittelung möglich ist (Tab.12).

Anzahl der Komponenten	mittlerer absoluter Fehler im Lernsatz / 10^{-6} mol/l	mittlerer absoluter Fehler im Testsatz / 10^{-6} mol/l
eine Komponente (Pb)	$\pm 1,8$	$\pm 2,3$
zwei Komponenten (Pb/Hg)	$\pm 2,2$	$\pm 2,4$
zwei Komponenten (Pb/Cd)	$\pm 3,3$	$\pm 3,4$
drei Komponenten (Pb/Cd/Hg)	$\pm 2,8$	$\pm 4,1$

Tab.12: Mittlerer absoluter Fehler im Lern- und Testsatz für verschiedene Mischungen

Es ist zu erkennen, daß die absoluten Fehler sowohl für den Lern- als auch für den Testsatz tendenziell mit steigender Anzahl der Komponenten größer werden. Dies dürfte darauf zurückzuführen sein, daß mit steigender Anzahl unbekannter Faktoren in dem Modell mehr Parameter berücksichtigt werden müssen, was sich auch in der Anzahl der benötigten PC's niederschlägt.

Die Fehler für die Lernsätze sind jeweils gleich oder kleiner als die der entsprechenden Testsätze, weil die erstellten Modelle auf die Daten der Lernsätze angepaßt wurden, die Testsätze jedoch unabhängig davon auf die Modelle angewendet wurden.

V Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines optochemischen Sensors zur Bestimmung der toxischen Schwermetalle Blei(II), Cadmium(II) und Quecksilber(II) in Trink- oder Abwasser.

Zur Detektion wurde die Komplexierungsreaktion der zweiwertigen Metallionen durch ein Porphyrinderivat (5,10,15,20-meso-Tetra(N-methylpyridyl)porphyrin-Iodid, kurz TMPyP) verwendet, die zu Veränderungen im Absorptionsspektrum führt. Diese spektralen Änderungen korrelieren mit der jeweiligen Metallkonzentration und sind für jedes Kation spezifisch; die Metallkomplexe sind also spektral unterscheidbar.

Durch die Verwendung eines chemometrischen Auswerteverfahrens, dem Partial Least Square- (PLS-) Algorithmus, war es möglich, die Konzentrationen binärer und ternärer Mischungen von Pb(II), Cd(II) und Hg(II) zu bestimmen. Diese Untersuchungen wurden sowohl in Lösung als auch im Sensor durchgeführt.

Vor den Messungen im Sensor wurde die Nachweisreaktion der drei Kationen mit TMPyP in Lösung untersucht und charakterisiert.

Für Blei(II) wurde das Optimum der Kinetik im pH-Bereich zwischen 6 und 7 gefunden. Bei der Kalibrierung ergab sich eine Nachweisgrenze von 6,5 µg/l und eine hohe Reproduzierbarkeit mit relativen Standardabweichungen im unteren Prozentbereich. Die Kalibrationskurven für Cd(II) und Hg(II) weisen Meßbereiche wie bei der Bleidetektion auf, wobei die Nachweisgrenzen mit 1,8 µg/l für Cd(II) bzw. 12 µg/l für Hg(II) ebenfalls im unteren ppb-Bereich liegen. Die Stöchiometrien der Metalloporphyrine wurden für Blei- und Cadmium-TMPyP zu 1:1 bestimmt, während für Quecksilber-TMPyP eine Mischung aus 1:1- und 2:1-Komplex gefunden wurde.

Mit Hilfe der PLS-Regression konnten Multikomponentenanalysen durchgeführt werden. Für die binären Mischungen Pb/Cd und Pb/Hg wurden Kalibrationsmodelle erstellt, die Vorhersagen für die Konzentrationen mit Fehlern zwischen 2 % für die größte (10^{-5} mol/l) und 150 % für die kleinste Konzentration (10^{-7} mol/l) erlaubten. Für das Kalibrationsmodell der ternären Mischung der drei Kationen lagen die Vorhersagefehler zwischen 4 % ($c = 10^{-5}$ mol/l) und 70 % ($c = 10^{-6}$ mol/l).

Die Immobilisierung des Indikatorfarbstoffes erfolgte in einer nach dem Sol-Gel Verfahren auf einem Glasträger aufgetragenen porösen glasartigen Matrix, die bei Raumtemperatur aus organischen Precursoren hergestellt und bei Temperaturen zwischen 20 °C und 100 °C getrocknet wurde. Die Beprobung des Sensors erfolgt durch Diffusion der Analytionen in die Matrix und ist deutlich von der Wahl der

Prozeßparameter bei der Herstellung der sensitiven Schicht abhängig (z.B. Temperatur oder Art der Katalyse).

