



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5988

**Untersuchungen zur
Entwicklung und Optimierung
von integriert-optischen
Evaneszent-Feld-Absorptions-
Sensoren zur quantitativen
Bestimmung organischer
Substanzen in Wasser**

J. M. Mayer

Institut für Instrumentelle Analytik
Projekt Mikrosystemtechnik

Dezember 1997

**Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt**

**Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5988**

**Untersuchungen zur Entwicklung und
Optimierung von integriert-optischen
Evaneszent-Feld-Absorptions-Sensoren
zur quantitativen Bestimmung organischer
Substanzen in Wasser**

Jörg Michael Mayer
Institut für Instrumentelle Analytik
Projekt Mikrosystemtechnik

Von der Fakultät für Chemie der Universität Karlsruhe genehmigte Dissertation

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe
1997

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

**Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe**

**Mitglied der Hermann von Helmholtz-Gemeinschaft
Deutscher Forschungszentren (HGF)**

ISSN 0947-8620

Untersuchungen zur Entwicklung und Optimierung von integriert-optischen Evaneszent-Feld-Absorptions-Sensoren zur quantitativen Bestimmung organischer Substanzen in Wasser

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Optimierung eines optischen Sensors zur quantitativen Bestimmung leichtflüchtiger organischer Substanzen in Wasser. Das Meßprinzip basiert auf dem spektroskopischen Nachweis der Analyte anhand der ersten CH-Obertöne im evaneszenten Feld eines mit hydrophoben Polysiloxanen beschichteten integriert-optischen Lichtwellenleiters. Die Polysiloxanmembran dient zur reversiblen Anreicherung der Analyte aus der wäßrigen Probe und hält störende Wassermoleküle vom evaneszenten Feld fern. Die Signalerfassung erfolgte mit einem Simultanspektrometer bzw. mit einem NIR-Filterphotometer.

Zur Optimierung der Meßempfindlichkeit wurden, ausgehend von 17 cm langen IO-Wellenleitern, weitere dämpfungsarme, spiralförmige Strukturen mit ca. 37, 57 und 102 cm Wechselwirkungsstrecke auf ihre Sensortauglichkeit untersucht. Es konnte gezeigt werden, daß sowohl mit abnehmender Brechzahldifferenz zwischen Polymermembran und wellenleitender Zone als auch bei einer Verlängerung der Wechselwirkungsstrecke sich die Differenzextinktionssignale vergrößern. Dabei wurde experimentell ein Empfindlichkeitsmaximum bei Polymerbrechzahlen um 1.454 gefunden. Mit Hilfe eines Reinigungs- und Silanisierungsschrittes, welchem die Substratoberfläche unterworfen wird, ist es möglich, die Polymermembran dauerhaft auf dem Sensor zu fixieren. Zur Beschichtung der IO-Wellenleiter erweisen sich UV-härtende, acrylmodifizierte Polysiloxane im Vergleich zu nach anderen Vernetzungsmechanismen präparierten Polysiloxanen als am besten geeignet. Diese Polymerklasse hat eine geringe Eigenabsorption im Bereich der Analytbanden und einen präparativ einfach einzustellenden Brechungsindex. Die damit beschichteten Sensoren weisen im Kontakt mit Wasser eine gute Signalstabilität auf, ohne daß es durch Trübung zu Streulichtverlusten kommt. Die Membranpolymere wurden bezüglich ihrer spektroskopischen Eigenschaften, ihres Anreicherungsverhalten für ausgewählte Modellanalyte, ihres Brechungsindex, ihrer Dichte und Glasktemperatur charakterisiert.

In Laborversuchen wurden wäßrige Lösungen von Trichlorethen, 1,1-Dichlorethen und 1,1,1-Trichlorethan untersucht. Bezüglich der Kinetik konnte gezeigt werden, daß die Ansprechzeiten durch die Membrandicke, den Verteilungskoeffizienten und die Analytdiffusion durch einen laminaren Flüssigkeitsfilm an der Sensoroberfläche bestimmt werden. Bei Membrandicken von 5 bis 10 μm sind, je nach Analyt und hydrodynamischen Bedingungen, t_{90} -Werte um 5 bis 10 Minuten zu erwarten. Beim Einsatz der Sensoren mit 36 und 56 cm effektiver Wechselwirkungsstrecke wird ein spektrales Rauschen von ca. $5 \cdot 10^{-4}$ gemessen. Für diese Sensoren werden mit dem Simultanspektrometer als Detektoreinheit Nachweisgrenzen im unteren ppm-Bereich erhalten. Normiert auf die Wechselwirkungsstrecke ist der IO-EFAS etwa einen Faktor 27 sensitiver als seine faseroptischen Vorgänger.

Development and optimization of integrated optical evanescent wave absorbance sensors for quantitative determination of organic compounds in water

Summary

In this study an optical sensor for the quantitative determination of highly volatile organic compounds in aqueous solutions has been developed and optimized. The sensing principle is based on the spectroscopic detection of the analytes by the first C–H overtone vibrations in the evanescent wave of an integrated optical waveguide coated with a hydrophobic polysiloxane. This polysiloxane membrane enriches the analytes reversible out of the aqueous sample and prevents the water molecules to interfere with the evanescent wave. The signals have been collected with a simultaneous spectrograph or an NIR filter photometer.

Starting with a 17 cm long IO-waveguide, further spiral shaped waveguide structures with low light attenuation and interaction lengths of 37, 56 and 102 cm have been tested for their suitability as optical sensors. It can be shown that both a decrease of the refractive index difference between polymer and waveguide and a lengthening of the interaction length increases the sensitivity. Maximum sensitivity has been obtained as well by using polysiloxanes with a refractive index of approximately 1.454. By means of a cleaning and silanisation step of the substrate surface, the polymer membrane has been fixed durable at the sensor. UV-cured, acrylated polysiloxanes show the best performance as a sensor coating compared to polysiloxanes prepared by other curing mechanisms. This polymer class shows a relatively small intrinsic absorbance in the range of the analyte absorbance signals and the refractive index of the sensing membrane is easily adjustable by the preparation parameters. Coated with these polysiloxanes, the sensors have a good signal stability in contact with water without any stray light losses caused by turbidity. The membrane polymers have been characterised by their spectroscopic properties, their partition coefficients for defined model analytes, refractive indices, densities and glass transition temperatures.

Aqueous solutions of trichloroethene, 1,1-dichloroethene and 1,1,1-trichloroethane have been examined. The sensor response time can be defined by film diffusion of the analyte through the aqueous boundary layer as a rate determining step. Depending on the hydrodynamic conditions and partition coefficients, sensor response times (t_{90} -value) of approximately 5 and 10 minutes can be expected by using a coating thickness from 5 to 10 μm . A spectral noise of about $5 \cdot 10^{-4}$ has been found for the sensors with 36 and 56 cm effective interaction length. Detection limits in the lower ppm range have been found for these sensors. Normalized to interaction length the IO-EFA sensor is a factor 27 more sensitive than the fibre-optic predecessor.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Stand der Technik	2
1.1.1	LHKW- und KW-Bestimmung in Wasser	2
1.1.2	Optische Sensoren zur chemischen Analytik	3
1.2	Aufgabenstellung	5
2	Allgemeine Grundlagen	7
2.1	Integrierte Optik	7
2.2	Grundlagen der Lichtausbreitung in Wellenleitern	8
2.2.1	Streifenwellenleiter	12
2.2.2	Evaneszentes Feld	13
2.2.3	Dämpfungsverluste	14
2.3	Meßprinzip des IO-EFA-Sensors	15
2.3.1	Anomale Dispersion	17
2.3.2	Grundlagen der NIR-Spektroskopie	18
2.4	Polysiloxane als Sensormembran	20
2.4.1	Auswahl des Membranmaterials	20
2.4.2	Organofunktionalisierte Silicone	20
2.4.3	Herstellung von Siliconpolymeren	23
2.4.4	Vernetzungsmechanismen	25
2.4.4.1	Kondensationsvernetzung	26
2.4.4.2	Additionsvernetzung	26
2.4.4.3	Thermische Vernetzung mit Peroxiden	26
2.4.4.4	Photovernetzung	27
	Direkte Vernetzung	27
	Photoinitierte Vernetzung	27
	Photoinitiatoren	29
2.4.5	Molrefraktion von Siliconen	31
2.5	Verteilungsverhalten	32
2.6	Kinetik der Analytsorption	33

2.6.1	Transportwiderstand im Polymer	34
2.6.2	Transportwiderstand im Flüssigkeitsfilm	36
3	Experimenteller Teil	39
3.1	Präparation der Membranpolymere	39
3.1.1	Thermisch vernetzende Polysiloxane	40
3.1.2	Additionsvernetzende Polysiloxane	41
3.1.3	Aushärtung UV-vernetzender Polysiloxane	42
3.2	Herstellungsschritte des IO-EFA-Sensors	43
3.2.1	Ionenaustausch	43
3.2.2	Reinigung der unbeschichteten IO-Sensoren	46
3.2.3	Silanisierung der Glassubstrate	46
3.2.4	Ankleben der Faserkopplungen	47
3.2.5	Beschichtung der IO-Wellenleiterchips	48
	Schichtdickenbestimmung	49
3.2.6	Konfektionierung der Sensoren	49
3.3	Optischer Aufbau für IO-EFA-Messungen	52
	Lichtquelle	52
	Simultanspektrometer	53
	NIR-Filterphotometer	54
3.4	Messungen mit dem IO-EFA-Sensor	55
3.4.1	Meßapparatur	55
3.4.2	Durchführung der Messungen	56
3.4.3	Referenzanalytik	57
3.5	Ermittlung physikalischer Stoffeigenschaften	58
3.5.1	Pyknometrische Dichtebestimmung	58
3.5.2	Refraktometrie	58
3.5.3	Bestimmung von Verteilungskoeffizienten	59
3.5.4	Spektroskopische Eigenschaften	60
	3.5.4.1 Extinktionskoeffizienten der Analytbanden im NIR .	60
	3.5.4.2 Polymercharakterisierung	61
	IR-Spektroskopie	61
	UV-Spektren	61
	NIR-Spektroskopie	61
	¹ H-NMR-Spektroskopie	61
4	Ergebnisse und Diskussion	62
4.1	Eigenschaften der IO-Wellenleiter	62
4.1.1	Optimierung des Ionenaustausches und der Wellenleiterstruktur	62

	Thermischer Ionenaustausch	63
	Wellenleiterstruktur	63
	Feldunterstützter Ionenaustausch	64
4.1.2	Charakterisierung der IO-Wellenleiter	65
	Anzahl der Moden	66
4.2	Polysiloxane als Sensormembran	68
4.2.1	Vergleich der Vernetzungsmechanismen	68
	Thermische Vernetzung	70
	Additionsvernetzung	70
	Direkte UV-Vernetzung	70
	Photoinitierte UV-Vernetzung	71
4.2.2	Sensorverhalten in Kontakt mit Wasser	72
	Si-H-funktionalisierte Polysiloxane	73
	S-H-funktionalisierte Polysiloxane	74
	Acrylfunktionalisierte Polysiloxane	75
4.2.3	Wahl eines stabilen Referenzzustandes:	77
4.2.4	Charakterisierung der eingesetzten Silicone	78
	4.2.4.1 NIR-Spektren	78
	4.2.4.2 IR-Spektren	80
	4.2.4.3 ^1H -NMR-Spektren	85
4.2.5	IR- und NIR-Spektren UV-vernetzter Acrylsilicone	86
4.2.6	Glastemperaturen und Polymerdichten	88
4.2.7	Polymerbrechzahlen	90
	4.2.7.1 Polymerbrechzahlbestimmung im NIR	90
	4.2.7.2 Abschätzung mit Lorentz-Lorenz-Beziehung	92
4.3	Messungen mit IO-EFA-Sensoren	95
4.3.1	Auswahl der Modellanalyte	95
	4.3.1.1 Spektroskopische Eigenschaften der Analyte	95
	4.3.1.2 Verteilungskoeffizienten	97
4.3.2	Optimierung der Meßtechnik und Auswertung	99
	4.3.2.1 Bewegungsempfindlichkeit der Sensoren	102
	4.3.2.2 Auswertung von IO-EFA-Spektren	103
4.3.3	Einflüsse von L und n_D^{20} auf die Sensitivität	106
4.3.4	Ansprechzeiten der IO-EFA-Sensoren	111
4.3.5	Regenerierung der IO-EFA-Sensoren	115
4.3.6	Bestimmung der Sensitivität von IO-EFA-Sensoren	116
	Trichlorethenbestimmung	116
	1,1-Dichlorethenbestimmung	119

4.3.6.1	Einfluß der Polymerbrechzahl	120
4.3.6.2	Einfluß der Wechselwirkungsstrecke	121
	Vergleich mit Faseroptiksonde	122
4.3.6.3	Filterphotometer als Auswerteeinheit	123
	Trichlorethenbestimmung	124
	Tetrachlorethenbestimmung	126
	1,1,1-Trichlorethanbestimmung	126
4.3.6.4	Nachweisgrenzen	128
4.3.6.5	Diskussion der Sensitivitätsfaktoren	130
4.3.7	Temperatureinflüsse auf die Lichttransmission	132
4.3.7.1	Unbeschichtete IO-Wellenleiter	133
4.3.7.2	Beschichtete IO-Wellenleiter	133
5	Zusammenfassung	137
	Anhang	140
A	Fehlerrechnung	140
A.1	Lineare Regression	140
A.2	Maximaler absoluter Eingangsfehler	141
A.3	Definition der Nachweisgrenze	141
B	Allgemeiner Anhang	142
B.1	Feldverteilung im asymmetrischen Filmwellenleiter	142
B.2	Tabellen	145
B.3	Experimentelle Ergebnisse	147
B.4	Diagramme und Spektren	152
B.4.1	¹ H-NMR-Spektren	154
C	Abkürzungs- und Symbolverzeichnis	157
C.1	Abkürzungen	157
C.2	Symbole	158
	Literatur	161
	Literaturverzeichnis	161

Kapitel 1

Einleitung

„Alles ist aus dem Wasser entsprungen! Alles wird durch das Wasser erhalten!“
Schon Goethe wußte von der großen Bedeutung des Wassers als Ursprung und Grundlage allen Lebens auf der Erde. Bevölkerungsexplosion und Industrialisierung belasten durch steigenden Verbrauch und Verschmutzung der Abwässer die zur Verfügung stehenden Ressourcen. Die Reinhaltung dieses kostbaren Rohstoffes ist eine der wichtigsten Aufgaben unserer Zeit.

Die Arten der auftretenden Verunreinigungen von Grund-, Oberflächen- und Meerwasser sind recht unterschiedlich und lassen sich grob einteilen in: eutrophierende Nährstoffeinträge aus Landwirtschaft und kommunalen Abwässern, Schwermetall- und Salzbelastungen aus Industrie und Bergbau sowie organische Verbindungen aus allen genannten Bereichen. Gerade die Verunreinigung durch organische Verbindungen stellt bei der Überwachung von gesetzlich festgelegten Grenzwerten für Trink- und Abwasser eine große Herausforderung für die chemische Analytik dar. Speziell in Bereichen in denen große Mengen an leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (LHKW) sowie aliphatische und aromatische Kohlenwasserstoffe (KW) eingesetzt werden, kommt der Gewässerbelastung durch diese Substanzen eine besondere Bedeutung zu. Nachdem man den Einfluß der leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffe auf den Ozonabbau in der Stratosphäre erkannt und deren Verwendung eingeschränkt hat, findet man diese Substanzklasse derzeit überwiegend im Bereich der Altlastensanierung. In der Vergangenheit wurden chlorierte Kohlenwasserstoffe (CKW) in vielen technischen Anwendungen als nichtbrennbare Lösungsmittel in großen Mengen eingesetzt. Diese Substanzen sind vielerorts infolge von Unachtsamkeit und unzureichenden Schutzmaßnahmen in die Umwelt gelangt. Wegen ihrer besonderen physikalischen Eigenschaften, wie einem relativ hohen spezifischen Gewicht und einer geringen kinematischen Viskosität, sind sie in der Lage, Holz, Asphalt und Beton zu durchdringen und gelangen so ins Erdreich [1]. Da diese Stoffe, abgesehen von Dichlormethan, schwer biologisch abbaubar sind, erreichen sie nach kurzer Zeit das Grundwasser und werden durch dessen Strömung weitertransportiert. Werden diese Substanzen über die Nahrung oder Atmung vom menschlichen Organismus aufgenommen, so können sie eine lebertoxische und kanzerogene Wirkung zeigen [2].

Die Gefahr von Gewässerkontaminationen durch Kohlenwasserstoffe ist bereits primär bei der Förderung gegeben. Bei der Verarbeitung von Rohöl dürfen ölkontaminierte Abwässer bis zu einem Grenzwert von 20 mg l^{-1} über die Kanalisation entsorgt werden [3]. Sekundär fallen in vielen industriellen Einsatzgebieten von Kohlenwasserstoffen, wie z. B. bei der Verwendung als Korrosionsschutz, Lösungsmittel, Schmierstoff oder als Energieträger, kohlenwasserstoffbelastete Abwässer an.

Zur Überwachung der gesetzlich festgelegten Grenzwerte (siehe Beispiele in Tabelle 1.1) für organische Verunreinigungen in Abwässern und zur Kontrolle von Sanierungsmaßnahmen ist die Analytik gefordert, geeignete Meßverfahren zur Verfügung zu stellen bzw. zu erarbeiten.

Tabelle 1.1: Gesetzliche Regelungen für leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe (LHKW) in Wasser.

Nr.	Verbindung	Grenzwerte	
		Trinkwasser ^a	Abwasser ^b , indirekte Einleitung
1.	1,1,1-Trichlorethan	Summe von 1 bis 4: $0.01 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$	Summe von 1 bis 4: $0.1 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$
2.	Trichlorethen		
3.	Tetrachlorethen		
4.	Dichlormethan		
5.	Tetrachlormethan	$0.003 \frac{\text{mg}}{\text{l}}$	-

^aTrinkwasserverordnung vom 05.12.1990

^bIndirekteinleiterverordnung vom 12.07.1990

1.1 Stand der Technik

1.1.1 LHKW- und KW-Bestimmung in Wasser

Die chemische Analytik bietet für die Bestimmung von LHKW und KW im Wasser eine ganze Reihe standardisierter Labormethoden auf der Basis chromatographischer Verfahren an [4]. In den meisten Fällen werden die Proben über einen Extraktions- oder Adsorptionsschritt vor dem eigentlichen Nachweis aufkonzentriert. So wird nach DIN 38407 F4 [5] zur Einzelbestimmung von LHKW die Probe mit Pentan extrahiert und anschließend der Extrakt in einem Gaschromatographen aufgetrennt. Zur Detektion können je nach Analyt Elektroneneinfangdetektoren (ECD), Flammenionisationsdetektoren (FID) oder die Massenspektrometrie (GC-MS) eingesetzt werden. Häufig wird jedoch aus Kostengründen ein einfach meßbarer Summenparameter zur Abschätzung des Gefahrenpotentials herangezogen. So werden die Halogenkoh-

lenwasserstoffe als adsorbierbare (AOX, adsorbable organic halogen), extrahierbare (EOX, extractable) und ausblasbare (POX, purgeable) Bestandteilklassen erfaßt. Zur Bestimmung des AOX-Gehaltes nach DIN 38409 H14 [6] werden die Halogenverbindungen an Aktivkohle adsorbiert. Im Falle kolloidhaltiger Proben muß vor der Adsorption ein Aufschluß mit Salpetersäure erfolgen. Die Aktivkohle wird zur Entfernung störender Chloridionen, die in der Probe gelöst sind und zum Teil auch adsorbiert werden, mit einer konzentrierten Natriumnitratlösung ausgewaschen und anschließend im Sauerstoffstrom bei 950 °C verbrannt. Zur Bestimmung der so mineralisierten Halogenidionen kann z. B. die Coulometrie eingesetzt werden. Zur Ermittlung des POX-Anteils wird die Probe nach Möglichkeit unmittelbar aus dem Probengefäß mit Sauerstoff ausgeblasen, das Gasgemisch in einer Verbrennungsgasparatur bei 950 °C mineralisiert und der Halogenidgehalt durch Coulometrie bestimmt.

Kohlenwasserstoffhaltige Wasserproben werden mit 1,1,2-Trichlortrifluorethan extrahiert und nach Abtrennung polarer Bestandteile an einer Aluminiumoxidsäule spektroskopisch anhand der spezifischen Infrarot-Absorptionen der CH_3 -Gruppe bei 2958 cm^{-1} , der CH_2 -Gruppe bei 2924 cm^{-1} und der aromatischen CH -Gruppe bei 3030 cm^{-1} quantifiziert [7].

1.1.2 Optische Sensoren zur chemischen Analytik

Die vorgestellten Labormethoden haben jedoch eine Reihe von Nachteilen: Durch Probenahme, Transport ins Labor, Probenaufbereitung und Messung sind diese Verfahren in der Regel zeitraubend und damit teuer. Ein On-Line-Analyseverfahren ist in vielen Fällen aufgrund der aufwendigen Probenvorbereitung nicht oder nur bedingt möglich. Außerdem können bereits sehr große Fehler bei der Probenahme leichtflüchtiger Verbindungen gemacht werden, so daß sowohl für orientierende Screeningtests als auch permanente Überwachungsaufgaben ein Bedarf an einer schnellen, kostengünstigen und vor allem on-line-fähigen Vor-Ort-Analytik besteht. Die Entwicklung und Vermarktung miniaturisierter und robuster Spektrometer für den ultravioletten, sichtbaren und nahinfraroten Wellenlängenbereich legt den Einsatz von optischen Sensoren zur Lösung dieser Aufgaben nahe. Idealerweise wird das Licht über Lichtwellenleiter zum Sensorelement und von dort zum Spektrometer geführt. Auf diese Weise kann die Messung vor Ort, z. B. in einem Brunenschacht oder einem Abflußrohr, erfolgen und on-line verfolgt werden. Durch die Verkürzung der Analysenschritte auf die eigentliche Messung vor Ort werden die meisten Fehlerquellen bei der Probenhandhabung ausgeschlossen.

Für diese Sensoren sind eine ganze Reihe von Transducer-Prinzipien denkbar. So wird von Gauglitz [8] und Nahm [9] die Anreicherung von unpolaren organischen Verbindungen in einer dünnen Polymermembran aus wäßrigen Lösungen und der Nachweis anhand der spektralen Änderung einer Weißlichtinterferenz während des Quellvorganges beschrieben. Generell werden durch den Einsatz von extrahierenden Polymermembranen Störungen, wie sie bei der spektralphotometrischen Messung

von trüben Lösungen in Küvetten auftreten können, verhindert. Bei Ingenhoff [10] erfolgt die Messung mit Hilfe eines integriert-optischen Mach-Zehnder-Interferometers, bei dem ein Lichtwellenleiterarm mit einem Polymer beschichtet ist. Beide Meßprinzipien beruhen auf der Auswertung der durch Brechzahleffekte verursachten optischen Gangunterschiede und sind, abgesehen von einer gewissen Selektivität, beim Anreicherungsverfahren der Analyte in der Sensormembran wenig stoffspezifisch. Brechungsindexunterschiede sind ebenfalls die Grundlage des von Lukosz [11, 12] beschriebenen Immunosensors. Das in einem dünnen planaren Filmwellenleiter geführte Licht eines He-Ne-Lasers (632.8 nm) wird über Gitterkoppler ausgekoppelt und mittels eines ortsempfindlichen Detektors der Abstrahlwinkel gemessen. Durch Brechzahl- und Absorptionsänderungen der Filmwellenleiterbeschichtung im Bereich über dem Gitterkoppler wird der effektive Brechungsindex der geführten Moden (TE_0 und TM_0) und damit der entsprechende Abstrahlwinkel beeinflusst. Alternativ zu diesem Transducer-Prinzip wird von Kuhn [13] ein integriert-optischer mehrmodiger Filmwellenleiter als chemischer Sensor beschrieben, in welchem monochromatisches Licht (632.8 nm) über Prismen- oder Gitterkoppler ein- und ausgekoppelt und bei absorbierenden Superstraten die Abschwächung der einzelnen Moden gemessen wird.

Deutlich selektiver als die obengenannten Sensoren arbeiten Evaneszent-Feld-Absorptions-Sensoren (EFAS). Dabei werden die Analytmoleküle über ihre Absorptionsbanden im Infrarotbereich, z. B. über eine polymerbeschichtete ATR-Einheit (ATR: abgeschwächte Totalreflexion), detektiert [14]. Konstruktionsbedingte Einschränkungen beim Arbeiten mit solchen Meßaufbauten für das mittlere Infrarot (IR) lassen Messungen außerhalb des Labors nicht zu. Will man unabhängig vom Einsatzort ohne Probenahme oder Bypass-Leitung arbeiten, so erweist sich der Einsatz von Lichtwellenleitern als optisches Transducer-Element von Vorteil. Unter diesem Gesichtspunkt werden die organischen Verunreinigungen im IR [15] oder im NIR (nahes Infrarot) [16]-[18] über das evaneszente Feld eines polymerummantelten Lichtwellenleiters nachgewiesen. Damit das Licht durch Totalreflexion geführt wird, muß der Lichtwellenleiterkern von einem optisch dünneren Material, dem Membranpolymer, umgeben sein. Dieses Polymer extrahiert die unpolaren Analyte aus dem Wasser und hält störende Wassermoleküle vom Lichtwellenleiter fern. Bei jeder Totalreflexion dringt das Licht als evaneszentes Feld eine kurze Wegstrecke in das optisch dünnere Medium ein und kann dort spektrale Informationen über die angereicherten Stoffe sammeln. Im Falle von Mehrkomponentenproben mit sich überlagernden Absorptionsbanden kann das erhaltene Sensorsignal über chemometrische Auswertemethoden analysiert und die einzelnen Komponenten können bestimmt werden [19]. Über die Lichtwellenleiterlänge läßt sich die Anzahl der Reflexionen und damit die Sensitivität erhöhen, was jedoch bei den im mittleren IR-Bereich verwendeten Silberhalogenid- und Chalkogenidfasern wegen der geringen mechanischen Stabilität und den großen Lichtverlusten Probleme bereitet. So müssen z. B. Silberhalogenidfasern vor Tageslicht geschützt werden und sind nur in Längen von wenigen Metern erhältlich. Die im NIR eingesetzten PCS-Quarzglaslichtleiter (PCS:

polymer clad silica) sind in der Summe ihrer Eigenschaften wesentlich robuster, so daß mit den damit gebauten Fasersonden schon eine Reihe von Feldmessungen zum Nachweis von CKWs in Wasser erfolgreich durchgeführt werden konnten [20]. In einer weiteren Applikation konnten mit dieser Fasersonde ölkontaminierte Wasserproben gemessen werden [21].

Die Charakterisierung der NIR-Fasersonden ergibt, daß sich die Sensitivität durch Verringerung des Lichtwellenleiterdurchmessers und Erhöhung des Polymerbrechungsindex deutlich steigern läßt. Allerdings ist man in bezug auf die Faserdimensionen und Polymerbeschichtungen auf die Vorgaben der Faserhersteller eingeschränkt. Um diese Problematik zu umgehen, wurde am IFIA ein integriert-optischer Sensorchip mit einem mehrmodigen Streifenwellenleiter entwickelt [22]. Normiert auf die Wechselwirkungsstrecke ist diese Sensorvariante um ein bis zwei Größenordnungen empfindlicher als die faseroptischen Vorgänger. Durch die planare Oberfläche lassen sich aufgrund der einfacheren Beschichtungstechnik die Eigenschaften der Membranpolymere besser variieren. Zudem ist dieser Sensor durch die Einbettung des Lichtwellenleiters in ein Glassubstrat im Vergleich zu seinem faseroptischen Vorgänger kleiner und gegenüber äußeren mechanischen Einwirkungen stabiler. In der Arbeit von Zimmermann [22, 23] wurde die Verwendbarkeit dieses Sensors zum Nachweis von LHKW in Gasmessungen gezeigt. Die Präparation von Silicon-Copolymeren mit unterschiedlich hohen Phenylgruppenanteilen hat gezeigt, daß sich die Sensitivität über den Polymerbrechungsindex und das bei zunehmenden Phenylanteilen verbessernde Verteilungsverhalten der Analyte steuern läßt. Eine Verringerung der Lichtverluste durch Eigenabsorption der Polymere im Meßbereich wurde durch Darstellung eines volldeutierten Polysiloxans erzielt. Allerdings sind aufgrund der starken Wasserempfindlichkeit der bisher präparierten Membranpolymere keine Messungen in Wasser möglich. Nach kurzer Zeit werden diese Polymere trüb und die dabei auftretenden Streulichtverluste verschlechtern das Signal-Rausch-Verhältnis.

1.2 Aufgabenstellung

Aufbauend auf den bisherigen Erfahrungen mit einem integriert-optischen (IO) EFA-Sensor bei Gasmessungen von Trichlorethen [22], soll dieser für quantitative Messungen von LHKW und KW in Wasser weiterentwickelt, optimiert und charakterisiert werden. Dazu sind die folgenden Aufgabenbereiche zu bearbeiten:

- Zur Verbesserung der Meßempfindlichkeit sind, ausgehend von den bei Gasmessungen eingesetzten 18 cm IO-EFA-Sensoren, neue Wellenleiterstrukturen mit 37, 57 und 102 cm Wechselwirkungsstrecke zu entwickeln. Die unter optimierten Ionenaustauschbedingungen¹ hergestellten verlängerten Strukturen

¹Universität Dortmund, Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik, Prof. Voges

sind mit Lichtleitfasern zu versehen und unter Berücksichtigung des Signal-Rausch-Verhältnisses auf ihre Sensortauglichkeit zu testen.

- Um Messungen organischer Substanzen in Wasser zu ermöglichen, ist ein Polymerscreening durchzuführen. Die gesuchten Siliconpolymere müssen Brechzahlen im Bereich von 1.44–1.47 aufweisen, eine hohe Transparenz besitzen und dürfen im Kontakt mit Wasser nicht trüb werden. Dazu sind die möglichen Siliconvernetzungsmechanismen zur Präparation einer stabilen, d. h. einer stark quervernetzten Sensormembran zu prüfen. Vor der Beschichtung der IO-Wellenleiter mit Siliconen muß die Glasoberfläche durch einen Ätzprozeß aktiviert und zur chemischen Anbindung der aufzubringenden Polymerbeschichtung silanisiert werden. Durch die Silanisierung soll zudem eine gute Benetzbarkeit mit den flüssigen Präpolymeren ermöglicht werden.
- Die in IO-EFA-Messungen eingesetzten Silicone sind bezüglich ihrer sensorrelevanten Eigenschaften zu charakterisieren. Neben den spektroskopischen Eigenschaften (UV, NIR, IR, $^1\text{H-NMR}$) sind der Brechungsindex, die Dichte, die Glastemperatur und das Anreicherungsverhalten für Modellanalyte zu untersuchen.
- Zur Ermittlung des Einflusses der Sensormembrandicke auf die Ansprechzeiten sind dünne Sensormembranen mit einer geeigneten Beschichtungstechnik zu präparieren und anhand der Sorptionskinetik zu charakterisieren.
- Für die Durchführung der EFA-Messungen mit den neuen Strukturen ist der Meßaufbau zu optimieren, so daß im Batch-Betrieb kinetische Messungen durchführbar sind. Mit in die Optimierung einzubeziehen ist der Einsatz einer geeigneten Lichtquelle, die Automatisierung der Meßwerterfassung und die Verbesserung des Auswertalgorithmus zur Berechnung des Sensorsignals.
- Anhand ausgewählter Modellanalyte sind das Sensorverhalten und die Nachweisgrenzen in Abhängigkeit vom Polymerbrechungsindex zu bestimmen. Im Hinblick auf spätere Feldmessungen sind Messungen mit einem speziell für EFA-Messungen entwickelten NIR-Filterphotometer durchzuführen und die Ergebnisse mit denen eines Spektrographen zu vergleichen. Außerdem ist der Temperatureinfluß auf das Sensorsignal zu ermitteln.

Kapitel 2

Allgemeine Grundlagen

2.1 Integrierte Optik

Die stürmische Entwicklung im Bereich der Nachrichten- und Automatisierungstechnik hat zu einem großen Bedarf an kompakten, robusten und preiswerten optischen Bauteilen geführt. Mit Hilfe der Integrierten Optik (IO) lassen sich miniaturisierte optische Schaltungen für die faseroptische Übertragungstechnik, die optische Meßtechnik und die optische Signalverarbeitung herstellen. Diese Technologie beruht

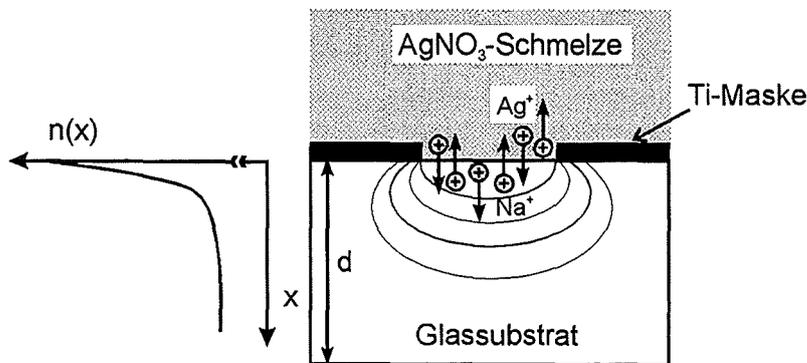


Abbildung 2.1: Thermischer Ionenaustausch (Na^+ gegen Ag^+ einer AgNO_3 -Schmelze) an einem Glassubstrat der Dicke d und schematischer Brechzahlverlauf $n(x)$. Die Strukturierung des IO-Wellenleiters erfolgt mit Hilfe einer Ti-Maske.

auf der Führung von Lichtwellen in einem planaren Substrat mittels transparenter Film- oder Streifenwellenleiter mit erhöhter Brechzahl. Neben CVD-Verfahren (Chemical Vapour Deposition) zur Abscheidung von Schichten aus der Gasphase, Ionenimplantation und Ätzprozessen werden die wellenleitenden Strukturen unter anderem durch Photolithographie und anschließenden Ionenaustausch hochpräzise und kostengünstig erhalten. Im Falle des Ionenaustausches werden Natrium- oder Ka-

limumionen in geeigneten Silikatgläsern durch höher polarisierbare, einwertige Ionen wie Ag^+ , Tl^+ oder Cs^+ über einen thermischen, beziehungsweise durch Anlegen eines elektrischen Feldes, in einem feldunterstützten Diffusionsprozeß ersetzt [24]-[26]. Wie in Abbildung 2.1 am Beispiel eines thermischen Ionenaustausches von Na^+ gegen Ag^+ -Ionen in einem Glassubstrat angedeutet ist, weisen integriert-optische Wellenleiter bedingt durch Diffusionsvorgänge während der Herstellung einen Brechzahlgradienten auf. Je nach Wahl der Substratmaterialien lassen sich neben passiven Bauteilen auch schaltbare (aktive) Komponenten herstellen [27]. Ein bevorzugtes Substrat für aktive Komponenten ist Lithiumniobat (LiNbO_3), dessen optische Eigenschaften durch Anlegen eines elektrischen Feldes beeinflussbar sind. Eine weitere Möglichkeit der Integrierten Optik ist die monolithische Integration verschiedener optischer Elemente, wie Laserlichtquellen und Detektoren auf GaAs- oder InP-Halbleiterbasis auf einem Chip. Obwohl der Einsatz von integriert-optischen Komponenten für die Nachrichtentechnik weit fortgeschritten ist, steht die Entwicklung mehrmodiger, dämpfungsarmer Wellenleiterstrukturen für die chemische Sensorik erst am Anfang ihrer Entwicklung.

2.2 Grundlagen der Lichtausbreitung in dielektrischen Wellenleitern

Eine vollständige Beschreibung der Lichtausbreitung in dielektrischen Wellenleitern kann nur im Rahmen der Wellenoptik basierend auf den Maxwell-Gleichungen erfolgen. Einen einfacheren und anschaulicheren Zugang zur Lichtausbreitung in Wellenleitern bietet die strahlenoptische Betrachtung der Vorgänge. Dabei wird die Ausbreitung ebener elektromagnetischer Wellen vereinfachend durch Lichtstrahlen auf geometrische Weise beschrieben.

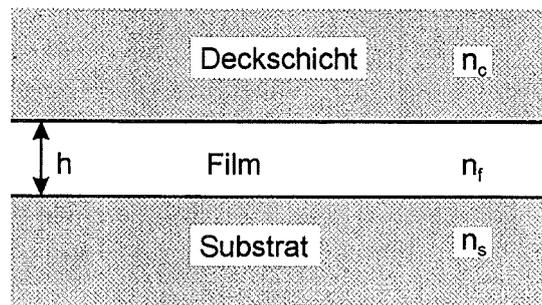


Abbildung 2.2: Querschnitt durch einen planaren Filmwellenleiter der Dicke h und der Brechzahl n_f , der zwischen einem Substrat und einer Deckschicht mit den Brechzahlen n_s und n_c angeordnet ist.

Der einfachste dielektrische Wellenleiter ist ein planarer Filmwellenleiter mit einem Brechungsindex n_f , der sich zwischen einer Substrat- und einer Deckschicht mit den Brechzahlen n_s und n_c befindet, wobei beide Brechzahlen kleiner als n_f sind. Das Deckmaterial ist häufig Luft ($n_c = 1$) oder bei chemischen Sensoren ein Polymer. Im Falle eines asymmetrischen Filmwellenleiters, wie er in Abbildung 2.2 skizziert ist, gilt beispielsweise: $n_f > n_s > n_c$. Bei symmetrischen Filmwellenleitern haben Substrat und Deckmaterial den gleichen Brechungsindex. Typische Brechzahlunterschiede der einzelnen Schichten liegen zwischen 10^{-3} bis 10^{-1} und die Filmdicken zwischen einigen wenigen bis mehreren hundert Mikrometern.

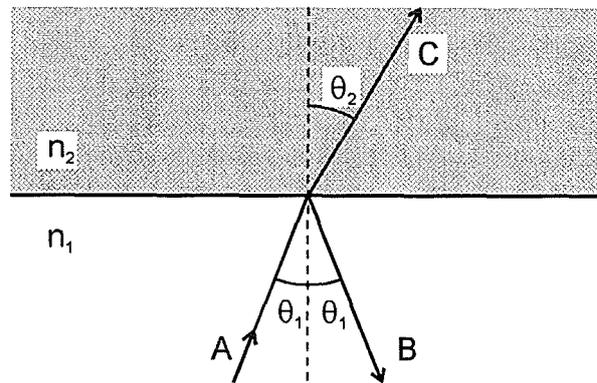


Abbildung 2.3: Strahlenverlauf bei Brechung und Reflexion an der Phasengrenze zweier Medien mit den Brechzahlen $n_1 > n_2$.

Grundlage der Lichtführung in Wellenleitern ist das Prinzip der Totalreflexion an der Phasengrenze zweier nicht absorbierender Materialien mit unterschiedlichen Brechzahlen. Trifft ein Lichtstrahl, welcher ein Medium mit dem Brechungsindex n_1 durchläuft, unter einem bestimmten Einfallswinkel Θ_1 zur Flächennormalen der Phasengrenze zu einem zweiten Medium mit dem Brechungsindex n_2 , so wird ein Teil des Lichtes nach dem Gesetz von Snellius mit einem Winkel Θ_2 in das andere Medium gebrochen [28].

$$n_1 \sin \Theta_1 = n_2 \sin \Theta_2 \quad (2.1)$$

Der restliche Teil des Lichtes wird an der Phasengrenze reflektiert. Die Amplitude der reflektierten Welle B lässt sich aus dem Reflexionskoeffizienten r und der Amplitude der einfallenden Welle A anhand der Fresnel-Gleichungen berechnen ($B = r \cdot A$). Für die TE-Polarisation (elektrisches Feld steht senkrecht zur Einfallsebene, aufgespannt aus der Wellennormalen und der Phasengrenzflächennormalen) ist der Reflexionskoeffizient r_{TE} durch folgende Beziehung gegeben [29]:

$$r_{TE} = \frac{n_1 \cos \Theta_1 - \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \Theta_1}}{n_1 \cos \Theta_1 + \sqrt{n_2^2 - n_1^2 \sin^2 \Theta_1}} \quad (2.2)$$

Analoge Beziehungen sind in der Literatur [28, 29] für die TM-Polarisation (magnetisches Feld steht senkrecht zur Einfallsebene) beschrieben. Vergrößert man den Einfallswinkel Θ_1 , bis Θ_2 einen Wert von 90° annimmt, so hat man den kritischen Winkel Θ_c erreicht, der wie folgt berechnet wird:

$$\sin \Theta_c = \frac{n_2}{n_1} \quad (2.3)$$

Für Einfallswinkel kleiner als Θ_c ist der Reflexionskoeffizient r reell und kleiner eins. Ist $\Theta_1 > \Theta_c$, so wird r imaginär und der Betrag $|r|$ ist gleich eins. In diesem Falle wird das Licht total reflektiert. Für einen asymmetrischen Filmwellenleiter mit $n_f > n_s > n_c$ bedeutet dies, daß für jede Phasengrenzfläche ein kritischer Winkel ($\Theta_{c,c} < \Theta_{c,s}$) vorliegt. Ist Θ_f , welches dem obigen Θ_1 entspricht, kleiner als der kleinere kritische Winkel, so wird das Licht nicht geführt, sondern lediglich gebrochen und damit ausgekoppelt. Liegt Θ_f zwischen beiden kritischen Winkeln, so wird das Licht als Substratmode geführt. Mit dem Begriff „Moden“ werden die erlaubten Einfallswinkel und die damit verbundenen Strahlengänge bezeichnet. Erst wenn der größere kritische Winkel überschritten wird, kann man von einem geführten Lichtstrahl reden. In diesem Fall bewegt sich das Licht auf einem Zickzackpfad durch den Filmwellenleiter. In der Realität sind allerdings nicht alle möglichen Einfallswinkel zur Flächennormalen der Phasengrenzfläche mit $\Theta_f > \Theta_{c,c}$ und $\Theta_f > \Theta_{c,s}$ erlaubt.