Der Sol-Gel Prozeß wurde für die Sensorherstellung dahingehend optimiert, daß möglichst dicke Schichten mit hohem Farbstoffgehalt entstehen, die keine Ribbildung zeigen. Der Einsatz einer kombinierten Katalyse mit Zusatz von Salzsäure und Natronlauge nacheinander erwies sich als beste Möglichkeit, stabile Sensorschichten mit Dicken zwischen 500 und 1000 nm herzustellen.

Bei der Absorptionsmessung wird die geringe Extinktion der Sensoren bei einfacher Durchstrahlung durch mehrfache Reflexion des eingestrahnten Lichtes zwischen dem Glasträger und dem Boden der Meßküvette bis zu 13 mal verstärkt.

Der Austrag des immobilisierten Farbstoffes konnte nicht nur durch die Art der Katalyse, sondern auch durch die Trocknungstemperatur und -zeit bei der Nachbehandlung vermindert werden. Der geringste Farbstoffaustrag wurde bei sensitiven Schichten gemessen, die durch höhere Trocknungstemperaturen ($T = 100\text{ °C}$) und längere Trocknungszeiten ($t = 6$ Tage) kleine Porendurchmesser aufwiesen. Es konnte erreicht werden, daß bei Lagerung der Sensoren in Pufferlösung nach 2 Wochen noch 70 % des anfänglichen Farbstoffgehaltes zu messen waren.

Für die Beprobung der Sensoren mit den Analytionen Pb(II), Cd(II) und Hg(II) erwies sich ein pH-Wert von 7 als optimal. Die Kinetiken für die Komplexierung der drei Kationen sind bei diesem pH-Wert im Sensor ähnlich, während sie in Lösung deutlich differieren. Die Reaktion mit TMPyP im Sensor ist in jedem Falle langsamer als in Lösung, da die Geschwindigkeit der Reaktion durch die Diffusion der Ionen in die Matrix limitiert wird. Für die Messungen wurde eine kinetische Auswertung verwendet: 30 Minuten Beprobung mit Analyt bei $\text{pH} = 7$ und 30 Minuten Regeneration mit Pufferlösung bei $\text{pH} = 2,5$.

Bei den Kalibrationen für die Einzelkomponenten ergaben sich Nachweisgrenzen von jeweils 10^{-7} mol/l, entsprechend 20 $\mu\text{g/l}$ für Pb(II), 11 $\mu\text{g/l}$ für Cd(II) und 20 $\mu\text{g/l}$ für Hg(II). Die Reproduzierbarkeit der Messungen lag im Bereich von 10 %, sowohl für den Farbstoffgehalt der Sensoren als auch für die Meßsignale bei Analytbeprobung.

Für die simultane Bestimmung der drei Kationen Pb(II), Cd(II) und Hg(II) im Sensor wurden mit der PLS-Regression Kalibrationsmodelle erstellt. Für die binären Mischungen Pb/Cd und Pb/Hg ergaben sich im Konzentrationsbereich zwischen $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l und $5 \cdot 10^{-5}$ mol/l relative Fehler für die Vorhersagen zwischen 5 % und 60 % für die größte bzw. kleinste Konzentration. Bei der ternären Mischung Pb/Cd/Hg bewegten sich die relativen Fehler im gleichen Konzentrationsbereich zwischen 6 % und 75 %.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß es gelungen ist, die drei umweltrelevanten Kationen Blei(II), Cadmium(II) und Quecksilber(II) mit Hilfe eines optochemischen Sensors sowohl einzeln als auch simultan zu bestimmen. Aufgrund der erhaltenen Nachweisgrenzen für die einzelnen Kationen wäre als mögliches Einsatzgebiet dieses Sensors die Abwasserüberwachung zu nennen. Die hier zu überwachenden Grenzwerte werden vom Sensor mit genügender Sicherheit erfaßt.

Die vorgestellten Ergebnisse eröffnen die Möglichkeit für eine einfache und schnelle Überwachung von Abwasserströmen mit einem optochemischen Sensor. Bei der simultanen Bestimmung der drei umweltrelevanten Schwermetalle durch den möglichen Einsatz vor Ort kämen die Vorteile der Sensorik im Vergleich zur Laboranalytik voll zum Tragen.

VI Literaturverzeichnis

- [1] L.Müller, B.Kaiser, F.K.Ohnesorge; Vorkommen und Bedeutung von Blei; In: Die Trinkwasserverordnung; K. Aurand, H.Lange-Asschenfeldt, U.Hässelbarth, W.Steuer (Hrsg.); Erich Schmidt Verlag, 3.Auflage 1991, S.172-182.
- [2] E.Blitz, W.Czysz (Red.); Inst. Fresenius und Forschungsinst. für Wassertechnologie Aachen (Hrsg.); Abwassertechnologie; Springer Verlag Berlin, 1988, S.437 ff.
- [3] E.Meyer; Blei im Trinkwasser und Abhilfestrategien; In: E.Lahmann, K.Jander (Hrsg.); Schwermetalle in der Umwelt. Schriftenreihe des Vereins für Wasser-, Boden- und Lufthygiene; Nr.74; G.Fischer Verlag Stuttgart, 1987; S.53-69.
- [4] K.-E.Quentin; Trinkwasser; Springer Verlag Berlin, 1988, S.110 ff, 129ff.
- [5] J.Falbe, M.Regitz (Hrsg.); Römpp Chemie Lexikon; Thieme Verlag Stuttgart, 9.Auflage 1990, S.3737 ff.
- [6] DEV Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung; Verlag Chemie Weinheim, 1992.
- [7] Hollemann-Wiberg; Lehrbuch der Anorganischen Chemie; Walter de Gruyter Berlin, 91.-100. Auflage 1985.
- [8] A.Hulanicki, S.Glab, F.Ingman; Pure & Appl. Chem. 63 (9), 1991, 1247-1250.
- [9] K.Cammann, U.Lemke, A.Rohen, J.Sander, H.Wilken, B.Winter; Angew. Chem. 103, 1991, 519-541.
- [10] W.Göpel; Spektrum der Wissenschaft (1), 1994, 97-105.
- [11] H.Kienitz, R.Bock, W.Fresenius, W.Huber, G.Tölg; Analytiker Taschenbuch Band 1; Springer Verlag Berlin, 1980.
- [12] H.J.Ache; Interdisciplinary Science Reviews 18 (3), 1993, 280-288.
- [13] W.Menz; Spektrum der Wissenschaft (2), 1994, 92-99.
- [14] P.Althainz, J.Goschnick; KfK-Nachr. 26 (1), 1994, 42-52.
- [15] M.Rapp, B.Böß, A.Voigt, M.Balzer, O.Fromheim, T.Kühner; Nachr. FZK 27 (1), 1995, 19-27.
- [16] J.B.Callis, D.L.Illman, B.R.Kowalski; Anal. Chem. 59 (9), 1987, 624A-637A.
- [17] G.Gauglitz, A.Brecht, J.Ingenhoff, G.Kraus; Spektrum der Wissenschaft (1), 1994, 92-97.
- [18] H.Dobe; GIT Fachz. Lab. (10), 1992, 1034-1037.
- [19] S.A.Borman; Anal. Chem. 53, 1981, 1616A-1618A.
- [20] A.Morales-Bahnik, R.Czolk, H.J.Ache; Sensors and Actuators B (18-19), 1994, 493-496.
- [21] J.E.Lee, S.S.Saavedra; Anal. Chim. Acta 285, 1994, 265-269.
- [22] W.Trettnak; GIT Fachz. Lab. (11), 1989, 1097-1103.
- [23] M.A.Arnold; Anal. Chem. 64 (21), 1992, 1015A-1025A.

- [24] J.Bürck; KfK-Nachr. 26 (1), 1994, 34-41.
- [25] N.J.Harrick; International reflection spectroscopy; Harrick Scientific New York, 1979.
- [26] W.R.Seitz; Anal.Chem. 56 (1), 1984, 16A-34A.
- [27] C.Rottman, M.Ottolenghi, R.Zusman, O.Lev, M.Smith, G.Gong; Material Letters 13, 1992, 293-298.
- [28] O.S.Wolfbeis, N.V.Rodriguez, T.Werner; Mikrochim. Acta 108, 1992, 133-141.
- [29] O.S.Wolfbeis, Fresenius Z. Anal. Chem. 325, 1986, 387-392.
- [30] O.S.Wolfbeis, H.E.Posch, Anal.Chim.Acta 185, 1986, 321-327.
- [31] A.M.Ervin, K.J.Ewing, R.A.Lamontagne, I.D.Aggarwal, D.A.Rowley; Applied Optics 32 (22), 1993, 4287-4290.
- [32] R.Czolk; Dissertation, Universität (TH) Karlsruhe, 1990.
- [33] B.Josefzon-Kuyavskaya, I.Gigozin, M.Ottolenghi, D.Avnir, O.Lev; J. Non-Cryst. Solids 147, 1992, 808-812.
- [34] L.Fabbrizzi, M.Licchelli, P.Pallavicini, A.Perotti, D.Sacchi; Angew. Chem. 106 (19), 1994, 2051-2053.
- [35] M.Mérchan, E.Orti, B.O.Roos; Chem. Phys. Letters 221, 1994, 136-144.
- [36] G.D.Dorough, J.F.Miller, F.M.Huennekens; J. Am. Chem. Soc. 73, 1951, 4315.
- [37] M.Gouterman; J. Chem. Phys. 30 (5), 1959, 1139.
- [38] B.D.Berezin; Russ. J. Inorg. Chem. 37 (6), 1992, 634-648.
- [39] J.W.Buchler; In: K.M.Smith (Hrsg.); Porphyrins and metalloporphyrins; Elsevier Scientific Publishing Company, 1975.
- [40] J.E.Huheey; Anorganische Chemie; Walter de Gruyter Berlin, 1988, S. 78-81.
- [41] B.Don, T.F.Yen (Hrsg.); The role of trace metals in petroleum; Ann Arbor Science Publ., 1975, S. 195-200.
- [42] H.Ishii, H.Koh, K.Satho; Analyst 107, 1982, 647-653.
- [43] A.Morales-Bahnik, R.Czolk, J.Reichert, H.J.Ache; Sensors and Actuators B (13-14), 1993, 424-426.
- [44] G.Cogliati, M.Guglielmi, T.M.Che, T.J.Clark; In: B.J.J.Zelinski, C.J.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich; Better Ceramics Through Chemistry IV; Materials Research Society Pittsburgh, 1990, S. 329-334.
- [45] X.Li, P.F.Johnson; In: B.J.J.Zelinski, C.J.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich; Better Ceramics Through Chemistry IV; Materials Research Society Pittsburgh, 1990, S. 355-360.
- [46] H.Reuter; Adv. Mater. 3 (5), 1991, 258-259.
- [47] I.Matsuyama, S.Satok, M.Katsumoto, K.Susa; J. Non-Cryst. Solids 135, 1991, 22-28.
- [48] L.L.Hench; Science of Ceramic Chemical Processing; Wiley Interscience New York, 1986, S.52-64.