Mit Hilfe des strahlenoptischen Modells läßt sich allerdings nicht vorhersagen, welche Winkel als geführte Moden erlaubt sind. Zu diesem Zweck muß der Wellencharakter des Lichtes berücksichtigt werden. Dabei nimmt man an, daß die Filmwellen sich aus der Überlagerung von homogenen ebenen Wellen durch Totalreflexion an Filmober- und Filmunterseite auf Zickzackbahnen, wie in Abbildung 2.4 skizziert, entlangbewegen. Dabei wandern sie mit dem Phasenkoeffizienten $k \cdot n_f$ im Wellenleiter unter dem Winkel Θ zur Flächennormalen nach oben bzw. nach unten. Die Vakuumwellenzahl k ist dabei umgekehrt proportional zur Wellenlänge λ des Lichts:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (2.4)$$

Im Wellenleiterfilm als dielektrisches Medium mit dem Brechungsindex n_f wird die Phasenänderung der Filmwelle in Ausbreitungsrichtung z durch die Phasenausbreitungskonstante β beschrieben:

$$\beta = k_z = k \cdot n_f \sin \Theta \quad (2.5)$$

Dabei ist zu berücksichtigen, daß die Lichtausbreitung durch ein Medium mit dem Brechungsindex $n_f > 1$ im Vergleich zum Vakuum ($n = 1$) langsamer erfolgt. β ist, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, die Projektion des Phasenkoeffizienten $k \cdot n_f$ in z -Richtung [30]. Damit sich eine geführte Mode ausbilden kann, müssen alle Teilwellen trotz ihrer räumlich versetzten Wege konstruktiv zu einem Gesamtfeld interferieren. Dies ist der Fall, wenn sich in transversaler Richtung eine stehende Welle ausbildet, d. h. die transversale Phasenverschiebung Φ_{ges} einer Teilwelle ein ganzzahliges Vielfaches m von 2π ist. Die Phasenverschiebung Φ_{ges} setzt sich aus dem optischen Weg

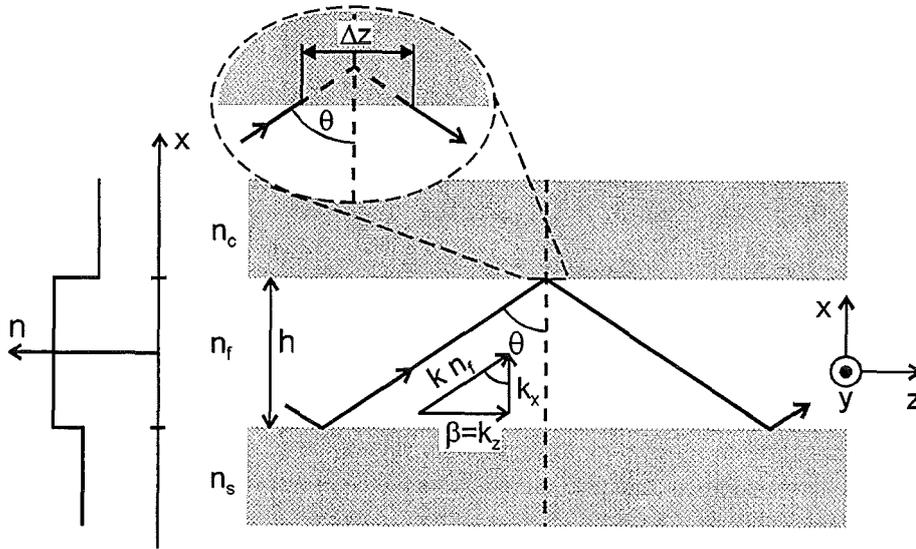


Abbildung 2.4: Seitenansicht eines Filmwellenleiters und skizzierter Verlauf eines geführten Lichtstrahles mit Goos-Hänchen-Verschiebung Δz .

zwischen den zwei Totalreflexionen an Substrat und Superstrat gegebenen Anteil k_x multipliziert mit der Filmwellenleiterdicke h sowie den beiden Phasenverschiebungen Φ_s und Φ_c bei der Reflexion an den Phasengrenzen zu Substrat und Deckmaterial zusammen [29]:

$$k_x = k \cdot n_f \cos \Theta \quad (2.6)$$

$$\Phi_{ges} = 2hkn_f \cos \Theta - 2\Phi_s - 2\Phi_c = m2\pi \quad (2.7)$$

Die Phasensprünge bei der Reflexion an den Phasengrenzen lassen sich für die TE-Polarisation, nach Einsetzen der betreffenden Brechzahlen und Einfallswinkel, über folgende Gleichungen berechnen:

$$\tan \Phi_s^{TE} = \frac{\sqrt{n_f^2 \sin^2 \Theta - n_s^2}}{n_f \cos \Theta}; \quad \tan \Phi_c^{TE} = \frac{\sqrt{n_f^2 \sin^2 \Theta - n_c^2}}{n_f \cos \Theta} \quad (2.8)$$

Anschaulich lassen sich diese Phasenverschiebungen durch die Goos-Hänchen-Verschiebung bei der Totalreflexion erklären [31]-[33]. Wie in Abbildung 2.4 vergrößert skizziert ist, dringt bei der Reflexion der Lichtstrahl in das optisch dünnere Medium ein. Zwischen einfallenden und reflektierten Wellen kommt es je nach Brechzahl, Einfallswinkel Θ und Polarisation zu einer kleinen örtlichen Verschiebung Δz , die sich durch die in Gleichung (2.8) angegebenen Phasenverschiebungen äußert. Den Bereich, den der Lichtstrahl im optisch dünneren Medium durchläuft, bezeichnet man als evaneszentes Feld.

In einem Filmwellenleiter, wie er in Abbildung 2.4 dargestellt ist, werden nur die Moden geführt, die die Bedingung $kn_s < \beta < kn_f$ erfüllen. Innerhalb dieses

Bereiches für β und den damit möglichen Einfallswinkeln ergeben jedoch nur wenige Winkel (Moden) in Gleichung (2.7) eingesetzt ein ganzzahliges m . Nach [29] läßt sich die Anzahl der geführten Moden M mit folgender Näherungsgleichung abschätzen:

$$M \leq \frac{2h}{\lambda} \sqrt{n_f^2 - n_s^2} \quad (2.9)$$

Abhängig vom Wellenleiterdurchmesser h können bei gegebener Wellenlänge λ und Brechzahlverhältnissen drei Fälle unterschieden werden.

- Bei sehr kleinen Wellenleiterdimensionen unterhalb einer als Cut-Off-Durchmesser bezeichneten Dicke erfolgt keine Lichtführung, da die Teilstrahlen nicht mehr konstruktiv interferieren können.
- Bei Wellenleiterdimensionen wenig oberhalb des Cut-Off-Durchmessers ist nur eine Mode erlaubt ($M = 1$). Man spricht von Monomode-Wellenleitern.
- Bei größeren Wellenleiterdimensionen handelt es sich um Multimode-Wellenleiter, bei denen mehrere Moden erlaubt sind ($M \geq 2$).

2.2.1 Streifenwellenleiter

Bei dem in dieser Arbeit zum Aufbau von IO-Sensoren an der Oberfläche des Substratglases erzeugten Wellenleiter handelt es sich allerdings nicht um relativ einfach beschreibbare Filmwellenleiter, sondern um Streifenwellenleiter, bei denen die wellenleitende Zone in y -Richtung eine endliche Ausdehnung besitzt (siehe Abb. 2.5). In diesem Fall kommt es sowohl in x - als auch in y -Richtung zur Ausbildung von stehenden Wellen. Erschwerend kommt hinzu, daß aufgrund des Herstellungsprozesses kein räumlich scharf abgegrenztes Brechzahlprofil, wie es auf der linken Seite in Abbildung 2.5 dargestellt ist, vorliegt, sondern die wellenleitende Zone einen Brechungsindexgradienten aufweist. Eine geschlossene mathematische Behandlung ist

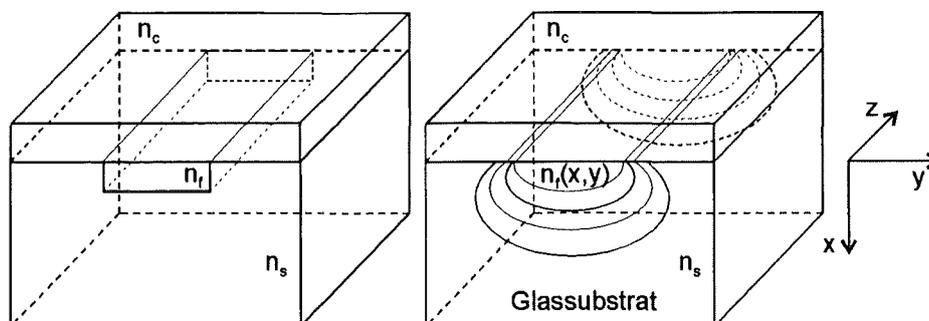


Abbildung 2.5: Bündig versenkte Streifenwellenleiter (links: idealer Streifenwellenleiter, rechts: realer Streifenwellenleiter) an der Oberfläche eines Substratglases.

in diesem Falle nicht mehr möglich und es müssen numerische Näherungsverfahren angewendet werden [29, 34]. Um jedoch den Einfluß der Superstratbrechzahl und der Wellenleiterdimensionen auf die Lichtführungseigenschaften und damit die Signale des IO-Sensors verstehen zu können, ist das im vorigen Abschnitt vorgestellte Modell eines Filmwellenleiters mit einem stufenförmigen Brechzahlprofil ausreichend.

2.2.2 Evaneszentes Feld

Anhang der Lösung der Maxwell'schen Gleichungen ergibt sich, daß im Falle geführter Moden die Amplitude E des elektrischen Feldes, bei der Totalreflexion an der Phasengrenze zum optisch dünneren Medium, im optisch dünneren Medium exponentiell abklingt (siehe Anhang B.1). Dieser Bereich wird als das evaneszente Feld oder als quergedämpfte Welle bezeichnet [35].

$$E = E_0 \cdot \exp\left(-\frac{x}{d_p}\right) \quad (2.10)$$

E_0 ist die Amplitude des elektrischen Feldes an der Phasengrenze, an welcher der sinusförmige Feldverlauf im Wellenleiter stetig in den exponentiellen Verlauf im angrenzenden optisch dünneren Medium übergeht. Im Hinblick auf den IO-Sensor ist hierbei die Phasengrenze Glas/Sensormembran von besonderem Interesse. Aus der Lösung von Gleichung (B.11) (siehe Anhang) läßt sich folgende Beziehung für die Eindringtiefe d_p des evaneszenten Feldes in das optisch dünnere Medium ableiten:

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_f \sqrt{\sin^2 \Theta - \left(\frac{n_c}{n_f}\right)^2}} \quad (2.11)$$

Typische Werte für d_p liegen im Bereich der Wellenlänge λ des reflektierten Lichtes. Für Einfallswinkel Θ nahe dem kritischen Winkel und für kleine Brechungsindexunterschiede zwischen n_f und n_c steigt die Eindringtiefe sehr stark an und wird für $\Theta = \Theta_c$ unendlich, d. h. die gesamte Lichtenergie wird ausgekoppelt.

Gleichung (2.11) gilt jedoch nur für eine Mode bei monochromatischem Licht. Im Falle des in dieser Arbeit verwendeten IO-Sensors sind aufgrund der Wellenleiterdimensionen von ca. $30 \times 20 \mu\text{m}^2$ und der Brechzahlunterschiede zwischen wellenleitender Zone und Superstrat mehrere Moden erlaubt. Diese Moden werden von einer inkohärenten, breitbandig emittierenden Lichtquelle angeregt. Will man den Anteil der im evaneszenten Feld geführten Energie ermitteln, so müssen alle angeregten Moden und alle Wellenlängen berücksichtigt werden, was nur über numerische Näherungsverfahren mit großem Rechenaufwand möglich ist. Zum besseren allgemeinen Verständnis kann man die Vorgänge jedoch mit einer Multimode-Lichtleiterfaser vergleichen. Dafür ist nach einer Näherungsrechnung der im Superstrat geführte

Energieflußanteil P_c , bezogen auf den gesamten Energiefluß P im Wellenleiter, durch folgende Beziehung gegeben [36]:

$$\frac{P_c}{P} = \frac{1}{M} \int_0^M \frac{m}{M(2M - 2m)^{1/2}} dm = \frac{4}{3\sqrt{M}} \quad (2.12)$$

Dabei werden die Beiträge der einzelnen Moden mit dem Index m über alle Moden M integriert. Die Energie im evaneszenten Feld ist nach dieser Näherung lediglich eine Funktion der Anzahl der möglichen Moden M und wird für einen Monomode-Lichtwellenleiter maximal. Nach Gleichung (2.9) hängt die Anzahl der geführten Moden unter anderem von den Wellenleiterdimensionen ab, so daß bei einem Multimode-Lichtleiter mit abnehmenden Wellenleiterdimensionen der Anteil der Energie im evaneszenten Feld zunimmt. Je weniger Moden allerdings erlaubt sind, desto weniger Lichtleistung wird insgesamt im Wellenleiter geführt. Dies führt bei den IO-EFA-Messungen zu einem schlechteren Signal-Rausch-Verhältnis im Vergleich zu Messungen an Lichtleitfasern mit größerem Wellenleiterquerschnitt.

2.2.3 Dämpfungsverluste

In den vorangegangenen Abschnitten ist deutlich geworden, daß die Ausbreitung elektromagnetischer Wellen in einem dielektrischen Wellenleiter durch Totalreflexion nicht ohne Verluste abläuft. Die Summe aller Verluste wird als Dämpfung bezeichnet. Sie entscheidet über die Verwendbarkeit eines integriert-optischen Wellenleiters als Sensorelement. Die längenabhängige Dämpfung B wird üblicherweise in dB cm^{-1} angegeben. Die in dieser Arbeit eingesetzten IO-Wellenleiter haben bei 1600 nm typische Dämpfungen im Bereich zwischen 0.1 und 0.2 dB cm^{-1} . Die Werte für die in der Nachrichtentechnik verwendeten Lichtleitfasern liegen im Vergleich dazu bei 800 nm in der Größenordnung unter 3 dB km^{-1} [37]. Die Lichtintensität I nimmt bei der Ausbreitung mit der Länge z des Wellenleiters näherungsweise nach einer Exponentialfunktion ab [33].

$$I(z) = I_0(z = 0) \cdot \exp(-\alpha_D z) \quad (2.13)$$

B ist definiert als:

$$B = -\frac{10}{z} \cdot \log \frac{I}{I_0} = 10 \log(e) \cdot \alpha_D \quad (2.14)$$

Dabei betrachtet man die bei $z = 0$ in die Wellenleiterstruktur eingekoppelte Lichtintensität I_0 und die an der Stelle z noch geführte Intensität $I(z)$. Verursacht werden diese Dämpfungsverluste durch eine ganze Reihe verschiedener Mechanismen. So hängt der Dämpfungskoeffizient α_D von der Absorption des Glases und von Streulichtverlusten im Glas ab. Die Streulichtverluste werden durch Inhomogenitäten im Brechzahlprofil des Wellenleiters und durch die Oberflächenrauigkeit des Substratglases verursacht. Die Streumechanismen sind vorwiegend vom Typ der Rayleigh-Streuung [33]. Ist die Wellenleiterstruktur beschichtet, so trägt die Eigenabsorption

des Superstrates zusätzlich zur Dämpfung bei. Wie in Kapitel 2.2.2 gezeigt wurde, ist dieser Anteil über die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes von den Wellenleiterdimensionen abhängig. Ein weiterer Beitrag zur Dämpfung sind Strahlungsverluste, die durch Biegungen in der Wellenleiterstruktur verursacht werden. Anschaulich läßt sich dies dadurch erklären, daß beim Übergang von einem geraden zu einem gebogenen Wellenleiter die Lichtstrahlen unter einem steileren Winkel auf den Fasermantel treffen, als dies im geraden Teil des Lichtwellenleiters der Fall ist. Wird dabei der kritische Winkel der Totalreflexion Θ_c unterschritten, so werden diese Moden ausgekoppelt. Zusätzlich können an lokalen Abnahmen der Brechzahl Differenz zwischen Superstrat und wellenleitender Zone Lichtverluste durch Strahlung auftreten, wenn an diesen Stellen Θ_c größer ist als an ungestörten Stellen des Lichtwellenleiters. Dann werden alle Moden mit $\Theta_i < \Theta_c$ ausgekoppelt.

2.3 Meßprinzip des IO-EFA-Sensors

Ein integriert-optischer Lichtwellenleiter wird erst dann zu einem chemischen Sensor, wenn er mit einem geeigneten Polymer als Superstrat beschichtet ist. Diese Polymermembran reichert die Analytmoleküle aus der wäßrigen Probe heraus an und hält störende Wassermoleküle vom evaneszenten Feld des integriert-optischen Lichtwellenleiters fern. Die angereicherten unpolaren organischen Spezies verändern die optischen Eigenschaften der Polymermembran und lassen sich über das evaneszente Feld detektieren.

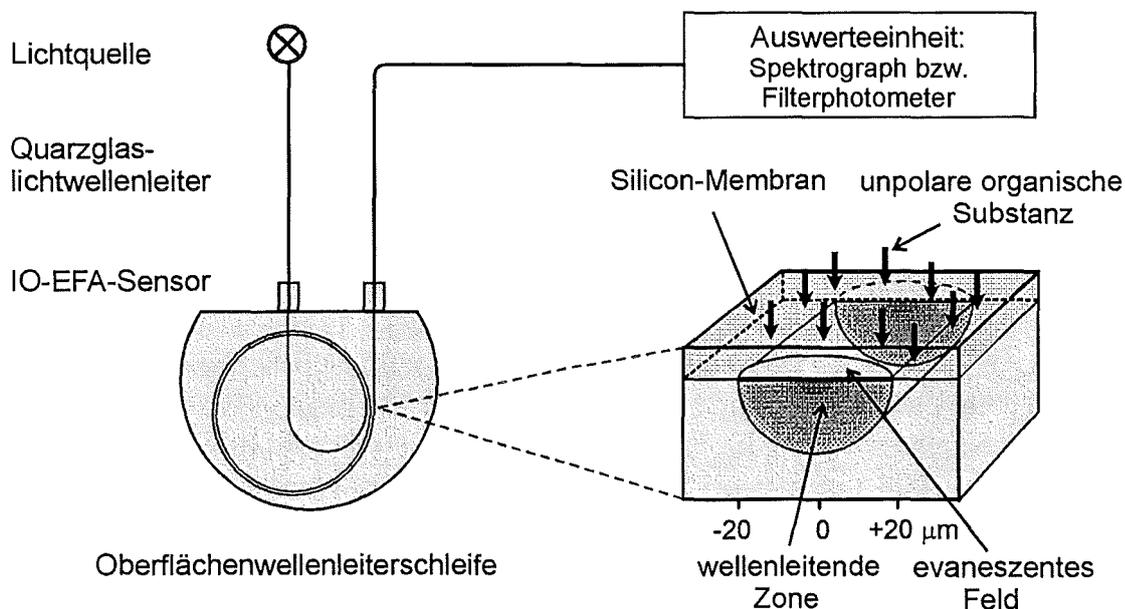


Abbildung 2.6: Schema des EFA-Meßprinzips und des optischen Aufbaus für Absorptionsmessungen mit dem IO-EFA-Sensor.

Zur Messung wird das kontinuierliche Licht einer Wolframhalogenlampe über eine Quarzglaslichtleitfaser zum IO-Sensor geleitet, dort in die Wellenleiterstruktur eingekoppelt und durch Totalreflexion geführt. Dabei wird das Licht im evaneszenten Feld des IO-Lichtwellenleiters durch die in der Polymermembran angereicherten Analytmoleküle teilweise absorbiert. Das abgeschwächte Meßlicht wird über eine zweite Lichtleitfaser zu einer spektroskopischen Auswerteeinheit geführt. Diese Meßtechnik wird als Evaneszent-Feld-Absorptions (EFA)-Spektroskopie oder auch als abgeschwächte Totalreflexions (ATR)-Spektroskopie bezeichnet. In Abbildung 2.6 ist der schematische Aufbau einer solchen EFA-Meßanordnung dargestellt.

Das bei einer EFA-Messung mit dem integriert-optischen Sensor beobachtete spektrale dekadische Absorptionsvermögen, welches in dieser Arbeit als Extinktion bezeichnet wird, läßt sich in erster Näherung mit dem einer polymerummantelten Lichtleitfaser vergleichen. Bei einem solchen Fasersensor setzt sich die Extinktion eines EFA-Experiments additiv aus einem absorptiven und einem refraktiven Anteil nach folgender Gleichung zusammen [16]:

$$E = -\log \frac{I}{I_0} = \eta \gamma \epsilon_m c_p L + \log \frac{NA_0^2}{NA^2} \quad (2.15)$$

$$NA = \sqrt{n_f^2 - n_c^2} \quad (2.16)$$

Dabei ist I die transmittierte Lichtintensität für den beladenen Sensor während der Messung und I_0 die Intensität des unbeladenen Sensors im Referenzzustand. Der erste Term in Gleichung (2.15) hat formale Ähnlichkeit mit dem Lambert-Beerschen-Gesetz:

$$dI = -\alpha c_p I dx \Rightarrow -\log \frac{I}{I_0} = \frac{\alpha}{\ln(10)} c_p d \quad \text{mit} \quad \frac{\alpha}{\ln(10)} = \epsilon_m \quad (2.17)$$

Danach ist die Lichtschwächung dI proportional zum molaren Absorptionskoeffizienten α bzw. zum molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ϵ_m des Analyten, seiner Konzentration c_p in der Polymermembran und der optischen Weglänge d . Übertragen auf die Signale des IO-Sensors ist die optische Weglänge durch die aktive Wellenleiterlänge L zu ersetzen. Der zusätzliche Faktor η berücksichtigt die Tatsache, daß nur ein kleiner Teil der transmittierten Lichtleistung im evaneszenten Feld geführt wird. Ausgehend von den vorherigen Überlegungen zum evaneszenten Feld in Kapitel 2.2.2 ist im Falle des IO-Sensors η eine empirische Größe, welche von den Wellenleiterdimensionen, der Wellenlänge des Lichtes und der Brechzahl-differenz zwischen Wellenleiter und Superstrat abhängig ist. Der zweite Korrekturfaktor γ berücksichtigt die Tatsache, daß aufgrund der teils sehr unterschiedlichen spektralen Auflösungsvermögen der verwendeten Auswerteeinheiten ein im Vergleich zum „wahren“ molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ϵ_m kleinerer systemabhängiger effektiver Extinktionskoeffizient ϵ gemessen wird.

$$\epsilon = \gamma \epsilon_m \quad (2.18)$$

Der zweite Term in Gleichung (2.15) wird bestimmt durch die numerische Apertur NA_0 des unbeladenen Sensors und der numerischen Apertur NA des beladenen Sensors. Bei der Berechnung von NA ist in Gleichung (2.16) für den Superstratbrechungsindex n_c , der sich bei der Analytanreicherung einstellende Mischungsbrechungsindex einzusetzen. Die Änderung der Superstratbrechzahl verschiebt die EFA-Spektren um einen zusätzlichen Extinktionsanteil. Dieser refraktive Anteil spiegelt die Änderung der vom Sensor zwischen Referenz und Messung transmittierten Lichtleistung wider. Übertragen auf einen integriert-optischen Streifenwellenleiter kann jedoch der refraktive Term in Gleichung (2.15), aufgrund der unterschiedlichen Geometrie im Vergleich zu einer Faser, nur zur qualitativen Beschreibung herangezogen werden. Dies wird besonders für den Fall asymmetrischer IO-Wellenleiter deutlich, bei denen der Superstratbrechungsindex n_c kleiner ist als der des Glassubstrates n_s , in welchem die wellenleitende Zone eingebettet ist. Der kritische Winkel der Totalreflexion für das im Streifenwellenleiter geführte Licht wird dann vor allem durch den Substratbrechungsindex n_s bestimmt.

$$\sin \Theta_c = \frac{n_s}{n_f} \quad (2.19)$$

Erst bei Polymersuperstratbrechzahlen oberhalb der Brechzahl des Glassubstrates wird sich eine deutliche Änderung der vom IO-Sensor transmittierten Lichtleistung in Abhängigkeit von der Polymerbrechzahl beobachten lassen.

2.3.1 Anomale Dispersion

Bei allen bisherigen Überlegungen wurde davon ausgegangen, daß der Brechungsindex eines Materials mit steigender Wellenlänge nur geringfügig abnimmt. Dieses Verhalten wird als normale Dispersion bezeichnet und ist bei nicht absorbierenden Stoffen anzutreffen. Da mit dem Sensor Moleküle über Absorptionsmessungen im evaneszenten Feld eines Lichtleiters bestimmt werden sollen, muß allerdings auch der Einfluß der anomalen Dispersion auf das Meßsignal in Betracht gezogen werden. Im Bereich um eine Absorptionsbande weicht der Brechzahlverlauf von dem der normalen Dispersion ab. Der Brechungsindex wird in diesem Bereich zu einer komplexen Größe \tilde{n} [35].

$$\tilde{n} = n(1 - i\kappa) \quad (2.20)$$

$$\kappa = \frac{\alpha\lambda}{4\pi n} = \frac{\epsilon_m c \ln(10)\lambda}{4\pi n} \quad (2.21)$$

Der Absorptionsindex κ ist mit dem Absorptionskoeffizienten α des Lambert-Beerschen Gesetzes (2.17) verknüpft. In der Spektroskopie wird in der Regel der molare dekadische Extinktionskoeffizient ϵ_m anstelle von α verwendet. Bei sehr intensiven Banden und langwelligem Licht kann es vorkommen, daß der kritische Winkel durch den Absorptionsindex größer wird als der Einfallswinkel des Lichtes. Die Totalreflexion geht in dem betroffenen Winkelbereich in normale Reflexion über und

der Verlauf der gemessenen Absorptionsbande wird im Vergleich zu einem in Transmission gemessenen Küvettenpektrum verzerrt [35]. Setzt man die für den NIR-Spektralbereich typischen Zahlenwerte in Gleichung (2.21) ein, so ist der erhaltene Absorptionsindex κ zu klein, um einen meßbaren Einfluß auf den Brechungsindex und damit auf die gemessenen EFA-Absorptionsbanden zu haben (siehe Tabelle 2.1). Außerdem ist die bei EFA-Experimenten anzutreffende Analytkonzentration im Polymeren, ein Vielfaches kleiner als im berechneten Extremfall der reinen Analytphase. Für die Messungen mit dem IO-EFA-Sensor kann somit der Einfluß der anomalen Dispersion vernachlässigt werden.

Tabelle 2.1: Berechnung des Absorptionsindex κ für die Trichlorethenabsorptionsbande bei 1650 nm. ϵ_m wurde anhand eines NIR-Spektrums von reinem TCE über eine Küvettenmessung ermittelt.

λ [nm]	1650
c [mol l ⁻¹]	11.1
$n(1650 \text{ nm})^a$	1.465
ϵ_m [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	0.77
κ	$1.8 \cdot 10^{-4}$

^a abgeschätzt über Dispersionkurve

2.3.2 Grundlagen der NIR-Spektroskopie

Die Absorption infraroter Strahlung einer bestimmten Wellenlänge durch ein Molekül regt die Atome im Molekülgerüst zum Schwingen an. Um diese Schwingungen anregen zu können, muß das Molekül bzw. die chromophore Gruppe ein sich während der Schwingung veränderndes Dipolmoment besitzen. Dieses veränderliche Dipolmoment dient als Antenne für die Anregung durch elektromagnetische Strahlung. Im Gegensatz zu makroskopischen Schwingungsvorgängen sind für die Schwingungen von Atomen nur ganz bestimmte Energien erlaubt. Durch Absorption eines Lichtquants kann eine Schwingung auf ein höheres erlaubtes Energieniveau angeregt werden.

Die theoretischen Grundlagen der Schwingungsspektroskopie, sind in einschlägigen Lehrbüchern [38, 39] zu finden. Als wichtiges Ergebnis, ist allerdings folgende Beziehung zur Berechnung der Energieeigenwerte eines anharmonischen Oszillators festzuhalten:

$$E(v) = h\nu_0\left(v + \frac{1}{2}\right) - X_{G1}h\nu_0\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + Y_{G1}h\nu_0\left(v + \frac{1}{2}\right)^3 - \dots \quad (2.22)$$

X_{Gl} und Y_{Gl} werden als Anharmonizitätskonstanten bezeichnet. Typische Werte für die Anharmonizitätskonstante X_{Gl} liegen für CH-Schwingungen zwischen 0.01 und 0.05 [40]; Y_{Gl} und die höheren Terme sind meist so klein, daß sie in der Praxis vernachlässigt werden können. Bei der Herleitung von Gleichung (2.22) wurde der Anharmonizität der Schwingung Rechnung getragen. So wurde berücksichtigt, daß bei der Annäherung der Atome, diese sich aufgrund ihrer Coulomb-Wechselwirkung stärker abstoßen als bei einem harmonischen Oszillator. Umgekehrt verringert sich mit zunehmendem Abstand von der Gleichgewichtslage die Elektronendichte in der Bindung, was zu einer Verringerung der Rückstellkraft und somit zu einem Abflachen der Potentialkurve bei großen Auslenkungen führt. Nach Gleichung (2.22) werden die Abstände zwischen den einzelnen Energieniveaus mit steigendem v immer kleiner. Durch die Anharmonizität der Schwingung ist es möglich, die Dissoziation der Bindung zu erklären. Die Auswahlregel erlaubt für den anharmonischen Oszillator Übergänge mit $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$, womit das Auftreten von Obertönen $\Delta v \geq \pm 2$ erklärt werden kann. Im Vergleich zu den Grundtonschwingungen haben die Obertöne 10 bis 100 mal kleinere Übergangswahrscheinlichkeiten.

Betrachtet man die Möglichkeiten, die Schwingungsspektroskopie bei faser- oder integriert-optischen Sensoren zu nutzen, so stößt man bei der Nutzung von Licht des mittleren Infrarotgebiets, das im Wellenlängenbereich zwischen 2500 und 15000 nm liegt und in welchem hauptsächlich die Grundtonschwingungen ($\Delta v = \pm 1$) in Molekülen angeregt werden, schnell an technische Grenzen. Gegenwärtig ist man noch nicht in der Lage, Licht dieses Wellenlängenbereichs über weite Strecken in Lichtwellenleitern zu führen. Bereits nach wenigen Metern ist das transmittierte Meßlicht durch die Eigenabsorption des Wellenleitermaterials absorbiert. Deutlich überlegen ist der Einsatz von Quarzglasfasern, die im Nah-Infrarotbereich (NIR) von 780 bis 2500 nm sehr gute Transmissionseigenschaften besitzen. In diesem Spektralbereich werden vor allem Oberton- und Kombinationsbanden angeregt. Bei den dort beobachteten Banden handelt es sich vorwiegend um die Obertöne der CH-, NH- und OH-Valenzschwingungen [41]. Für die Quantifizierung von organischen Substanzen mittels EFA-Messungen ist der Wellenlängenbereich der 1. Oberton-schwingungen von CH-Gruppen zwischen 1600 und 1750 nm besonders interessant. Im Falle von Mehrkomponentensystemen kann es zur Überlagerung der verschiedenen CH-Banden kommen und man muß sich auf die Angabe von Summenparametern beschränken oder zur quantitativen Bestimmung einzelner Substanzen chemometrische Auswerteverfahren heranziehen [19, 42].

2.4 Polysiloxane als Sensormembran

2.4.1 Auswahl des Membranmaterials

Bei der Auswahl eines Beschichtungsmaterials für den integriert-optischen Lichtwellenleiter sind eine ganze Reihe von Faktoren zu berücksichtigen, da im Einsatz als extrahierende Sensormembran für unpolare organische Substanzen bestimmte thermodynamische, spektroskopische, chemische und mechanische Eigenschaften benötigt werden. Ein geeignetes Membranpolymer sollte die folgenden Charakteristiken besitzen:

- Das Polymer sollte ein gutes Lösungsvermögen für die aus der wäßrigen Phase anzureichernden Substanzen besitzen, um eine möglichst hohe Analytkonzentration im evaneszenten Feld und damit eine hohe Sensitivität der EFA-Messung zu gewährleisten.
- Eine große Permeabilität für die Analyte ist eine Voraussetzung für kurze Ansprechzeiten. Bei gegebenen Verteilungskoeffizienten bedeutet dies, daß die Diffusionskoeffizienten der organischen Substanzen im Polymer groß sein müssen.
- Die mechanischen Eigenschaften sollen zunächst eine gute Beschichtbarkeit der Sensoren erlauben und nach der Aushärtung eine widerstandsfähige, kratzfeste Schicht liefern.
- Um die Membran dauerhaft auf dem Glassubstrat zu fixieren, sollte sie nach Möglichkeit chemisch an dieses angebunden werden können und eine hohe chemische Resistenz gegenüber allen Substanzen in der Probe besitzen.
- Das Absorptionsspektrum des Polymers im nahen Infrarot sollte möglichst bandenarm sein, damit die Eigenabsorption die Detektion der Analyte nicht stört. Desweiteren muß die spektrale Transparenz auch in Kontakt mit Wasser erhalten bleiben, d.h. es dürfen keine Streulichtverluste durch Trübung des Polymers auftreten.
- Die Polymerbrechzahl sollte möglichst nahe an der wellenleitenden Zone liegen. Dabei ist ein Optimum zwischen Signal-Rausch-Verhältnis und Sensitivität anzustreben.

2.4.2 Organofunktionalisierte Silicone

Für die Evaneszent-Feld-Spektroskopie im NIR spielt bei den oben genannten Anforderungen besonders der Superstratbrechungsindex eine wichtige Rolle. Sein Wert sollte bei der Anpassung an den Brechungsindex des Glassubstrates in einem Bereich von 1.44 bis 1.47 einfach einstellbar sein. Diese Forderung schränkt die Auswahl der

in Frage kommenden Polymere stark ein, da die meisten Polymere größere Brechzahlen aufweisen (Tabelle 2.2). In früheren Arbeiten [14, 22] konnte gezeigt werden, daß organofunktionalisierte Silicone sich hervorragend für den Einsatz als extrahierende Sensormembran eignen.

Tabelle 2.2: Brechzahlen [43, 44] und Glastemperaturen [45] einiger als Sensormembran einsetzbarer Polymere.

Polymer	n_D^{20}	T_g [°C]
Poly(dimethylsiloxan)	1.40	-123
Poly(dimethyl-co-diphenylsiloxan)	1.43 – 1.49	-
Polypropylen, ataktisch, 0.8575 g cm^{-3}	1.4735	-23
Polyisobutylene	1.5089	-70
Polyethylen	1.51	-133
Polybutadien	1.52	-85

Die eingebürgerte Bezeichnung Silicone steht für die nach der IUPAC-Nomenklatur als Poly(organosiloxane) bezeichnete Substanzklasse. Silicone sind Polymere, bei denen das Polymergerüst vollständig durch eine alternierende Abfolge von Silizium- und Sauerstoffatomen aufgebaut ist. Die in einer linearen Polymerkette verbleibenden zwei freien Valenzen sind durch organische Reste R abgesättigt.

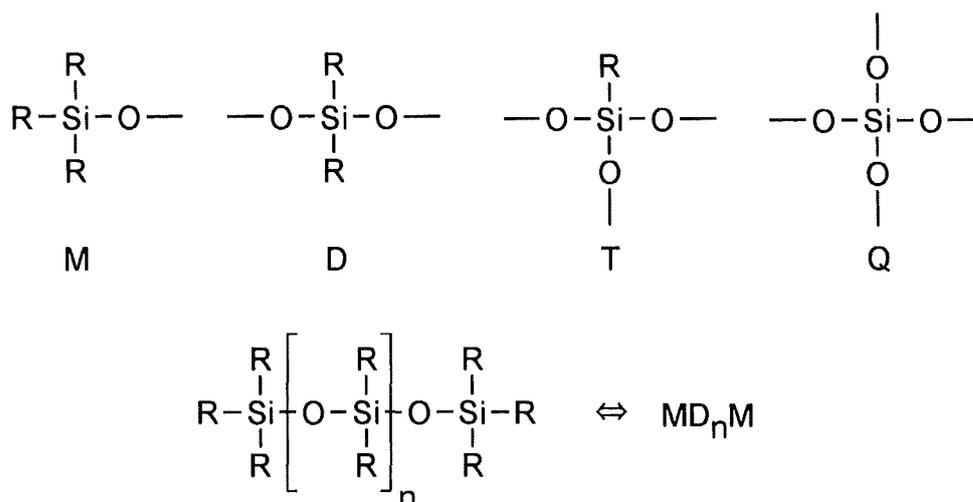


Abbildung 2.7: Strukturelemente mit Kurzschreibweise und allgemeine Strukturformel eines linearen, unverzweigten Silicons [46].

Formal läßt sich die Struktur der Silicone, wie in Abbildung 2.7 dargestellt, in vier Strukturelemente mit einer unterschiedlichen Anzahl an Si–O–Bindungen zerlegen. Für diese Strukturelemente hat sich entsprechend der Funktionalität eine spezielle Kurzschreibweise eingebürgert. In vielen technisch eingesetzten Siliconen sind vorwiegend Methyl- und Phenylgruppen als organische Reste anzutreffen. Zur Modifizierung der Eigenschaften werden häufig auch Vinyl-, Ethyl-, Trifluorpropyl-, Mercaptopropyl-, Acryloxypropylgruppen, Wasserstoffatome und eine ganze Reihe anderer Substituenten eingesetzt. Je nach Kombination dieser Strukturelemente werden unterschiedliche Polymere mit einem breit gefächerten Anwendungsspektrum erhalten [47]-[49]. Siliconöle bestehen meist aus linearen oder linear verzweigten Polymeren, deren Viskosität sich über den Polymerisationsgrad steuern läßt. Als Regler zur Steuerung des Polymerisationsgrades und zum Einfügen einer bestimmten chemischen Funktionalität werden monofunktionelle Gruppen M eingesetzt. Siliconkautschuke sind ein weitmaschiges Polymernetzwerk aus D_n Struktureinheiten mit wenigen T und Q–Vernetzungsstellen. Bei einem hohen Anteil von T- und Q–Struktureinheiten erhält man hochvernetzte Produkte wie z. B. Siliconharze.

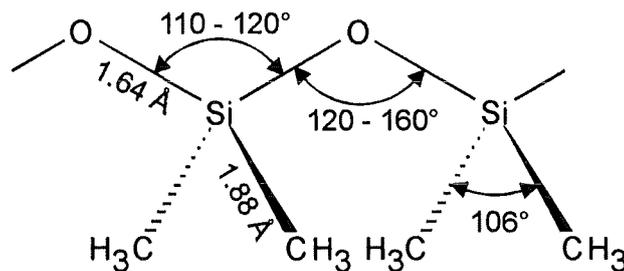


Abbildung 2.8: Struktur von Poly(dimethylsiloxan) [50, 51].

Anhand der Struktur des Poly(dimethylsiloxans) (PDMS), wie in Abbildung 2.8 skizziert, lassen sich eine ganze Reihe von Eigenschaften diskutieren. Die Si–O–Bindung ist gekennzeichnet durch ihren deutlich ionischen Charakter sowie durch die Wechselwirkung der besetzten p–Orbitale des Sauerstoffs mit den unbesetzten d–Orbitalen des Siliziums. Dies führt im Vergleich zu einer reinen Si–O–Valenzbindung (1.83 Å) zu einer deutlich kürzeren Bindungslänge von 1.64 Å und zu einer Abweichung der Bindungswinkel von denen des Tetraeders, wie sie in Quarzmodifikationen anzutreffen sind [50]. Je nach Polymerisationsgrad oder Ringgröße bei cyclischen Siloxanen sind in der Literatur Si–O–Si–Bindungswinkel zwischen 120 und 160° angegeben. Im Gegensatz zu den sehr flexiblen Si–O–Si–Bindungswinkeln ist der O–Si–O–Bindungswinkel deutlich starrer. Je nach Substituent am Silizium liegen typische O–Si–O–Bindungswinkel im Bereich von 110 bis 120°. Der C–Si–C–Winkel beträgt ca. 106°.

Die großen Abstände zwischen den einzelnen Methylgruppen an einem Siliziumatom und insbesondere auch zwischen benachbarten Struktureinheiten führen zu geringen sterischen Wechselwirkungen der Seitengruppen und die zusätzlichen Ro-

tationsmöglichkeiten um die Si–O–Bindung ergeben ein sehr bewegliches Polymergerüst. Die große Flexibilität der Polysiloxankette spiegelt sich in einer kaum temperaturabhängigen Viskosität bei Siliconölen und in den niedrigen Glastemperaturen von Siliconkautschuken wider. So weisen Polysiloxane im Vergleich zu anderen Polymeren sehr niedrige Glastemperaturen T_g von ca. -123 °C auf (Tabelle 2.2), d.h. die Kautschukelastizität bleibt bis hin zu tiefen Temperaturen erhalten. Oberhalb der Glastemperatur verhalten sich die Polysiloxane bezüglich des Sorptionsverhaltens für organische Stoffe ähnlich wie Flüssigkeiten, was sich in großen Permeabilitäten widerspiegelt. Bei Erreichen der Glastemperatur kommt es zu einem „Einfrieren“ der Seitengruppen- und Segmentbeweglichkeit. Unterhalb der Glastemperatur geht das Polymer in einen glasartig spröden, energie-elastischen Zustand über. Bei Überschreiten der Glastemperatur ist eine sprunghafte Änderung der Wärmekapazität zu beobachten. Ursache dafür ist die Umwandlung von der flüssigen in eine glasartig erstarrte Phase. Die Lage des Glasüberganges hängt von der thermischen Vorgeschichte, d. h. der Abkühl- oder Aufheizrate ab. Der Einbau von sperrigen oder polaren funktionellen Gruppen und eine große Quervernetzung führen zu einer Erhöhung der Glastemperatur.

Generell zeichnen sich Silicone durch eine große thermische Stabilität und Witterungsbeständigkeit gegen UV–Bestrahlung aus. Wegen der äußerst stabilen Si–O–Bindung mit einer Bindungsenergie von 470 kJ mol^{-1} widersteht die Hauptkette einer Spaltung in Radikale. Aufgrund ihrer Polarität ($\text{Si}^{\delta+} - \text{O}^{\delta-}$) ist sie jedoch ionischen Angriffen leicht zugänglich.

2.4.3 Herstellung von Siliconpolymeren

Die Edukte der Siliconpolymere sind Organohalogensilane, die durch Hydrolyse in zunächst instabile Silanole als Zwischenprodukt umgesetzt werden. Aus diesen Silanolen wird durch intermolekulare Kondensation die Polysiloxankette aufgebaut. Die Herstellung der Organohalogensilane soll an zwei Verfahren exemplarisch erläutert werden.