- [49] J.Sanchez, M.Reese, A.McCormick; In: B.J.J.Zelinski, C.J.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich; Better Ceramics Through Chemistry IV; Materials Research Society Pittsburgh, 1990, S. 263-268.
- [50] M.W.Colby, A.Osaka, J.D.Mackenzie; J. Non-Cryst. Solids 99, 1988, 129-139.
- [51] M.M.E. Severin-Vantilt, E.W.J.L.Oomen; J. Non-Cryst. Solids 159, 1993, 38-48.
- [52] L.C.Klein; Annu. Rev. Mater. Sci. 23, 1993, 437-452.
- [53] O.Lev, M.Tsionsky, L.Rabinovich, V.Glezer, S.Sampath, I.Pankratov, J.Gun; Anal.Chem. 67 (1), 1995, 22A-30A.
- [54] L.E.Scriven; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. 121, 1988, 717-729.
- [55] T.J.Garino; In: B.J.J.Zelinski, C.J.Brinker, D.E.Clark, D.R.Ulrich; Better Ceramics Through Chemistry IV; Materials Research Society Pittsburgh, 1990, S. 497-502.
- [56] IUPAC; Pure & Appl. Chem. 45, 1976, 101.
- [57] H.Kaiser; Fresenius Z. Anal. Chem. 209, 1965, 1-18.
- [58] Manual Unscrambler; CAMO Trondheim, 1993.
- [59] T.P.Hadjioannou, G.D.Christian, C.E.Efstathiou, D.P.Nikolelis; Problem Solving in Analytical Chemistry; Pergamon Press, 1988, S.341.
- [60] U.R.Kunze; Grundlagen der quantitativen Analyse; Thieme Verlag Stuttgart, 1986, S.24-28.
- [61] G.O.Müller; Lehrbuch der angewandten Chemie, Band III; Hirzel Verlag Leipzig, 6.Auflage 1987, S.94.
- [62] R.A.Vilaplana, F.González-Vilchez; J. Chem. Soc. Dalton Trans. (7), 1993, 1779-1781.
- [63] M.Tabata, W.Miyata; Chemistry Letters, 1988, 785-788.
- [64] T.P.Jones, M.D.Porter; Anal. Chem. 60, 1988, 404-406.
- [65] A.Mills, Q.Chang; Analyst 117, 1992, 1461-1466.
- [66] K.Seiler, W.Simon; Anal. Chim. Acta 266, 1992, 73-87.
- [67] M.Tabata, M.Tanaka; Trends in analytical chemistry 10 (4), 1991, 128-133.

VII Anhang

VII.1.1 Abkürzungen

AAS: Atom-Absorptions-Spektroskopie
AbwAG: Abwasserabgabengesetz
AES: Atom-Emissions-Spektroskopie
ATR: Attenuated Total Reflectance
ChemFET: Chemischer Feldeffekttransistor
CPG: Controlled Porous Glass
CTAB: Cetyltrimethylammoniumbromid
DCCA: Drying Control Chemical Additive
GC-MS: Gaschromatographie gekoppelt mit Massenspektrometrie
ICP-AES: Inductive-Coupled-Plasma-AES
ISFET: Ionenselektiver Feldeffekttransistor
MAK: Maximale Arbeitsplatzkonzentration
MES: 2-(N-Morpholino)ethansulfonsäure
NWG: Nachweisgrenze
PC: Principal Component
PLS: Partial Least Square
PTFE: Polytetrafluorethylen
SAT: Sitting Atop
SDS: Natrium-dodecylsulfat
TA: Technische Anleitung
TMOS: Tetramethoxysilan
TMPyP: 5,10,15,20-meso-Tetra(N-methylpyridyl)porphyrin-Iodid
TPPS: 5,10,15,20-meso-Tetra(p-sulfophenyl)porphyrin
TRIS: Tris(hydroxymethyl)aminomethan
TVO: Trinkwasserverordnung