1. Eine sehr flexible Labormethode ist der Aufbau von Organohalogensilanen durch die Umsetzung von Siliziumtetrahalogeniden mit Grignard–Verbindungen. Allgemein gilt das folgende Reaktionsschema:

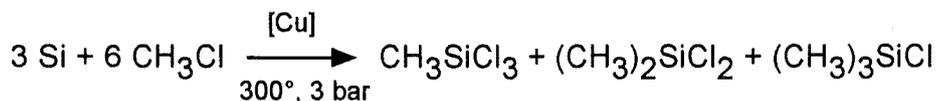


R = organischer Rest, z.B. $-\text{CH}_3$, $-\text{C}_6\text{H}_5$

X = Cl, Br

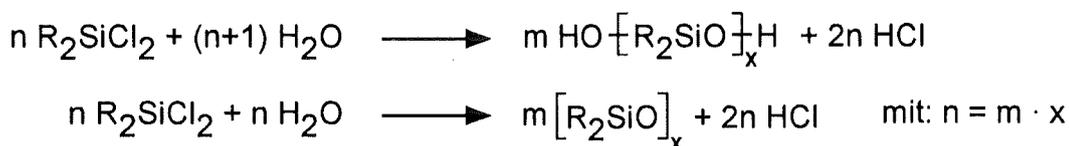
Diese Reaktion wurde bereits lange vor dem technischen Einsatz der Silicone von Kipping [52] beschrieben. Für die technische Herstellung ist dieser Reaktionsweg allerdings von geringer Bedeutung.

2. Die Direktsynthese, welche auch als Rochow-Synthese bekannt ist, erweist sich für die großtechnische Produktion als besser geeignet [53, 54]. Dabei wird in einer Fest-Gas-Reaktion Silizium mit Methylchlorid nach folgender idealisierter Gleichung umgesetzt:



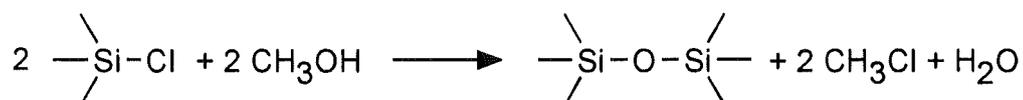
Hierbei entsteht ein komplexes Gemisch verschiedener Methylchlorsilane, von denen in obiger Gleichung nur die wichtigsten Hauptbestandteile aufgeführt sind. Über die Cu-Katalysatorkonzentration und dem Anteil an Bleisalzen als Promotor läßt sich die Raum-Zeit-Ausbeute und Selektivität der Reaktion steuern [48]. Das Produktgemisch wird durch Rektifikation getrennt. Neben dem Dichlordimethylsilan lassen sich die Nebenprodukte bei der Verarbeitung der Silicone vielseitig einsetzen; sie sind unter anderem die Basis für die Darstellung organofunktionalisierter Monomereinheiten (z.B. $\text{R}_2\text{R}'\text{SiCl}$, $\text{RR}'\text{SiCl}_2$ mit $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{R}' \neq \text{CH}_3$).

Nach der Herstellung der Organohalogensilane läuft die Hydrolyse als nächster Reaktionsschritt, wie bereits erwähnt, über instabile Silanole ab. Je nach Reaktionsführung kondensieren diese zu einem Gemisch aus linearen α, ω -Dihydroxypoly(dialkylsiloxanen) und cyclischen Siloxanen. Formal läuft die Reaktion zu den linearen und cyclischen Siloxanen nach folgendem Schema:



Will man beispielsweise die Ausbeute an niedermolekularen cyclischen Produkten erhöhen, so kann die Reaktion in hydrophoben Lösungsmitteln durchgeführt werden, wobei durch die geringe Siloxankonzentration eine Ringbildung durch intramolekulare Kondensation begünstigt wird. Da es sich bei diesen Kondensationsreaktionen um Gleichgewichtsreaktionen handelt, können in einem weiteren Reaktionsschritt die teilweise noch niedermolekularen und cyclischen Produkte über eine säure- oder basenkatalysierte Äquilibrierung weiter polymerisiert oder chemisch modifiziert werden [49, 50].

Um die bei der Hydrolyse anfallenden großen Mengen an HCl zu vermeiden, kann man anstelle der Hydrolyse eine „Methanolyse“ nach folgender Reaktionsgleichung durchführen:



Je nach Verfahren werden dabei kurzketzig lineare oder cyclische Polysiloxane erhalten. Bei diesem Reaktionsweg wird das siliziumgebundene Chlor direkt in Methylchlorid überführt, welches in Verbindung mit der Rochow-Synthese in einem geschlossenen Chlorkreislauf wiederverwendet werden kann.

2.4.4 Vernetzungsmechanismen

Für den Einsatz von Siliconen als Sensormembran ist es sinnvoll, von flüssigen Siliconpolymeren auszugehen. Diese bieten die Möglichkeit, die Schicht durch Versprühen oder Verstreichen auf das planare Glassubstrat aufzutragen. Die meist sehr geringe Oberflächenspannung der Silicone führt dabei zu einer guten Benetzung des Substrates. Aufgrund des Fließverhaltens erhält man eine homogene Lack-schicht. Diese Eigenschaft wird unter anderem beim Einsatz von Siliconen als Lackverlaufsmittel technisch genutzt. Um dauerhafte Siliconschichten zu erhalten, werden die flüssigen Präpolymere anschließend auf geeignete Art und Weise vernetzt. Für die Vernetzung von Siliconölen zu Kautschuken bieten sich eine Reihe von Möglichkeiten an. In der Literatur werden diese nach der Vernetzungstemperatur in hochtemperatur- oder raumtemperaturvulkanisierend (HTV, RTV) klassifiziert und weiter in Ein- oder Zweikomponentensysteme unterteilt. In diesem Kapitel soll ein kurzer Überblick über die Grundlagen der für den IO-Sensor in Frage kommenden Vernetzungsarten gegeben werden.

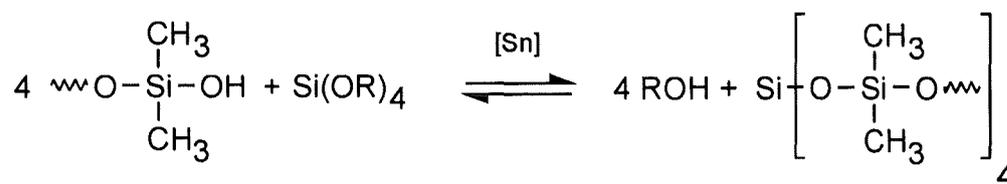


Abbildung 2.9: Vernetzungsprinzip kondensationsvernetzender RTV-2 Siliconkautschuke.

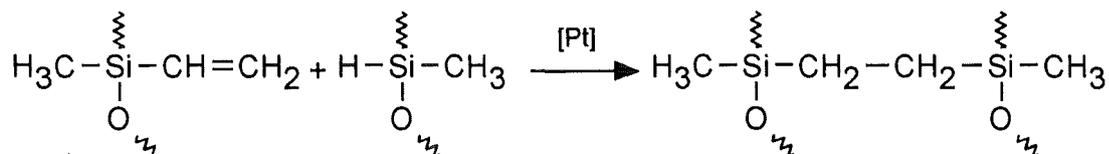


Abbildung 2.10: Additionsvernetzung (Hydrosilylierung).

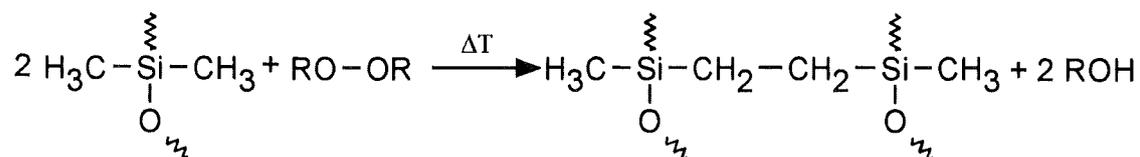


Abbildung 2.11: Thermische Vernetzung mit peroxidischen Initiatoren.

2.4.4.1 Kondensationsvernetzung

Diese Vernetzungsart wird in großem Umfang bei der Herstellung von Siliconkautschuken genutzt. Die meist linearen Polysiloxane werden durch eine katalytische Kondensation ihrer endständigen Silanolgruppen mit Kieselsäureester (z.B. $\text{Si}[\text{OC}_2\text{H}_5]_4$) bei Raumtemperatur und in Gegenwart von Wasserdampf zur Aktivierung des Katalysators vernetzt (siehe Abb. 2.9). Der von dem Kieselsäurevernetzer freigesetzte Alkohol muß zur Erzielung der rheologischen Endigenschaften und zur Verhinderung einer Netzwerksplaltung (Reversion) entfernt werden. Als Katalysatoren werden Alkoxyzinn-Verbindungen oder Titanate eingesetzt [47, 50].

2.4.4.2 Additionsvernetzung

Hierbei erfolgt die Vernetzung durch Addition, auch Hydrosilylierung genannt, von Si-H-Gruppen an die Doppelbindungen vinylgruppenhaltiger (1–2 mol%) Polysiloxane unter Bildung von Ethylenbrücken zwischen zwei Siliziumatomen (siehe Abb. 2.10). Als Katalysatoren werden Salze und Olefinkomplexe des Pt, Pd, Rh und Ru eingesetzt, wobei dem Pt die größte Bedeutung zukommt. Zur Verlängerung der Verarbeitungszeit, in welcher das Polymer noch fließfähig ist, kann die Vernetzungsreaktion durch Inhibitoren verlangsamt werden. Auf diese Weise lassen sich Zweikomponentensysteme bei Raumtemperatur (RTV-2) vernetzen. Eine Temperaturerhöhung beschleunigt die Vernetzung. Da bei diesem System keine niedermolekularen Vernetzungsprodukte entstehen, kann diese Reaktion auch in geschlossenen Systemen ohne die Gefahr einer späteren Reversion erfolgen [49, 55, 56].

2.4.4.3 Thermische Vernetzung mit Peroxiden

Eine technisch sehr bedeutsame Vernetzungsart ist die radikalische Vernetzung von Polysiloxanen mit peroxidischen Initiatoren (siehe Abb. 2.11). Der Einbau von ca. 1 mol% Vinylgruppen führt zwar zu einer gezielten Vernetzung, ist jedoch nicht zwingend erforderlich. Als Radikalbildner werden im allgemeinen Dialkyl- oder Aroylperoxide eingesetzt. Für die Beschichtung eines IO-Sensors etwas problematisch ist die hohe Reaktionstemperatur, die zwischen 100 bis 200 °C liegt und das Entstehen von niedermolekularen Reaktionsprodukten, die nach der Vulkanisation aus der Mem-

bran zu entfernen sind. In reinem PDMS werden durch die Radikale an den Methylgruppen H-Atome entfernt. Zwei so erzeugte Methylenradikale können anschließend zu einer Ethylenbrücke rekombinieren. Nähere Details zum Reaktionsmechanismus der thermischen Vernetzung sind in [57]-[59] zu finden.

2.4.4.4 Photovernetzung

Die in dieser Arbeit als Sensormembran erfolgreich eingesetzten Polysiloxane wurden ausschließlich durch photoinduzierte Vernetzung präpariert, weshalb im folgenden dieser Vernetzungsmechanismus detaillierter beschrieben wird.

Die Photovernetzung hat im Hinblick auf die Beschichtung eines planaren integriert-optischen Sensorchips eine Reihe von Vorteilen. Im Vergleich zu den obigen Vernetzungsarten erfolgt die Aushärtung sehr schnell und ist binnen weniger Sekunden oder Minuten abgeschlossen. Da die an den IO-Wellenleiter angeklebten Faserkopplungen sehr temperaturempfindlich sind, ist es von Vorteil, wenn die Photovernetzung bei Raumtemperatur unter milden Bedingungen erfolgt. Zusätzlich besteht durch einen Schattenmaskenprozeß die Möglichkeit einer ortsselektiven Strukturierung der Sensormembran. Außerdem besitzen die unausgehärteten Polymere im Dunkeln eine gute Lagerfähigkeit. Nachteilig bei dieser Vernetzungsart ist allerdings, daß, aufgrund der Eigenabsorption der Polymere, nur dünne Schichten bis maximal 500 μm ausgehärtet werden können [60].

Bezüglich der Lichtabsorption lassen sich die photoinduzierten Vernetzungsreaktionen in zwei Klassen einteilen: die direkte und die initiierte Photovernetzung [61, 62].

Direkte Vernetzung: Hierbei wird das eingestrahlte Licht von chromophoren Gruppen im Polymergerüst absorbiert und somit ein Anregungszustand erreicht, dessen Folgereaktionen zur Vernetzung führen. Derartige Folgereaktionen sind Cycloadditionen von C=C-Doppelbindungssystemen oder die Bildung von Radikalen durch homolytische Bindungsspaltung und deren anschließende Rekombination miteinander. Allerdings ist es problematisch, Silicone mit chromophoren Gruppen geeigneter Reaktivität zu synthetisieren. Ein weiterer Nachteil dieser Vernetzungsart ist, daß handelsübliche Silicone meist nur Chromophore (Si-C=C, Si-O, Si-C) besitzen, die erst im Wellenlängenbereich unterhalb von 250 nm absorbieren. Bei diesem Wellenlängen ist eine Anregung lediglich mit Deuterium- oder Quecksilberniederdrucklampen möglich. Häufig werden nicht die gewünschten Eigenschaftsänderungen erzielt, da pro Vernetzungsstelle mindestens ein Lichtquant absorbiert werden muß.

Photoinitierte Vernetzung: Die Lichtabsorption bei der photoinitierten Vernetzung erfolgt durch einen der Polymermischung zugesetzten Initiator, dessen photochemische Reaktion beispielsweise Radikale als reaktive Spezies erzeugt. So wird

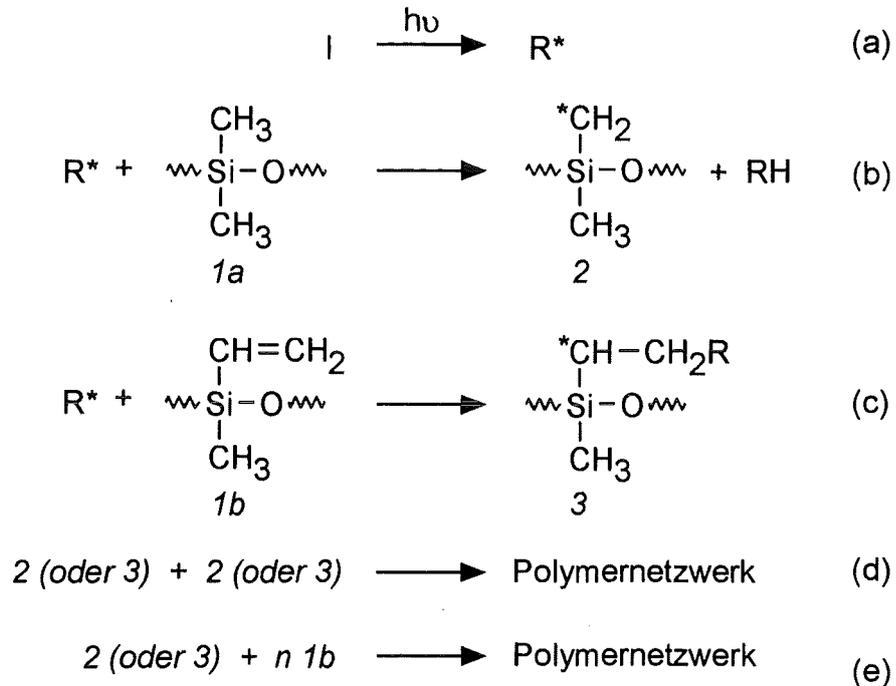


Abbildung 2.12: Mechanismus der photoinitierten Vernetzung von vinylfunktionalisierten Siloxanen.

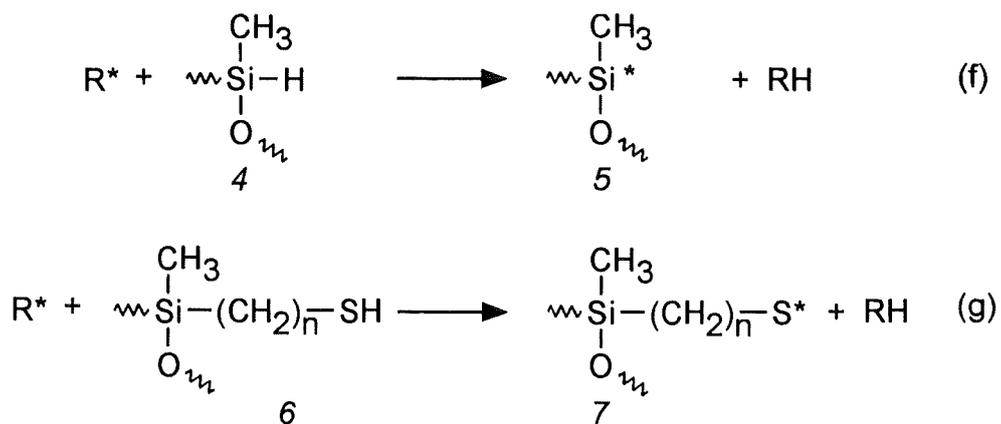


Abbildung 2.13: Photoinitierte Bildung von Silyl- bzw. Thylradikalen aus Si-H oder mercaptoalkyl-funktionalisierten Siloxanen als Übertragungsreagenzien.

durch die Lichtabsorption des Photoinitiators im Bereich von 250 bis 400 nm dem Molekül ausreichend Energie ($300\text{--}480\text{ kJ mol}^{-1}$) zugeführt, so daß es zu einer homolytischen Bindungsspaltung kommen kann. Zusammen mit ungesättigten Resten in den Siliconen, wie Vinyl-, Acryl- oder Methacrylgruppen, starten die Initiatorradikale die Vernetzungsreaktion. In Abbildung 2.12 sind am Beispiel eines vinylfunktionalisierten Poly(dimethylsiloxans) die möglichen Vernetzungsreaktionen zusammengefaßt [63]. Die durch Photolyse nach Reaktion (a) gebildeten Radikale sind in der Lage, von einer Methylgruppe *1a* ein H-Atom zu abstrahieren oder sich nach Reaktion (b) an die Doppelbindung eines vinylfunktionalisierten Siloxans *1b* zu addieren. Die so entstandenen Radikale *2* und *3* können unter Vernetzung rekombinieren (Reaktionsmöglichkeiten: $2 + 3$, $3 + 3$) oder bei ausreichend hohen Vinylanteilen nach Gleichung (e) Kettenwachstumsprozesse initiieren. Da bei Siliconen ohne ungesättigte Reste keine photoinitierte Vernetzung beobachtet wird, kann die Vernetzung nicht durch Reaktion $2 + 2$ erfolgen. Zusätzlich zu den nach Reaktion (d) möglichen Reaktionen können die primär gebildeten Radikale mit *2* oder *3* ohne Aufbau einer weiteren Vernetzungsstelle rekombinieren.

Eine besonders effektiv verlaufende radikalinitiierte Vernetzung ist die Umsetzung C=C-doppelbindungshaltiger Silicone mit Siliconen, die Si-H-Bindungen oder Mercaptoalkylgruppen enthalten [61]. Nach dem in Abbildung 2.13 dargestellten Schema abstrahieren die durch die Initiatorphotolyse gebildeten Radikale an der Si-H-Bindung in *4* und der S-H-Bindung in *6* ein Wasserstoffatom. Die so entstandenen Silyl- *5* und Thiylradikale *7* addieren sich schnell an C=C-Doppelbindungen (z.B. *1b* in Abbildung 2.12). Bei hohen Gehalten an Si-H- und Si-R-SH-Gruppen kann die gesamte Vernetzung als Kettenreaktion ablaufen.

Photoinitiatoren: Im Vergleich zu der direkten Photovernetzung ist es die Aufgabe des Photoinitiators, die reaktionsstartende Lichtabsorption zu Wellenlängen größer 300 nm zu verschieben. Bei diesen Wellenlängen ist eine effizientere und kostengünstigere Belichtungstechnik (Quecksilberhochdrucklampen, Xenonlampen) einsetzbar [60]. Bei der Bestrahlung eines Photoinitiators werden je nach seiner Struktur $n \rightarrow \pi^*$ oder $\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronenübergänge angeregt [62]. Läßt man die strahlungslose Desaktivierung außer acht, so kann, wie in Abbildung 2.14 skizziert, ein angeregtes Elektron aus dem Singulettzustand S_1 durch Fluoreszenz in den Grundzustand S_0 zurückkehren oder durch einen Interkombinationsmechanismus (Intersystem Crossing) in einen metastabilen Triplettzustand T_1 übergehen. Von diesem Zustand aus kann das Elektron entweder über Phosphoreszenz in den Grundzustand gelangen oder zum Zerfall des Photoinitiator-moleküls in Radikale führen.

In der Literatur [60, 64, 65] werden meist Peroxide, Ketone, Benzoin- und Acetophenonderivate als Photoinitiatoren verwendet. Entscheidend für deren Einsatz als Initiator sind neben ihren Lichtabsorptionseigenschaften auch die Effektivität der Radikalbildung sowie die Reaktivität der Radikale. Zudem müssen die Photoinitiatoren in den flüssigen Präpolymeren löslich sein. Je nach Vernetzungsgeschwin-

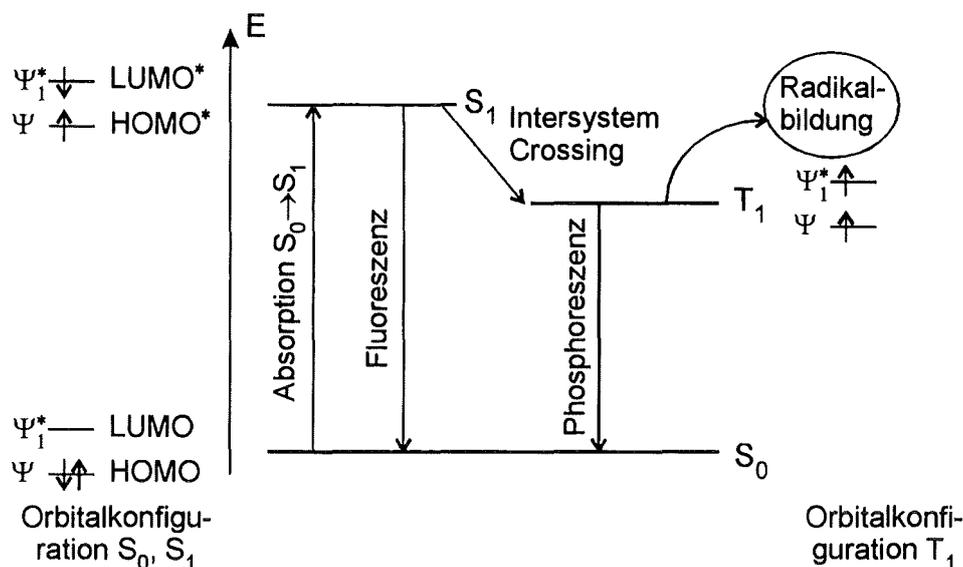


Abbildung 2.14: Vereinfachtes Diagramm der Energiezustände und Orbitalkonfigurationen von Photoinitiatoren. (HOMO: highest occupied molecular orbital, LUMO: lowest unoccupied molecular orbital)

digkeit werden die Photoinitiatoren in Konzentrationen von 1–5 m% unter die zu vernetzenden Silicone gemischt. Für die Präparation einer langzeitstabilen Sensormembran sollte der bei der Vernetzung nicht umgesetzte Photoinitiator und seine ungebundenen Spaltprodukte leicht aus dem Silicon entfernbar sein.

Im Hinblick auf diese Aspekte ist 2,2-Diethoxyacetophenon (DEAP) als Photoinitiator einsetzbar und wurde zur Vernetzung der UV-härtenden Polysiloxane ausgewählt. Das UV-Spektrum von DEAP ist im Anhang in Abbildung B.3 dargestellt. Unter Lichteinstrahlung im Bereich um 300 nm zerfällt diese Verbindung, wie in Abbildung 2.15 dargestellt, nach zwei Mechanismen in Radikale [66]:

- Dominierend ist eine Norrish-Typ-I-Spaltung, bei der die Bindung zwischen Carbonylgruppe und α -C-Atom homolytisch gespalten wird. Dabei entsteht ein Benzoylradikal und ein Intermediat, das weiter in ein Ethylradikal und Ethylmethanoat zerfällt.
- Parallel erfolgt eine Norrish-Typ-II-Spaltung. Durch Belichten entsteht ein Biradikal als reaktive Spezies. Findet dieses Biradikal keinen Reaktionspartner, so kommt es zu einer intramolekularen Kopplung, gefolgt von einem thermischen Zerfall in Acetaldehyd und 2-Ethoxyacetophenon.

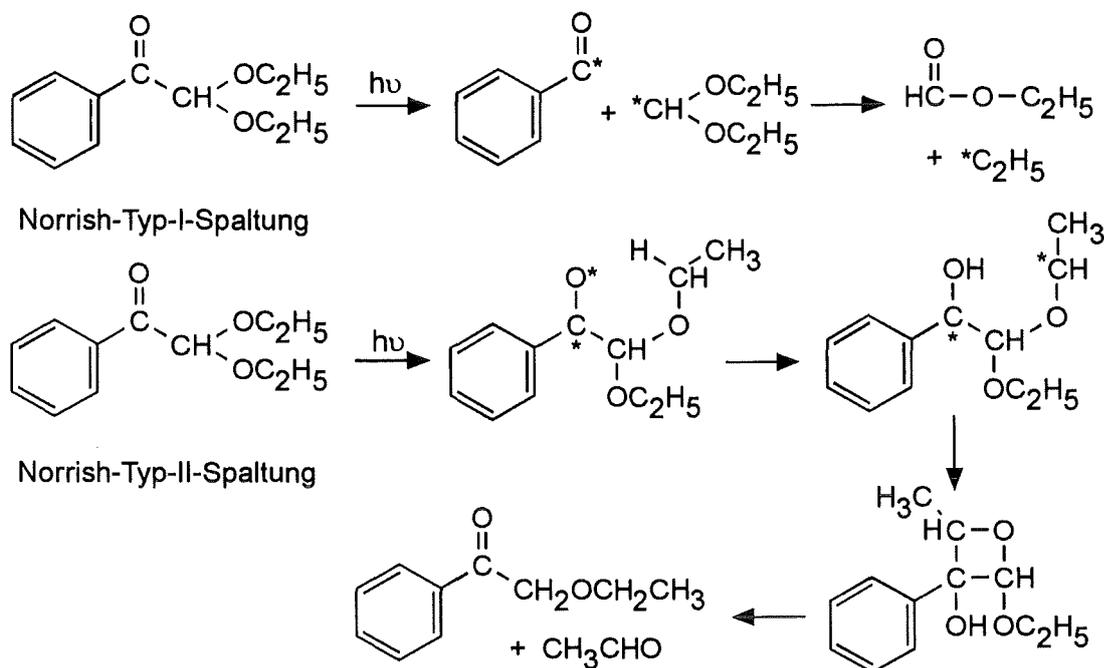


Abbildung 2.15: Lichtinitiiertes Zerfall von 2,2-Diethoxyacetophenon in Radikale nach Norrish-Typ-I- und Norrish-Typ-II-Spaltung.

2.4.5 Molrefraktion von Siliconen

Aufgrund der großen Bedeutung der Polymerbrechzahl auf die Meßempfindlichkeit des IO-EFA-Sensors ist es eine große Hilfe, diese über die Lorentz-Lorenz-Gleichung abschätzen zu können [38] und damit eine geeignete Stöchiometrie der Silicon-Copolymere zu finden.

Treten elektromagnetische Felder mit Materie in Wechselwirkung, so wird diese polarisiert. Bei Molekülen mit permanentem Dipolmoment beobachtet man eine temperaturabhängige Orientierungspolarisation. Unabhängig vom Vorhandensein eines permanenten Dipolmoments, beobachtet man eine Verschiebung des Ladungsschwerpunkts der Elektronenhülle gegenüber dem Kern des Atoms. Diese Verschiebungspolarisation wird auch als Elektronenpolarisation bezeichnet. Sie ist temperaturunabhängig und bestimmt im Bereich des sichtbaren Lichts und im NIR den Brechungsindex. Über die Lorentz-Lorenz-Beziehung (2.23) ist die Elektronenpolarisierbarkeit α_e beziehungsweise die molare Refraktion R_m über die Molmasse M und Dichte ρ des Stoffes mit dem Brechungsindex verknüpft (N_A : Avogadrokonstante, ϵ_0 : elektrische Feldkonstante):

$$R_m = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \cdot \alpha_e \quad (2.23)$$

Bei Molekülen läßt sich die molare Refraktion aus den Inkrementen der einzelnen

Bindungsrefraktionen multipliziert mit der Anzahl der entsprechenden Bindungen additiv berechnen [67, 68]. Entsprechende Inkremente sind in der Literatur für Polysiloxane angegeben [69, 70]. In Mischungen verhalten sich die Molrefraktionen R_{m12} näherungsweise additiv und lassen sich, wie in Gleichung (2.24) angegeben, aus den Molrefraktionen R_{mi} und den Molenbrüchen x_i der Komponenten i berechnen.

$$R_{m12} = x_1 R_{m1} + x_2 R_{m2} \quad (2.24)$$

Für diesen Fall ist in Gleichung (2.23) auch die Dichte ρ und die Molmasse M durch die entsprechenden Werte zu ersetzen.

Nach der Lorentz–Lorenz–Beziehung läßt sich der Brechungsindex eines Polymers auf zwei Wegen variieren. Zum einen über eine Funktionalisierung des Polymers mit Gruppen, welche die Molrefraktion erhöhen. Als Beispiel dafür sei der Austausch von Methylgruppen durch Phenylgruppen genannt. Zum anderen über eine Dichteänderung, die durch entsprechende Reaktionsführung steuerbar ist.

2.5 Verteilungsverhalten

Beim Eintauchen des IO–EFA–Sensors in die wäßrige Probe werden die hydrophoben Analytmoleküle in der Polymermembran angereichert. Nach einiger Zeit stellt sich für die organische Komponente ein Verteilungsgleichgewicht zwischen Polymer und wäßriger Phase ein. Die chemischen Potentiale μ des Analyten sind dann in beiden Phasen (w: Wasser, p: Polymer) bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur gleich groß. Das chemische Potential des Analyten in einer Phase wird bestimmt durch sein dort vorliegendes Standardpotential μ^o und seiner Aktivität a [38].

$$\mu_w = \mu_p \iff \mu_w^o + RT \ln a_w = \mu_p^o + RT \ln a_p \quad (2.25)$$

Durch Umformen dieser Gleichung erhält man einen Ausdruck zur Beschreibung des Nernstschen Verteilungskoeffizienten $K_{p/w}$.

$$\exp \left[\frac{\mu_w^o - \mu_p^o}{RT} \right] = \frac{a_p}{a_w} = K_{p/w} \quad (2.26)$$

Da es sich bei den wäßrigen Proben um stark verdünnte Lösungen der organischen Komponenten handelt, können die jeweiligen Aktivitäten a näherungsweise durch die Konzentrationen c ersetzt werden [38].

$$K_{p/w} = \frac{c_p}{c_w} \quad (2.27)$$

Die Größe des Nernstschen Verteilungskoeffizienten wird somit durch die Natur der im Gleichgewicht stehenden Komponenten und durch die Temperatur bestimmt. Betrachtet man die Vorgänge während der Anreicherung auf molekularer Ebene, so wird das Verteilungsgleichgewicht durch eine Reihe von Effekten beeinflusst.

- Ein in Wasser gelöstes Molekül ist von einem Clathrat-Käfig aus Wassermolekülen umgeben. Aufgrund der Entropieabnahme beim Aufbau dieses Clathrat-Käfigs muß eine „Lochbildungsarbeit“ geleistet werden. Beim Übergang des Moleküls in das Polymer wird dieser Lösungsmittelkäfig wieder abgestreift. Die dabei gewonnene Entropie begünstigt die Aufnahme durch das Polymer [39].
- Sind in dem Molekül funktionelle Gruppen enthalten, die in der Lage sind Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zu den Wassermolekülen einzugehen, so resultiert daraus ein Enthalpiebetrag, der das Verteilungsgleichgewicht auf die Seite der wäßrigen Phase verschiebt.
- Die Wechselwirkung zwischen den organischen Molekülen und dem Polymer kann je nach Stärke die Anreicherung durch das Polymer beeinflussen. Diese Wechselwirkung läßt sich durch die Flory-Huggins-Theorie beschreiben [71].

Unter der Annahme einer idealen Lösung im Polymer, läßt sich für das Verteilungsgleichgewicht einer organischen Substanz zwischen Polymer und wäßriger Phase ein empirisch ermittelter Zusammenhang mit dessen molarer Wasserlöslichkeit s und Verdampfungstemperatur T_b herstellen [72].

$$\ln K_{p/w} = -\ln(s[\text{mol l}^{-1}]) + a T_b[^\circ\text{C}] + b \quad (2.28)$$

Nach dieser Beziehung nimmt der Verteilungskoeffizient bei zunehmender Wasserlöslichkeit der organischen Substanzen ab. Sind für ein Polymer die Konstanten a und b bekannt, so kann man mit Gleichung (2.28) aus den substanzspezifischen Größen, Wasserlöslichkeit und Siedepunkt, die Größe des Verteilungskoeffizienten $K_{p/w}$ abschätzen. Im Falle von PDMS werden in [14] folgende Konstanten angegeben: $a = -0.015 \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, $b = 1.96$. Generell ist bei vergleichbar großen Wasserlöslichkeiten, mit zunehmenden Siedepunkten der organischen Substanzen eine Abnahme der Verteilungskoeffizienten zu erwarten.

2.6 Kinetik der Analytsorption

Das zeitliche Ansprechverhalten des Sensors wird durch die Kinetik der reversiblen Sorptionsprozesse bestimmt. Will man das Ansprechverhalten des Sensors beschreiben, so ist es sinnvoll, den Analyttransport aus der Probelösung heraus und in den Bereich des evaneszenten Feldes im Polymer hinein in Einzelschritte zu zerlegen. Um die zu analysierenden Moleküle in der wäßrigen Phase nachweisen zu können, müssen diese zunächst durch Konvektion aus dem Inneren (Bulk) der wäßrigen Probe an die Sensoroberfläche transportiert werden. Dort angelangt, müssen die Analytmoleküle vor dem eigentlichen Stoffübergang in das Polymer einen laminaren Flüssigkeitsfilm, welcher als Diffusionsbarriere wirkt, überwinden, um schließlich im Polymer durch Geldiffusion in den Bereich des evaneszenten Feldes zu gelangen.

Zur Beschreibung des Sensorsignals genügt es, von Grenzfällen abgesehen, sich auf den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt (RDS: Rate Determining Step) des Stofftransportes zu beschränken [73]-[75]. Aufgrund der planaren Geometrie des Sensors wird für die folgenden Betrachtungen vereinfachend angenommen, daß der Sensor in y - und z -Richtung unendlich ausgedehnt ist und somit die Transportvorgänge nur in x -Richtung, der Flächennormalen, relevant sind.

2.6.1 Transportwiderstand im Polymer

Für den Grenzfall stark gerührter Lösungen und Sensoren mit, im Vergleich zur Dicke des laminaren Flüssigkeitsfilms, dicken Polymerschichten d sowie kleinen Diffusionskoeffizienten D der Analyte im Polymer, ist zu erwarten, daß das Ansprechverhalten durch die Diffusion des Analyten in der Sensormembran bestimmt wird. Im Vergleich zu dieser Geldiffusion erfolgen alle anderen beteiligten Transportvorgänge weitaus schneller und können somit vernachlässigt werden. Will man das Sensorsignal beschreiben, so muß man, aufgrund der Proportionalität zur Analytkonzentration nach Gleichung (2.15), den räumlichen und zeitlichen Konzentrationsverlauf im evaneszenten Feld kennen. Dazu ist für die Diffusion in der Membran, unter der Annahme eines konstanten Diffusionskoeffizienten D , das zweite Ficksche Gesetz für die entsprechenden Anfangswerte und Randbedingungen zu lösen [39].

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2.29)$$

Gesucht ist der Konzentrationsverlauf $c(x, t)$ in der Polymerschicht. Zum Zeitpunkt $t = 0$ soll die Konzentration in der Membran null sein. Da alle vorangeschalteten Transportvorgänge ausreichend schnell erfolgen, kann für die Konzentration an der Phasengrenze zwischen der wäßrigen Probe und der Polymermembran ($x = 0$) für alle Zeitpunkte ein konstanter Wert c_0 angenommen werden. Außerdem können die Analytmoleküle an der Phasengrenze zum Glassubstrat ($x = d$) zu allen Zeitpunkten nicht mehr weiter diffundieren, d.h. der Gradient dc/dx muß an dieser Stelle null sein. Man erhält somit folgende Bedingungen:

$$c = 0 \quad \text{für } 0 < x \leq d, t = 0 \quad (2.30)$$

$$c = c_0 \quad \text{für } x = 0, t \geq 0 \quad (2.31)$$

$$\frac{dc}{dx} = 0 \quad \text{für } x = d, t \geq 0 \quad (2.32)$$

Zur mathematischen Lösung dieses Problems eignet sich ein Modell, bei dem die Membran der Dicke d , welche in Kontakt mit dem Glassubstrat des IO-Wellenleiters steht, durch eine freistehende Membran mit der doppelten Dicke ersetzt wird [76]. Die Diffusion des Analyten in die Membran erfolgt in diesem Falle von beiden Seiten. Für dieses Modell gelten bei $x = 2d$ die gleichen Randbedingungen wie bei $x = 0$. Man erhält für die Diffusion in die Membran hinein folgende Lösungsfunktion zur

Beschreibung der Analytkonzentration $c(x, t)$ im Polymer [77]:

$$c(x, t) = c_0 \left\{ 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{2\nu+1} \sin \frac{(2\nu+1)\pi x}{2d} \exp \left[- \left\{ \frac{(2\nu+1)\pi}{2d} \right\}^2 Dt \right] \right\} \quad (2.33)$$

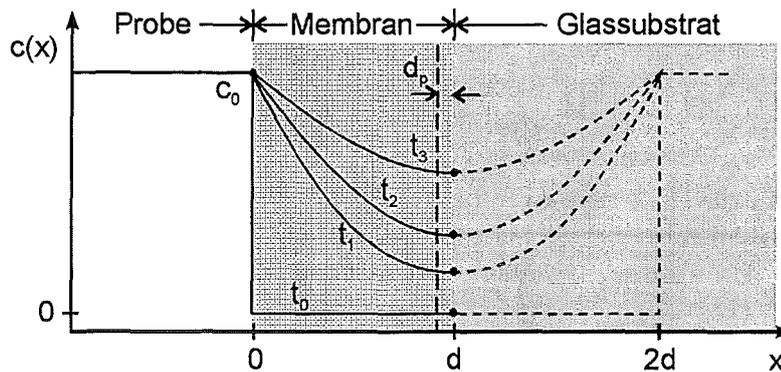


Abbildung 2.16: Skizzierter Konzentrationsverlauf der Diffusion in eine planare Membran auf einem Glassubstrat.

Wie in Abbildung 2.16 skizziert ist, entsprechen die Konzentrationen in der Mitte der freistehenden Modellmembran ($x = d$) denen an der Phasengrenze zwischen Polymer und Glas. Da die Beladung beidseitig erfolgt, findet keine Diffusion durch die zentrale Fläche bei $x = d$ statt, womit die Randbedingung (2.32) erfüllt ist. Übertragen auf den IO-Sensor ist nur der Konzentrationsverlauf im linken Teil der Skizze für $x \leq d$ physikalisch sinnvoll, denn auf der anderen Seite befindet sich das Glassubstrat. Die Lösungsfunktion für den Konzentrationsverlauf $c(x, t)$, ist bei dem Sensor folglich auf den Bereich $0 \leq x \leq d$ einzuschränken. Ist die Schichtdicke d der Polymermembran sehr viel größer als die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes d_p , was im Falle des IO-EFA-Sensors gegeben ist, so ist im Bereich $d_p \leq x \leq d$ der Gradient $dc(x, t)/dx$ nur wenig von null verschieden, da die Konzentrationskurven waagrecht in die Grenzfläche einmünden. Es kann somit in erster Näherung angenommen werden, daß im Bereich des evaneszenten Feldes die gleiche Konzentration vorliegt wie bei $x = d$.