VII.1.2 Formelzeichen

- a, b: Stöchiometriefaktoren
- A: Fläche
- c: Konzentration
- c_0 : Ausgangskonzentration
- d: Dicke, Schichtdicke
- d: Tag
- d_E : Eindringtiefe
- E: Extinktion
- E_{Iso} : Extinktionswert am isosbestischen Punkt
- E_{Max} : maximaler Extinktionswert
- $E_{Me\beta}$: Meßwert der Extinktion ($\equiv \Delta E$)
- F, G: Residualmatrizen (PLS)
- h: Stunde
- K: Gleichgewichtskonstante
- K_{St} : Stabilitätskonstante für Porphyrinkomplexe
- L: Anzahl der Komponenten (PLS)
- M: Anzahl von Wellenlängen (PLS)
- min: Minute
- N: Anzahl von Spektren (PLS)
- n: Oxidationsstufe, Anzahl von Messungen, Molmenge, Brechungsindex
- p_j, q_i : Loadingsvektoren (PLS)
- T: Temperatur
- t_{90} : 90%-Wert der Extinktion
- t_i : Scoresvektor (PLS)
- V: Volumen
- x,y: Ladungszahlen
- x: Molenbruch
- X: spektrale Datenmatrix (PLS)
- Y: Konzentrationsmatrix (PLS)
- \emptyset : Durchmesser
- α, β : Einstrahlwinkel
- ΔE : Extinktionsdifferenz ($\equiv E_{Me\beta}$)
- ΔT : Temperaturdifferenz
- ϵ_λ : wellenlängenabhängiger molarer Extinktionskoeffizient
- λ : Wellenlänge
- Θ : Einfallswinkel
- σ : Standardabweichung

VII.2 Eingestellte und berechnete Konzentrationen und Vorhersagefehler bei den Multikomponentenmischungen

VII.2.1 Binäre Mischung Pb(II) und Cd(II) in Lösung

Konzentrationen Lernsatz:

Messung-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Soll c(Pb) / 10^{-7} mol/l	5	100	10	10	5	1	1	100	1	1	1	1
Berechnet c(Pb) / 10^{-7} mol/l	4	100	11	11	4	2	1	99	-0,5	0,5	0	8,5
Soll c(Cd) / 10^{-7} mol/l	100	5	5	5	10	100	100	1	1	1	10	10
Berechnet c(Cd) / 10^{-7} mol/l	98,5	6	6,5	6	9,5	99	97,5	0	1	1	9,5	9

Messung-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Soll c(Pb) / 10^{-7} mol/l	10	100	100	10	5	50	50	1	50	50	1
Berechnet c(Pb) / 10^{-7} mol/l	8,5	97	98	10,5	5	51	55	1	52	52,5	1,5
Soll c(Cd) / 10^{-7} mol/l	1	10	10	100	50	5	5	50	1	1	100
Berechnet c(Cd) / 10^{-7} mol/l	0	10	9	101	52	5,5	7	50,5	1	1,5	100

Konzentrationen Testsatz:

Messung-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Soll c(Pb) / 10^{-7} mol/l	5	100	50	5	100	10	10	5	1
Berechnet c(Pb) / 10^{-7} mol/l	5	98,5	49	6,5	101	8,5	9,5	4,5	0,5
Soll c(Cd) / 10^{-7} mol/l	100	5	50	10	1	1	100	50	50
Berechnet c(Cd) / 10^{-7} mol/l	100	5	56	9,5	1	1	103	51	50

Absolute und relative Fehler:

Konzentration / 10^{-7} mol/l		1		5		10		50		100	
		Lern	Test								
Pb	abs.	$\pm 1,7$	$\pm 1,5$	$\pm 1,4$	$\pm 1,6$	$\pm 1,7$	$\pm 1,7$	$\pm 1,5$	$\pm 4,8$	$\pm 1,8$	$\pm 1,8$
	rel.	170 %	150 %	28 %	32 %	17 %	17 %	3 %	9,6 %	1,8 %	1,8 %
Cd	abs.	$\pm 1,5$	$\pm 1,5$	$\pm 1,4$	$\pm 1,5$	$\pm 1,7$	$\pm 2,2$	$\pm 1,2$	$\pm 2,9$	$\pm 1,5$	$\pm 1,6$
	rel.	150 %	150 %	28 %	30 %	17 %	22 %	2,4 %	5,8 %	1,5 %	1,6 %

VII.2.2 Binäre Mischung Pb(II) und Hg(II) in Lösung

Konzentration Lernsatz:

Messung-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Soll c(Pb) / 10^{-7} mol/l	5	50	50	50	5	1	1	5	10	5	1	50
Berechnet c(Pb) / 10^{-7} mol/l	4	50	51	51	4,5	2	1	4,9	9	4	0	50
Soll c(Hg) / 10^{-7} mol/l	50	10	5	5	100	50	50	50	5	5	1	100
Berechnet c(Hg) / 10^{-7} mol/l	48	11	7	6,5	100	48,5	47,5	48	4	5	1	99,5

Messung-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23
Soll c(Pb) / 10^{-7} mol/l	1	50	100	50	10	5	100	50	1	50	10
Berechnet c(Pb) / 10^{-7} mol/l	0	48,5	97,5	48	10,5	5	100	53	1,5	52	12
Soll c(Hg) / 10^{-7} mol/l	50	1	5	10	100	100	5	5	50	1	1
Berechnet c(Hg) / 10^{-7} mol/l	49	0	5	9	102	103	5	6	51	1	2

Konzentration Testsatz:

Messung-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Soll c(Pb) / 10^{-7} mol/l	5	100	50	100	10	50	5	10	1
Berechnet c(Pb) / 10^{-7} mol/l	5	98,5	49	97	11	49	4,5	9,5	0,5
Soll c(Hg) / 10^{-7} mol/l	50	10	50	100	50	1	100	100	50
Berechnet c(Hg) / 10^{-7} mol/l	50	10	53	100	50	1	102	101	50,5

Absolute und relative Fehler:

Konzentration / 10^{-7} mol/l		1		5		10		50		100	
		Lern	Test								
Pb	abs.	$\pm 1,7$	$\pm 1,5$	$\pm 1,5$	$\pm 1,5$	$\pm 1,6$	$\pm 2,0$	$\pm 1,7$	$\pm 2,5$	$\pm 1,7$	$\pm 1,8$
	rel.	170 %	150 %	30 %	30 %	16 %	20 %	3,4 %	5 %	1,7 %	1,8 %
Hg	abs.	$\pm 1,3$	$\pm 1,5$	$\pm 1,6$	$\pm 1,5$	$\pm 1,8$	$\pm 1,5$	$\pm 1,4$	± 2	$\pm 1,3$	$\pm 1,9$
	rel.	13 %	150 %	32 %	30 %	18 %	15 %	2,8 %	4 %	1,3 %	1,9 %

VII.2.3 Ternäre Mischung Pb(II), Cd(II) und Hg(II) in Lösung

Konzentrationen Lernsatz:

Messung-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Soll c(Pb) / 10^{-6} mol/l	6	6	1	6	6	10	10	10	6	3
Berechnet c(Pb) / 10^{-6} mol/l	6	6	1,4	6	6	10,4	9,9	9,8	6,4	2,8
Soll c(Cd) / 10^{-6} mol/l	6	6	6	10	10	1	10	10	6	3
Berechnet c(Cd) / 10^{-6} mol/l	6	6,2	5,9	10	10	1	10	9,9	6,5	3,1
Soll c(Hg) / 10^{-6} mol/l	1	1	10	1	1	6,1	10	10	6	3
Berechnet c(Hg) / 10^{-6} mol/l	0,8	1	10,4	1	0,8	7	10,4	9,8	5,8	3,2

Messung-Nr.	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Soll c(Pb) / 10^{-6} mol/l	3	1	10	10	3	3	3	1	6	6
Berechnet c(Pb) / 10^{-6} mol/l	3	1,1	10,2	9,7	3,5	3	3,3	0,5	5,4	6,2
Soll c(Cd) / 10^{-6} mol/l	3	1	3	3	10	3	3	6	1	1
Berechnet c(Cd) / 10^{-6} mol/l	2,9	1	2,8	2,7	9,8	3,2	3,3	5,8	0,9	1
Soll c(Hg) / 10^{-6} mol/l	3	1	3	3	3	10	10	6	6	6
Berechnet c(Hg) / 10^{-6} mol/l	2,7	1,2	3,1	3,2	3,4	9,7	10,1	5,9	6	5,6

Konzentrationen Testsatz:

Messung-Nr.	1	2	3	4	5	6
Soll c(Pb) / 10 ⁻⁶ mol/l	1	10	6	1	3	1
Berechnet c(Pb) / 10 ⁻⁶ mol/l	0,8	9,8	6,6	0,9	3,5	0,8
Soll c(Cd) / 10 ⁻⁶ mol/l	6	1	6	1	10	6
Berechnet c(Cd) / 10 ⁻⁶ mol/l	5,8	0,9	6,5	1	9,9	5,9
Soll c(Hg) / 10 ⁻⁶ mol/l	10	6	6	1	3	6
Berechnet c(Hg) / 10 ⁻⁶ mol/l	9,4	6,5	5,6	1,1	3,4	7

Absolute und relative Fehler:

Konzentration / 10 ⁻⁶ mol/l	1		3		6		10		
	Lern	Test	Lern	Test	Lern	Test	Lern	Test	
Pb	abs.	± 0,50	± 0,85	± 0,46	± 0,65	± 0,42	± 0,8	± 0,47	± 0,87
	rel.	50 %	85 %	15 %	22 %	7 %	13 %	4,7 %	8,7 %
Cd	abs.	± 0,28	± 0,38	± 0,27	± 0,58	± 0,27	± 0,34	± 0,28	± 0,25
	rel.	28 %	38 %	9 %	19 %	4,5 %	5,6 %	2,8 %	2,5 %
Hg	abs.	± 0,34	± 0,94	± 0,38	± 0,65	± 0,36	± 0,89	± 0,36	± 0,91
	rel.	34 %	94 %	13 %	22 %	6 %	15 %	3,6 %	9,1 %

VII.2.4 Monokomponente Pb(II) im Sensor

Konzentrationen Lernsatz:

Messung-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Soll c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1	2	1	2	10	1	2	10	2	10	1	2
Berechnet c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1,2	2	0,8	1,9	9,7	0,8	1,7	10,1	2	10	0,9	1,9

Messung-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21
Soll c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	10	1	10	1	2	10	1	2	10
Berechnet c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	9,5	1,2	10,2	1,1	2,2	10,1	1,2	2,1	10,3

Konzentrationen Testsatz:

Messung-Nr.	1	2	3	4	5	6
Soll c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1	2	10	1	2	10
Berechnet c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1,1	2	9,2	1,1	1,8	9,8

Absolute und relative Fehler:

Konzentration / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1		2		10	
	Lern	Test	Lern	Test	Lern	Test
Pb abs.	$\pm 0,33$	$\pm 0,42$	$\pm 0,36$	$\pm 0,46$	$\pm 0,36$	$\pm 0,49$
Pb rel.	33 %	42 %	9 %	12 %	4 %	5 %

VII.2.5 Binäre Mischung Pb(II) und Cd(II) im Sensor

Konzentrationen Lernsatz:

Messung-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Soll c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1	4	10	1	4	10	1	1	4	1	4	10
Berechnet c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1	4	10	1,2	4,1	9,8	0,9	1,2	4	0,9	4	10
Soll c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1	4	10	1	4	10	1	1	4	1	4	10
Berechnet c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1,4	3,9	10,1	0,5	3,8	10,1	0,7	1,5	4,2	0,7	4	10

Messung-Nr.	13	14	15	16	17
Soll c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4	10	10	4	10
Berechnet c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	3,8	9,9	10,2	4,4	10
Soll c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1	4	10	1	10
Berechnet c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1,3	3,8	9,8	1,2	10

Konzentrationen Testsatz:

Messung-Nr.	1	2	3	4	5
Soll c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1	4	10	4	10
Berechnet c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1,3	4,4	9,8	4,2	9,8
Soll c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1	4	10	1	4
Berechnet c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1	3,7	9,8	0,9	4,4

Absolute und relative Fehler:

Konzentration / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l		1		4		10	
		Lern	Test	Lern	Test	Lern	Test
Pb	abs.	$\pm 0,51$	$\pm 0,41$	$\pm 0,50$	$\pm 0,63$	$\pm 0,58$	$\pm 0,54$
	rel.	51 %	41 %	12 %	16 %	5,8 %	5,4 %
Cd	abs.	$\pm 0,71$	$\pm 0,70$	$\pm 0,84$	$\pm 0,83$	$\pm 0,81$	$\pm 0,95$
	rel.	71 %	70 %	21 %	21 %	8,1 %	9,5 %

VII.2.6 Binäre Mischung Pb(II) und Hg(II) im Sensor

Konzentration Lernsatz:

Messung-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Soll c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4	1	4	1	4	10	10	1	4	10	10	1
Berechnet c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4,3	1	3,8	1,3	3,8	9,7	10,1	0,9	4,4	10,3	9,5	1,3
Soll c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4	1	4	1	4	10	10	1	4	10	10	1
Berechnet c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	3,5	1,1	4	1,2	3,8	10	10,2	0,7	4,3	10,2	9,4	1,2

Messung-Nr.	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Soll c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4	10	1	4	4	10	4	10	10	4	10	10
Berechnet c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	3,7	9,8	0,9	4,1	4,2	10,1	4,2	10,2	10,1	3,7	9,7	9,6
Soll c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4	10	1	4	1	4	1	4	10	1	4	10
Berechnet c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4,1	10,1	1	4	1,2	4,4	1,3	4,3	10,3	0,8	4	10,1

Messung-Nr.	25	26	27
Soll c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4	10	10
Berechnet c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	3,9	10	10
Soll c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1	4	10
Berechnet c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1,1	3,6	9,7

Konzentration Testsatz:

Messung-Nr.	1	2	3	4	5	6
Soll c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1	4	10	4	10	10
Berechnet c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1,2	4	9,6	4,2	10	9,4
Soll c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1	4	10	1	1	10
Berechnet c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1,1	3,9	9,7	1	1,4	9,1

Absolute und relative Fehler:

Konzentration / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1		4		10		
	Lern	Test	Lern	Test	Lern	Test	
Pb	abs.	$\pm 0,33$	$\pm 0,31$	$\pm 0,33$	$\pm 0,32$	$\pm 0,34$	$\pm 0,37$
	rel.	33 %	31 %	8 %	8 %	3,4 %	3,7 %
Hg	abs.	$\pm 0,46$	$\pm 0,52$	$\pm 0,54$	$\pm 0,66$	$\pm 0,55$	$\pm 0,63$
	rel.	46 %	52 %	14 %	16 %	5,5 %	6,3 %

VII.2.3 Ternäre Mischung Pb(II), Cd(II) und Hg(II) in Lösung

Konzentrationen Lernsatz:

Messung-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Soll c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1	4	4	10	1	1	4	4	1	1	4
Berechnet c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	0,6	4,2	4	9,8	1,2	0,5	4,2	3,9	1	1	3,9
Soll c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1	4	4	10	1	1	4	4	1	1	4
Berechnet c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1,1	4,3	3,8	9,9	0,7	1,2	3,8	4,4	1,8	0,7	3,5
Soll c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1	4	4	10	1	1	4	4	1	1	4
Berechnet c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	1,1	4,1	3,9	10,2	0,8	0,6	4,3	3,9	1	1,4	4,3

Messung-Nr.	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Soll c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	10	4	1	4	1	4	1	10	1	4	1
Berechnet c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	10,4	3,8	0,6	3,9	1	4,2	0,9	8,8	0,7	4,1	1,3
Soll c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	10	4	1	4	1	4	1	10	1	4	1
Berechnet c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	9,8	4,4	1,5	3,2	1,3	3,5	0,8	10,3	1	4,1	1,6
Soll c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	10	4	10	4	10	4	10	4	10	4	10
Berechnet c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	9,7	4,1	9,8	4,3	9,7	3,7	10,3	3,8	9,7	3,7	9,8

Messung-Nr.	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33
Soll c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4	1	4	10	4	10	1	10	1	4	1
Berechnet c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4,4	1	4,1	9,9	4,3	10	1,2	9,8	0,7	4	1,3
Soll c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4	1	4	10	10	4	10	4	10	4	10
Berechnet c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4,1	1	3,6	9,5	9,4	4,3	10,3	3,8	10,1	4	9,8
Soll c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4	10	10	4	10	1	10	1	4	1	4
Berechnet c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4,5	10	9,7	3,8	9,8	1,2	10,3	0,7	3,7	1	3,8

Messung-Nr.	34	35	36	37	38	39	40	41	42
Soll c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4	10	10	10	4	10	4	10	10
Berechnet c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	3,8	10,2	10	9,7	4,3	10,2	3,7	9,6	10,3
Soll c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	10	4	10	1	10	1	4	10	10
Berechnet c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	9,9	4,1	10,2	0,8	10,4	1,1	4,3	9,8	9,8
Soll c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	10	4	10	1	10	1	4	10	10
Berechnet c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	10	3,9	9,7	0,8	10	1,6	3,8	10,4	10,3

Konzentrationen Testsatz:

Messung-Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Soll c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4	1	10	1	4	10	1	4	10	4	10
Berechnet c(Pb) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	3,5	1,2	10,5	0,5	4	9,2	1,1	4	10	3,9	9,5
Soll c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4	1	40	1	4	10	4	10	10	1	4
Berechnet c(Cd) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	3,9	0,2	9,5	0,1	3,4	10	3,8	9,5	9,2	1,6	4,1
Soll c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4	1	10	4	10	10	1	4	10	1	4
Berechnet c(Hg) / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l	4,1	0,5	10	3,5	9,8	10,3	0,9	4	9,4	1,2	3,2

Absolute und relative Fehler:

Konzentration / $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l		1		4		10	
		Lern	Test	Lern	Test	Lern	Test
Pb	abs.	$\pm 0,56$	$\pm 0,64$	$\pm 0,59$	$\pm 0,70$	$\pm 0,61$	$\pm 0,79$
	rel.	56 %	64 %	15 %	18 %	6,1 %	7,9 %
Cd	abs.	$\pm 0,63$	$\pm 0,81$	$\pm 0,63$	$\pm 0,95$	$\pm 0,64$	$\pm 0,82$
	rel.	63 %	81 %	16 %	24 %	6,4 %	8,2 %
Hg	abs.	$\pm 0,46$	$\pm 0,79$	$\pm 0,46$	$\pm 0,89$	$\pm 0,47$	$\pm 0,97$
	rel.	46 %	79 %	12 %	22 %	4,7 %	9,7 %