Im Falle der Geldiffusion ist die Zeitkonstante τ des Analyttransports im Polymer proportional zum Quadrat der Schichtdicke d und umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten D des Analyten im Polymer:

$$\tau \propto \frac{d^2}{D} \quad (2.34)$$

2.6.2 Transportwiderstand im Flüssigkeitsfilm

Wie eingangs bereits erwähnt wurde, kann die Analytdiffusion durch einen laminaren Flüssigkeitsfilm an der Sensoroberfläche der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Analytsorption sein. Im Gegensatz zur vorher behandelten Diffusion im Polymer spielen nun die hydrodynamischen Verhältnisse an der Sensoroberfläche eine wichtige Rolle. Zur Beschreibung dieser Filmdiffusion sind eine Reihe vereinfachender Annahmen erforderlich. So geht man davon aus, daß im Inneren der Lösung,

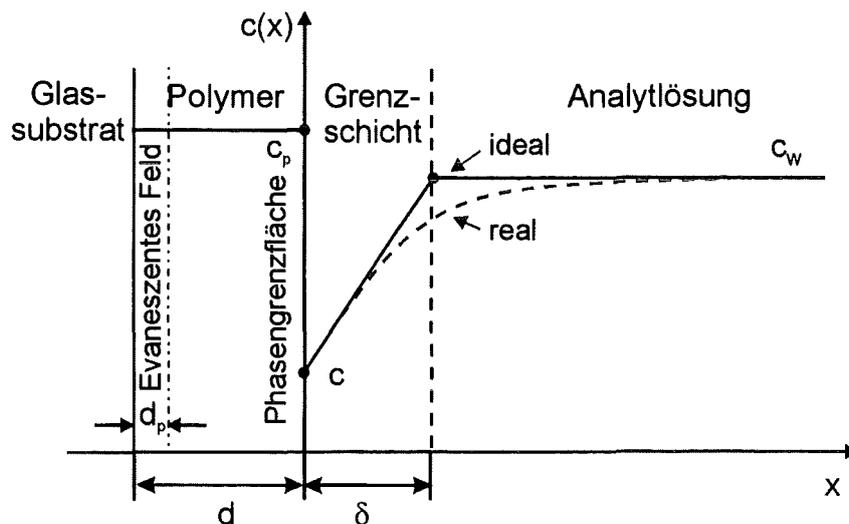


Abbildung 2.17: Analyttransport in die Sensormembran durch Diffusion in einem laminaren Flüssigkeitsfilm und anschließenden Stoffübergang. Skizze eines realen und idealen Konzentrationsprofils bei Filmdiffusion in der wässrigen Phase als geschwindigkeitsbestimmenden Schritt.

aufgrund des schnellen konvektiven Stofftransportes in gerührten Lösungen, überall die gleiche Konzentration c_w vorliegt. Über der Sensoroberfläche bildet sich ein laminarer Flüssigkeitsfilm, in welchem die Strömungsgeschwindigkeit auf den Wert null an der Oberfläche abfällt. Dieser laminare Flüssigkeitsfilm wird als Prandtlische Grenzschicht bezeichnet. Die Dicke der Prandtlischen Schicht δ_{Pr} läßt sich aus den hydrodynamischen Systemgrößen abschätzen [78].

$$\delta_{Pr} = 3 l \left(\frac{\nu}{vl} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.35)$$

δ_{Pr} ist abhängig von der Länge der Ebene l , an der die Flüssigkeit entlang strömt, von der kinematischen Viskosität ν der Flüssigkeit und von der Strömungsgeschwindigkeit v . Typische Werte liegen zwischen 0.01 und 1 mm. Das Strömungsprofil in der Prandtlischen Schicht verläuft parallel zur Sensoroberfläche, so daß in ihr kein konvektiver Stofftransport in Richtung Sensor erfolgt und die Analytmoleküle allein durch Diffusion dorthin transportiert werden. Zur Beschreibung dieser Filmdiffusion

geht man, wie in Abbildung 2.17 skizziert, vereinfachend davon aus, daß innerhalb einer Diffusionsgrenzschicht (Nernstsche Diffusionsschicht) der Dicke δ die Analytkonzentration linear von c_w im Inneren der Flüssigkeit auf einen Wert c an der Phasengrenze zum Polymer abfällt [79]. Die Größe δ besitzt lediglich formalen Charakter zur vereinfachenden Beschreibung der Vorgänge. In der Realität tritt beim Übergang von der Grenzschicht hin zum Inneren der Lösung keine Unstetigkeit im Konzentrationsgradienten auf (angedeutet durch die gestrichelte Linie in Abbildung 2.17). Die Dicke der Prandtlschen Strömungsschicht δ_{Pr} und die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht δ hängen nach Vielstich [80] wie folgt zusammen:

$$\delta = \delta_{Pr} \left(\frac{D_w}{\nu} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.36)$$

Grundlage dieser Beziehung ist die Annahme, daß durch eine zur Oberfläche parallele Ebene bei $x = \delta$ genauoviele Teilchen hindurchdiffundieren, wie durch Konvektion nachgeliefert werden. Für viele organische Verbindungen in Wasser liegt der Diffusionskoeffizient D_w in der Größenordnung von $10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ [81]. Zusammen mit der kinematischen Viskosität von Wasser, die etwa $10^{-2} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ beträgt, ergibt sich somit für die Dicke der Nernstschen Diffusionsschicht δ einen Wert von weniger als etwa 10 % der Dicke der Prandtlschen Strömungsschicht δ_{Pr} .

Für den Teilchenfluß J durch eine gedachte Kontrollfläche A in die Sensormembran hinein ergibt sich nach dem ersten Fickschen Gesetz folgende vereinfachte Differentialgleichung:

$$J = \frac{1}{A} \cdot \frac{dn}{dt} = D_w \frac{c_w - c}{\delta} \quad (2.37)$$

Diese Beziehung läßt sich aus der Stoffbilanz für den Analyten während der Anreicherung in der Membran ableiten [74]. n ist dabei die transportierte Stoffmenge an Analyt, c_w die Konzentration im Inneren der Analytlösung und c die Konzentration an der Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Polymer (siehe Abb. 2.17). Der einzige Quellterm der Stoffbilanz ist die Diffusion durch die Nernstsche Diffusionsschicht in die Sensormembran, die als Senke den Analyten anreichert. Zur Beschreibung des Sensorsignals ist Gleichung (2.37) zu lösen. Dazu wird zunächst Gleichung (2.37) mit $A/V_p = 1/d$ multipliziert, wobei V_p das Polymervolumen und d die Polymerschichtdicke ist. Danach kann man für die linke Seite der erweiterten Gleichung dc_p/dt schreiben, wobei c_p die Analytkonzentration im Polymer ist. Zudem wird die Analytkonzentration c an der Phasengrenze durch die über den Nernstschen Verteilungssatz verknüpfte Konzentration im Polymer $c_p = K_{p/w} \cdot c$ ersetzt. Erfolgt die Diffusion des Analyten im Polymer sehr viel schneller als die Filmdiffusion, so kann man in sehr guter Näherung davon ausgehen, daß im Polymer ein konstanter Konzentrationsverlauf (siehe Abbildung 2.17) mit dem Wert c_p vorliegt. Diese Konzentration c_p ist schließlich proportional zum Sensorsignal, welches beschrieben werden soll. Nach diesen Umformungen lautet Gleichung (2.37) wie folgt:

$$\frac{dc_p}{dt} = \frac{D_w}{K_{p/w} \delta d} \cdot (K_{p/w} c_w - c_p) \quad (2.38)$$

Da die von der Sensormembran sorbierte Stoffmenge an Analyt im Vergleich zu der gesamten Analytmenge im Meßgefäß sehr klein ist, kann man während des ganzen Sorptionsvorganges von einer konstanten Konzentration c_w in der wäßrigen Phase ausgehen. Integriert man nun Gleichung (2.38) für eine zur Zeit $t = 0$ unbeladene Membran ($c_p = 0$), so erhält man die folgende Beziehung für die Konzentration c_p zur Zeit t :

$$c_p(t) = K_{p/w}c_w \left(1 - \exp \left[- \frac{D_w}{K_{p/w}\delta d} \cdot t \right] \right) \quad (2.39)$$

Anhand dieses Konzentration-Zeit-Gesetzes kann man erkennen, daß nur dann schnelle Ansprechzeiten zu erwarten sind, wenn die Nernstsche Diffusionsgrenzschicht dünn ist, was experimentell durch starkes Rühren erreicht wird. Außerdem sollte die Sensormembran so dünn wie möglich sein. Die letzte Forderung kann man sich anschaulich so vorstellen, daß durch die größere Aufnahmekapazität einer dickeren Membran, bei einem durch die Filmdiffusion nach oben limitierten Teilchenfluß, auch eine entsprechend längere Zeit bis zur Sättigung benötigt wird. Für eine gegebene Membran sind der Verteilungskoeffizient $K_{p/w}$ und der Diffusionskoeffizient D_w des Analyten in Wasser als konstante Systemparameter vorgegeben. In der Praxis bedeutet dies, daß bei gleichen Diffusionskoeffizienten D_w hydrophile Analyte mit kleinen Verteilungskoeffizienten kürzere Ansprechzeiten haben als hydrophobe Analyte.

Durch welchen Transportmechanismus das Ansprechverhalten des IO-EFA-Sensors bestimmt wird, hängt, wie oben gezeigt, zum einen von den hydrodynamischen Verhältnissen im Meßgefäß und zum anderen von der Permeabilität des eingesetzten Polymermaterials ab. Bei großen Permeabilitäten und schwach gerührten Lösungen wird die Filmkinetik den Verlauf des Sensorsignals bestimmen. Im Gegensatz dazu wird die Gelkinetik dann geschwindigkeitsbestimmend, wenn die Analyte im Polymer kleinere Diffusionskoeffizienten D haben als im angrenzenden Medium. Experimentell wird die Gelkinetik überwiegend bei der Analytdesorption in die Gasphase zu beobachten sein, da diese nur einen sehr kleinen Stofftransportwiderstand hat.

Je nach Membrandicke d und Dicke der Nernstschen Diffusionsgrenzschicht δ in der flüssigen Probe können die beiden Transportmechanismen auch gemischt auftreten.

Kapitel 3

Experimenteller Teil

3.1 Präparation der Membranpolymere

Eine Teilaufgabe dieser Arbeit bestand darin, aufbauend auf den Ergebnissen von Zimmermann [22], ein für die Verwendung als Sensormembran einsetzbares Polysiloxan zu finden. Das mit dem Schwerpunkt auf UV-vernetzenden Polysiloxanen durchgeführte Polymerscreening erfolgte auf der Basis kommerziell erhältlicher Silicone mit geeigneter Funktionalisierung (ABCR, Karlsruhe und Tego Chemie, Essen). Um auf den Einsatz von Lösungsmitteln verzichten zu können, wurden kurzkettige Polymere mit geringen Viskositäten ($\nu < 1000$ cSt) als Edukte verwendet. Die mittleren Polymerisationsgrade lagen laut Herstellerangaben zwischen 20 und 100 Siloxaneinheiten. Wesentliche Auswahlkriterien für die Anwendbarkeit als Sensormembran waren die Brechzahlen der Polymere im vernetzten Zustand und deren optische Eigenschaften im Kontakt mit Wasser. Die für diese Aufgabe eingesetzten flüssigen Präpolymere und deren physikalische Eigenschaften sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

Bei der Vernetzung dieser Eduktpolymere nach den verschiedenen für Silicone möglichen Vernetzungsmechanismen wurden einerseits reaktionsbedingt und andererseits, um bestimmte Polymerbrechzahlen einzustellen, zum Teil binäre und ternäre Polymermischungen eingesetzt. Dabei war zu beachten, daß nicht alle der möglichen und vom Mischungsbrechungsindex sinnvollen Polymermischungen eine homogene Mischung ergeben. Gemäß der Regel: „Gleiches löst sich in Gleichem“ ist festzuhalten, daß man bei größeren Unterschieden in der Funktionalisierung der Siloxane trübe Mischungen erhält. Eine Beschichtung der IO-Wellenleiter mit solchen trüben Polymeren führt aufgrund einer erhöhten Lichtstreuung unabhängig vom Brechungsindex zum Verlust der Lichttransmission.

Vor diesem Anforderungshintergrund an ein geeignetes Membranpolymer, sind die nach verschiedenen Vernetzungsmechanismen präparierten Siloxane zu bewerten.

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften der verwendeten Eduktpolysiloxane (EP). Die linearen Siloxan-Copolymere haben die formale Zusammensetzung: $R^3(CH_3)_2SiO-[SiR^1R^2O]_x-[Si(CH_3)_2O]_y-Si(CH_3)_2R^3$ (k. A.: keine Angaben; Viskosität ν laut Hersteller, Dichte ρ , Brechungsindex n_D^{20}).

Nr.	R ¹	R ²	R ³	$\frac{100x}{x+y}$	$\frac{100y}{x+y}$	ν [cSt]	ρ [$\frac{g}{ml}$]	n_D^{20}
EP/H1	-H	-CH ₃	-CH ₃	3.5	96.5	250	0.97	1.4050
EP/H2	-H	-CH ₃	-CH ₃	16	84	30	0.99	1.4033
EP/H3	-OSiH(CH ₃) ₂	-C ₆ H ₅	-H	100	0	65	1.01	1.4840
EP/M	-(CH ₂) ₃ -SH	-CH ₃	k. A.	7.5	92.5	150	0.98	1.4115
EP/P1	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-CH=CH ₂	3	97	500	0.986	1.4200
EP/P2	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-CH=CH ₂	5	95	500	0.999	1.4295
EP/P3	-C ₆ H ₅	-C ₆ H ₅	-CH=CH ₂	16	84	500	1.030	1.4625
EP/V1	-CH=CH ₂	-CH ₃	-CH ₃	1	99	1000	0.972	1.4062
EP/V2	-CH=CH ₂	-CH ₃	-CH ₃	7.5	92.5	1000	0.974	1.4086
EP/A1		-CH ₃	k. A.	100	0	100	1.10	1.4545
	-(CH ₂) ₃ O-(C=O)-CH=CH ₂							
EP/A2		-CH ₃	k. A.	20	80	675	1.054	1.442
	-(CH ₂) ₃ -O-CH ₂ CH ₂ (OH)CH ₂ O-(C=O)-CH=CH ₂							
EP/A3	-	-		0	100	150	1.002	1.4245
	-(CH ₂) ₃ -O-CH ₂ CH ₂ (OH)CH ₂ O-(C=O)-CH=CH ₂ , mit $y \approx 18$							
EP/O	-(CH ₂) ₇ CH ₃	-CH ₃	k. A.	37	60	550	0.93	1.4360
	Terpolymer mit zusätzlich ca. 3 mol% -OSi(CH ₃)(CH=CH ₂)-							

3.1.1 Thermisch vernetzende Polysiloxane

Ausgehend von den vinylterminierten Poly(diphenylsiloxan-co-dimethylsiloxanen) EP/P1, EP/P2 und EP/P3 wurden mit Hilfe von Di-tert-Butylperoxid und Dibenzoylperoxid als Radikalbildner thermisch vernetzte Siliconkautschukschichten präpariert [57, 59]. Dazu wurden die Silicone mit ca. 5 m% Peroxid vermischt. Um eine gleichmäßige Peroxidverteilung im Polymer zu bekommen, wurde das Dibenzoylperoxid in wenig Toluol gelöst und bei ca. 55 °C mit dem Polymer vermischt [58]. Im Anschluß daran wurden die Polymerproben auf Objektträgern verstrichen und über mehrere Stunden (max. 24 h) auf 150 °C im Trockenschrank erwärmt.

Tabelle 3.2: Matrix der möglichen binären Eduktpolymermischungen ermittelt aus Tüpfelexperimenten bei Raumtemperatur. [-]: Mischungen weisen eine sichtbare Trübung auf. [+]: Mischungen sind transparent.

Bez.	Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
EP/H1	1	x												
EP/H2	2	+	x											
EP/H3	3	-	-	x										
EP/M	4	+	+	-	x									
EP/P1	5	+	+	-	+	x								
EP/P2	6	+	+	-	+	+	x							
EP/P3	7	-	-	+	-	-	-	x						
EP/V1	8	+	+	-	+	+	+	-	x					
EP/V2	9	+	+	-	+	+	+	-	+	x				
EP/A1	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x			
EP/A2	11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	x		
EP/A3	12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	x	
EP/O	13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	x

3.1.2 Additionsvernetzende Polysiloxane

Auf der Basis der Additionsvernetzung wurden zwei RTV-2-Systeme zusammengestellt. Eine Komponente enthält ein vinylfunktionalisiertes Polysiloxan, dem wenige ppm eines Platinkatalysators (Platin-Divinyltetramethyldisiloxan-Komplex, ABCR) zugegeben wurden. Die zweite Komponente beinhaltet die zur Vernetzung erforderlichen Si-H-Gruppen. Nach dem Vermischen der beiden Siliconkomponenten härtet die Mischung innerhalb weniger Minuten bei Raumtemperatur aus. Die Herstellungsparameter waren wie folgt:

- EP/H2 und EP/P2, mit Si-H/Si-Vinyl ≈ 2.1 , ca. 5 ppm Pt-Katalysator
 $n_D^{20} = 1.406$
- EP/H3 und EP/P3, mit Si-H/Si-Vinyl ≈ 1.5 , ca. 10 ppm Pt-Katalysator
 $n_D^{20} = 1.4635$

3.1.3 Aushärtung UV-vernetzender Polysiloxane

Die UV-vernetzenden Polysiloxansysteme mit den erwünschten Brechzahlen wurden durch Mischen von vinylterminierten Poly(diphenylsiloxan-co-dimethylsiloxanen) mit Poly(methylvinylsiloxan-co-dimethylsiloxanen) und geeigneten Übertragungsreagenzien, wie hydromethylsiloxan- oder mercaptopropylmethylsiloxanhaltigem PDMS, erhalten. Außerdem wurden Polymermischungen bestehend aus zwei unterschiedlich hoch acrylfunktionalisierten Polydimethylsiloxanen untersucht. Je nach Mischungsverhältnis der Eduktpolymere konnten dabei bestimmte Brechzahlen erzielt werden. Bei der Auswahl der Eduktpolymere war darauf zu achten, daß diese sich miteinander vermischen lassen und die Mischung keine Trübung aufweist (siehe Mischungsmatrix, Tabelle 3.2). Nach der Zugabe von 0.5 bis 3 m% (bezogen auf die Siliconeinwaage) 2,2-Diethoxyacetophenon als Photoinitiator wurden die Mischungen ca. 1 h gerührt und anschließend im Vakuum zur Beseitigung von Luftblasen entgast. Aufgrund der Lichtempfindlichkeit der UV-vernetzenden Polymermischungen wurden die Arbeiten unter Rotlicht durchgeführt. Bei dunkler Lagerung sind die fertigen Polymermischungen mehrere Wochen stabil. Die zur Charakterisierung sensorrelevanter Eigenschaften untersuchten Rezepturen und Reaktionsbedingungen zur Präparation von UV-vernetzten Polymeren sind in Tabelle B.7 des Anhangs aufgelistet.

Die Belichtung der Polymerproben mußte unter Stickstoff als Schutzgas erfolgen, da der Luftsauerstoff die Vernetzungsreaktion durch Bildung relativ unreaktiver Hydroperoxide inhibiert. Um dies zu verhindern, wurden die Polymerproben ($60 \times 7 \times 0.5\text{--}1 \text{ mm}^3$ große Streifen in einer Teflonform oder als Sensorbeschichtung) vor der Belichtung in einer Belichtungszelle ca. 15 min mit Stickstoff gespült. Diese Zeit war ausreichend, um den Sauerstoff weitgehend aus der Belichtungszelle und dem Polymer zu verdrängen. Die Belichtungskammer mit einem Innendurchmesser von 12 cm und 3.1 cm Höhe war oben mit einer abnehmbaren 10 cm großen Quarzglas-scheibe versehen. Über zwei T-Stückanschlüsse mit Swagelok-Verschraubungen und zwei Kugelventilen erfolgte die Begasung. Falls erforderlich konnten mit dieser Konstruktion die an die Sensoren angeklebten Lichtleiter aus der Kammer herausgeführt werden.

Nach der Stickstoffspülung wurden die Polymere 5 bis 20 min mit ultraviolettem Licht bei Raumtemperatur bestrahlt. Als Lichtquelle wurde eine 500 W Hg/Xe-Bogenlampe (Modell 66142, Oriel) in einem UV-Belichter (Modell 87330, Oriel) mit einem Leuchtfeld von $108 \times 108 \text{ mm}^2$ eingesetzt. Die Lichtemission wurde über einen dichroitischen Spiegel weitgehend auf den Bereich von 260–320 nm eingeschränkt. Nach dem Belichten wurden die ausgehärteten Proben im Ofen ca. 30 min bei 80 °C getempert.

3.2 Herstellungsschritte des IO-EFA-Sensors

Der Aufbau eines IO-Wellenleiters zu einem EFA-Sensor erfolgt, wie in Abbildung 3.1 skizziert, über eine Reihe von Prozessschritten für die jeweils eine problemorientierte Optimierung erfolgen mußte. Am Beginn steht die Herstellung der IO-Wellenleiterstruktur auf einem Glassubstrat über einen Ionenaustausch. Da die hierzu erforderlichen Technologien dem FZK nicht unmittelbar zur Verfügung stehen, erfolgte die Herstellung der ersten Versuchsstrukturen mit 18.1 cm Wechselwirkungsstrecke durch die Firma IOT (Integrierte Optik Technologie). Nachdem die prinzipielle Eignung der Methode durch grundlegende Untersuchungen aufgezeigt war [22, 82], wurden weitere IO-Wellenleiterstrukturen mit längeren Wechselwirkungsstrecken entworfen und am Institut für Hochfrequenztechnik der Universität Dortmund unter für die Herstellung mehrmodiger Lichtwellenleiter optimierten Ionenaustauschbedingungen gefertigt. Die an den Ionenaustausch anknüpfenden Prozessschritte, wie Reinigung, Oberflächenmodifizierung, Ankleben der Faserkopplungen, Beschichten mit dem Membranpolymeren und schließlich die Konfektionierung zum einsatzfähigen Sensor, erfolgten alle im Rahmen dieser Arbeit. Die in Abbildung 3.1 skizzierte Prozeßabfolge wurde teilweise den experimentellen Gegebenheiten angepaßt. So wurden die Sensoren bei Neubeschichtungen oder Reparaturen mit den angeklebten Lichtleitfasern gereinigt, silanisiert und beschichtet.

3.2.1 Ionenaustausch

Die für den Aufbau des IO-EFA-Sensors erforderlichen Wellenleiterstrukturen wurden durch einen thermischen Ag^+/Na^+ -Ionenaustausch in einem Substratglas hergestellt. Dabei wird die höhere Polarisierbarkeit der Silberionen im Vergleich zu den im Glas ersetzten Natriumionen ausgenutzt. Die eingesetzten 3" großen Glaswafer bestehen aus dem Borosilikatglas BGG31 von Schott, das speziell für den Ionenaustausch in Silbernitratmelzen entwickelt wurde. Das Glassystem $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{O}/\text{F}$ hat einen Natriumoxidanteil von 12.5 mol%. Seine Glas-temperatur liegt bei 437 °C. Bei 589 nm haben die 3"-Wafer einen Brechungsindex von 1.4655 und bei 1600 nm, unter Berücksichtigung der Dispersion, einen Wert von 1.4535. Da die am Ionenaustausch beteiligten Ag^+ und Na^+ -Ionen ähnliche Ionenradien besitzen, erfolgt der Austausch durch Diffusion sehr schnell und ohne Aufbau mechanischer Spannungen im ausgetauschten Glas [25]. Beim Einsatz einer 100%igen AgNO_3 -Schmelze lassen sich maximale Brechzahlhübe Δn_{max} von bis zu 0.065 erzielen.

Der von unserem Kooperationspartner an der Universität Dortmund angewandte Herstellungsprozeß für thermisch ausgetauschte IO-Wellenleiter auf 3" Glassubstraten erfolgte nach folgendem Schema [27]:

- Reinigung der Substrate.
- Aufspütern einer Titanschicht.

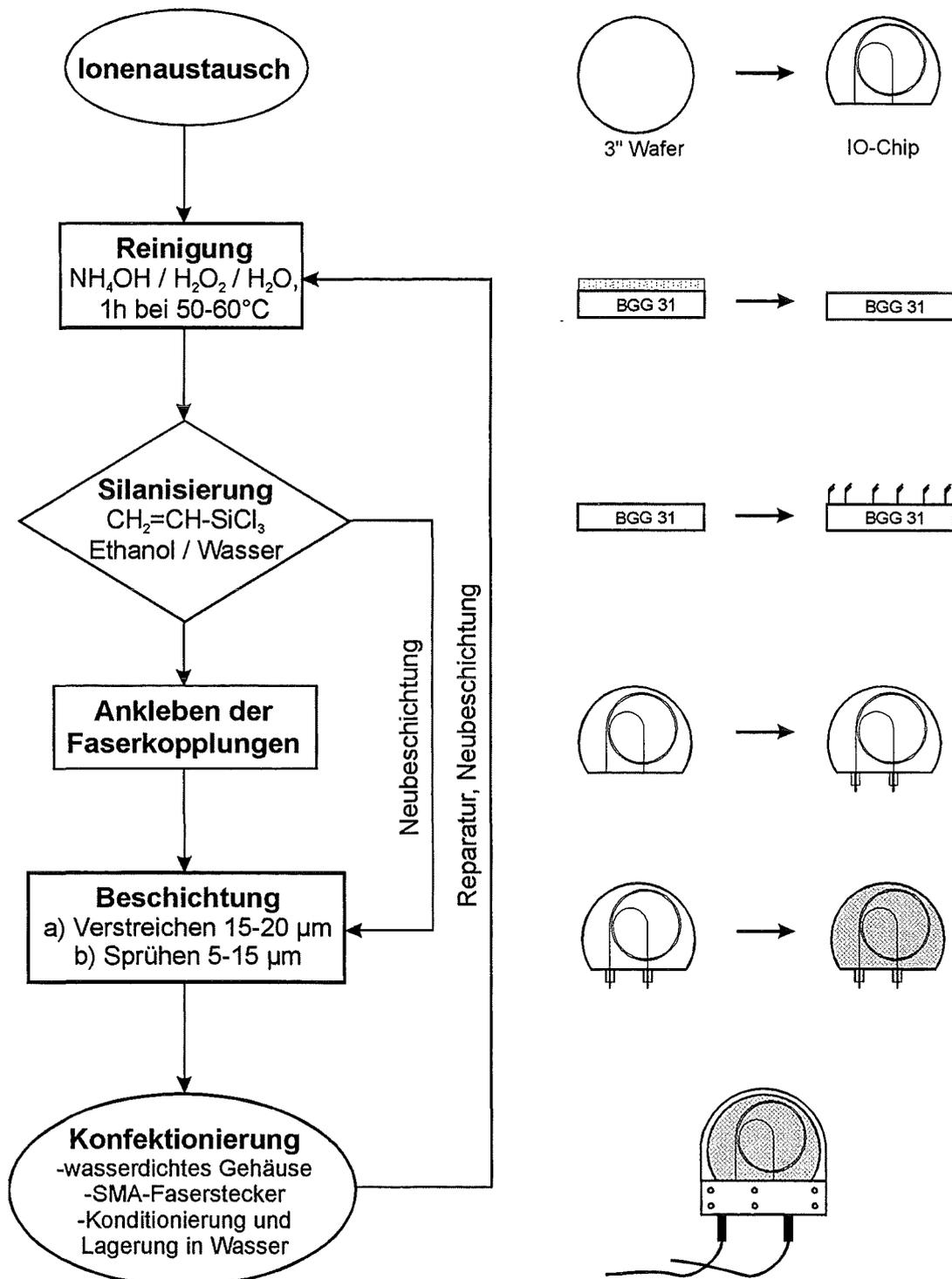


Abbildung 3.1: Ablaufschema der IO-Sensorfertigung.

- Beschichten mit einem Photolack durch Spin-Coating.
- Übertragen der $30 \pm 3 \mu\text{m}$ breiten Struktur von einer wiederverwendbaren Eisenoxidmaske als Vorlage durch Belichten und anschließendes Entwickeln des Photolacks.
- Ätzen der Titanschicht zur strukturierten Freilegung der Glasoberfläche.
- Thermischer Ionenaustausch in einer 1:1 $\text{NaNO}_3/\text{AgNO}_3$ -Schmelze bei 298°C über einen Zeitraum von 22 Stunden.
- Entfernen der Titanmaskierung mittels einer $\text{H}_2\text{O}_2/\text{NH}_4\text{OH}$ -Lösung.
- Sägen und Polieren der Kante zur späteren Adaption der Lichtleitfasern an die IO-Wellenleiterstruktur.

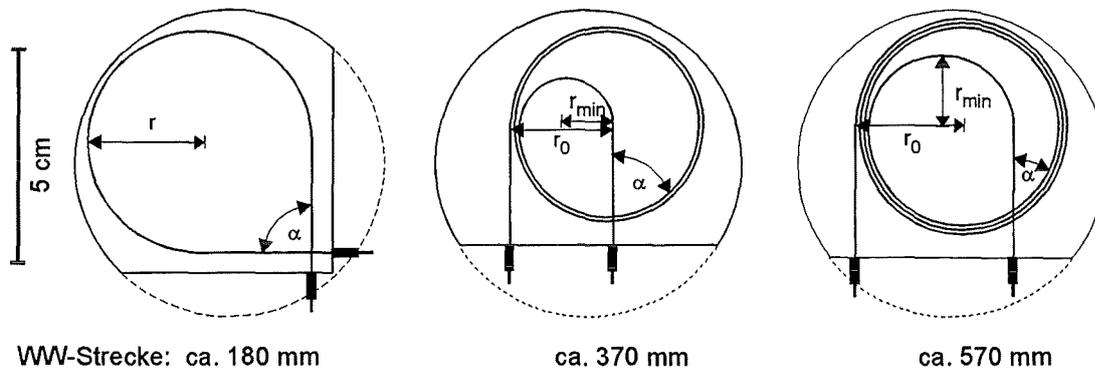


Abbildung 3.2: Integriert-optische Lichtwellenleiterstrukturen auf 3'' BGG31 Substratgläsern (Schott) mit angeklebten Faserkopplungen.

Die Verlängerung der Wechselwirkungsstrecke wurde durch Kombination von geraden, halbkreisförmigen und spiralförmigen Strukturelementen erreicht, mit der Vorgabe, daß beide Wellenleiterenden an einer Sensorkante enden. In Abbildung 3.2 sind die so realisierten Strukturen mit 18, 37 und 57 cm Wechselwirkungsstrecke skizziert. Bei der früher entworfenen 18 cm Struktur enden die beiden IO-Wellenleiter an zwei rechtwinklig zueinander stehenden Chipkanten. Die Sensorkategorie mit 102,8 cm Wellenleiterlänge ist in Abbildung 3.2 nicht dargestellt; sie hat im Vergleich zum 57 cm Chip drei zusätzliche Wellenleiterschleifen. Beim Entwerfen der langen Strukturen wurde darauf geachtet, daß beim Herausführen der inneren Wellenleiterschleife an die Anschlußkante, die Überkreuzung der Wellenleiter in einem möglichst großen Winkel zur Spiralstruktur erfolgt, um ein Überkoppeln des Lichtes in einen kreuzenden Wellenleiterarm zu vermeiden. Damit keine größeren Lichtverluste durch die Krümmung der Wellenleiterstruktur auftreten, wurden alle Biegeradien nach Möglichkeit größer als 11 mm gehalten. Die geometrischen Strukturparameter aller vier Sensortypen sind im Anhang in Tabelle B.2 aufgelistet.

3.2.2 Reinigung der unbeschichteten IO-Sensoren

Untersuchungen haben gezeigt, daß auf der ungereinigten Chipoberfläche haftender Schmutz eine reproduzierbare und dauerhafte Beschichtung unmöglich macht. Aus diesem Grunde wurden die vom Kooperationspartner, nach dem Ionenaustausch ohne zuführende Lichtleitfasern, zur Verfügung gestellten IO-Chips einem Reinigungsschritt unterworfen. Die dazu gewählte Reinigungsprozedur findet unter anderem auch in der Halbleiterindustrie Anwendung [83]. Dabei werden die Chips ca. 60 min in eine 50 °C warme $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Mischung (1:1:6 Volumenanteile) getaucht, anschließend mit destilliertem Wasser gespült und getrocknet. Im Falle eines bereits beschichteten Sensors, wird die alte Sensormembran vor der obigen Behandlung nach Aufquellen mit reinen organischen Lösungsmitteln wie Toluol oder Trichlorethen mechanisch entfernt. Eine Oberflächenbehandlung im sauren Medium kann nicht durchgeführt werden, da das BGG31 Glassubstrat nur bis zu einem pH-Wert von eins stabil ist.

3.2.3 Silanisierung der Glassubstrate

Damit die Sensormembran dauerhaft auf der Glasoberfläche haftet und kein Wasser zwischen Membran und Glasoberfläche eindringen kann, werden die Sensoren unmittelbar nach der Reinigung silanisiert. Durch die Silanisierung wird die Oberflächenspannung des Glases modifiziert, womit sich die Möglichkeit bietet, eine gute Benetzung der Oberfläche mit den flüssigen Präpolymeren zu erreichen. Eine kovalente Anbindung der meist acryl- bzw. vinylmodifizierten Polysiloxane an die Glasoberfläche wird durch den Einsatz einer ethanolischen Lösung mit ca. 2–5 m% Trichlorvinylsilan erzielt [84, 85].

Zur Präparation der Silanlösung wird das Trichlorvinylsilan (97 %, Aldrich) langsam in 99.6 %igen Ethanol zugetropft und zur Umsetzung in Ethoxy- und Hydroxysilane ca. 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Chips werden 1–2 Minuten in diese Lösung getaucht und anschließend 15–20 Minuten bei 90 °C getrocknet. Um Streulichtverluste an der Wellenleiteroberfläche zu vermeiden, wird das auf der Oberfläche im Überschuß abgeschiedene Siloxanharz mit einem ethanolgetränkten Tuch abpoliert.

Bezüglich der Membranhaftung an der Glasoberfläche und der Wasserquerempfindlichkeit des Sensorsignals schneidet dieses Vorgehen besser ab, als der Einsatz von Trichlorvinyl- oder Trimethoxyvinylsilan in wäßrigen Lösungen (1:4 Wasser/Methanol) bzw. gelöst in 1,1,1-Trichlorethan. In Vorversuchen (siehe Tabelle B.8 im Anhang) wurden IO-Chips mit 2–3 m% Chlortrimethylsilan, Dichlordimethylsilan und Dichlormethylvinylsilan gelöst in 1,1,1-Trichlorethan durch kurzes Eintauchen, Spülen mit reinem Lösungsmittel und anschließendes Trocknen bei 90 °C behandelt. Bei der Behandlung mit der Chlortrimethylsilanlösung war kein Unterschied zu einem nicht silanisierten Sensor zu beobachten, so daß aufgrund der schlechten Benetzung von einer Beschichtungs-aushärtung abgesehen wurde. Die mit Dichloridi-

methylsilan behandelten Sensoren zeigten schlechte Benetzungseigenschaften beim Beschichten mit den Präpolymeren und eine geringe Haftung der ausgehärteten Membran auf dem Substrat. Deutlich besser schnitt die Silanisierung mit Dichlormethylvinylsilan ab, wobei eine gute Benetzbarkeit und tolerierbare Lichtverluste von 35 % in 4 stündigem Kontakt mit Wasser beobachtet wurden. Im Laufe der Experimente ergab sich, daß auf den Spülschritt nach dem Eintauchen der Chips in die Silanlösung verzichtet werden kann, wenn nur geringe Silanmengen aufgetragen werden und das so abgeschiedene Siliconharz keine Trübung aufweist. Dieses Vorgehen wirkte sich günstig auf die Sensoreigenschaften wie Benetzbarkeit, Membranhftung auf der Glasoberfläche und Wasserquerempfindlichkeit aus.

3.2.4 Ankleben der Faserkopplungen

Um den IO-Wellenleiter über Lichtleitfasern mit der Lichtquelle und der Auswerteeinheit verbinden zu können, wurde eine einfache und zugleich effektive Kopplungstechnik eingesetzt. Dazu werden die Fasern in ein mit einer Sägenut versehenes, ca. $10 \times 9 \times 2 \text{ mm}^3$ großes Glasplättchen aus BGG31 eingelegt, die Nut mit Kleber aufgefüllt und mit einer 0.15 mm dicken Glasscheibe abgedeckt. Nach dem Aushärten des Klebers und dem Polieren der Stirnfläche ist der Faserkoppler (Abbildung 3.3) fertiggestellt und kann an die polierte Stirnfläche der IO-Wellenleiter angeklebt werden. Die auf diese Weise hergestellten Koppelstücke wurden von der Universität Dortmund zur Verfügung gestellt. Standardmäßig wurden 7.5 m lange $50/125 \mu\text{m}$ Gradientenindexfasern (Laser Components) mit $250 \mu\text{m}$ Außendurchmesser eingesetzt. Bei den 57 und 102.8 cm Sensoren wurde ein Anschluß mit einer $200/220 \mu\text{m}$ Stufenindexfaser (Anhydroguide G, Vis-IR, Fiberguide Industries) mit $390 \mu\text{m}$ Außendurchmesser versehen.

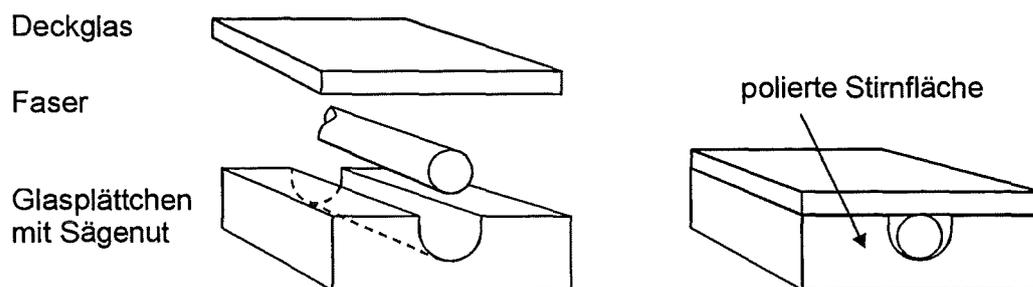


Abbildung 3.3: Aufbau einer Faserkopplung („Pigtail“) zum Ankleben an integriert-optische Wellenleiterstrukturen.

Zum Ankleben der Faserchips an den IO-Wellenleiter werden diese nach der Behandlung der Stirnflächen mit DELO-EP Reiniger (Aceton, aliphatische Alkohole), wie in Abbildung 3.4 skizziert, auf einem (x,y,z)-Positioniertisch mikrometergenau zueinander justiert und gleichzeitig die durch den Sensor im NIR transmittierte

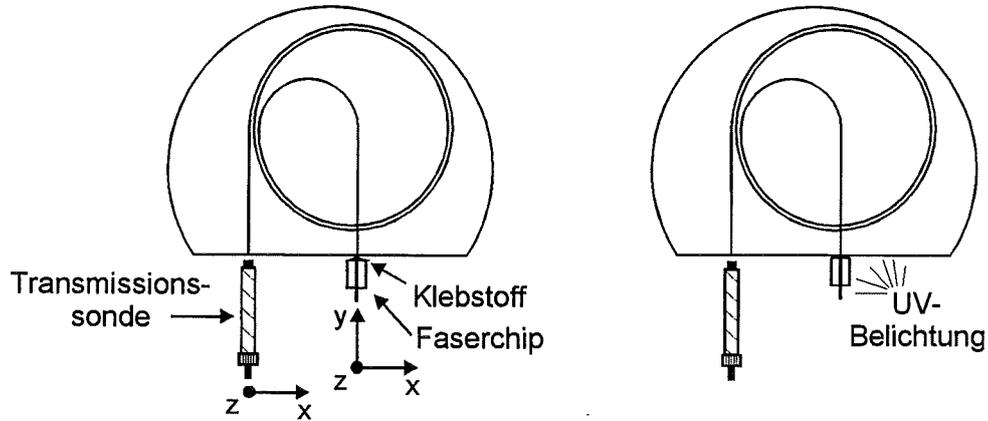


Abbildung 3.4: Ankleben der Faserkopplung an den Sensorwafer.

Lichtleistung über ein Spektrometer on-line verfolgt. Zuerst wird nur eine Faserkopplung verklebt, wobei die Faser mit der Lichtquelle verbunden ist und das im Sensor eingekoppelte Licht über eine Transmissionssonde zum Detektor geführt wird. An der optimalen Position wird das Koppelstück ein wenig zurückgefahren und ein UV-härtender, brechzahlangepaßter Acrylatkleber (Delo-Photobond 4303/1) auf die polierte Faserkopplerfläche gegeben. Danach werden Faserkoppler und IO-Chip zusammengefahren, so daß die Klebefläche durch den Kleber gleichmäßig benetzt wird. Nach einer letzten Feinjustage wird der Kleber mit Hilfe einer 75 W Xenon-Bogenlampe (Oriel, L.O.T.) unter einer Stickstoffatmosphäre 20 Minuten lang belichtet. In gleicher Weise wurde der zweite Faserkoppler an den IO-Wellenleiterausgang angeklebt.

3.2.5 Beschichtung der IO-Wellenleiterchips

Im Anschluß an das Ankleben der Lichtleitfasern an den IO-Wellenleiter erfolgte die Beschichtung mit den entsprechenden flüssigen Polysiloxanen. Vor dem Beschichten wurden die Sensoren in eine Belichtungskammer, wie sie bereits in Kapitel 3.1.3 beschrieben wurde, eingebaut.

Die Beschichtung der Sensorelemente erfolgte durch einfaches Verstreichen der flüssigen Polymere, wobei sich Schichtdicken zwischen 15 und 20 μm realisieren ließen. Dazu wurde unter Reinraumbedingungen eine definierte Menge des flüssigen Polymers auf den Sensor aufgebracht und mit einer Papierrakel gleichmäßig verstrichen. Sichtbare Schlieren waren nach einer Wartezeit von ca. 60 Minuten, aufgrund der geringen Viskosität der Eduktpolymere, vollständig verschwunden und es hatte sich eine homogene Schicht gebildet. Aus der aufgetragenen Polymermenge m , der beschichteten Fläche A und der Dichte ρ des vernetzten Polymers, läßt sich die

mittlere Schichtdicke d abschätzen.

$$d = \frac{m}{\rho \cdot A} \quad (3.1)$$

Nachteilig bei dieser Beschichtungstechnik sind allerdings die relativ großen Schichtdicken und die Dickschwankungen von ca. $\pm 3 \mu\text{m}$.

Alternativ zum Verstreichen lassen sich kleinere Schichtdicken von 5 bis 15 μm durch ein vollautomatisches Sprühbeschichtungssystem (Bio-Dot) auftragen. Die Dickschwankungen lagen in diesem Fall um $\pm 0.6 \mu\text{m}$. Zur Ermittlung der erforderlichen Sprühparameter wurden zuvor an Objektträgern Probebeschichtungen durchgeführt.

Nach dem Beschichten der Sensorelemente wurde die Belichtungskammer 15 Minuten mit Stickstoff gespült und anschließend, wie in Kapitel 3.1.3 beschrieben, 5 bis 10 Minuten lang mit ultraviolettem Licht belichtet. Im Anschluß daran wurden die Sensoren 30 min bei 80 °C getempert.

Schichtdickenbestimmung: Zur Kontrolle der gravimetrischen Schichtdickebestimmung nach Gleichung (3.1) und der Dickenbestimmung der durch Sprühbeschichtung hergestellten Schichten wurde ein optisches Abstandsmeßgerät (LASER STYLUS RM 600, Rodenstock) eingesetzt. Dieses Gerät erlaubt Abstandsmessungen im Bereich von 0.3 bis 600 μm . Bei diesem Meßverfahren wird der Strahl eines Lasers ($\lambda = 780 \text{ nm}$) auf die Meßoberfläche fokussiert und das reflektierte Licht auf einem Fokusdetektor abgebildet. Ändert sich der Abstand zum Meßobjekt, so liefert der Fokusdetektor ein Fehlersignal, das als Meßsignal verwendet wird. Über ein Tauchspulensystem wird die Objektivoptik nachgeregelt, so daß der Strahl wieder exakt auf die Meßoberfläche fokussiert wird. Durch Verschieben der Probe mit einem Schrittmotor, auf einem eigens dafür konstruierten Verschiebetisch, lassen sich Schichtprofile mit einem y-t-Schreiber aufzeichnen.

3.2.6 Konfektionierung der Sensoren

Nach dem Beschichten der IO-Wellenleiter sind diese als chemische Sensoren prinzipiell einsatzbereit. Um jedoch die Lichtleitfasern vor Bruch und speziell die Klebestellen zwischen Faser und IO-Chip vor Feuchtigkeit und vor Quellungsvorgängen durch die Analyte zu schützen, wurde der Sensorchip in einem wasserdichten Teflongehäuse und die Lichtwellenleiter in einer PVC-Ummantelung verpackt. In Abbildung 3.5 ist der IO-EFA-Sensor im „nackten“ Zustand vor der Beschichtung dargestellt. Besonders bruchempfindlich sind die angeklebten Koppelstücke zur Adaption der Lichtleitfasern an die IO-Strukturen. In Abbildung 3.6 ist ein fertig konfektionierter IO-EFA-Sensor zu sehen. Zur Adaption der Lichtleitfasern an die Lampe und die Detektoreinheit wurden die Faserenden mit Crimp-and-Cleave-Steckern (SMA-905 Anschlüsse, Ensign Bickford Optics Company, Connecticut) versehen. Das Sensorgehäuse wurde mit einem speziellen Teflonkleber (Thomoplast-PTFE-Kleber,

Chemgrip) und einem kondensationsvernetzenden Silicon (E41, Wacker) abgedichtet. Um eine stabile Modenverteilung in den Lichtleitfasern zu bekommen, wurden jeweils 3 m der zu- und wegführenden Faser unmittelbar nach den Faserkopplungen mit einem Biegeradius von ca. 3.3 cm aufgewickelt und unter dem Sensorchip im Gehäuse integriert. Um nicht umgesetzte Photoinitiatoranteile und wasserlösliche Reaktionsprodukte aus der Membran zu entfernen, wurde vor dem ersten Einsatz eines frisch beschichteten IO-EFA-Sensors, dieser 1 bis 2 Tage in Wasser gelagert und dieses mehrfach gewechselt. Nach dieser Konditionierungsphase ist der IO-EFA-Sensor für Messungen von CKW in wäßrigen Lösungen einsatzbereit.

Die Herstellungsparameter der untersuchten Sensoren sind in Tabelle B.8 im Anhang zu finden.

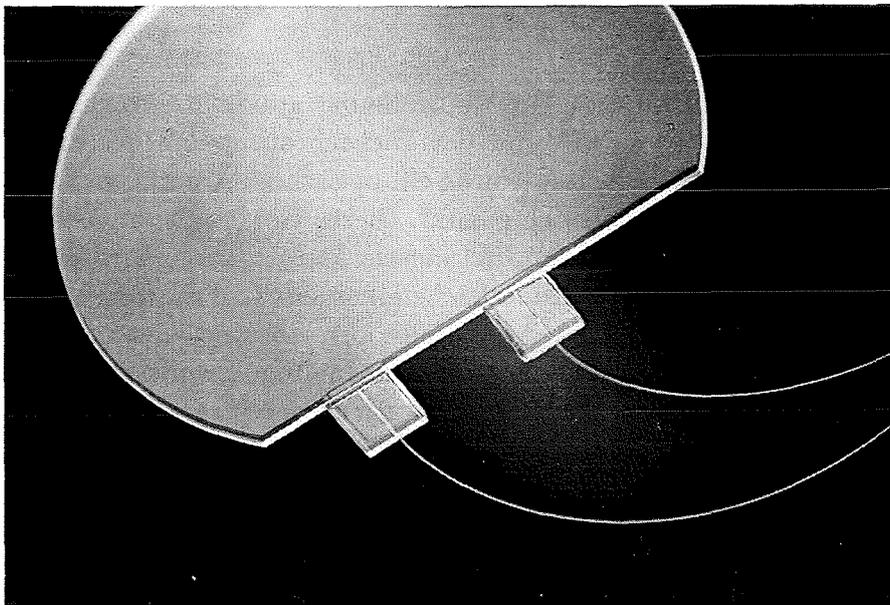


Abbildung 3.5: IO-EFA-Sensor nach Ankleben der Faserkopplungen an die IO-Struktur.

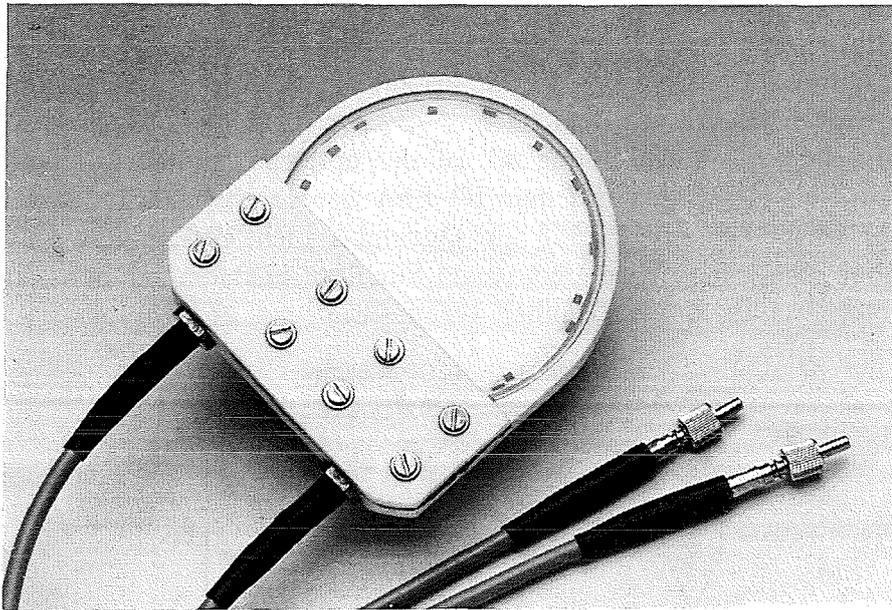


Abbildung 3.6: Beschichteter und konfektionierter IO-EFA-Sensor.

3.3 Optischer Aufbau zur Durchführung von Messungen mit dem IO-EFA-Sensor

Wie in Kapitel 2.3 beschrieben wurde, erfolgt die quantitative Bestimmung der in Wasser gelösten CKWs mit dem IO-EFA-Sensor spektralphotometrisch nach dem Einstrahlverfahren. In Abbildung 3.7 ist der optische Aufbau zur Durchführung von Absorptionsmessungen mit dem IO-EFA-Sensor schematisch dargestellt. Der IO-Sensor wird über eine 50/125 μm Quarzglas-Lichtleitfaser mit der Lichtquelle und über eine zweite Faser mit einem Simultanspektrometer bzw. einem NIR-Filterphotometer als Auswerteeinheit verbunden.

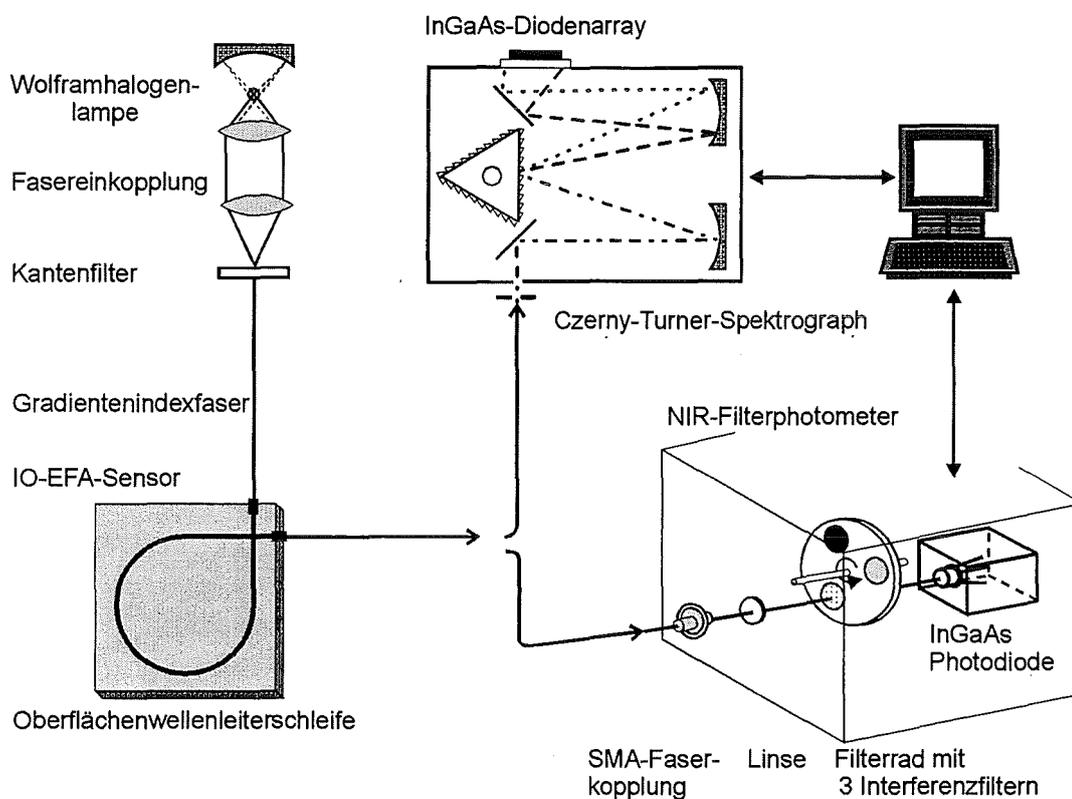


Abbildung 3.7: Optischer Aufbau für IO-EFA-Messungen mit einem Simultanspektrometer bzw. einem NIR-Filterphotometer als Auswerteeinheit.

Lichtquelle: Als Lichtquelle für das NIR wurde eine kontinuierliches Licht emittierende Wolframhalogenlampe (50 W, 12 V, Osram HLX 64610 BLR) mit einem Filament von 3.3 x 1.6 mm verwendet. Zur Energieversorgung diente ein hochstabilisiertes Gleichstromnetzgerät (Modell 68735, Oriol). Zur Einkopplung der Lichtenergie in die zum Sensor führende Lichtleitfaser, mit einer Numerischen Apertur NA von 0.22, wurde ein Kondensorsystem als Mikrobankaufbau (Spindler & Hoyer) eingesetzt. Dieses Kondensorsystem besteht aus einer asphärischen Kondensorlinse

($f = 18.5$ mm, $d = 21.4$ mm) und einer Plankonvexlinse ($f = 50$ mm, $d = 21.4$ mm). Wie in Abbildung 3.7 skizziert ist, befindet sich hinter der Lampe ein Vorderflächenspiegel ($f = 12.5$ mm, $d = 21.4$ mm). Die Lichtleitfaser wurde in einem in x- und y-Richtung verstellbaren Adapterblock mit einem SMA-Steckersystem fixiert. Optional konnte in den offenen Strahlengang des Kondensorsystems ein Kantenfilter (LWP-1200-25, L.O.T.) zum Blocken des Wellenlängenbereichs < 1200 nm und eine Irisblende eingesetzt werden.

Simultanspektrometer: Das im Sensor abgeschwächte Meßlicht wird über eine $50/125$ μm bzw. $200/220$ μm Quarzglas-Lichtleitfaser zu einem Czerny-Turner-Spektrographen (Spectra-Pro-275 R, Acton Research Corporation) als Monochromatoreinheit geführt (siehe Abbildung 3.7). Bei dem Czerny-Turner-Aufbau erfolgt die Abbildung des Eingangsspalts auf das Diodenarray hinter dem Ausgangspalt über zwei Konkavspiegel ($f = 27.5$ cm). Im Gehäuse können auf einer schrittmotorgesteuerten Positioniereinheit drei verschiedene Gitter angebracht werden, wobei für die Aufnahmen der NIR-Spektren ein planares, mechanisch geritztes Reflexionsgitter mit 300 Linien pro mm verwendet wurde. An dem SMA-Faseranschluß wurde eine Eingangsspaltbreite von 0.25 mm eingestellt. Beim Einsatz von Lichtleitfasern mit kleineren Kerndurchmessern wird der Eingangspalt durch die Faser entsprechend verkleinert. Das von der Faser am Eingangspalt abgestrahlte Licht wird über einen Umlenkspiegel auf den ersten Konkavspiegel gelenkt, von dort auf das feststehende Gitter und fällt über den zweiten Konkavspiegel sowie einen weiteren Umlenkspiegel auf den Detektor.

Als Detektor wurde ein InGaAs/InP-Photodiodenarray (Modell 1452 NIR, EG&G Princeton Applied Research) eingesetzt. Dieses Photodiodenmaterial eignet sich für den Wellenlängenbereich von 800 bis 1700 nm (siehe Abbildung B.2 im Anhang), wobei der maximale Quantenwirkungsgrad bei ca. 1500 nm liegt. Das Diodenarray besteht aus 256 Einzeldioden mit 100 μm Höhe und 30 μm Breite. Der Abstand zwischen den Einzeldioden beträgt 20 μm , so daß die Diodenzeile eine Gesamtlänge von 12.8 mm hat. Zur Reduktion des Dunkelstromes der Dioden und zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses wurde die Diodenzeile mit einem zweistufigen Peltierkühler auf -5 °C gekühlt. Um eine Kondensation von Feuchtigkeit auf der Diodenzeile und die damit verbundene Beschädigung zu vermeiden, wurde mit trockenem Stickstoff gespült.

Das Auslesen der Diodenzeile erfolgte über ein Interface (Modell 1471 A, EG&G), in welchem die analogen Signale der Einzeldioden in digitale Signale mit 15 Bit Auflösung umgewandelt werden. Die Datenverarbeitung und die Steuerung des Spektrometers erfolgte mit einem externen PC. Die gemessenen Intensitätsspektren wurden mit EXCEL in Extinktionsspektren umgerechnet und ausgewertet. Je nach Lichtintensität wurden Integrationszeiten von 100 bis 800 ms ($t_{min} = 20$ ms) eingestellt, so daß die Referenzsignale (incl. Dunkelstrom) im Bereich zwischen 15000 und 20000 Counts lagen. Mit Hilfe des Steuerprogrammes konnten bis zu 150 automatische Messungen in festen Zeitabständen über die gesamte Meßdauer erfolgen.

Eine spätere zeitliche Zuordnung der Spektren kann mit einer Genauigkeit von ± 1 Sekunden erfolgen. Die Dauer der Meßzyklen wurde durch Warteschleifen festgelegt. Die dabei kleinste wiederholbare Zeiteinheit ergab sich aus der eingestellten Belichtungszeit plus einer festen Auslesezeit von 22.5 ms. Der Meßmodus wurde so gewählt, daß jeder protokollierte Intensitätswert die Summe aus vier aufeinander folgenden Auslesevorgängen ist.

NIR-Filterphotometer: Alternativ zu dem Simultanspektrometer als Laborgerät, stand ein im Forschungszentrum Karlsruhe entwickeltes NIR-Filterphotometer zur Adaption von EFA-Sonden zur Verfügung. Dieses Filterphotometer wird als mobile Meß- und Auswerteeinheit für Vor-Ort-Messungen mit EFA-Faseroptiksonden eingesetzt. Im Gegensatz zu einem Spektrometer werden beim Filterphotometer lediglich Summensignale der angereicherten organischen Spezies gemessen. Dazu wird das Meßlicht durch drei Bandpaßfilter, die auf einem schrittmotorgesteuerten Filterrad montiert sind, sequentiell selektiert und mit einer InGaAs-Photodiode gemessen (Abbildung 3.7 rechts unten). Ein Filter erfaßt das Licht im Wellenlängenbereich um 1545 ± 23 nm (Kanal R) und dient als Referenz zur Kompensation von temperaturbedingten Signaldrifts während der Messung. Die Transmissionsbereiche der beiden anderen Filter liegen im Bereich der Absorptionsbanden der olefinischen, bzw. aromatischen CH-Obertonschwingungen um 1640 ± 24 nm (Kanal C) und der aliphatischen CH-Obertöne im Bereich um 1710 ± 46 nm (Kanal K). Bedingt durch die geringe Transmission der IO-EFA-Sensoren konnte die im Photometer eingebaute 5 W Wolframhalogenlampe nicht verwendet werden. An ihrer Stelle wurde die bereits beschriebene 50 W Lampe ohne Kantenfilter eingesetzt. Die Belichtungszeiten konnten für jeden Kanal individuell festgelegt werden und lagen je nach Lichtintensität zwischen 4 und 20 Sekunden. Die analogen Meßsignale wurden über einen A/D-Wandler mit 16 Bit Auflösung in digitale Signale umgesetzt. Die Meßdaten wurden mit einem für die IO-EFA-Messungen modifizierten Terminalprogramm über die serielle Schnittstelle auf einen PC ausgelesen. Neben den Intensitäten wurden die Dunkelströme der einzelnen Kanäle sowie die Temperatur im Meßgefäß und im Photometergehäuse protokolliert. Als Meßwiederholraten wurden 60 bzw. 90 Sekunden pro Zyklus eingestellt. Die Auswertung der Meßdaten erfolgte wiederum mit EXCEL.

3.4 Messungen mit dem IO-EFA-Sensor

3.4.1 Meßapparatur

Zur Messung der wäßrigen Analytlösungen und zur Bestimmung der Ansprechzeiten wurde eine aus zwei Glasgefäßen bestehende gasdichte Meßapparatur aufgebaut (Abbildung 3.8). Der Sensor wurde in der Meßkammer fixiert und die beiden zum Sensor führenden Lichtwellenleiter über zwei Öffnungen mit abgedichteten Verschraubungen aus der Meßkammer herausgeführt. Ein Magnetrührer sorgte während der Messungen für die gewünschten hydrodynamischen Bedingungen. Zwei zusätzlich im Deckel eingebaute Öffnungen mit Edelstahlverschlüssen (Swagelok) dienen zur Probenahme für die Referenzanalytik und zur Anbringung eines Thermoelements. Für die Ermittlung der Sorptionskinetik mußte der Meßkammerinhalt sehr schnell austauschbar sein. Dazu wurde die Meßkammer über einen Glasflansch (25 mm Innendurchmesser) und einen Kugelhahn mit einem höherliegenden Niveaugefäß zur Aufnahme der Analytlösung verbunden. Ein zweiter Anschluß am Boden der Meßkammer führte zu einem Sammelgefäß (Ausguß). Sowohl Meßkammer als auch Niveaugefäß waren mit einem Doppelmantel versehen und wurden bei allen Messungen mit einem Thermostaten auf $20 \pm 0.1 \text{ } ^\circ\text{C}$ thermostatisiert.

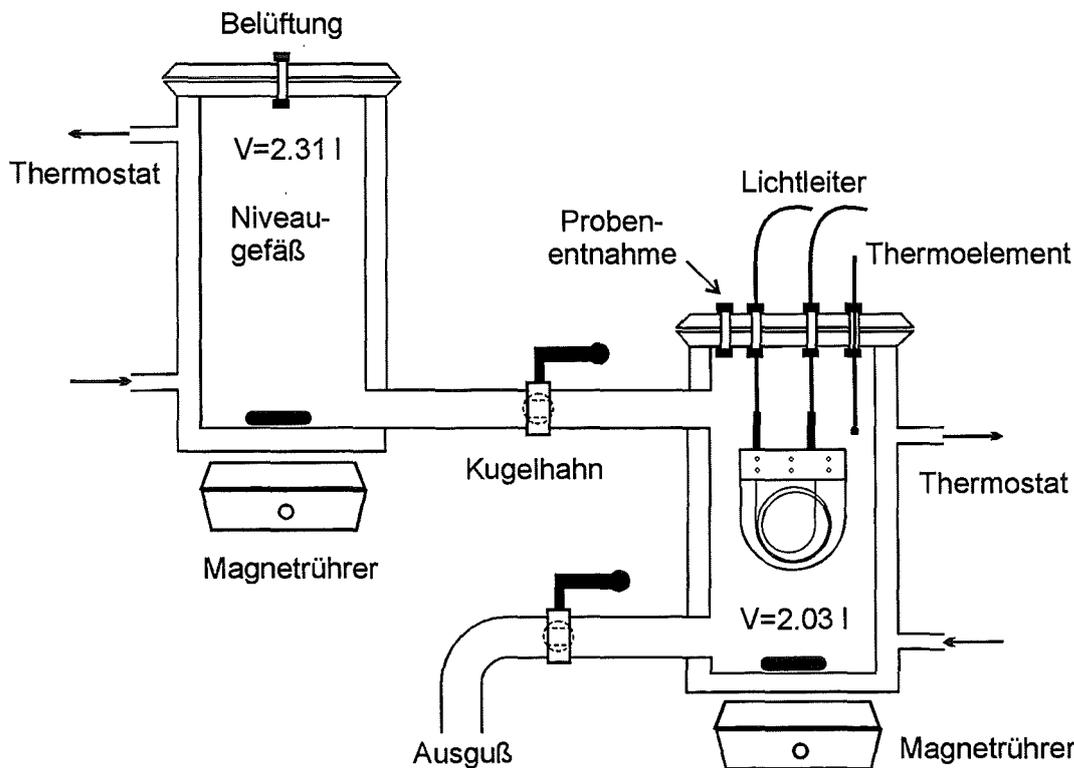


Abbildung 3.8: Apparatur zur Messung der Analytlösungen und der Sorptionskinetik.

3.4.2 Durchführung der Messungen

Als Modellanalyte wurden Trichlorethen (TCE), 1,1-Dichlorethen (DCE) und 1,1,1-Trichlorethan (MCl, Methylchloroform) verwendet (p.a. Qualität, Merck). Zur Präparation der Analytlösungen wurde eine bestimmte Menge Analyt in einen mit deionisierten Wasser gefüllten Schütteltrichter (2.87 l) pipettiert und bis zur vollständigen Auflösung der organischen Phase mindestens 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Vor der Messung wurde diese Analytlösung in das Niveaugefäß umgefüllt und die Meßkammer mit Wasser gefüllt. Die Probe wurde 20 Minuten auf 20.0 ± 0.1 °C thermostatisiert und anschließend die automatische Aufzeichnung der Spektren gestartet. In den folgenden 10 bis 15 Minuten wurde die Blindwertstabilität des Sensors in Wasser aufgezeichnet. Durch kurzes Öffnen (1–2 s) der Kugelhähne wurde anschließend der Sensor beprobt. Nach der Einstellung des Verteilungsgleichgewichtes (15 bis 30 Min.) wurden 3 Proben für die Referenzanalytik zur Ermittlung der Analytkonzentration im Meßgefäß gezogen. Durch Aufstocken oder Verdünnen der Analytlösung in der Meßkammer wurden meist noch weitere IO-EFA-Messungen durchgeführt.

Die gemessene Intensität I wurde in bezug auf einen unbeladenen Referenzzustand I_0 in eine Extinktion E (dekadisches Absorptionsvermögen) unter Abzug des jeweiligen Dunkelstromes I_d umgerechnet:

$$E = -\log \frac{I - I_d}{I_0 - I_d} \quad (3.2)$$

$$\Delta E = E(\lambda_{\text{Analyt}}) - E(\lambda_{\text{Basis}}) \quad (3.3)$$

Auf diese Weise wurden für die 256 Kanäle des Diodenarrays Extinktionsspektren berechnet, die ihrerseits für die Berechnung der Differenzextinktionen ΔE herangezogen wurden. Da die Auswertung der Extinktionsspektren bei geringen Analytkonzentrationen durch ein brechungsindexbedingtes Muster überlagert wird (siehe Kapitel 4.3.2.2), wurden Extinktionsmittelwerte zur Berechnung der Differenzextinktion herangezogen (Tabelle 3.3).

Tabelle 3.3: Die bei spektroskopischer Auswertung zur Berechnung der IO-EFA-Differenzextinktionssignale herangezogenen Wellenlängenbereiche. Innerhalb dieser Bereiche wurden die Extinktionsmittelwerte berechnet.

Analyt	Basislinienbereich [nm]	Signalbereich [nm]
Trichlorethen	1580–1640	1645.5–1655.5
1,1-Dichlorethen	1572–1595	1608.9–1613.4 1654.7–1660.3

Nach Beendigung einer Messung wurde der Sensor aus dem Meßgefäß entnommen und zum Ausgasen der in der Membran angereicherten, leichtflüchtigen Analyte ca. 5 bis 10 min an die Luft gehängt. Nach der Desorption konnte der Sensor wieder für weitere Messungen in die mit Wasser gefüllte Meßapparatur eingebaut werden.

3.4.3 Referenzanalytik

Zur Ermittlung der Analytkonzentration in wäßrigen Proben mit nur einem Analyten läßt sich die UV-Spektralphotometrie als schnelle Referenzanalytik vorteilhaft einsetzen. Diese Referenzanalytik ist deshalb erforderlich, da sich durch das Ausgasen der Analyte beim Befüllen der Meßapparatur und durch die ungenaue manuelle Zudosierung der Probenlösung in die Meßkammer eine unbekannte CKW-Konzentration einstellt.

Zur quantitativen Bestimmung der Analyte wurden zunächst die UV-Spektren von einem Satz aus mindestens 8 wäßrigen Kalibrationslösungen bestimmt. Die dazu erforderlichen Kalibrationsproben, im Konzentrationsbereich von 0 bis 1000 ppm, wurden nach Einwiegen der entsprechenden CKW-Menge mit einer gasdichten HPLC-Spritze in einen mit Wasser gefüllten 1 l Meßkolben gegeben (kein Gasraum) und ca. 20 h zur Erzielung einer vollständigen Homogenisierung gerührt. Für die Analyteinwaage stand eine Präzisionswaage (Mettler AE200) mit einer Meßgenauigkeit von ± 0.1 mg zur Verfügung. Nach dem vollständigen Auflösen des Analyten wurden von jeder Kalibrationslösung 3 Proben mit einer Glaspipette (Pasteurpipette) in verschließbare 1 bzw. 10 mm Quarzglasküvetten (QS, Hellma) überführt und die Extinktionsspektren mit einem Zweistrahlenspektrometer (Cary 2400 von Varian, Darmstadt) gegen reines Wasser als Referenz gemessen. Anhand einer Auswertewellenlänge im Flankenbereich der UV-Bande (z. B. $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang bei olefinischen CKWs) und einer Basiswellenlänge wurde die Differenzextinktion $\Delta E_{1,2}$ berechnet und der Quotient aus $\Delta E_{1,2}$ und der Küvettendicke d über der Einwaagekonzentration aufgetragen. Die über lineare Regression berechneten molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ϵ_m sowie weitere Regressionsparameter sind für die interessierenden Analyte in Tabelle B.5 im Anhang aufgelistet. Für die quantitative Bestimmung eines Analyten, wurden analog zur Kalibration, 3 Proben der zu analysierenden Lösung entnommen, die UV-Absorptionsspektren gemessen und über den Mittelwert der drei Differenzextinktionen die Konzentration c wie folgt ermittelt:

$$c = \frac{\Delta E_{1,2}}{\epsilon_m \cdot d} \quad (3.4)$$

3.5 Ermittlung physikalischer Stoffeigenschaften

Da in den Datenblättern der Hersteller und in der Literatur für die eingesetzten Silicone keine Angaben zu sensorrelevanten Eigenschaften wie Dichte, Anreicherungsverhalten für chlorierte Kohlenwasserstoffe, Brechungsindex und spektroskopische Eigenschaften zu finden waren, mußten diese experimentell ermittelt werden.

3.5.1 Pyknometrische Dichtebestimmung

Für die Bestimmung der Dichte eines Festkörpers mit einem Pyknometer wird das Archimedische Prinzip angewandt, d. h. das Volumen der Probe entspricht dem Volumen des verdrängten Wassers. Die Probendichte bei einer Meßtemperatur von 20 °C läßt sich bei Kenntnis der Wasserdichte und einer Reihe von Wägungen wie folgt errechnen [86]:

$$\rho = \frac{m_1}{m_1 + m_2 - m_3} \cdot \rho_w \quad (3.5)$$

m_1 : Masse der Probe

m_2 : Masse von Pyknometer mit Wasser

m_3 : Masse von Pyknometer mit Wasserrestmenge und Probe

ρ_w : Dichte von Wasser bei 20 °C, 0.9982 g ml⁻¹

Als Probenkörper wurden Siliconstreifen mit den Abmessungen von 30 x 7 x 1 mm³ präpariert und vor der Dichtebestimmung bei 80 °C getrocknet. Nach dem Eintauchen der Probenkörper in das mit Wasser, als nicht quellendem Medium, gefüllte Pyknometer wurden am Polymer anhaftende Luftblasen im Ultraschallbad oder im Vakuum entfernt. Beim Wiegen der temperierten Pyknometer war darauf zu achten, daß die Meßergebnisse nicht durch anhaftende Feuchtigkeit verfälscht wurden. Jede Dichtemessung wurde mindestens dreimal wiederholt. Die aus der Fehlerfortpflanzung berechneten maximalen Fehler (siehe Kap. A.2) lagen alle unter 1 % und stehen im Einklang mit den experimentell gefundenen Fehlern. Für die Fehlerfortpflanzung wurden folgende Bestimmungsfehler zugrunde gelegt: $\Delta m_1 \approx 0.2$ mg, $\Delta m_2 \equiv \Delta m_3 \approx 1.2$ mg (anhaftende Feuchtigkeit), $\Delta \rho_w \approx 0.0002$ g ml⁻¹. Die Polymereinwaagen bewegten sich im Bereich von 0.5–0.8 g, die Werte von m_2 lagen bei 25.8179 und 26.7231 g.

3.5.2 Refraktometrie

Die Bestimmung der Brechzahlen n_D^{20} von flüssigen Polymeren, Reaktionsmischungen und den ausgehärteten Siliconen erfolgte mit einem Abbé-Refraktometer (Zeiss) bei 20 °C und einer Na-Dampflampe als Lichtquelle (589 nm). Zur Messung fester Proben wurden ca. 0.3 mm dicke Polymerfilme hergestellt und mit Hilfe von Monobromnaphthalin ($n_D^{20} \approx 1.66$) als Immersionsöl gemessen. Die Meßunsicherheit beträgt bei dem verwendeten Gerät etwa 0.0002 Einheiten [68]. Auf die Bestimmung der Brechzahlen im NIR wird in Kapitel 4.2.7.1 eingegangen.

3.5.3 Bestimmung von Verteilungskoeffizienten

Für das Verständnis der Sensorsignale ist es wichtig, das Verteilungsverhalten der Analyte zwischen Wasser und dem jeweiligen Membranpolymer zu kennen. Zur Messung des Nernstschen Verteilungskoeffizienten $K_{p/w}$ (siehe Gleichung 2.27) wird die Massenbilanz für den Analyten in einem geschlossenen ternären System aus Analyt, Polymer und Wasser genutzt.

Als Meßgefäße wurden, mit Teflonsepta dicht verschließbare, Chemikalienfläschchen mit ca. 40 ml Volumen eingesetzt. Um eine schnelle Analytanreicherung im Polymer zu bekommen, wurden dünne Polymerstreifen ($60 \times 7 \times 0.5 \text{ mm}^3$) hergestellt. Zur Messung wurden zwei dieser Streifen in das Meßgefäß gegeben und dieses so mit Wasser gefüllt, daß sich beim Verschließen keine Luftblasen bilden. Durch Differenzwägung wurde die Masse der Polymerstreifen und des Wassers bestimmt. Zuletzt wurde eine definierte Menge Analyt eingewogen. Damit durch Verdampfung kein Analyt verloren geht, wurde dieser mit einer HPLC-Spritze in das Meßgefäß eingespritzt und dieses sofort dicht verschlossen. Nach ca. 20 h Rühren bei Raumtemperatur stellt sich ein Verteilungsgleichgewicht ein. Da ein großer Teil der Analyteinwaage vom Polymer sorbiert wird, stellt sich in der wäßrigen Phase eine kleinere Konzentration ein, welche über die UV-Referenzanalytik (Kap. 3.4.3) ermittelt wurde. Unter der Annahme eines idealen Lösungsverhaltens, d. h. additiver Volumina bei der Anreicherung, ergibt sich der Verteilungskoeffizient $K_{p/w}$ aus der Analytmassenbilanz nach folgender Beziehung:

$$K_{p/w} = \left[\frac{m_p}{\rho_p} + \frac{m_0 - c_w VM}{\rho} \right]^{-1} \cdot \left[\frac{m_0}{c_w M} - V \right] \quad (3.6)$$

m_p :	Polymermasse [g]	ρ_p :	Polymerdichte [g ml ⁻¹]
m_0 :	Analyteinwaage [g]	ρ :	Dichte des Analyten [g ml ⁻¹]
V :	Wasservolumen [l]	M :	Molmasse des Analyten [g mol ⁻¹]
c_w :	Analytkonzentration in der wäßr. Phase [mol l ⁻¹]		

Um die Ergebnisse mit früheren Experimenten [22] vergleichen zu können, wurde versucht, eine Gleichgewichtskonzentration von ca. 2 mmol l⁻¹ einzustellen. Meßgefäßvolumen und Polymermenge wurden so dimensioniert, daß sich eine schnelle Gleichgewichtseinstellung (dünne Polymerstreifen) und eine gute Einwiegarkeit der Analytmenge (20–60 mg) ergaben. Die Dichtigkeit der Meßgefäße wurde in Blindmessungen ohne Polymer überprüft. Damit es nicht zu einer Verfälschung der UV-Referenzanalytik durch den nicht vollständig umgesetzten Photoinitiator sowie dessen Abbauprodukte kommt, wurden die Polymerstreifen vor ihrem Einsatz mehrere Tage in Wasser ausgewaschen, bis die Spüflüssigkeit keine UV-Absorption mehr zeigte.

3.5.4 Spektroskopische Eigenschaften

3.5.4.1 Extinktionskoeffizienten der Analytbanden im NIR

Um die Sensorsignale, die bei der Beprobung mit den Modellanalyten zu erwarten sind, abschätzen zu können, wurden die entsprechenden Extinktionskoeffizienten im interessierenden NIR-Bereich, unter Simulation der durch die Anreicherung im Polymer bedingten Matrixeffekte, unabhängig von den EFA-Messungen durch Transmissionsmessungen ermittelt. Da der Einsatz fester wie flüssiger Polymere als Lösungsmedium für die Analyte bei Küvettenmessungen auf experimentelle Grenzen stößt, wurde Tetrachlorethen als Lösungsmittel für die zu untersuchenden CKWs eingesetzt [14]. Feste Silicone konnten nicht eingesetzt werden, da die zu verwendenden verschleißbaren Quarzglas-Küvetten durch die Polymerquellung nach der Analytzugabe zerstört worden wären. Unvernetzte Eduktpolymermischungen konnten als Matrix ebenfalls nicht eingesetzt werden. Das dabei als Modellsilicon eingesetzte EP/H1 beeinflusste aufgrund seiner Eigenabsorption im Analytbandenbereich je nach Analytkonzentration die Analytdifferenzextinktionen unterschiedlich stark. Im Hinblick darauf sind entsprechende Tetrachlorethenlösungen der Analyte die beste Möglichkeit, um die Größenordnung der Analyt-Extinktionskoeffizienten zu bestimmen. Dabei wird angenommen, daß die in Perchlorethen gelösten Analyte ähnliche Absorptionskoeffizienten zeigen wie in den verwendeten Polysiloxanmembranen.

Die bei EFA-Messungen auftretende CKW-Anreicherung in der Sensormembran führt dort zu CKW-Konzentrationen von bis zu 1 mol l^{-1} . Um festzustellen ob in diesem Konzentrationsbereich eine Abhängigkeit der Analyt-Extinktionskoeffizienten vorliegt, wurden mindestens drei unterschiedlich konzentrierte CKW-Lösungen angesetzt. Die Messung erfolgte in 1 cm Küvetten mittels einem Einstrahl-aufbau aus Lichtwellenleitern. Als Detektionseinheiten wurden einerseits das in EFA-Messungen eingesetzte Diodenarrayspektrometer und andererseits das NIR-Filterphotometer eingesetzt. Um möglichst vergleichbare Bedingungen zu erhalten, erfolgte die Auswertung der Differenzextinktionen auf gleiche Weise wie bei den IO-EFA-Messungen (ausgewertete Wellenlängenbereiche siehe Tabelle 3.3, vgl. Gleichung 2.18). Die Extinktionskoeffizienten wurden über die Steigung der Differenzextinktions-Konzentrationskurve ermittelt; die so ermittelten Extinktionskoeffizienten ϵ sind in Tabelle B.6 aufgelistet. Eine Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten ϵ von der Analytkonzentration wurde im gemessenen Konzentrationsbereich nicht beobachtet.

3.5.4.2 Polymercharakterisierung

Die qualitative Charakterisierung der eingesetzten Polymere erfolgte anhand ihrer spektroskopischen Eigenschaften. Im Vordergrund stand dabei die Ermittlung der Funktionalisierung des Polymergerüsts, der Vernetzungsdichte und der Wasseraufnahme durch die Polymere.

IR-Spektroskopie: Zur Aufnahme der Spektren wurden die Polysiloxane in Reinsubstanz zwischen zwei KBr-Platten, bzw. als 2m% ige CCl_4 -Lösung in KBr-Küvetten mit einem Fouriertransform-Infrarotspektrometer (IFS 66, Bruker) gemessen.

UV-Spektren: Die betreffenden Substanzen wurden in Diethylether gelöst (1–5 m%) und die UV-Spektren in 1 mm Quarzglasküvetten mit einem UV-Spektrometer (Cary 2400, Varian) aufgezeichnet.

NIR-Spektroskopie: Neben dem bereits erwähnten UV/Vis/NIR-Spektrometer Cary 2400 und dem Diodenarrayspektrometer, stand ein sequentiell arbeitendes Gitterspektrometer (Guided Wave, Modell 260) für Messungen im NIR zur Verfügung. Dieses Spektrometer ist speziell für den Einsatz von Lichtwellenleitern konzipiert. Bei der gewählten Spektrometerkonfiguration mit einer Spaltbreite von 1 mm und einem Gitter mit 300 Linien pro mm ergibt sich eine spektrale Bandbreite von 16 nm, d. h. eine Reihe schmalbandiger NIR-Banden werden nicht vollständig aufgelöst. Der eingebaute PbS-Detektor ermöglicht Messungen von ca. 1000–3000 nm. Für Messungen mit dem IO-EFA-Sensor ist dieses Gerät aufgrund der geringen Lichtempfindlichkeit des PbS-Detektors nicht geeignet.

Generell wurden die NIR-Spektren der Reinsubstanzen in 1 oder 5 mm Küvetten gemessen. Mit Hilfe von zu- und wegführenden Lichtwellenleitern sowie Transmissionssonden konnten die jeweiligen optischen Aufbauten sehr gut an die experimentellen Erfordernisse des Einstrahlmeßverfahrens angepaßt werden.

^1H -NMR-Spektroskopie: Zur chemischen Charakterisierung wurden ^1H -NMR-Spektren bei 250 MHz gemessen¹. Als Lösungsmittel wurde CDCl_3 mit CHCl_3 als internem Standard verwendet.

¹Institut für Organische Chemie, Universität Karlsruhe

Kapitel 4

Ergebnisse und Diskussion

4.1 Eigenschaften der IO-Wellenleiter

Im Rahmen der Herstellung von IO-Wellenleitern mit Wechselwirkungsstrecken von 37, 57 und 102 cm durch unseren Kooperationspartner an der Universität Dortmund ergaben sich eine Reihe von Verbesserungen im Vergleich zu den früher von der Firma IOT in Waghäusel zur Verfügung gestellten 18 cm langen IO-Wellenleitern. Aufgrund der großen Bedeutung der Wellenleiterqualität auf die IO-EFA-Sensoreigenschaften, soll im folgenden kurz auf die wichtigsten Ergebnisse eingegangen werden.

4.1.1 Optimierung des Ionenaustausches und der Wellenleiterstruktur

Mit den 18 cm langen IO-Strukturen konnte zwar das Sensorprinzip bestätigt werden, es stellte sich aber im Laufe der Voruntersuchungen heraus, daß diese Wechselwirkungsstrecke zu kurz war, um bei Bestimmungen von organischen Substanzen in Wasser akzeptable Nachweisgrenzen erzielen zu können (siehe Kapitel 4.3.6.4). Erschwerend kam hinzu, daß diese 18 cm IO-Wellenleiter herstellungsbedingt sehr unterschiedliche Dämpfungseigenschaften (Einfügedämpfungen: 10 bis 30 dB) besitzen. Dadurch sind Kalibrationen nur schwer zu reproduzieren, auch wenn diese unter vergleichbaren Bedingungen an verschiedenen Sensoren wiederholt werden. Die Ursache für diese relativ großen Qualitätsunterschiede ist bei den Herstellungsparametern der IO-Chips zu finden. Da zuvor nur wenige Erfahrungen in der Herstellung von langen (bis 100 cm) und mehrmodigen IO-Wellenleitern vorlagen, wurde bei den 18 cm Strukturen im Hinblick auf den Einsatz als IO-EFA-Sensor nicht das Optimum der Lichtführungs- und Sensoreigenschaften erzielt.

Thermischer Ionenaustausch: Bei der Herstellung der längeren IO-Strukturen wurden vom Kooperationspartner an der Universität Dortmund die Bedingungen für den thermischen Ionenaustausch sukzessive optimiert und an unsere Vorgaben bezüglich Struktur und Lichtführungseigenschaften angepaßt. So erwies sich die Verwendung einer Titanmaske mit 30 μm Schlitzbreite bei dem thermischen Ionenaustausch in einer 1:1 $\text{NaNO}_3/\text{AgNO}_3$ -Schmelze bei 298 °C und 22 Stunden Dauer als geeignet (siehe Kapitel 3.2.1). Obwohl im Vergleich zu den 18 cm Chips die Wechselwirkungsstrecken um ein Vielfaches verlängert wurden, ergaben sich für die Einfügedämpfungen der 37, 57 und 102 cm langen Wellenleiter ähnliche Werte (siehe Tabelle B.3). Aufgrund der längeren IO-Wellenleiterstrecke, wäre eine deutliche Dämpfungszunahme zu erwarten gewesen. Diese wechselwirkungsstreckenabhängige Zunahme ist in der Tat, bei den in Dortmund gefertigten IO-Wellenleitern, in geringem Maße mit Änderungen von nur wenigen dB zu beobachten (siehe Tabelle B.3). Im Zustand als unbeschichtete IO-EFA-Sensoren bewegen sich die Einfügedämpfungen, mit Ausnahme des 102 cm langen IO-Wellenleiters, in einem akzeptablen Bereich unterhalb 18 dB (mit angeklebter Faserkopplung).

Wellenleiterstruktur: An dieser Stelle soll erwähnt werden, daß sich die Einfügedämpfung der unbeschichteten IO-Wellenleiter aus drei Anteilen additiv zusammensetzt. Ein konstanter Anteil von ca. 2–3 dB wird durch die Lichtverluste beim Ein- und Auskoppeln des Lichtes von der Faser in den IO-Wellenleiter und von dort wieder in die zur Auswerteeinheit führende Faser verursacht. Anschaulich lassen sich diese Kopplungsverluste durch die unterschiedlichen Geometrien der kreisrunden Faser und der halbkreisförmigen wellenleitenden Zone des IO-Wellenleiters erklären. Der zweite Anteil wird durch die Länge des IO-Wellenleiters bestimmt. Bei den verwendeten IO-Wellenleitern dürfte diese längenabhängige Dämpfung im Bereich zwischen 0.1 und 0.2 dB cm^{-1} liegen und wird in starkem Maße von der Wellenleiterqualität (Inhomogenitäten des Glasmaterials) bestimmt. Beim dritten Anteil kommen geometrische Aspekte zum Tragen. Beinhaltet die Wellenleiterstruktur Biegeradien, so treten dort zusätzliche Dämpfungsverluste auf. Diese Zunahme der Einfügedämpfung kann bei einer Verringerung der Radien in der Wellenleiterstruktur beobachtet werden (siehe Abbildung 4.1). Unter Berücksichtigung dieses Aspektes wurde versucht die Wellenleiterstruktur so zu entwerfen, daß nach Möglichkeit keine allzu kleinen Radien darin auftreten. Ein Radius von 11 mm (37 cm Struktur, siehe Abbildung 3.2, bzw. Tabelle B.2 im Anhang) erwies sich bei den realisierten IO-EFA-Sensoren als kleinster noch akzeptabler Wert; nach Möglichkeit sollte jedoch ein größerer Biegeradius gewählt werden. Wird, wie in dieser Arbeit geschehen, die Wellenleiterstruktur durch halbkreis- und spiralförmige Strukturelemente aufgebaut, so sollte darauf geachtet werden, daß sich die zwangsläufig überkreuzenden Wellenleiterarme unter einem möglichst großen Winkel α (siehe Abbildung 3.2) überschneiden. Bei den realisierten Strukturen (vgl. Tabelle B.2 im Anhang), war bei Winkeln um 65° kein Überkoppeln der geführten Lichtenergie in den überkreuzenden Lichtleiterarm zu beobachten. Beim Entwurf einer neuen Struktur sollten die

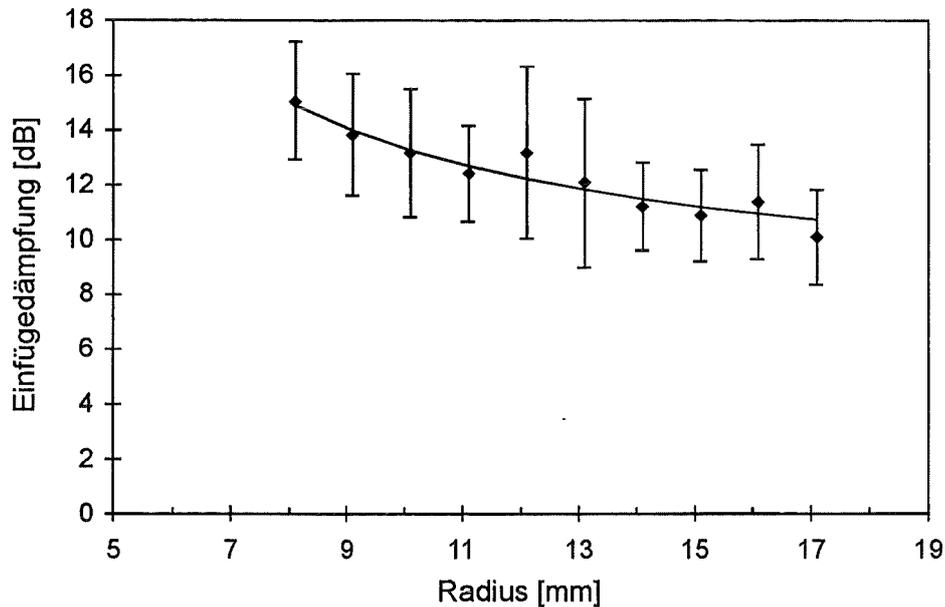


Abbildung 4.1: Abhängigkeit der Einfügedämpfung (gemessen bei 1308 nm) vom Biegeradius bei thermisch ausgetauschten Wellenleitern. Fehlerbalken: Standardabweichung der Bestimmungen an jeweils 4 verschiedenen IO-Wellenleitern. Struktur: 90°-Viertelkreis auf BGG31 hergestellt bei IOT-Waghäusel (Austauschdauer: 16 h, Schlitzbreite: 15 μm).

geometrischen Parameter innerhalb der diskutierten Wertebereiche liegen, um nicht durch zu kleine Radien oder Kreuzungswinkel unerwartete Dämpfungseigenschaften zu erhalten.

Feldunterstützter Ionenaustausch: Da bei den langen Austauschzeiten die Gefahr der Abscheidung von elementarem Silber in Gegenwart von Fe^{2+} -Verunreinigungen steigt und die erreichbaren Brechzahlhübe beim thermischen Ionenaustausch gering sind, wurde versucht, die IO-Wellenleiter über einen feldunterstützten, thermischen Ionenaustausch herzustellen. Dabei wird die Diffusion der Silberionen in das Glas hinein durch Anlegen eines äußeren elektrischen Feldes beschleunigt, so daß die Austauschzeit auf 20 Minuten verkürzt werden kann. Die erhaltenen Brechzahlprofile haben in diesem Fall einen mehr stufenförmigen Charakter. Der maximale Brechzahlhub lag bei knapp 2 %. Die Experimente ergaben jedoch, daß die zur Herstellung mehrmodiger Wellenleiter erforderlichen Austauschbedingungen zu einer Ablösung der Metallmaske und so zu nicht reproduzierbaren Wellenleiterbreiten führten, so daß auf das Anlegen eines elektrischen Feldes bei der Herstellung der IO-Wellenleiter verzichtet werden mußte.

4.1.2 Charakterisierung der IO-Wellenleiter

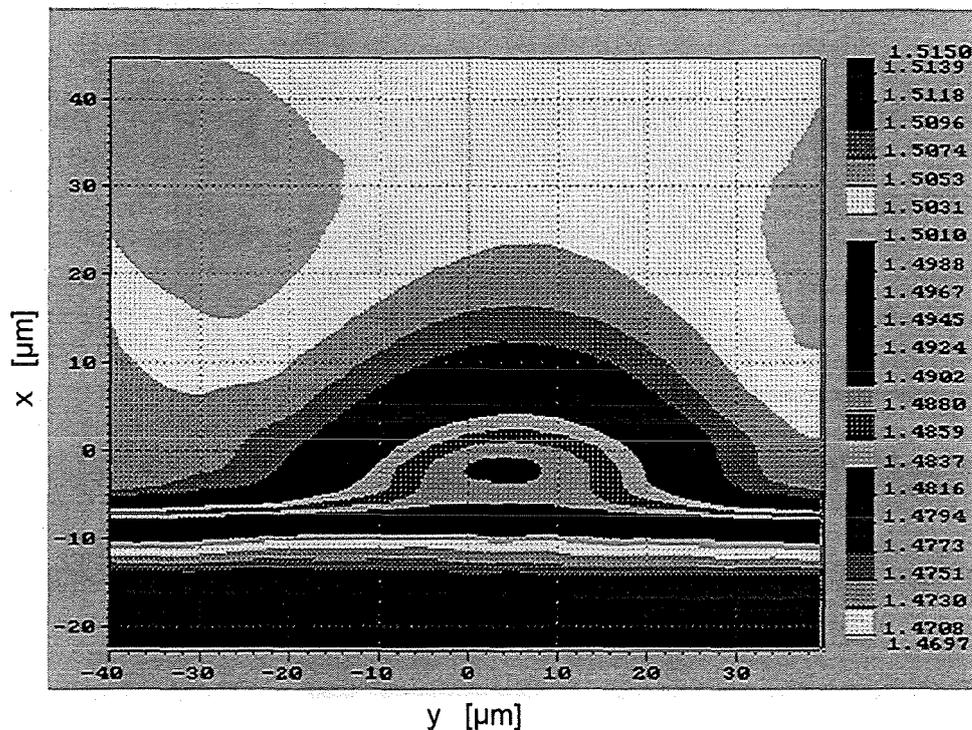


Abbildung 4.2: Brechzahlprofil der Stirnfläche eines 11 h thermisch ausgetauschten Wellenleiters.

Die guten Lichtföhrungseigenschaften der 37, 57 und 102 cm langen IO-Wellenleiter, sind auf die speziell zur Herstellung von mehrmodigen Wellenleitern optimierten Ionenaustauschbedingungen zuröckzuföhren. Als Kriterium hierfür können die Refracted Near Field (RNF) Messungen der Brechzahlprofile¹ gewertet werden. Durch den thermischen Ionenaustausch wird, wie in der Einföhrung bereits angedeutet, ein Brechzahlgradient erzeugt. Ein solches Brechzahlprofil ist in Abbildung 4.2 für einen thermisch ausgetauschten Wellenleiter dargestellt. Im Falle der 18 cm langen IO-Wellenleiter hatten die Brechzahlprofile einen deutlich inhomogeneren Verlauf, womit die größeren Transmissionsverluste bei den Einfögedämpfungen erklärt werden können. Bei den thermisch ausgetauschten Proben ist eine halbkreisförmige Brechzahlverteilung zu sehen, die sich bei länger ausgetauschten Wellenleitern auch unter die Metallmaskierung ausdehnt. Bei den als IO-EFA-Sensoren eingesetzten Wellenleitern (Austauschzeit: 22 h; Schlitzbreite: 30 µm) hat die wellenleitende Zone eine leicht elliptische Form mit etwa 25 µm Eindringtiefe und 50 µm Breite. Der maximal erzielte Brechzahlhub liegt bei den verwendeten 3" BGG31-Gläsern bei ca. 0.86 %. Die Brechzahlprofile wurden bei 633 nm gemessen. Unter Berücksichtigung der Brechzahl-Dispersionskurve für das BGG31-Glas ergeben sich damit für den

¹Frau Buchold, Lehrstuhl für Hochfrequenztechnik, Universität Dortmund

NIR-Bereich um 1600 nm die in Tabelle 4.1 aufgeführten Werte für das nicht ausgetauschte Substratglas und den maximalen Brechungsindex im Wellenleiter nach dem Ionenaustausch.

Tabelle 4.1: Brechzahl n_s des BGG31-Substratglases und maximale Brechzahl der Wellenleiterzone nach dem Ionenaustausch n_{max} unter Berücksichtigung des Dispersionsverlaufs.

	633 nm	1600 nm
n_s	1.4655	1.4535
n_{max} nach Ionenaustausch	1.4780	1.4660

Nahfeldaufnahmen² direkt am Ausgang der mit Weißlicht angeregten IO-Wellenleiter ergaben, unter Berücksichtigung der halbkreisförmigen Geometrie der wellenleitenden Zone, eine gleichmäßige Verteilung der abgestrahlten Lichtenergie. Somit kann auf eine gute Ausleuchtung des IO-Wellenleiters durch die angeklebten Faserkopplungen geschlossen werden. Bei Verwendung von kohärentem Licht wurde allerdings ein starkes Modenrauschen durch sogenannte „Speckles“ beobachtet. Im Zusammenhang mit diesem Modenrauschen steht vermutlich auch die Bewegungsempfindlichkeit der zur Auswerteeinheit führenden Faser. Durch mechanische Einflüsse auf diese Faser können bei spektraler Auswertung Extinktionsmuster mit Amplituden von ± 0.015 die Spektren überlagern. Als Ursache hierfür ist die schlechte Ausleuchtung der zum Sensor führenden Faser verantwortlich. Aufgrund der relativ kurzen zuführenden Lichtleitfasern (1.5 bis 7 m) wird offenbar kein Modengleichgewicht erreicht, so daß am Spektrometer die erwähnten Extinktionsmuster bei mechanischer Beanspruchung zu beobachten sind.

Anzahl der Moden: Will man eine exakte Aussage über den Anteil der im evaneszenten Feld geführten Lichtenergie eines mehrmodigen integriert-optischen Streifenwellenleiters machen, so müßte die Lichtausbreitung mit Hilfe der Maxwell-Beziehungen unter Berücksichtigung der Wellenleitergeometrie und des Brechzahlgradienten numerisch gelöst werden; eine Aufgabe, welche den Rahmen dieser Arbeit sprengen würde. Zur Beurteilung und Diskussion der IO-Wellenleitereigenschaften reicht jedoch in erster Näherung der qualitative Vergleich mit Lichtleitfasern und asymmetrischen Filmwellenleitern aus. So ist bei diesen Systemen mit abnehmender Brechzahldifferenz zwischen Polymermembran und wellenleitender Zone, eine Zunahme der Eindringtiefe des evaneszenten Feldes in das optisch dünnere Medium zu beobachten (Gleichung (2.11)). Für IO-Streifenwellenleiter ist ebenfalls zu erwarten, daß bei kleiner werdenden Wellenleiterdimensionen die Anzahl der Totalreflexionen

²Herr Dr. Dübel, IFIA, Forschungszentrum Karlsruhe

im strahlenoptischen Modell zunimmt und sich damit das zu erwartende Sensorsignal vergrößert. Schwieriger wird es, will man eine Aussage darüber machen, ob wirklich mehrmodige IO-Wellenleiter als IO-EFA-Sensoren eingesetzt worden sind. In einem groben Vergleich kann man dazu einen Filmwellenleiter mit stufenförmigem Brechzahlverlauf als Modell heranziehen. Der Brechzahlgradient und die Wellenleiterdimensionen des Streifenwellenleiters müssen dazu durch Näherungswerte ersetzt werden. So läßt sich die Anzahl der Moden über Gleichung (2.9) abschätzen, wobei die Abhängigkeit von der Wellenleiterdicke h und der Brechzahldifferenz zwischen Wellenleiter und Superstrat unmittelbar deutlich wird. Berechnet man alternativ dazu mit den gleichen Brechzahlwerten und Wellenleiterdicken die möglichen Modenwinkel gemäß Gleichung (2.7), so erhält man zahlenmäßig vergleichbare Ergebnisse. Im Falle asymmetrischer Filmwellenleiter wird mit dieser Gleichung eine präzisere Abschätzung der Modenanzahl möglich sein. So ergeben sich nach Gleichung (2.7) für einen asymmetrischen Filmwellenleiter, bei gegebenen Brechzahlen abhängig von der Wellenleiterdicke bei monochromatischem Licht von 1650 nm, die in Tabelle 4.2 gezeigten, erlaubten Modenwinkel. Verringert man den Brechungs-

Tabelle 4.2: Abschätzung der in einem asymmetrischen Filmwellenleiter erlaubten Modenwinkel (TE-Polarisation) bei verschiedenen Wellenleiterdicken h . ($\lambda = 1650$ nm, $n_f = 1.466$, $n_s = 1.4535$, $n_c = 1.452$, $\Theta_c = 82.51^\circ$).

Moden- index m	h [μm]			
	15	20	30	50
1	85.87	86.88	87.90	88.73
2	83.79	85.31	86.55	88.09
3		83.74	85.79	87.46
4			84.74	86.82
5			83.68	86.19
6			82.62	85.55
7				84.91
8				84.27
9				83.63
10				82.99

index n_c des Superstrates auf einen Wert von 1.43 ($n_c < n_s$), so ändern sich dadurch die erlaubten Modenwinkel nur in der zweiten Stelle hinter dem Komma. Übersteigt im umgekehrten Fall n_c den Wert von n_s , so wird der kritische Winkel Θ_c durch das Superstrat bestimmt. Durch den größeren Θ_c -Wert sind weniger Moden erlaubt und die Lichtführungseigenschaften werden nun durch das Superstratpolymer dominiert. Die Brechzahlen und Wellenleiterdimensionen wurden bei dieser Modellrechnung bewußt von den im Experiment eingesetzten Streifenwellenleitern übernommen. In erster Näherung ist anzunehmen, daß die Streifenwellenleiter in der angegebenen

Polarisationsrichtung vergleichbar viele Moden erlauben. Zusätzlich zu der stehenden Welle in x-Richtung (siehe Abbildung 2.5) kann es bei Streifenwellenleitern in y-Richtung ebenfalls zur Ausbildung einer stehenden Welle kommen. Neben den TE-Moden sind außerdem die TM-Moden zu berücksichtigen, deren Anzahl in ähnlicher Höhe liegen sollte wie bei den TE-Moden. Insgesamt ist anzunehmen, daß bei den gegebenen Wellenleiterdimensionen und Brechzahlen die IO-Wellenleiter eine mehrmodige Struktur aufweisen.

4.2 Polysiloxane als Sensormembran

Im Hinblick auf die Suche nach einem als Sensormembran für IO-EFA-Sensoren einsetzbaren Polysiloxan ergaben sich gravierende Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der nach verschiedenen Vernetzungsmechanismen hergestellten Polysiloxane. Das Hauptaugenmerk wurde dabei auf das optische Verhalten in Wasser, die Variierbarkeit des Brechungsindex und die Verarbeitungsbedingungen gerichtet.

4.2.1 Vergleich der Vernetzungsmechanismen

Die Ergebnisse von Zimmermann [22] haben das Potential von integriert-optischen Lichtwellenleitern als chemischen Sensor für leichtflüchtige organische Verbindungen aufgezeigt. Die dabei als Sensormembran eingesetzten kondensationsvernetzten Poly(methylphenylsiloxan-co-dimethylsiloxane), welche von ihm durch Hydrolyse von Chlorsilanen dargestellt wurden, lassen jedoch nur IO-EFA-Messungen in der Gasphase zu. In Kontakt mit Wasser ändern diese Polymere, wie in Abbildung 4.3 dargestellt, innerhalb weniger Stunden ihre optischen Eigenschaften, so daß die damit beschichteten IO-Wellenleiter große Lichtverluste gegenüber dem trockenen Referenzzustand in Luft aufweisen. Aufgrund der geringen und zudem noch kontinuierlich abnehmenden Lichtintensität waren bei [22] keine quantitativen CKW-Messungen in Wasser möglich. Interessant sind dabei die beobachteten Transmissionsverläufe im Zusammenhang mit der Sorption und Desorption von Wasser. So wurde sowohl bei [22] als auch in den Vorversuchen zu dieser Arbeit beobachtet, daß der Transmissionsignalverlauf der Wassersorption in Kontakt mit Wasser einer anderen Kinetik folgt als der Signalverlauf der Wasserdesorption in Luft. Die Transmission in Wasser nimmt nur sehr langsam ab und erreicht erst nach mehreren Stunden einen Gleichgewichtswert. Bei der Desorption in trockener Luft hingegen stellt sich die ursprüngliche Transmission, je nach Schichtdicke, innerhalb von ein bis fünf Minuten wieder ein (siehe Abbildung 4.3).

Im Zusammenhang mit diesen Lichtverlusten in Kontakt mit Wasser wurde meist auch eine sichtbare Trübung der Sensormembran beobachtet. Da von den Polysiloxanen nur sehr wenig Wasser aufgenommen wird, kann man annehmen, daß Lichtstreuung eine der Ursachen für die in [22] und auch in dieser Arbeit beobachteten

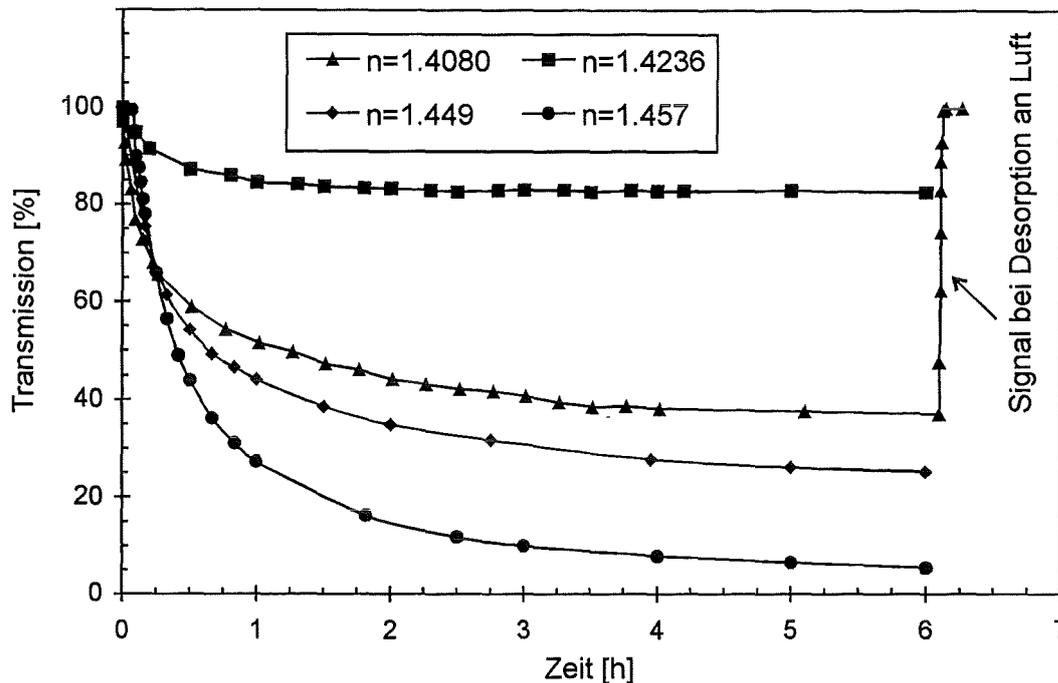


Abbildung 4.3: Zeitlicher Verlauf der im Bereich von 1600 bis 1610 nm gemittelten Lichttransmission beschichteter IO-EFA-Sensoren bei Kontakt mit Wasser ($n_D^{20} = 1.4080$: PUV/4a und 1.4236: PUV/5 diese Arbeit; 1.449 und 1.457 aus [22]).

Lichtverluste ist. Diese Lichtstreuung der „feuchten“ Polymere wird offenbar durch den relativ hohen Anteil an OH-Gruppen in den Polymeren und durch anorganische Verunreinigungen, welche als Streuzentren fungieren, verursacht. Im Vergleich zu langkettigen Siliconen, die keine freien OH-Gruppen enthalten, nehmen die kondensationsvernetzenden Silicone, bedingt durch die sehr polaren Vernetzer nach der Lösungsthermodynamik (Flory Huggings Theorie [71]), deutlich mehr Wasser auf. Polare Verunreinigungen wie Salze und Trockenmittel erhöhen zusätzlich die Wasseraufnahmefähigkeit. Auf diese Weise kann es zu einer Selbstassoziation („Clustering“) der Wassermoleküle im Polymer und den damit verbundenen Streulichteffekten beim IO-EFA-Sensor kommen [87, 88]. Dieser Effekt wird u. U. noch durch einen hohen Anteil von nicht an der Kondensationsvernetzung beteiligten cyclischen Siliconen in den flüssigen Eduktpolymeren verstärkt. Im Falle der von [22] eingesetzten kondensationsvernetzten Polysiloxane ist es außerdem möglich, daß die zur Vernetzung verwendeten Sn-Katalysatoren das Polymerverhalten in Wasser in der oben genannten Weise beeinflussen.

Im Hinblick auf die ungünstigen Eigenschaften der kondensationsvernetzten Polysiloxane für die Verwendung als Sensormembran in wäßrigen Lösungen erscheint es daher sinnvoll, nach geeigneteren Vernetzungsmechanismen und Polymerrezepturen zu suchen.

Thermische Vernetzung: Eine Möglichkeit auf Vernetzer und anorganische Katalysatoren zu verzichten, bietet die thermische Vernetzung von Siliconen mit Peroxiden als Radikalstarter. Die in Vorversuchen vulkanisierten vinylterminierten Poly(diphenylsiloxan-co-dimethylsiloxane) (EP/P1 bis EP/P3, Tabelle 3.1) zeigten jedoch nicht die erwünschten Eigenschaften. Zum einen erwies sich das Di-tert-Butylperoxid als nicht geeignet, um diese Eduktpolymere thermisch zu vernetzen; zum anderen löste sich das alternativ dazu eingesetzte Dibenzoylperoxid nur schlecht in den Siliconen und führte selbst nach 24 h Reaktionsdauer bei 150 °C bei hohen Phenylanteilen (EP/P3) zu schlecht vernetzten harzigen Produkten. Nachteilig sind außerdem die hohen Peroxidanteile von bis zu 5 m%, deren Reaktionsprodukte nach der Vernetzung im Silicon eingeschlossen und nur schwer aus der Membran zu entfernen sind. Da die fest ausgehärteten Silicone in Wasser trüb wurden und Reaktionstemperaturen um 150 °C für die Beschichtung von IO-Wellenleitern nicht geeignet sind, wurde dieser Vernetzungsmechanismus nicht weiter verfolgt. Eine längere Erwärmung der IO-Sensoren auf Temperaturen über 100 °C führt zu Beschädigungen an den angeklebten Faserkopplungen (vgl. Kapitel 3.2.4).

Additionsvernetzung: Dieser Vernetzungsmechanismus hat gegenüber der thermischen Vernetzung den Vorteil, daß keine Erwärmung über 100 °C erforderlich ist und keine Nebenprodukte entstehen. Die Vernetzungsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur war bei den zwei präparierten Siliconen so schnell, daß bereits 10 Minuten nach Vermischen der beiden Komponenten die Polymere nur noch zähflüssig waren. Auf Objektträgern wurden nach dem zur Beschleunigung der vollständigen Aushärtung erforderlichen Tempern transparente, nicht klebrige, harte Polymerfilme erhalten. In bezug auf die Wasserquerempfindlichkeit konnte bei beiden Polymeren keine visuelle Trübung erkannt werden. Um glatte Schichten zu erhalten ist allerdings die kurze Verarbeitungszeit (Tropfzeit), die durch den Einsatz von Inhibitoren [56, 55] verlängert werden müßte, für die Beschichtung von IO-Wellenleitern ungünstig.

Die Präparation und Charakterisierung von additionsvernetzenden Sensormembranen wurde nicht weiter verfolgt, da mit den verfügbaren Eduktpolymeren keine Polymerbrechzahlen im Bereich von 1.44–1.47 realisierbar waren. Das Haupthindernis war hierbei die Nichtmischbarkeit der Hydromethylsiloxane mit den Methylvinylsiloxanen (siehe Tabelle 3.2). Nur bei vergleichbarer Alkyl- bzw. Arylfunktionalisierung der Siloxankette sind die RTV-2-Komponenten mischbar und nur dann sind Vulkanisate ohne Trübung zu erwarten.

Direkte UV-Vernetzung: Eine direkte UV-Vernetzung ohne Photoinitiator konnte nur bei phenylfunktionalisierten Siloxanen beobachtet werden. Die Absorption der Phenylgruppen im Ultravioletten erlaubt eine Anregung mit der verwendeten UV-Lampe. Bei hohen Phenylgehalten (z. B. EP/P3 mit ca. 16 mol% D^{Ph}₂-Siloxaneinheiten, Tabelle 3.1) bewirkte die UV-Eigenabsorption jedoch eine inhomogene Vernetzung des Polymers, so daß die damit präparierten Schichten

($d > 100 \mu\text{m}$) eine wellige Struktur aufwiesen, bzw. nur an der Oberfläche aushärteten. Zur Erhöhung der Vernetzungsdichte wurde dem Silicon EP/P2 das vinylsubstituierte Silicon EP/V2 beigemischt (1:1) und vernetzt. Auch in diesem Fall wiesen die ausgehärteten Schichten eine wellige Struktur auf. Generell mußten bei der direkten UV-Vernetzung die Proben 2 Stunden und länger belichtet werden, um einen fest ausgehärteten Film zu erhalten. Die so hergestellten Polymerfilme wurden zudem im Kontakt mit Wasser trüb, so daß auch hier der Einsatz als Sensormembran wenig sinnvoll erschien.

Photoinitierte UV-Vernetzung: Im Vergleich zu den oben diskutierten Vernetzungsarten erweist sich die UV-Vernetzung von Polysiloxanen als am besten geeignet, um den Ansprüchen als IO-EFA-Sensormembran gerecht zu werden.

Die Herstellungsbedingungen sind für den IO-Wellenleiter mit den angeklebten Faserkopplungen bestens geeignet. Die Bestrahlung der IO-Wellenleiter mit UV-Licht hat keine Auswirkungen auf die wellenleitenden Eigenschaften des Glassystems. Eine Reduktion der Silberionen in der Glasmatrix war nicht zu beobachten, so daß von seiten des IO-Wellenleiters die Bestrahlung mit ultraviolettem Licht möglich ist. Günstig ist, daß die Vernetzungsreaktion bei Raumtemperatur erfolgt und generell keine höheren Temperaturen erforderlich sind. Die Gefahr einer Beschädigung der Faserankopplungen ist dadurch ausgeschlossen.

Die Eduktpolymermischungen waren mit Ausnahme der mercaptanhaltigen Polymerrezepturen PUV/5 und PUV/6 (siehe Tabelle B.7) im Dunkeln über mehrere Wochen lagerfähig. Durch die geringen Viskositäten lassen sich die unvernetzten Polymere gut verarbeiten, so daß selbst die Sprühbeschichtung ohne Zugabe von Lösungsmitteln möglich war. Bei manueller Auftragung von Hand bilden diese Polymere innerhalb von einer Stunde einen glatten, homogenen Film, der jedoch nur unter einer Stickstoff-Schutzgasatmosphäre vernetzt werden kann. Unter Sauerstoffinhibition belichtete Polymere konnten in einer späteren Nachbelichtung unter N_2 nicht mehr vernetzt werden, da die für die Vernetzung erforderlichen ungesättigten Gruppen an der Siloxankette und die Photoinitiatormoleküle offenbar zu unreaktiven und unvernetzten Produkten reagiert hatten.

Um für den IO-EFA-Sensor eine stabile und feuchtigkeitsunabhängige Membran zu finden, wurden drei Klassen durch indirekte UV-Vernetzung aushärtbare Polysiloxane präpariert und als Sensormembran charakterisiert.

1. Eine Polymerklasse basierte auf Mischungen aus Si-H und Si-Vinylfunktionalisierten PDMS-Copolymeren. Im Vordergrund stand dabei die Untersuchung der Wasserquerempfindlichkeit des Sensorsignals und der Optimierung der Vernetzungsbedingungen.
2. Anhand der zweiten Klasse wurde versucht, mit Hilfe der hohen Molrefraktion von Phenylsubstituenten ein Polymer mit einem Brechungsindex oberhalb 1.42 (vgl. PDMS mit ca. 1.40) zu präparieren, um damit erste CKW-Kalibrationen

durchzuführen (PUV/5–6). Die Si-H-funktionalisierten Siloxane wurden dabei durch ein mercaptopropylsubstituiertes Silicon ersetzt.

3. Bei der dritten Polymerklasse wurde die erforderliche Polymerbrechzahl nicht mehr über die Molrefraktion von Phenylgruppen sondern über die relativ große Dichte acrylfunktionalisierter Polysiloxane erreicht. Der Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Dichte ergibt sich aus der Lorentz-Lorenz-Gleichung (2.23). Aufgrund der hohen Acrylgehalte der Eduktpolymere EP/A1 bis EP/A3 (Tabelle 3.1) wurden diese ohne Übertragungsreagenzien (Hydrosilyl- oder Mercaptopropylgruppen) vernetzt.

Die dabei gewonnenen Erfahrungen sollen in den folgenden Abschnitten diskutiert werden.

4.2.2 Sensorverhalten in Kontakt mit Wasser

Eine der Hauptanforderungen an ein einsatzfähiges Sensorsystem ist die Langzeitstabilität des Sensorsignals unter Meßbedingungen. Wie bereits mehrfach erwähnt und exemplarisch in Abbildung 4.3 dargestellt, können bei Verwendung ungeeigneter Polymermembranen und bei falscher Oberflächenbehandlung der IO-Wellenleiter erhebliche Transmissionsabnahmen beim Kontakt mit Wasser beobachtet werden. Ursachen für dieses Verhalten sind:

- Feuchtigkeitseinflüsse auf Faser/Wellenleiterkoppelstücke durch ein undichtes Gehäuse (vgl. Kapitel 3.2.6),
- Streulichtverluste (Trübung) der Polymere im feuchten Zustand und
- mangelnde Haftung der Polymermembran auf der Glasoberfläche.

Der erste Punkt stellt eine der Grundvoraussetzungen für IO-EFA-Messungen in wäßrigen Lösungen dar und sollte bei einem praxisgerechten Meßsystem als Fehlerquelle ausgeschlossen werden. Falls dennoch Feuchtigkeit oder gar Analyt in das Sensorgehäuse eindringt, so ist durch Quellung der angeklebten Faserkopplungen ein Driften der Sensorsignale und der vom Sensor transmittierten Lichtleistung zu beobachten. Eine Auswertung ist in diesem Falle nur sehr schwer oder gar nicht möglich. Sind die Faserkopplungen mehrere Wochen in Kontakt mit Wasser, so ist mit deren Ablösung vom Sensorchip zu rechnen.

Punkt zwei wurde schon im vorigen Kapitel angesprochen. Durch den Einsatz UV-vernetzter Silicone war es erstmals möglich, quantitative Messungen in wäßrigen Lösungen durchzuführen. Wie Tabelle B.8 im Anhang zu entnehmen ist, wurde das Ziel erst über eine Reihe von Voruntersuchungen erreicht. Das Auftreten einer sichtbaren Trübung der Polymere in Wasser reichte zur Beurteilung der Sensoreigenschaften allein nicht aus. Deshalb wurde die Lichttransmission $T(4h)$ des Sensors

nach 4 Stunden in Kontakt mit Wasser als Bewertungskriterium herangezogen. Als Referenzzustand wurde der trockene Sensor in Raumluft bei 20 °C gemessen. Nach 4 Stunden in Kontakt mit Wasser wurde erneut ein Intensitätsspektrum aufgezeichnet und bezogen auf die Referenz ein Transmissionsspektrum berechnet. Die Wasserempfindlichkeit der IO-EFA-Sensoren äußert sich in einem wellenlängenunabhängigen Transmissions-Offset. Zur Verringerung des Meßfehlers wurden die Transmissionen im Wellenlängenbereich von 1580 bis 1630 nm gemittelt. Der so erhaltene und als $T(4h)$ bezeichnete Meßwert kann als Gütefaktor für das Sensorverhalten in Wasser verwendet werden.

Si-H-funktionalisierte Polysiloxane: Anhand der Si-H und Si-Vinyl-funktionalisierten Silicone (PUV/1 bis PUV/4) wurde unabhängig vom Brechungsindex versucht, die Ursachen für die Wasserquerempfindlichkeit in den Griff zu bekommen (Tabelle 4.3). Dabei wurde beobachtet, daß mit zunehmendem Si-H-Anteil in den Eduktpolymereismischungen die ausgehärteten Polymere stärker auf Wasser reagieren und die $T(4h)$ -Werte der damit beschichteten Sensoren kleiner werden. Bei einem (Si-H/Si-Vinyl)-Verhältnis von 5:1 wurde bei Wiederholung der Messungen eine kontinuierliche Abnahme der Lichttransmission beobachtet. Dieses Verhalten ist vermutlich auf eine Alterung der Membran durch Hydrolyse der nicht abreagierten Si-H-Gruppen im Polymer und der damit verbundenen Polaritätszunahme zu erklären. Bei Variation der Photoinitiatorkonzentration im Bereich von 1 bis 3 m% schnitten Konzentrationen von 1.8 und 3 m% deutlich besser ab, als bei nur einem Prozent.

Tabelle 4.3: Abhängigkeit der Sensor-Lichttransmission $T(4h)$ von der Polymerzusammensetzung nach einer Kontaktzeit mit Wasser von 4 h ($c(\text{DEAP})$: Photoinitiatorkonzentration). Diffusionskoeffizient D von Wasser im Polymer (Fehler: $\pm 30\%$).

Sensorsystem	Si-H/Si-Vinyl	$c(\text{DEAP})$ [m%]	$T(4h)$ [%]	$D \cdot 10^6$ [cm^2s^{-1}]
PUV/1 (5638)	0	1.3	65	-
PUV/4a (5577)	1	1	38	0.32
PUV/4b (5638)	1	1.8	72	2.05
PUV/4c (5638)	1	3	73	1.03
PUV/3 (5577)	5	1.2	81/61/45	0.6/0.4/0.27

S-H-funktionalisierte Polysiloxane: Aufbauend auf den obigen Ergebnissen wurden zur Messung von Chlorkohlenwasserstoffen in wäßrigen Medien auf der Basis von mercaptopropyl-, vinyl- und phenylsubstituierten Siliconen Polymere Membranen mit Brechzahlen um 1.425 präpariert (PUV/5 und /6). Bezüglich der $T(4h)$ -Werte schnitt PUV/5 mit 83 % relativ gut ab, wohingegen PUV/6 vermutlich durch die geringere Quervernetzung (weniger HS- und Vinyl-Gruppen) eine Verschlechterung der Transmissionseigenschaften bei Wiederholung der $T(4h)$ -Bestimmungen zeigte. Durch diese Alterung verschlechterten sich die anfänglich gemessenen Werte von $T(4h) = 75 %$ auf 44 % nach der dritten Messung.

Die Ursache der Transmissionseinbußen für die bis zu diesem Entwicklungsstand präparierten Sensormembranen waren vermutlich die durch Wasseraufnahme hervorgerufenen Streulichtverluste. Als ein Hinweis dafür, ist die Beobachtung zu werten, daß sich die für die Lichtstreuung verantwortlichen Streuzentren in Kontakt mit Wasser nur sehr langsam im Laufe mehrerer Stunden bilden und beim Herausnehmen aus dem Wasser sehr schnell zerfallen, so daß der Sensor seine alten Transmissionseigenschaften des trockenen Referenzzustandes wiedererlangt. Nimmt man an, daß die

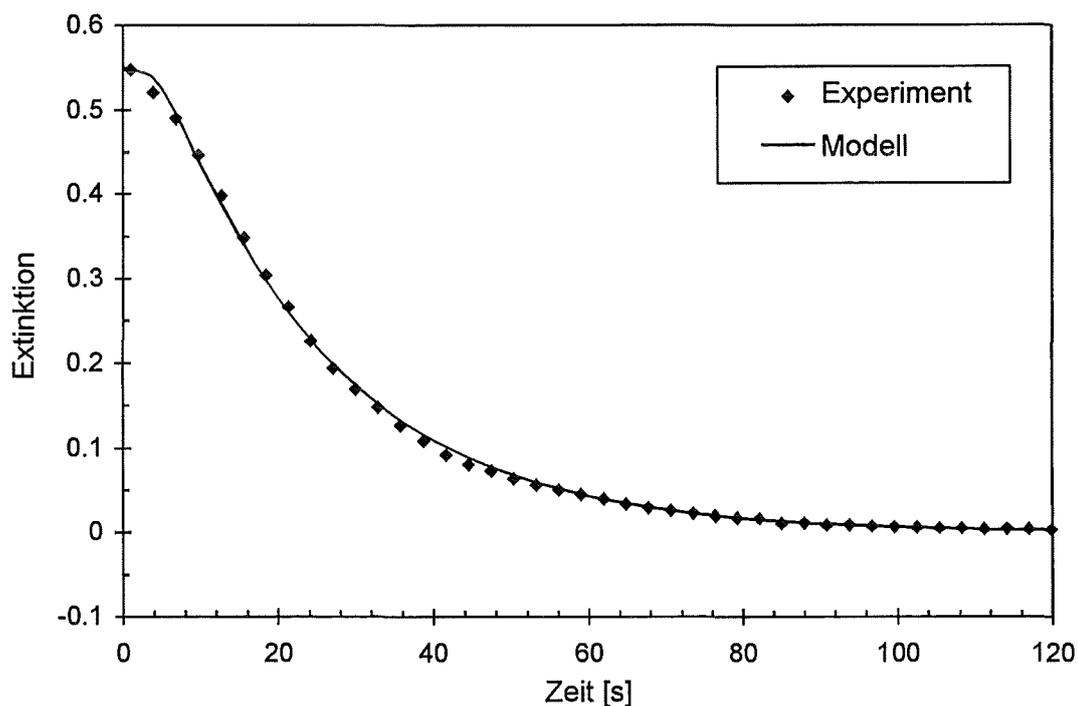


Abbildung 4.4: Extinktion-Zeit-Verlauf eines 24 h in Wasser gelagerten IO-EFA-Sensors bei der Wasserdesorption an Luft (Sensor: PUV/4a; 5577; Schichtdicke: 39.3 μm). Modellierung des experimentellen Verlaufs mit $D = 2.9 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

Konzentration der durch Wasser verursachten Streuzentren proportional zur beobachteten Extinktion ist, so sollte die Extinktion-Zeit-Kurve der Wasserdesorption, die Diffusion der Wassermoleküle aus dem Polymer heraus widerspiegeln, vorausge-

setzt der Zerfall der Streuzentren erfolgt sehr viel schneller als der Stofftransport. Für diesen Fall, ist das beobachtete Sensorsignal nach dem 2. Fickschen Gesetz (siehe Kapitel 2.6.1) zu beschreiben. Dabei ist die Wasserkonzentration im Bereich des evaneszenten Feldes proportional zu dem beobachteten Extinktionssignal. In Abbildung 4.4 ist exemplarisch eine gemessene Extinktion-Zeit-Kurve dargestellt. Da die Membrandicke viel größer als der vom evaneszenten Feld erfaßte Bereich ist, läßt sich der experimentelle Verlauf unter Berücksichtigung der Randbedingungen (Kapitel 2.6.1) nach Gleichung (2.34) modellieren. Die durch Modellierung erhaltenen Diffusionskoeffizienten von Wasser in den einzelnen Polymeren bewegen sich im Bereich von 0.3 bis $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ und korrelieren mit den Transmissionseigenschaften der betreffenden Sensoren (siehe Tabelle 4.3). Bei großen Streulichtverlusten wurden kleine Diffusionskoeffizienten beobachtet, so daß ein Zusammenhang mit der Hydrophobizität des Polymers, d. h. den Van der Waals- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Wasser und Polymer vermutet werden kann [89]. Aufgrund der Membrandickeschwankungen entlang des evaneszenten Feldes sind die so ermittelten Werte jedoch relativ ungenau ($\pm 30\%$ Fehler). Bei Membrandicken unterhalb $25 \mu\text{m}$ erfolgt die Wasserdesorption zu schnell, um mit dem Diodenarrayspektrometer auswertbare Messungen der Extinktions-Zeit-Verläufe durchführen zu können.

Acrylfunktionalisierte Polysiloxane: Mit dem Einsatz acrylmodifizierter Eduktpolymere zur Präparation der Sensormembran ergaben sich völlig neue Aspekte bezüglich des Sensorverhaltens in Kontakt mit Wasser. Bei den oben angeführten Polymeren spielte die Benetzbarkeit der Glasoberfläche beim Beschichten und die Membranhftung auf dem Glas keine Rolle. Wie Tabelle B.8 im Anhang zu entnehmen ist, wurde bei den mit acrylmodifizierten Polysiloxanen beschichteten Sensoren (PUV/7 bis PUV/11) eine Abhängigkeit der Lichtführungseigenschaften von der Oberflächenbehandlung (siehe Kapitel 3.2.3) der IO-Chips beobachtet. Im Vergleich zu den Polymeren PUV/1 bis PUV/6 ist die Oberflächenspannung der flüssigen Acrylsilicone zu hoch, um auf den gereinigten IO-Wellenleitern dünne Schichten unterhalb $20 \mu\text{m}$ homogen auftragen zu können. Die Filme reißen vor der Vernetzung auf, so daß ein Einsatz als Sensormembran kaum möglich ist. Um einen geschlossenen Polymerfilm auf den IO-Chips zu erhalten, mußten diese vor der Beschichtung silanisieren werden [85, 90]. Dabei ergab sich, daß die Art des Silanisierungsreagenzes Einfluß auf die Sensoreigenschaften in Kontakt mit Wasser hat (siehe Kapitel 3.2.3). Die Möglichkeit einer chemischen Anbindung der Polymermembran an das Glas sollte durch das Silanisierungsmittel auf jeden Fall gewährleistet sein. Nicht zu empfehlen ist Dichlordimethylsilan, da nach der Silanisierung die Benetzung durch das Membranpolymer unzureichend ist, um einen geschlossenen, dünnen Film herstellen zu können. Die damit silanisieren Sensoren (a5638-PUV/8, b5638-PUV/8; Tabelle B.8) zeigten eine schlechte Membranhftung. Bei Beprobung mit hohen Analytkonzentrationen löste sich die Membran vom IO-Wellenleiter ab. Das Polymer war in diesem Falle nicht durch eine chemische Bindung über die Silanbrücke mit der Glasoberfläche verbunden. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß

Trichlorvinylsilan, gelöst in Ethanol oder 1,1,1-Trichlorethan, die besten Ergebnisse bezüglich der Benetzbarkeit, der $T(4h)$ -Werte in Kontakt mit Wasser und der Membranhaftung liefert.

Bei den mit Acrylsiliconen beschichteten IO-Wellenleitern werden die Transmissionseigenschaften der Sensoren in Kontakt mit Wasser kaum oder nicht beeinflusst. Doch auch diese Polysiloxankategorie nimmt in geringen Mengen Wasser auf. Gravimetrisch wurde eine Wasseraufnahme von 1.8 bis 2 m% bezogen auf die Trockenmasse des Polymers gemessen.

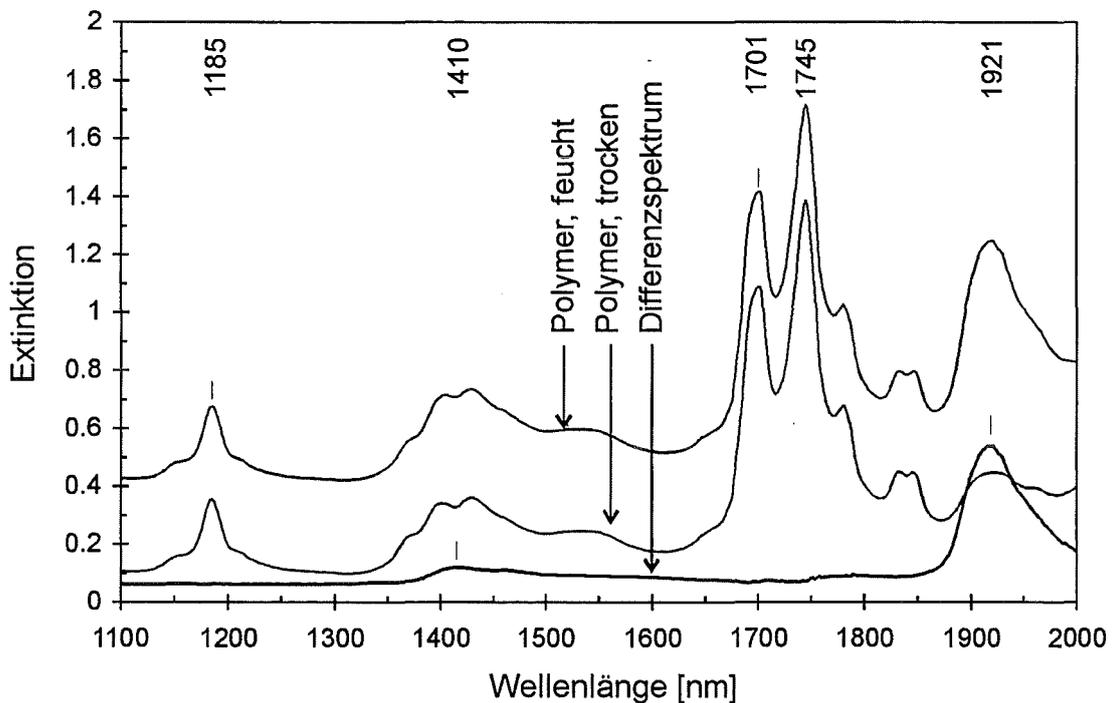


Abbildung 4.5: NIR-Spektren eines 5 mm dicken Polymerblockes (PUV/7) im getrockneten und feuchten Zustand (Ordinatenverschiebung: +0.3) sowie das resultierende Differenzspektrum (Ordinatenverschiebung: +0.04).

Das im Polymer sorbierte Wasser kann, wie in Abbildung 4.5 dargestellt, NIR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Dazu wurden die Extinktionsspektren eines 5 mm dicken Polymerblockes im getrockneten und feuchten Zustand gegen Luft als Referenz gemessen. Anhand des Differenzspektrums erkennt man deutlich den ersten Oberton der OH-Streckschwingung bei 1410 nm und die OH-typische Kombinationsbande bei 1921 nm [41].

Mit der Hilfe NIR-Spektroskopie ist es möglich über das Einstrahlmeßverfahren mit Transmissionssonden die Wasseraufnahme von ca. 0.5 mm dicken Polymerstreifen auf einfache Weise zu quantifizieren. Somit wurde unabhängig von den zeitlich aufwendigeren IO-EFA-Experimenten versucht, die Wasseraufnahmefähig-

keit dieser Polymerkategorie zu verringern, indem die Photoinitiatorkonzentration (PUV/10a-c; 0.5, 1.0, 1.7 m% DEAP) und die Belichtungszeit bei der Vernetzung (PUV/9 und PUV/11; 1, 3, 5, 10, 20 Min.) variiert wurden. Zur Quantifizierung der Wasseraufnahmefähigkeit wurden die NIR-Extinktionsspektren der Polymerstreifen bei den drei Wellenlängen 1300, 1745 und 1921 nm ausgewertet (vgl. Wasserspektrum im NIR-Bereich, Abbildung B.5). Die Differenzextinktion $E(1745-1300)$ diente aufgrund der verschiedenen Streifendicken zur Normierung der Differenzextinktion $E(1921-1300)$. Die Wasseraufnahme verursacht ein Anwachsen des normierten Differenzextinktionssignals $E(1921-1300)$, bis nach einigen Stunden die Sättigung erreicht ist. Bezogen auf den $E(1921-1300)$ -Wert des trockenen Polymers läßt sich auf den relativen Wassergehalt im Polymer schließen.

Bei der Variation der Photoinitiatorkonzentration schnitt das Polymer mit 1.7 m% DEAP im Vergleich zu den beiden anderen Polymeren geringfügig besser ab. Die Wasseraufnahme fiel um ca. 8 % kleiner aus als bei den Vergleichspolymeren. Bezüglich der Belichtungszeit war bei den Polymersystemen PUV/9 und PUV/11 kein Unterschied in der Wasseraufnahme zu verzeichnen. Man kann somit davon ausgehen, daß die Wasseraufnahmefähigkeit allein durch die Wechselwirkung zwischen den Wassermolekülen und den funktionellen Gruppen im Polymer bestimmt wird. Interessant ist die Beobachtung, daß bei nur einer Minute Belichtungszeit noch eine Acrylbande bei 1620 nm in den NIR-Spektren zu sehen ist. Bei drei Minuten ist diese vollständig verschwunden, so daß von einem vollständigen Acrylumsatz ausgegangen werden kann (siehe Kapitel 4.2.5).

4.2.3 Wahl eines stabilen Referenzzustandes:

Die geringe Wasseraufnahme der Acrylsilicone hat keinen großen Einfluß auf die vom Sensor transmittierte Lichtleistung, sie kann jedoch während des Sorptionsvorganges zu einer nicht gesetzmäßig beschreibbaren Drift (± 0.010) der Differenzextinktionssignale, welche zur Quantifizierung von CKWs in Wasser benutzt werden, führen. Im Hinblick darauf ist es sinnvoll, die IO-EFA-Sensoren stets in feuchter Umgebung oder in Wasser aufzubewahren, um ein Austrocknen der Membran zu vermeiden. Andernfalls sind die IO-EFA-Sensoren vor der ersten Messung ca. 30 bis 60 Minuten in Wasser zu konditionieren.

4.2.4 Charakterisierung der eingesetzten Silicone

4.2.4.1 NIR-Spektren

Da die Zuordnung und Quantifizierung der Analytsignale im Bereich der ersten CH-Obertonschwingungen von 1610 bis 1765 nm erfolgt, sind die NIR-spektroskopischen Eigenschaften der als Sensormembran eingesetzten organofunktionalisierten Polysiloxane für IO-EFA-Messungen von besonderer Bedeutung. Aufgrund der geringen Abstände zwischen den Absorptionsbanden ist zu erwarten, daß sich die Absorptionen der zu quantifizierenden Substanzen mit den Siliconeigenabsorptionen überlagern und dadurch Matrixeffekte bei den EFA-Messungen möglich sind. Das ideale Membranpolymer sollte keine Eigenabsorption im Bereich der Analytbanden haben, wie es von Zimmermann [22] an deuteriertem PDMS gezeigt wurde. Leider sind geeignete deuterierte Silicone kommerziell nicht erhältlich und die Darstellung im Labor ist mit erheblichem Aufwand verbunden. Somit sind diese Polymere nicht für ein Polymerscreening zur Optimierung der Sensoreigenschaften geeignet. Bei den in dieser Arbeit eingesetzten Polysiloxanen, sind die oben erwähnten Absorptionen der CH-Obertonbanden bei der Polymerauswahl zu beachten, da durch die Eigenabsorption der Polymere bei beschichteten IO-Wellenleitern neben Matrixeffekten auch erhebliche Lichtverluste (Beschichtungsdämpfung) auftreten können. Für bestimmte Analyte kann dies zu einer Beeinträchtigung des Signal-Rausch-Verhältnisses führen.

Im Vergleich zur IR-Spektroskopie sind die sich stark überlagernden Absorptionsbanden der CH, NH und OH-Obertonschwingungen sowie deren Kombinationsbanden im NIR-Bereich nicht immer exakt einer speziellen Gruppe im Molekül zuzuordnen. Trotz dieser Einschränkung ist eine Unterscheidung im Bereich der ersten CH-Obertonbanden (1620–1765 nm) in aliphatische, aromatische und olefinische CH-Schwingungen möglich. In Abbildung 4.6 ist exemplarisch eine Auswahl von NIR-Reinsubstanzspektren der unterschiedlich funktionalisierten Eduktpolymere dargestellt.

Charakteristisch für PDMS sind die ersten CH-Obertöne der Methylgruppen bei 1689 und 1701 nm sowie das Signal bei 1745 nm, wie sie im unten gezeigten NIR-Spektrum eines Si-H-funktionalisierten Siloxans dargestellt sind. Werden Methylgruppen durch Vinylgruppen substituiert, so tritt eine zusätzliche Absorptionsbande der olefinischen CH-Obertonschwingung bei 1646 nm auf (2. Spektrum v. u.). Die relativen Intensitäten der CH₃-Absorptionsbanden werden davon nicht beeinflusst. Anders verhält es sich, wenn Methylgruppen durch Phenylreste ersetzt werden. In diesem Fall tritt, wie im mittleren Spektrum in Abbildung 4.6 zu sehen ist, eine Absorptionsbande der aromatischen ersten CH-Obertonschwingung bei 1673 nm auf. Durch Überlagerung der Flanke der Phenylabsorptionsbande mit den Signalen der Methylgruppen verändern sich die relativen Intensitäten der Methylbanden (1689:1701:1745 nm). Die Brechzahl phenylsubstituierter Silicone läßt sich in einem Bereich von 1.43 bis 1.49 durch das Phenyl/Methyl-Verhältnis einstellen und sie weisen ein gutes

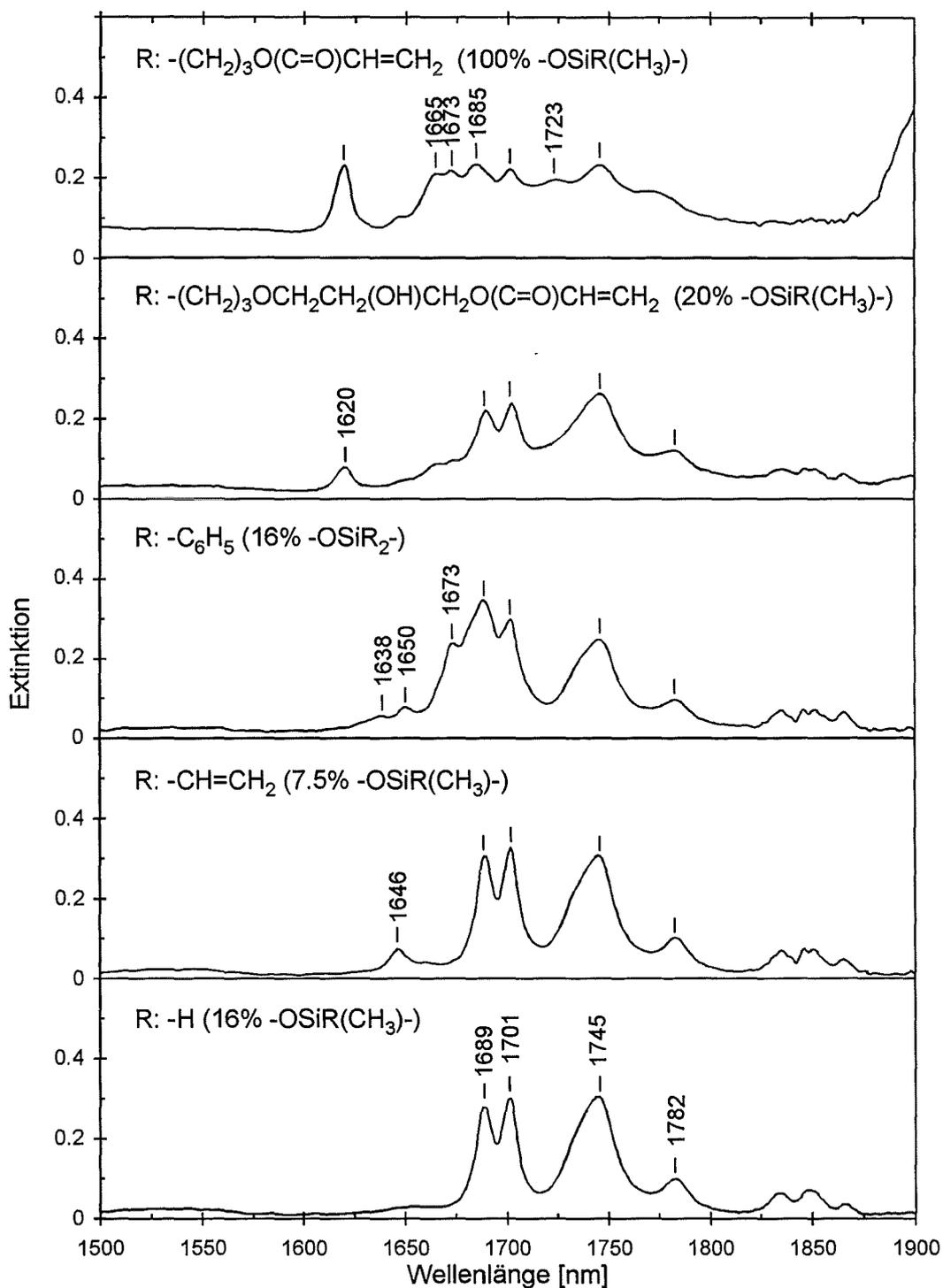


Abbildung 4.6: NIR-Spektren von reinen Poly(organomethylsiloxan-co-dimethylsiloxanen) im Bereich der 1. CH-Obertonbanden (Cary, Schichtdicke: 1mm).

Anreicherungsvermögen für unpolare organische Substanzen [22] auf, aber durch die zusätzliche Eigenabsorption der Phenylgruppe haben sie im Vergleich zu PDMS ein kleineres „optisches Fenster“ zum ungestörten Nachweis der angereicherten Analyte. Unter der Annahme gleicher Polymerbrechzahlen lassen diese phenylsubstituierten Silicone bis hin zu 1630 nm gegenüber PDMS eine erhöhte Beschichtungsdämpfung erwarten. Die beiden oberen NIR-Spektren in Abbildung 4.6 zeigen acrylmodifizierte Polydimethylsiloxane. Typisch für Acrylgruppen ist die ausgeprägte Absorptionsbande bei 1620 nm. Zusätzlich treten sich überlagernde Banden um 1665 und 1673 nm auf. Im Gegensatz zu den Phenylabsorptionsbanden verschwinden diese Acrylbanden beim Vernetzen der Eduktpolymere (siehe Kapitel 4.2.5). Die beiden acrylmodifizierten Siloxane enthalten zudem Propylreste an der Siloxankette. Je nach Substitutionsgrad führen diese zu einer Erhöhung der Absorptionen im Bereich um 1723 und 1765 nm [40]. Diese Absorptionen sind auf die ersten Obertöne der Methylengruppen zurückzuführen. Wie am zweiten Spektrum von oben zu erkennen ist, hat das Einfügen eines Glycerinbausteins zwischen dem Propyl- und dem Acrylatrest keinen Einfluß auf die spektroskopischen Eigenschaften im für EFA-Messungen relevanten Wellenlängenbereich.

4.2.4.2 IR-Spektren

Anhand der IR-Spektroskopie lassen sich Aussagen über die chemische Zusammensetzung und Reinheit der Eduktpolymere machen. Auf dieser Basis lassen sich die Eigenschaften der ausgehärteten Membranpolymere besser beurteilen. Gerade der Wellenzahlbereich um 3000 cm^{-1} ist von besonderem Interesse, da die ersten Obertöne der dort anzutreffenden CH-Valenzschwingungen bei den IO-EFA-Experimenten ausgewertet werden. Da die einzelnen Polymerklassen ähnliche IR-Spektren aufweisen, sollen wiederum die bereits im vorigen Abschnitt exemplarisch ausgewählten Eduktpolymere anhand ihrer Transmissionsspektren (siehe Abbildungen 4.7 bis 4.11) diskutiert werden.

Generell zeigen alle abgebildeten Siliconspektren charakteristische Absorptionsbanden, die auf Schwingungen des Siloxangerüsts und der stets vorhandenen Methylgruppen zurückzuführen sind (vgl. mit Spektren in [91]). Dazu zählen die asymmetrische ν_{as} und symmetrische ν_s Streckschwingung der CH_3 -Gruppe bei 2962 bzw. 2904 cm^{-1} . Die Absorptionsbanden bei 1410 und 1260 cm^{-1} sind der asymmetrischen δ_{as} bzw. der symmetrischen δ_s Deformationsschwingung der CH_3 -Gruppe zuzuordnen [92]-[94]. Im Fingerprintbereich wird die Zuordnung der silicontypischen Absorptionsbanden zu einer bestimmten Schwingung dadurch erschwert, daß intensive und breite Absorptionen des Siloxangerüsts schwächere Banden verdecken.

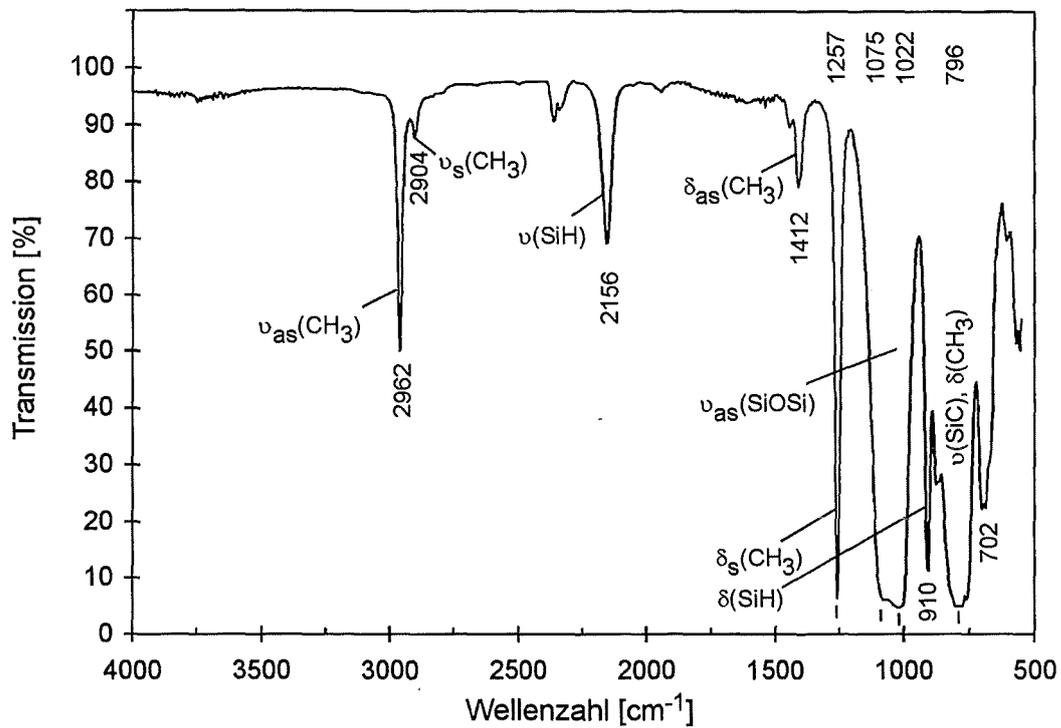


Abbildung 4.7: IR-Spektrum des Poly(hydromethylsiloxan-co-dimethylsiloxans) EP/H2 (Reinsubstanz, ATR).

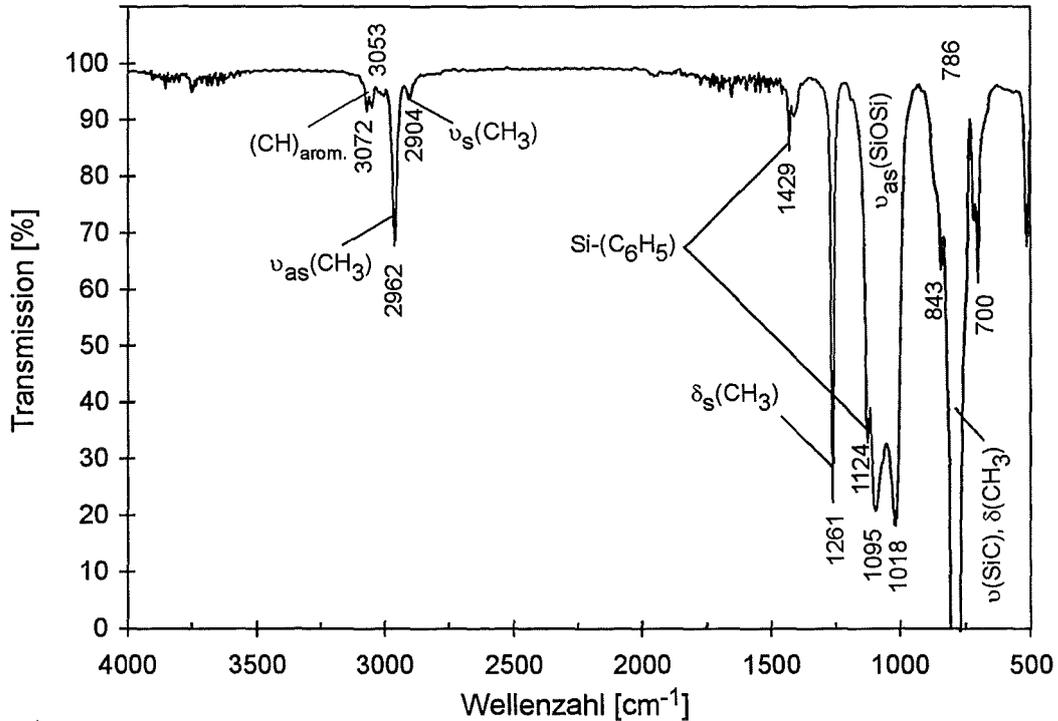


Abbildung 4.8: IR-Spektrum des Poly(diphenylsiloxan-co-dimethylsiloxans) EP/P3 (2 m% gelöst in CCl_4 , KBr-Küvette $d = 0.1 \text{ mm}$).

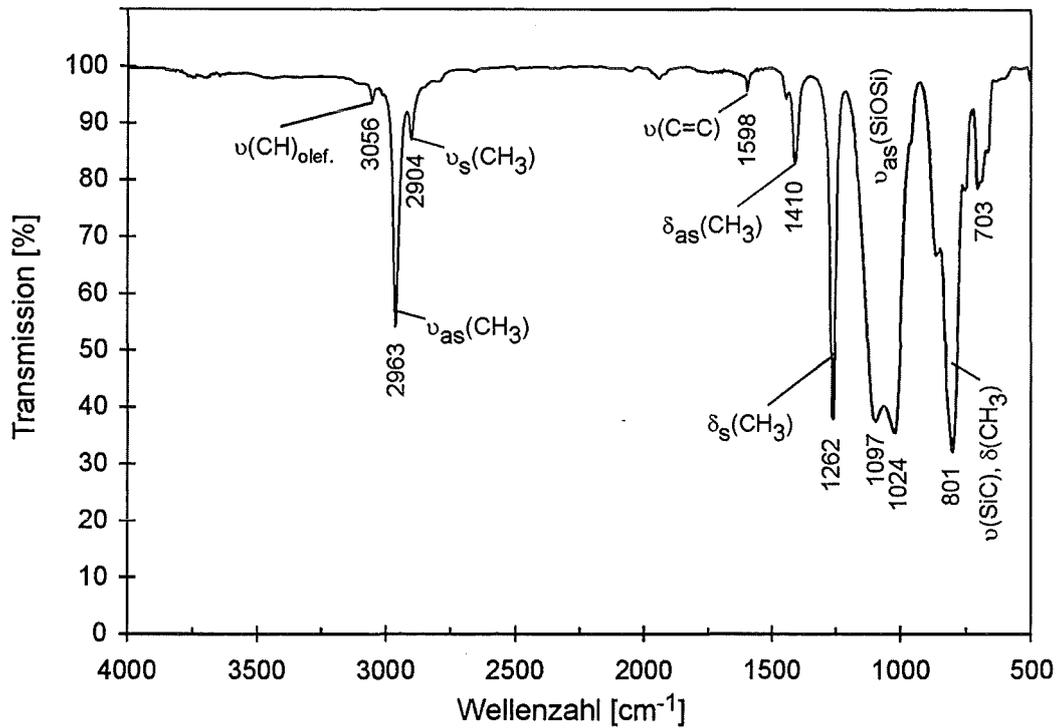


Abbildung 4.9: IR-Spektrum des Poly(methylvinylsiloxan-co-dimethylsiloxans) EP/V2 (Film auf KBr).

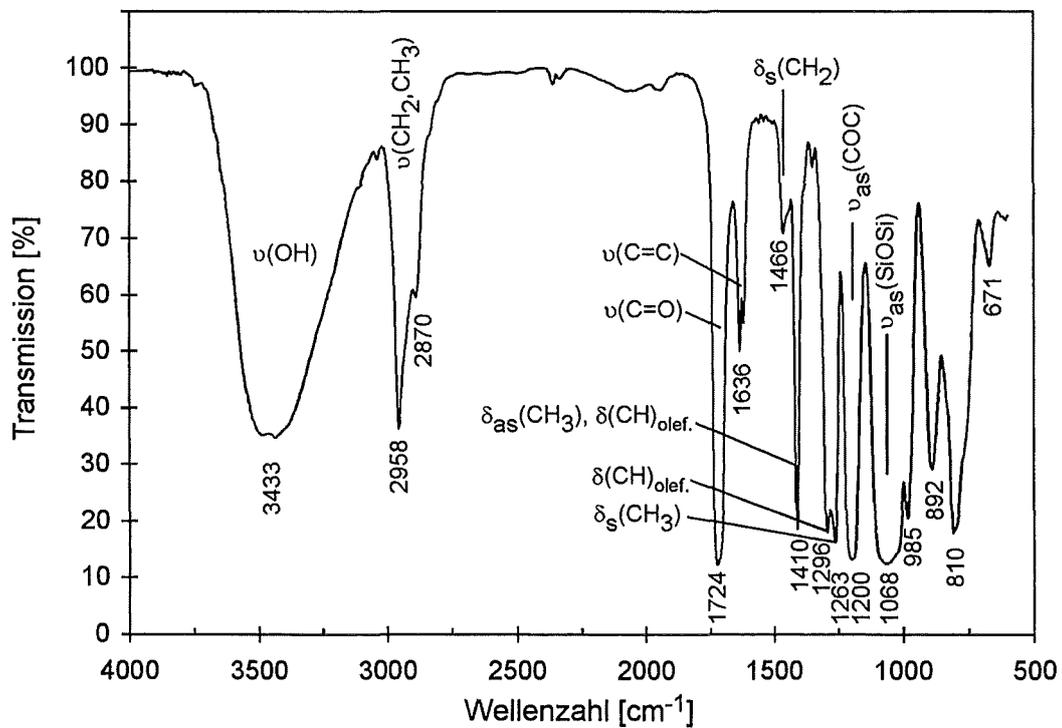


Abbildung 4.10: IR-Spektrum des Poly(acryloxypropyl-methylsiloxans) EP/A1 (Film auf KBr).

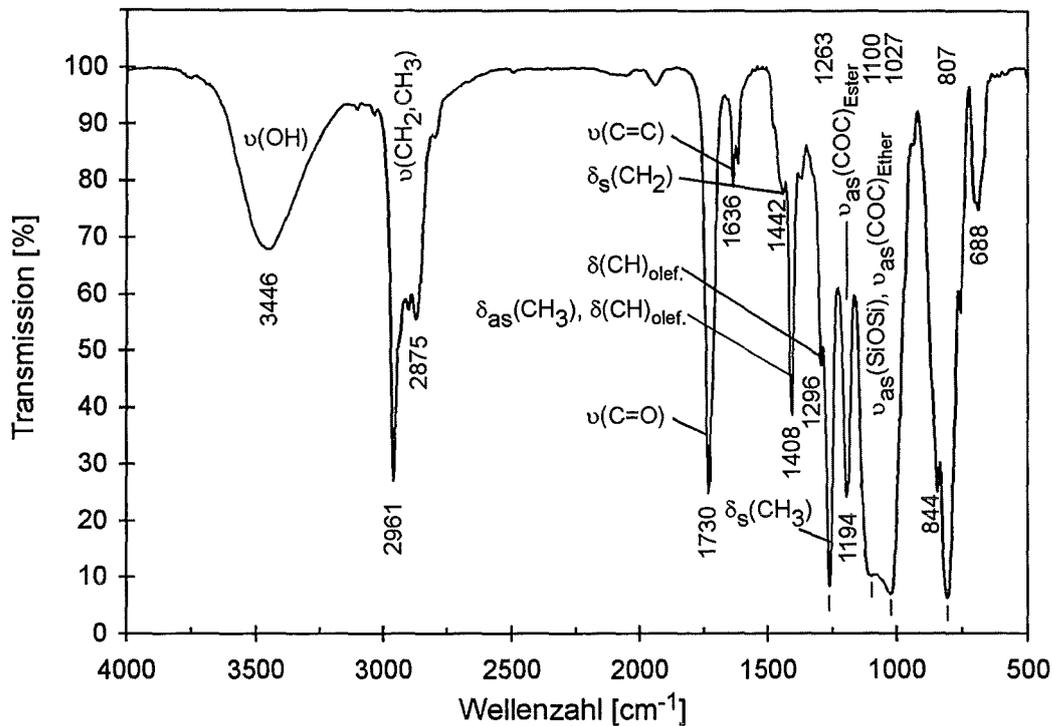


Abbildung 4.11: IR-Spektrum des Poly(3(2'-hydroxy-3'-propenoat-propoxy)propylmethylsiloxan-co-dimethylsiloxans) EP/A2 (Film auf KBr).

Bei linear langkettigen Siloxanen, sind zwei Banden der asymmetrischen (SiOSi)-Streckschwingung ν_{as} bei 1080 und 1020 cm⁻¹ zu beobachten (Abbildungen: 4.7, 4.8, 4.9, 4.11). Cyclische Siloxane hingegen haben nur eine intensive Absorptionsbande im Bereich von 1100–1000 cm⁻¹, deren Lage Rückschlüsse auf die Ringspannung zuläßt [95, 96]. Ein solches cyclisches Siloxan könnte bei EP/A1 (Abb. 4.10) aufgrund der Absorption bei 1068 cm⁻¹ vorliegen. Andererseits könnte es sich auch um ein lineares kurzkettiges Siloxan handeln, da bei einer solchen Substanz eine mit zunehmendem Polymerisationsgrad sich verbreiternde Bande um 1050 cm⁻¹ zu erwarten [95] und erst bei langen Ketten die oben erwähnte Aufspaltung zu sehen ist. Klarheit würde die ²⁹Si-NMR-Spektroskopie schaffen. Aus der geringen Viskosität (Tabelle 3.1) von EP/A1 läßt sich schließen, daß es sich um ein Polysiloxan mit niedrigem Polymerisationsgrad handelt. Eine weitere für Methylsiloxane charakteristische Absorption ist die breite und intensive Bande um 800 cm⁻¹, die der (SiC)-Streckschwingung und der (SiCH₃)-Pendelschwingung zugeschrieben wird [95]. Bei den PDMS-Copolymeren mit relativ hohen Anteilen an OSi(CH₃)₂-Einheiten (Abbildungen 4.7–4.9) ist bei etwa 700 cm⁻¹ eine Bande anzutreffen, die laut [93] einer symmetrischen (CSiC)-Streckschwingung zuzuordnen ist.

Zusätzlich zu den gemeinsamen Banden in den IR-Spektren der eingesetzten Polysiloxane kommen die Absorptionsbanden der funktionellen Gruppen hinzu.

- Bei den SiH-funktionalisierten Polysiloxanen (EP/H2, Abbildung 4.7) wird bei 2156 cm^{-1} die Valenzschwingung und bei 910 cm^{-1} die Deformationsschwingung der (SiH)-Gruppierung beobachtet.
- Das Einfügen von Phenylsubstituenten (Abbildung 4.8) führt zu Absorptionsbanden im Bereich von 3100 bis 3000 cm^{-1} , verursacht durch die Streckschwingung der aromatischen (CH)-Gruppen. Weitere Absorptionen sind bei 1429 und 1124 cm^{-1} anzutreffen, welche auf Schwingungen des (SiC₆H₅)-Bausteins zurückzuführen sind [95].
- Bei einer Vinylfunktionalisierung des Siloxangerüsts (EP/V2, Abbildung 4.9), ist eine schwache Bande der olefinischen (CH)-Streckschwingung bei 3056 cm^{-1} und der (C=C)-Streckschwingung bei 1598 cm^{-1} zu sehen.
- Das Spektrum des Poly(acryloxypropylmethylsiloxans) EP/A1 in Abbildung 4.10 ist im Vergleich zu den bereits besprochenen Spektren deutlich bandenreicher. Bei 3433 cm^{-1} wird eine breite und intensive Bande beobachtet, welche der OH-Streckschwingung zuzuordnen ist. Neben Feuchtigkeit können Hydroxylgruppen am Siloxangerüst und an nicht veresterten Hydroxypropylsubstituenten zu dieser Bande beitragen. Im Wellenlängenbereich der aliphatischen (CH)-Streckschwingungen von ca. 2950 bis 2850 cm^{-1} werden die bereits erwähnten Absorptionen der Methylgruppen durch Absorptionen der Methylengruppen überlagert. Die Methylengruppen verursachen außerdem über die symmetrische Deformationsschwingung (Scherenschwingung) δ_s die Absorption bei 1466 cm^{-1} . Die intensive Bande bei 1724 cm^{-1} ist durch die (C=O)-Streckschwingung zu erklären. Der Oberton dieser Bande wäre im Bereich um 3400 cm^{-1} zu erwarten. Aufgrund seiner geringen Intensität wird er durch die breite (OH)-Bande verdeckt. Im Zusammenhang mit dieser (C=O)-Absorption kann, aufgrund der intensiven Bande bei 1200 cm^{-1} der asymmetrischen Valenzschwingung der (COC)-Gruppierung, auf einen Ester geschlossen werden [94]. Die Absorptionen bei 1636 und 1620 cm^{-1} sind auf (C=C)-Valenzschwingungen und bei 1296 cm^{-1} auf olefinische (CH)-Deformationsschwingungen in der Acrylgruppe zurückzuführen. Außerdem setzt sich die Absorptionsbande bei 1410 cm^{-1} aus der Überlagerung der asymmetrischen (CH₃)-Deformationsschwingung und einer olefinischen (CH)-Deformationsschwingung zusammen. Beim vollständigen Vernetzen unter UV-Licht sind die Banden bei 1636 , 1620 und 1296 cm^{-1} im Vulkanisat nicht mehr nachweisbar und die Bande bei 1410 cm^{-1} verliert an Intensität. Gleichzeitig werden die durch CH₂-Gruppenschwingungen verursachten Absorptionen im Vergleich zum unvernetzten Zustand intensiver.
- Der zusätzliche Glycerinbaustein zwischen Propyl- und Acrylgruppe in EP/A2 (Abb. 4.11) verursacht, abgesehen vom kleineren Substitutionsgrad und den daraus resultierenden Intensitätsänderungen, keine wesentlichen Unterschiede in den Bandenlagen. Das Signal bei 3440 cm^{-1} ist auf die freie Hydroxylgrup-

pe am Glycerinrest zurückzuführen. Die für Acrylester typischen Absorptionsbanden sind im Vergleich zu EP/A1 aufgrund der Glyceringruppe geringfügig verschoben. Hinweise auf die Ethergruppe zwischen Propyl- und Glycerinrest ($\nu_{as}(\text{COC})$ um 1100 cm^{-1}) werden in den IR-Spektren durch die intensive (SiOSi)-Streckschwingung ($1100\text{--}1027\text{ cm}^{-1}$) verdeckt und lassen sich lediglich anhand der relativ großen Breite an der kurzwelligen Flanke dieser Bande vermuten (siehe Abbildung 4.12).

4.2.4.3 ^1H -NMR-Spektren

In Ergänzung zu den IR-Spektren wurde die Zusammensetzung der Eduktpolymere mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie überprüft [97]. Von besonderem Interesse waren hierbei die acrylmodifizierten Silicone EP/A1, EP/A2 und EP/A3, da keine detaillierte Information über deren Zusammensetzung vorlag. Anhand der ^1H -NMR-Spektren, der in CDCl_3 gelösten Polymere, konnten die funktionellen Gruppen und deren relative Anteile zueinander bestimmt werden. Die NMR-Spektren dieser drei Substanzen sind im Anhang B.4.1 zu finden (Abbildungen B.6 bis B.8). Bei näherer Betrachtung der Spektren erkennt man, daß, abgesehen von dem Kopplungsmuster der Acrylprotonen, alle anderen Multiplettstrukturen aufgrund der polymeren Struktur und der teilweisen Überlagerung von Signalen nur wenig Information über die vorliegenden Protonenkopplungen preisgeben. In Tabelle B.12 im Anhang sind die gemessenen chemischen Verschiebungen und Intensitäten der NMR-Signale aufgelistet.

Das ^1H -NMR-Spektrum von EP/A1 in Abbildung B.6 bestätigt die Zusammensetzung als Poly(acryloxypropylmethylsiloxan). Schwerer zu deuten sind die Spektren von EP/A2 (Abbildung B.7) und EP/A3 (Abbildung B.8), bei denen zwischen der Propyl- und Acrylsäuregruppe ein Glycerinbaustein eingefügt ist und mit hoher Wahrscheinlichkeit eine Mischung der beiden möglichen Acrylester (R: 3(2'-Hydroxy-3'-propenoat-propoxy)propyl und 3(3'-Hydroxy-2'-propenoat-propoxy)propyl) vorliegt. Aus den relativen Intensitäten ergibt sich für EP/A2 ein Anteil von ca. 20 % an (OSiRCH₃)-Einheiten. Da laut Hersteller bei EP/A3 die acrylmodifizierten Gruppen sich am Kettenanfang und -ende befinden, kann unter der Annahme eines linearen unverzweigten Siloxans, anhand der relativen Intensitäten der NMR-Signale, ein mittlerer Polymerisationsgrad von etwa 20 abgeschätzt werden. Bei EP/A2 und EP/A3 sind zusätzlich eine Reihe schwacher Signale zu sehen, die vermutlich auf Verunreinigungen durch Lösungsmittel zurückzuführen sind.

Bezüglich der restlichen Eduktpolymere in Tabelle 3.1 wurden die Herstellerangaben zu den Copolymeranteilen mit Hilfe der ^1H -NMR-Spektroskopie bestätigt. Dabei konnten keine Verunreinigungen festgestellt werden.

4.2.5 IR- und NIR-Spektren UV-vernetzter Acrylsilicone

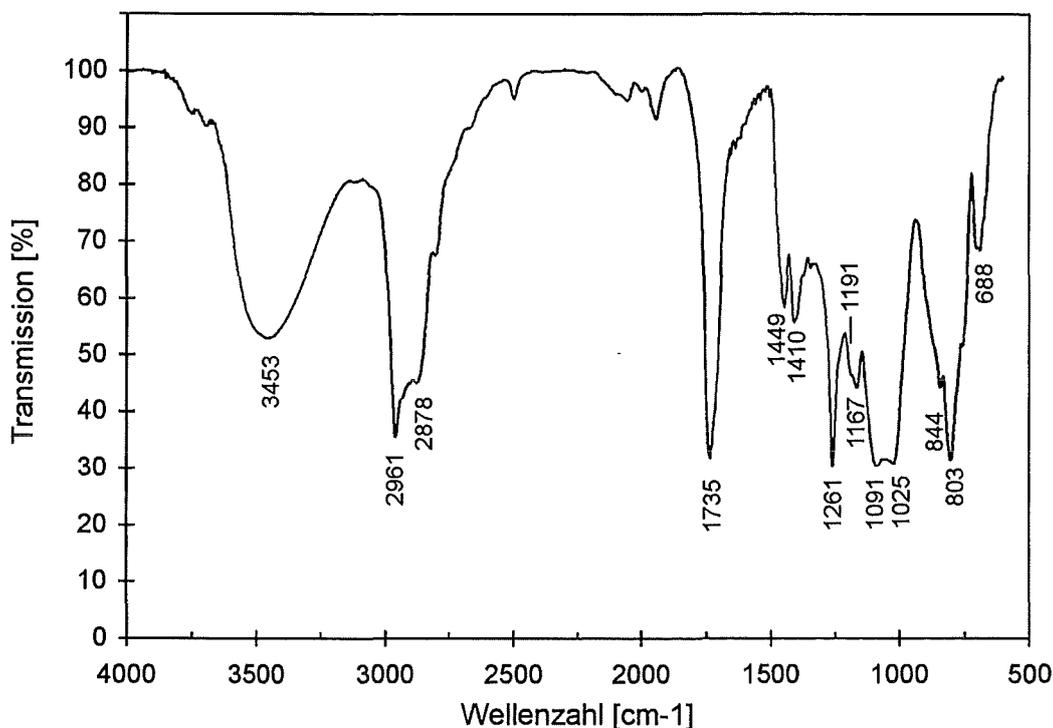


Abbildung 4.12: IR-Spektrum des vernetzten Silicons PUV/11 (KBr-Preßling)

Zur Beurteilung der durch photoinitierte UV-Vernetzung ausgehärteten Acrylsilicone wurden ebenfalls IR- und NIR-Spektren der erhaltenen Siliconkautschuke herangezogen. Die zentrale Frage richtete sich auf den Umsatzgrad der zur Verfügung stehenden Acrylreste und damit auf die Reproduzierbarkeit und Alterungsbeständigkeit der Polymereigenschaften bei den gewählten Vernetzungsbedingungen.

Reagieren beispielsweise nicht alle Acrylgruppen bei der Vernetzung ab, so ist zu erwarten, daß einerseits das Polymer aufgrund des geringen Vernetzungsgrades durch organische Lösungsmittel gelöst wird und andererseits im Laufe der Zeit unter den Umwelteinflüssen die restlichen Acrylgruppen umgesetzt werden, wobei sich die sensorrelevanten Polymereigenschaften langsam ändern können. Bezüglich der Löslichkeit in Toluol als organisches Lösungsmittel wurde bei den aus acrylmodifizierten Siloxanen hergestellten Sensormembranen, zwar eine Quellung um ca. 22 Vol% , aber keine meßbare Gewichtsabnahme durch herausgelöste Anteile festgestellt. Aus dieser Beobachtung allein läßt sich jedoch keine Aussage über den Umsatz an Acrylgruppen machen. Wie in den vorigen Kapiteln bereits erwähnt wurde, sind in den IR- und NIR-Spektren charakteristische Absorptionsbanden der Acrylestergruppe zu sehen, die im Falle eines vollständigen Acrylumsatzes in den vernetzten Polymeren nicht mehr vorhanden sein sollten. Betrachtet man das IR-Spektrum in Abbildung 4.12, so sind in der Tat sämtliche Absorptionsbanden der olefinischen

(CH)-Schwingungen ($1410, 1296 \text{ cm}^{-1}$) und der (C=C)-Valenzschwingung ($1636, 1620 \text{ cm}^{-1}$) verschwunden. Das bei 1410 cm^{-1} noch verbleibende Restsignal stammt von der asymmetrischen Deformationsschwingung der Methylgruppen. Im Vergleich zu den flüssigen Eduktpolymeren sind im vernetzten Zustand die Absorptionsbanden der Methylgruppen gegenüber den Methylgruppen deutlich intensiver, was durch den Aufbau von Vernetzungsstellen zwischen den Acrylresten und oder den Methylsiloxaneinheiten nach dem in Kapitel 2.4.4.4 vorgestellten Vernetzungsmechanismus zu erklären ist.

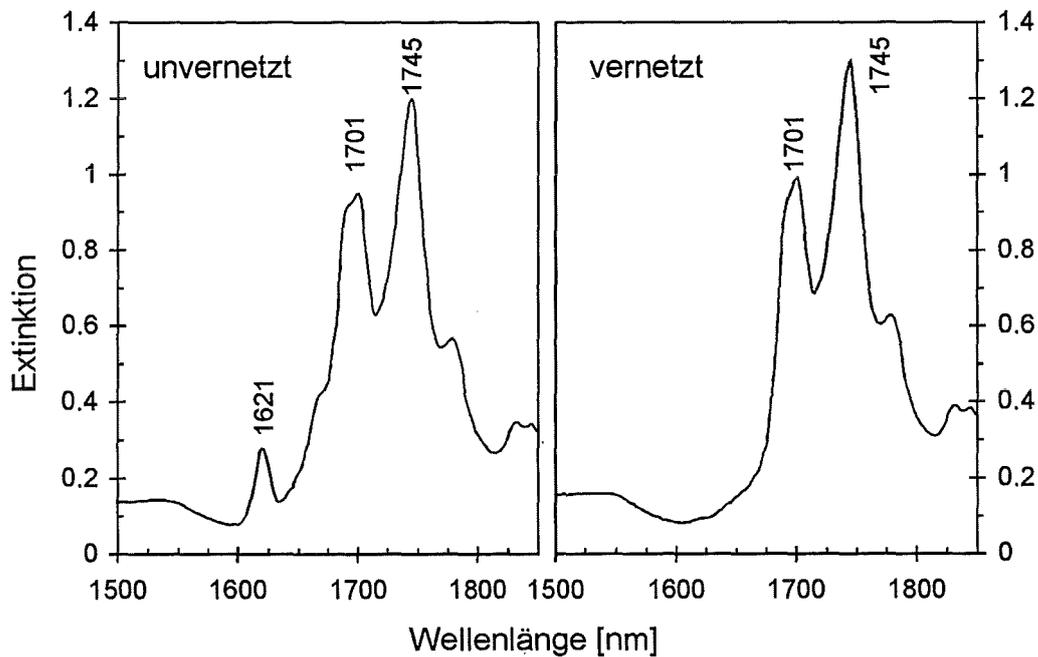


Abbildung 4.13: NIR-Spektren des acrylmodifizierten Polysiloxans EP/A2 im unvernetzten und vernetzten Zustand (Guided Wave Spektrometer, 5 mm Küvetten-segmente).

Die in den IR-Spektren gemachten Beobachtungen lassen sich anhand der NIR-Spektren bestätigen. In Abbildung 4.13 sind zwei in Transmission gemessene Absorptionsspektren eines acrylmodifizierten Polysiloxans im unvernetzten (EP/A2) und vernetzten Zustand dargestellt. Aufgrund der geringeren spektralen Auflösung des verwendeten Spektrometers (Guided Wave) ist bei 1701 nm nur eine breite Bande anstelle des zu erwartenden Dubletts bei 1689 und 1701 nm zu sehen (vgl. Abbildung 4.6 zweites Spektrum v. o.). Das unvernetzte Eduktpolymer zeigt bei 1620 nm eine Bande des olefinischen ersten CH-Obertons (Acrylrest). Nach dem Vernetzen ist diese Bande vollständig verschwunden und die Intensitäten im Bereich der ersten CH-Obertonschwingungen sind durch die zusätzlich hinzugekommenen, im Spektrum nicht aufgelösten Methylenbanden ($1723, 1765 \text{ nm}$) etwas größer als zuvor. Bemerkenswert ist, daß für dieses Experiment ein Polymerblock von $5 \times 5 \times 7 \text{ mm}^3$

Kantenlänge durch beidseitiges Belichten von jeweils 10 Min. präpariert wurde. Bei den gewählten Vernetzungsbedingungen (Kapitel 3.1.3) können somit Schichtdicken bis mindestens 2.5 mm vollständig ausgehärtet werden. Erst bei Belichtungszeiten von weniger als zwei Minuten kommt es u. U. zu einer unvollständigen Vernetzung, so daß ein gelartiges, hochviskoses Produkt erhalten wird. Zusammenfassend läßt sich sagen, daß bei Belichtungszeiten von mindestens 5 Minuten von einem vollständigen Umsatz der Acrylgruppen ausgegangen werden kann.

4.2.6 Glastemperaturen und Dichten von Polysiloxanen

Im Grundlagenteil (Kapitel 2.4.2) wurde bereits auf die Bedeutung der Glastemperatur T_g bei der Festphasenextraktion organischer Verbindungen hingewiesen. Liegt die Einsatztemperatur des Sensorsystems weit über der Glastemperatur des eingesetzten Membranpolymers, so sind für die anzureichernden Analyte relativ große Permeabilitäten zu erwarten. Wie in Tabelle 2.2 zu sehen ist, besitzen PDMS-Kautschuke aufgrund der großen Flexibilität der Polymerhauptkette eine Glastemperatur von ca. $-123\text{ }^\circ\text{C}$. An dieser Stelle stellt sich die Frage, inwieweit die Glastemperatur der präparierten Membranpolymere (siehe Tabelle B.7) mit diesem Wert übereinstimmt.

Bezüglich der Polymere PUV/1 bis PUV/6 kann man erwarten, daß sich die Glastemperaturen in der Größenordnung um $-120\text{ }^\circ\text{C}$ bewegen. Die im Vergleich zu den Methylgruppen relativ geringen Anteile funktioneller Gruppen am Siloxangerüst führen nur zu einer geringen Vernetzungsdichte, womit die Flexibilität der Polymerhauptkette verglichen mit PDMS kaum beeinträchtigt werden dürfte. In dieser Hinsicht, sind die aus acrylmodifizierten Polysiloxanen präparierten Polymermembranen PUV/7 bis PUV/11 schwerer zu beurteilen. Das Einfügen von relativ großen Acryloxypropyl- und 3(2'-Hydroxy-3'-propenoat-propoxy)propyl-Gruppen an die Polysiloxankette kann deren Flexibilität schon eher beeinflussen. Durch die hohen Anteile (10 bis 40 % der Siloxaneinheiten ($\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{R}$) tragen einen Acrylrest) ist bei der Aushärtung, von einer relativ starken Quervernetzung der Polymerketten über die Acrylgruppen auszugehen. Ein Beleg dafür ist die bei steigenden Acrylgehalten zunehmende Schrumpfung der Polymere. Dies äußert sich, wie Tabelle 4.4 zu entnehmen ist, in einer Dichtezunahme bei der Vernetzungsreaktion vom flüssigen zum festen Zustand. Weitere Dichtedaten ausgehärteter Polysiloxane sind in Tabelle B.11 im Anhang aufgeführt.

Ob durch die relativ hohe Vernetzungsdichte in diesen Polysiloxanen eine Erhöhung der Glastemperatur, d. h. eine Verschlechterung der Permeabilität eintritt, läßt sich pauschal nicht beantworten. Zu diesem Zweck wurde von zwei exemplarisch ausgewählten Acrylsiliconen mit Hilfe der DSC³ (Difference Scanning Calorimetry) die Glastemperatur bestimmt. Bei den DSC-Messungen war deutlich eine Stufe im aufgezeichneten Energiefluß-Zeit-Diagramm im Bereich der Glasübergangstemperatur T_g zu erkennen. Die gemessenen Werte sind im Vergleich zu PDMS-

³Herr Dr. Moritz, Institut für Mikrostrukturtechnik, Forschungszentrum Karlsruhe

Tabelle 4.4: Dichtezunahme der Polysiloxane in Abhängigkeit vom Anteil der acrylmodifizierten Siloxaneinheiten $\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{R}$ (R: acrylmodifizierter organischer Rest; ρ_f : Dichte des flüssigen Eduktpolymers, ρ_s : Dichte im vernetzten Zustand).

Polymer	$\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{R}$ -Anteil [%]	ρ_f [g ml ⁻¹]	ρ_s [g ml ⁻¹]	$\Delta\rho = \rho_s - \rho_f$ [g ml ⁻¹]
PUV/7	14.6	1.027	1.048	0.021
PUV/9	20	1.054	1.093	0.039
PUV/11	33.8	1.065	1.125	0.060

Tabelle 4.5: Glasstemperaturen T_g ausgewählter Membranpolymere, bestimmt über DSC-Messungen (Meßbereich: -150 bis 200 °C; Heizrate: 20 °C min⁻¹).

Polymer	$\text{OSi}(\text{CH}_3)\text{R}^a$ -Anteil [%]	T_g [°C]
PDMS [45]	0	-123
PUV/9	20	-119
PUV/11	33.8	-115

^aR: Acrylmodifizierter organischer Rest.

Kautschuken nur wenig größer (siehe Tabelle 4.5). Mit steigendem Acrylgehalt ist eine geringe Erhöhung der Glasstemperatur zu beobachten. In Anbetracht der dennoch sehr niedrigen Glasstemperaturen wären vermutlich noch höhere Acrylgehalte in den Polysiloxanen möglich, ohne daß es von seiten der Glasstemperatur zu einer Beeinträchtigung des Sensorverhaltens kommen sollte. Zusammenfassend kann man sagen, daß die Glasstemperaturen der als Sensormembran eingesetzten Polysiloxane ausreichend klein sind, um hohe Permeabilitäten für organische Substanzen zu gewährleisten.

4.2.7 Polymerbrechzahlen

4.2.7.1 Polymerbrechzahlbestimmung im NIR

Aufgrund der Tatsache, daß die Sensitivität der IO-EFA-Sensoren durch die Superstratbrechzahl steuerbar ist, ist deren Wert im betreffenden NIR-Spektralbereich von großem Interesse. Experimentell sind die Brechzahlen bei 589 nm mittels eines Abbé-Refraktometers leicht zugänglich. Kennt man den Verlauf der Dispersionskurve, so läßt sich für den Meßbereich um 1600 nm ein Wert durch Extrapolation abschätzen. Da für die vorliegenden acrylmodifizierten Polysiloxane bisher noch keine Brechzahlen im NIR gemessen wurden, wurde anhand der spektralen Auswertung einer Interferenzmessung mit polychromatischem Licht [8, 9] der Brechungsindex für das Polysiloxan PUV/11 im NIR ermittelt. Dieses Polymer erwies sich in den IO-EFA-Messungen als am besten geeignet, so daß dieser Polymerbrechzahl eine besondere Bedeutung bei der Beurteilung des Sensorverhaltens zukommt.

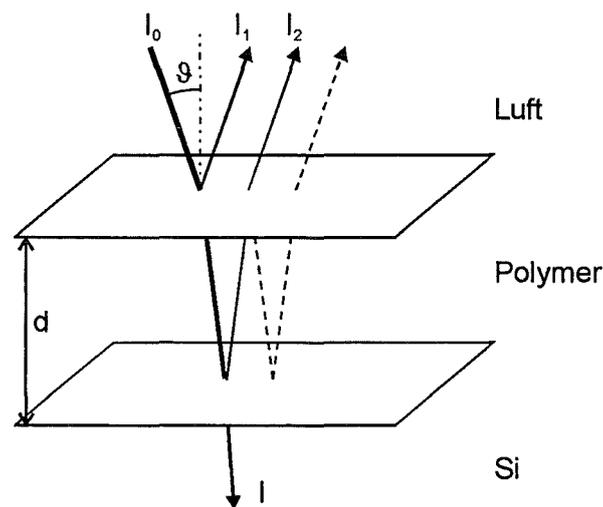


Abbildung 4.14: Prinzip der Weißlichtinterferenz an einem Zweischichtsystem, (Einfallswinkel zur Flächennormalen $\vartheta \approx 0^\circ$).

Für diese Brechzahlbestimmung wurde auf einem einseitig polierten Siliziumwafer der Dicke 0.5 mm auf der polierten Seite eine Polysiloxanschicht mit $56.3 \mu\text{m}$ Schichtdicke aufgetragen und vernetzt. Wird dieses Schichtsystem, wie in Abbildung 4.14 dargestellt, von der Polymerseite senkrecht zur Fläche mit inkohärentem, polychromatischem Licht des NIR-Bereichs durchstrahlt, so wird ein Teil I_1 des Lichtes an der Phasengrenze Luft/Polymer reflektiert. Ein weiterer Teil I_2 wird an der Phasengrenze Polymer/Silizium reflektiert. Dieser Lichtstrahl I_2 kann zwar noch, wie in Abbildung 4.14 gestrichelt angedeutet, weitere Reflexionen durchführen, was aber aufgrund seiner sehr geringen Lichtintensität vernachlässigt werden kann. Zwischen den beiden intensivsten reflektierten Teilstrahlen I_1 und I_2 kommt es zu einer kon-

struktiven Interferenz, wenn ihr Gangunterschied $2n_p d$ ein ganzzahliges Vielfaches m_i der betrachteten Wellenlänge λ_i ist.

$$2n_p d = m_i \lambda_i \quad (4.1)$$

$$n_p d = \frac{\Delta m \lambda_1 \lambda_2}{2(\lambda_1 - \lambda_2)} \quad (4.2)$$

Berechnet man aus dem transmittierten Lichtanteil des interferierenden Zweischichtsystems ein Extinktionsspektrum (siehe Abbildung 4.15), wobei die Lichttransmission durch den unbeschichteten Siliziumwafer als Referenz genommen wird, so sind deutlich konstruktive (Extinktionsminima) und destruktive (Extinktionsmaxima) Interferenzmuster erkennbar. Wertet man nach Gleichung (4.2) die Wellenlängen λ_i zweier Extremwerte mit dem Ordnungsunterschied Δm aus, so kann man bei Kenntnis der Polymerschichtdicke d den Polymerbrechungsindex n_p im entsprechenden Wellenlängenbereich berechnen. Um im vorgegebenen Wellenlängenbereich (1570–

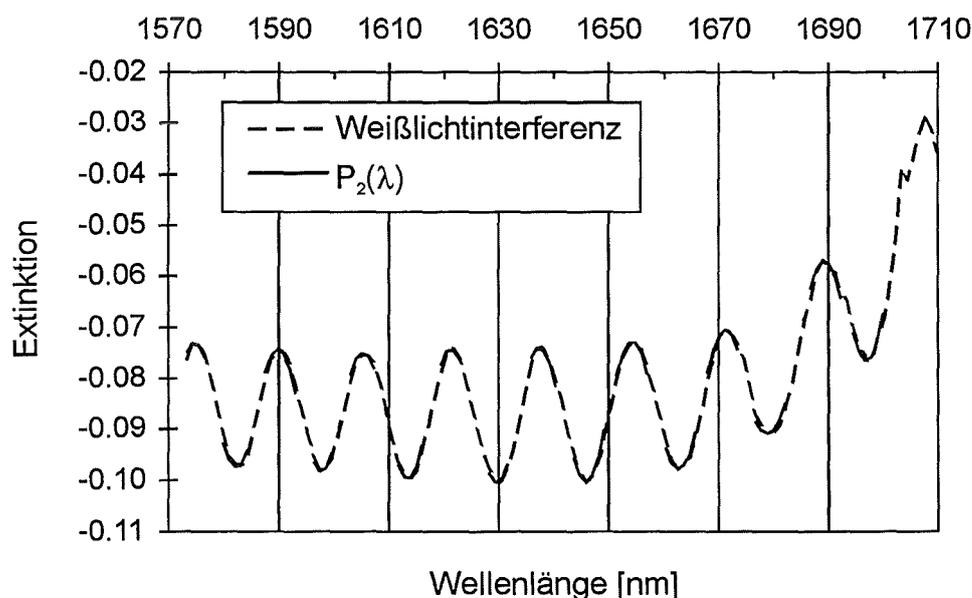


Abbildung 4.15: Weißlichtinterferenz einer Polysiloxanschicht mit $56.3 \mu\text{m}$ Schichtdicke auf einem Siliziumwafer. Zur Auswertung der Extremwerte wurden Polynome zweiter Ordnung $P_2(\lambda)$ an das Interferenzspektrum angepaßt.

1710 nm) des Simultanspektrometers ein, wie in Abbildung 4.15 abgebildet, auswertbares Interferenzmuster mit möglichst gut aufgelösten Extremwerten zu erhalten, war die im Vergleich zur mittleren Wellenlänge des verwendeten Meßlichtes relativ große Schichtdicke von $56.3 \mu\text{m}$ erforderlich. Die dabei beobachteten Interferenzordnungen m_i der Extremwerte liegen im Bereich um 100. Der über Gleichung (4.2) ermittelte Polymerbrechungsindex beträgt im Wellenlängenbereich um 1600 nm ca. 1.452 ± 0.002 und liegt ca. 0.7 % unter dem bei 589 nm gemessenen Wert von 1.462.

Diese dispersionsbedingte Abnahme der Polymerbrechzahl von 0.7 % stimmt mit der von Kraus [98] ermittelten Dispersionsverlauf für Poly(dimethylsiloxan) überein.

Die Bedeutung der Polymerbrechzahl bei 1600 nm wird offensichtlich, wenn man den Wert mit den in Tabelle 4.1 angegebenen Brechzahlen des IO-Wellenleiters vergleicht. Bei einem Glasbrechungsindex von 1.4535 (1600 nm) ist dieser Polymerbrechungsindex nur wenig kleiner. Bezüglich des Signal-Rausch-Verhältnisses sollte bei IO-Sensoren mit solchen Brechzahlverhältnissen ein Optimum erreicht sein, wie in späteren Kapiteln anhand der IO-EFA-Sensorkalibrationen noch deutlich wird.

Es gilt somit festzuhalten, daß mit diesem Experiment die dispersionsbedingten Brechzahländerungen für das Membranpolymer und das Substratglas miteinander in Korrelation gesetzt werden können. Die Brechzahl des BGG31-Substratglases nimmt beim Übergang von 589 ⁴ nach 1600 nm dispersionsbedingt um etwa 0.82 % ab, während bei den Polysiloxanen eine Abnahme von etwa 0.7 % verzeichnet wird. Für die Charakterisierung der Brechzahlverhältnisse reicht somit die Angabe der bei 589 nm gemessenen Polymerbrechzahlen aus. Bei Bedarf können über den Dispersionsverlauf die entsprechenden Werte für das NIR abgeschätzt werden.

4.2.7.2 Abschätzung der Polymerbrechzahlen über die Lorentz-Lorenz-Beziehung

Im Verlaufe der Vorversuche zur Auswahl der als Sensormembran einsetzbaren Polysiloxane erwies es sich als überaus hilfreich, über die Lorentz-Lorenz-Gleichung (2.23) eine Methode zur Abschätzung der Polymerbrechzahlen zur Verfügung zu haben. Mit Hilfe der in [67] und [70] angegebenen Bindungsrefraktionen konnten die experimentell ermittelten Brechzahlen der Eduktpolymere verifiziert werden. Da die Brechzahlen der ausgehärteten Polymere über das Abbé-Refraktometer, mittels der Messung an dünnen Polymerfolien und Verwendung von 1-Bromnaphthalin als Immersionsöl, nur schwer zugänglich sind, ist die Kontrolle und vor allem die Vorhersage von Brechzahlwerten von Vorteil, so daß anhand einer Abschätzung die Präparation der Polysiloxane in die gewünschte Richtung gesteuert werden kann. Will man die Polymerbrechzahl auf einen bestimmten Wert einstellen, wie dies bei den IO-EFA-Sensoren erforderlich ist, so kann man dazu zwei Wege beschreiten.

Zum einen erreicht man dies über die Substitution von Methylgruppen durch bestimmte organische Reste an der Polymerkette, wodurch die Molrefraktion R_m und damit der Polymerbrechungsindex verändert wird. Ein typisches Beispiel ist die Substitution von Methyl- durch Phenylgruppen [22]. So ist bei den in Tabelle 4.6 aufgeführten Phenylsiloxanen, ein Anstieg der Molrefraktion R_m mit zunehmendem Phenylanteil zu erkennen. Selbst bei der Annahme identischer Dichten der drei Polymere könnte eine Brechzahlerhöhung aufgrund des steigenden Phenylbeitrags an der Molrefraktion beobachtet werden. Ändert sich die Dichte beim Vernetzen nicht, so weist das Vulkanisat eine ähnliche Brechzahl wie das flüssige Edukt auf.

⁴Dispersionsbedingter Brechzahlunterschied zwischen 589 und 633 nm wird vernachlässigt.

Tabelle 4.6: Einfluß des Phenylgruppenanteils auf die Molrefraktion R_m und den Brechungsindex n_D^{20} von phenylgruppenhaltigen Polysiloxanen. Vergleich der experimentell und der über die Bindungsrefraktionen nach der Lorentz-Lorenz-Gleichung erhaltenen Werte. (R_m und Molmasse M basieren auf der Annahme eines linearen, Dimethylvinylsilyl-terminierten Polysiloxans der formalen Zusammensetzung $M^{Vi}D_xD_y^{Ph_2}M^{Vi}$ mit $x + y = 100$)

Polymer	y	ρ [g ml ⁻¹]	R_m [ml mol ⁻¹]	M [g mol ⁻¹]	n_D^{20} ber.	n_D^{20} exp.
EP/P1	3	0.986	2041	7968	1.4191	1.420
EP/P2	5	0.999	2120	8216	1.4290	1.4295
EP/P3	16	1.030	2557	9580	1.4620	1.4625

Dieses Konzept zur Beeinflussung der Brechzahl über die Vergrößerung der Molrefraktion wurde bei den Polymermembranen PUV/5 und PUV/6 verfolgt. Dabei wurden UV-vernetzbar Polysiloxanmischungen mit Anteilen an Diphenylsiloxan-Dimethylsiloxan-Copolymeren präpariert. Wie man allerdings aus der Mischungsmatrix (Tabelle 3.2) entnehmen kann, bereiten phenylfunktionalisierte Polysiloxane beim Vermischen mit anderen Siloxanen Probleme, so daß mit den verfügbaren Eduktpolymeren nicht alle erwünschten Mischungsbrechzahlen einstellbar sind.

Zum anderen besteht alternativ die Möglichkeit, den Polymerbrechungsindex über die Dichteänderung bei der Vernetzung einzustellen. Experimentell ist dies die einfachere Methode, falls man zwei miteinander mischbare Eduktpolymere geeigneter Funktionalisierung zur Verfügung hat. Zur Erzielung einer größeren Dichtezunahme bei der Vernetzung (vgl. Tabellen 4.4 und B.11) erwiesen sich acrylmodifizierte Polysiloxane (EP/A1, EP/A2 und EP/A3) als geeignet.

Um das Potential der Brechzahlabschätzung mittels der Lorentz-Lorenz-Gleichung zu demonstrieren, sind in Tabelle 4.7 die experimentell ermittelten und berechneten Brechzahlen zweier vernetzter Polysiloxane exemplarisch aufgelistet. Bei der Berechnung der Brechzahlen wurde angenommen, daß aufgrund der hohen Acrylgehalte die Vernetzungsreaktion als Kettenreaktion zwischen den $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Gruppen erfolgt (Idealfall). Dabei tritt eine geringe Abnahme der Molrefraktion aufgrund der Reaktion der $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung ($R_m = 4.16 \text{ ml mol}^{-1}$) zu einer zusätzlichen $\text{C}-\text{C}$ -Einfachbindung ($R_m = 1.25 \text{ ml mol}^{-1}$) auf, so daß sogar eine Brechzahlverringerung zu erwarten wäre. Durch die relativ große Dichtezunahme wird dies jedoch überkompensiert, so daß es zu den beobachteten Brechzahlerhöhungen beim Vernetzen kommt. Wie in Tabelle 4.7 zu sehen ist, stimmen die gemessenen und berechneten Werte unter den getroffenen Annahmen gut überein.

Tabelle 4.7: Einfluß der Dichtezunahme auf den Brechungsindex n_D^{20} beim Vernetzen. Vergleich der experimentell und der über die Bindungsrefraktionen nach der Lorentz-Lorenz-Gleichung erhaltenen Werte. R_m und Molmasse M basieren auf der Annahme linearer, trimethylsilyl-terminierter Polysiloxane der formalen Zusammensetzung $MD_xD_y^R D_z^{R'}M$ mit $x + y + z = 100$; organischer Rest: R=Acryloxypropyl, R'=3(2'-Hydroxy-3'-propenoat-propoxy)propyl.

Polymer	x	y	z	ρ [g ml ⁻¹]	R_m [ml mol ⁻¹]	M [g mol ⁻¹]	n_D^{20} ber.	n_D^{20} exp.
PUV/9 unvernetzt	80	20	0	1.054	2772	11012	1.4434	1.442
PUV/9 vernetzt	80	20	0	1.093	2714	11012	1.4512	1.455
PUV/11 unvernetzt	66	17	17	1.065 ^a	3080	12162	1.4519	1.4455
PUV/11 vernetzt	66	17	17	1.125	2981	12162	1.4636	1.462

^aDichte wurde unter der Annahme einer idealen Mischung aus EP/A1 und EP/A2 berechnet

4.3 Messungen mit IO-EFA-Sensoren

4.3.1 Auswahl der Modellanalyte

Zur Charakterisierung und Optimierung der Sensoreigenschaften wurden im wesentlichen drei Modellanalyte eingesetzt, welche im Bereich der Altlastensanierung häufig als Kontaminationen vorkommen. Dabei handelt es sich um: Trichlorethen, 1,1-Dichlorethen und 1,1,1-Trichlorethan. Die NIR-Spektren dieser drei Substanzen (siehe Abbildung B.4) und die physikalischen Daten (siehe Tabelle B.4) sind im Anhang zu entnehmen. Bei deren Vorauswahl standen eine Reihe meßtechnischer Anforderungen im Vordergrund. So sollten sich die Modellanalyte gut in Wasser lösen, um schnell definierte Probelösungen präparieren zu können. Die Wasserlöslichkeit darf jedoch nicht zu hoch sein, da sonst die Analytanreicherung im Membranpolymer nur in geringem Ausmaß erfolgt (siehe Kapitel 2.5). Andererseits sollte die Anreicherung reversibel verlaufen, so daß eine Regenerierung der IO-EFA-Sensoren mit Lösungsmitteln nach einer Messung, z. B. wie bei Rohölproben [21], nicht notwendig ist.

4.3.1.1 Spektroskopische Eigenschaften der Analyte

Neben dem Anreicherungsverhalten in der Sensormembran kommt den spektroskopischen Eigenschaften der Modellanalyte besondere Bedeutung zu. So sollten die Modellanalyte eine einfache Referenzanalytik mittels der UV-Spektroskopie erlauben, d. h. im ultravioletten Wellenlängenbereich muß eine auswertbare Absorptionsbande vorhanden sein (siehe Tabelle B.5). Ein weiterer Auswahlfaktor sind die spektroskopischen Eigenschaften im NIR-Bereich, da die Analytbanden mit der Diodenzeile im Simultanspektrometer (1570–1680 nm) erfaßbar sein sollten. In dieser Hinsicht erwiesen sich, wie in den Abbildungen 4.16 und 4.17 zu sehen ist, Trichlorethen und 1,1-Dichlorethen als geeignet. 1,1,1-Trichlorethan konnte aufgrund seiner bei größeren Wellenlängen auftretenden Absorptionsbanden in den IO-EFA-Experimenten lediglich mit dem Photometer als Auswerteeinheit bestimmt werden. Wie in seinem NIR-Spektrum in Abbildung B.4 zu sehen ist, liegen die aliphatischen CH-Obertonbanden dieses Kohlenwasserstoffes in einem für die InGaAs-Diodenzeile des Simultanspektrometers nur noch schlecht detektierbaren Bereich oberhalb 1680 nm (vgl. Abb. B.2 im Anhang).

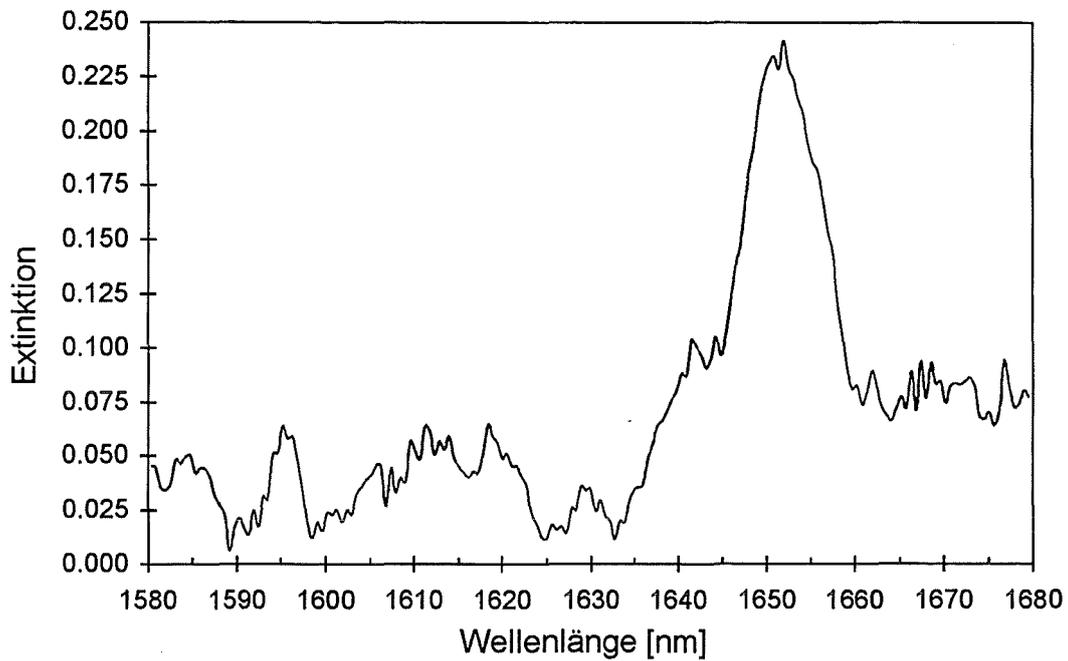


Abbildung 4.16: IO-EFA-Sensorspektrum (56 cm, F6) einer wässrigen Trichlo-ethenlösung ($1.073 \text{ mmol l}^{-1}$), gemessen im Gleichgewichtszustand.

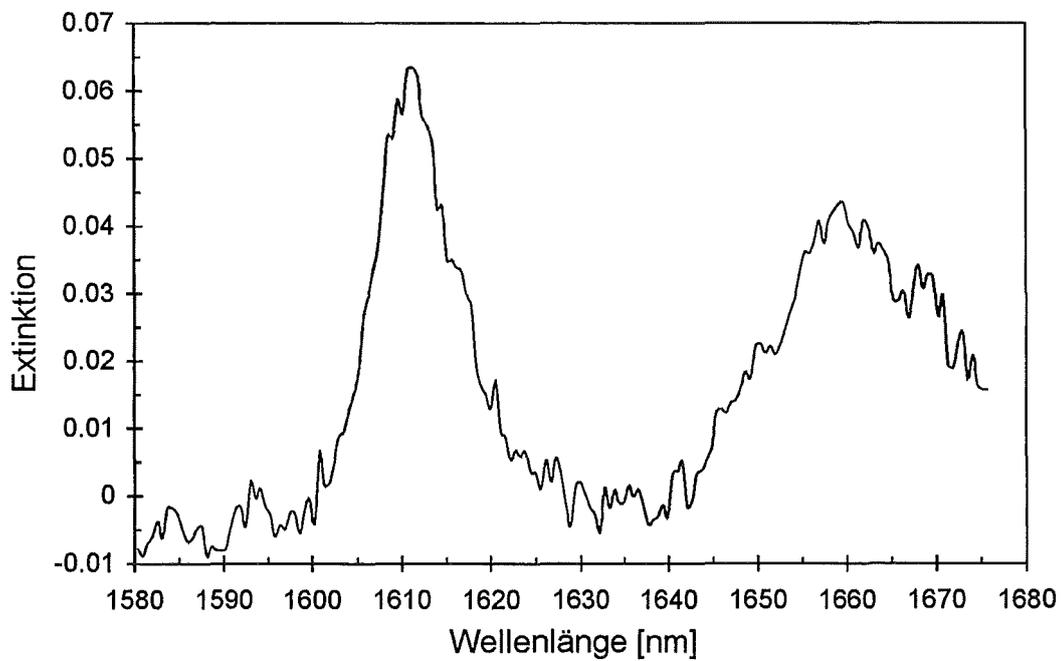


Abbildung 4.17: IO-EFA-Sensorspektrum (56 cm, F6) einer wässrigen 1,1-Dichlor-ethenlösung ($1.606 \text{ mmol l}^{-1}$) gemessen im Gleichgewichtszustand.

4.3.1.2 Verteilungskoeffizienten

Auch unter Berücksichtigung des Anreicherungsverhaltens in der Sensormembran erwiesen sich die ungesättigten und gesättigten Chlorkohlenwasserstoffe Trichlorethen, 1,1-Dichlorethen, Tetrachlorethen und 1,1,1-Trichlorethan für eine Charakterisierung des Sensorsystems als geeignet. Im Vergleich zu den anderen CKWs besitzt Tetrachlorethen im auswertbaren Spektralbereich des Simultanspektrometers keine Absorptionsbanden. Tetrachlorethen beeinflusst jedoch aufgrund seines hohen Brechungsindex von 1.5055 und der hohen Anreicherung im Polymer ($K_{p/w} \approx 1270$, berechnet nach Gleichung (2.28)) die IO-Sensorsignale, so daß eine Charakterisierung der in Kapitel 4.3.2.2 erwähnten Extinktionsmuster möglich ist. Wie für das Polymer PUV/11 experimentell gezeigt wurde, reichern sich Trichlorethen, 1,1-Dichlorethen und 1,1,1-Trichlorethan relativ gut in der Polysiloxanmembran an (Tabelle 4.8). Bei der Abschätzung der Verteilungskoeffizienten mittels der empirisch

Tabelle 4.8: Gemessene Verteilungskoeffizienten $K_{p/w}$ der untersuchten CKWs im System Polysiloxan(PUV/11)/Wasser bei Konzentrationen um 2 mmol l^{-1} sowie Standardabweichung σ und Vergleich mit nach Gleichung (2.28) berechneten Werten, basierend auf den Sättigungslöslichkeiten s in Wasser und Siedetemperatur.

Substanz	$K_{p/w}$	$\sigma(K_{p/w})$	$K_{p/w}$ nach Gl. (2.28)	Löslichk. s [mg l^{-1}]
$\text{CH}_3\text{-CCl}_3$	129	± 14	236	1320
$\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	79	± 8	171	2500
$\text{CHCl}=\text{CCl}_2$	234	± 11	237	1070
$\text{CCl}_2=\text{CCl}_2$	-	-	1270	150

aufgestellten Gleichung (2.28), lassen sich außer bei Trichlorethen für die anderen Analyten größere Abweichungen zwischen berechneten und experimentell bestimmten Werten feststellen. Die Ursache hierfür ist, daß von Wyzgol [14] zur Ermittlung der empirischen Beziehung (2.28) reines PDMS verwendet wurde. Im Vergleich dazu ist PUV/11 ein stark quervernetztes Polymer, das bedingt durch den hohen Anteil an Alkylesterbrücken ein polareres Verhalten erwarten läßt, womit sich die geringere Anreicherung von 1,1-Dichlorethen und 1,1,1-Trichlorethan erklären läßt. Im Falle von Trichlorethen konnte innerhalb des Bestimmungsfehlers keine Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten vom Acrylesteranteil in den Polymeren beobachtet werden. Sowohl für PUV/11 als auch für PUV/9 wurde bei ca. 2 mmol l^{-1} ein Verteilungskoeffizient von 234 gemessen. In bezug auf die Frage, inwieweit der Verteilungskoeffizient von der Analytkonzentration in der wäßrigen Phase beeinflusst wird, wurde bis zu relativ hohen Trichlorethenkonzentrationen von etwa $5.164 \text{ mmol l}^{-1}$ (die Löslichkeitsgrenze liegt bei ca. $8.143 \text{ mmol l}^{-1}$), nur eine sehr geringe Abhängigkeit von der Analytkonzentration in der wäßrigen Phase beobachtet (siehe Abbildung

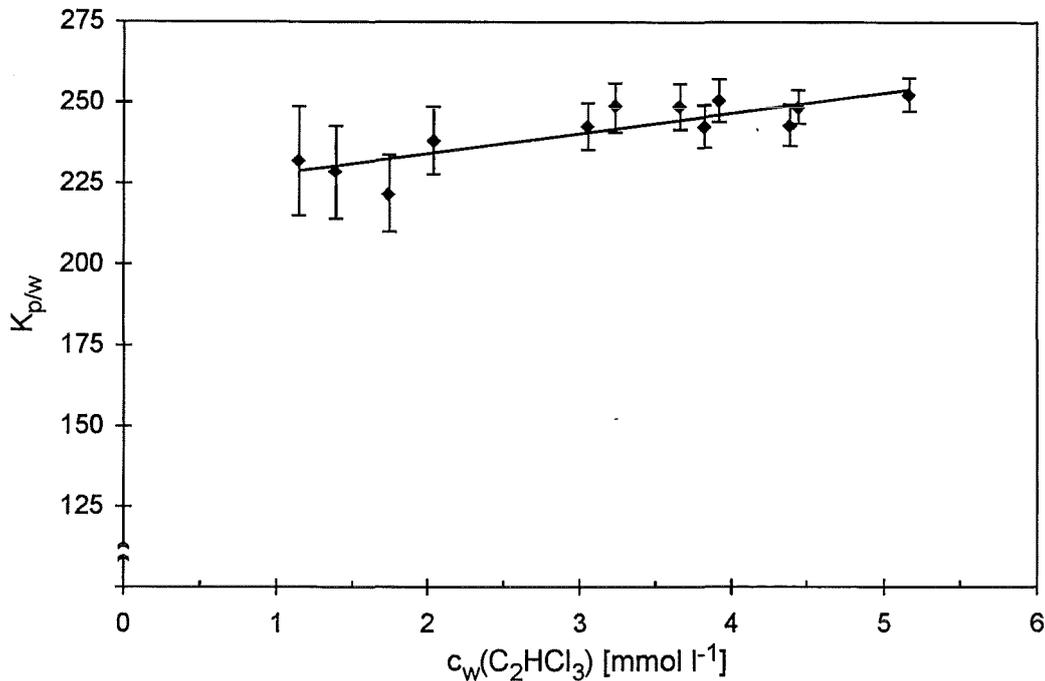


Abbildung 4.18: Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten $K_{p/w}$ für Trichlorethen zwischen Polymer (PUV/9) und Wasser (maximaler Fehler berechnet über Fehlerfortpflanzung).

4.18). Dabei ist zu berücksichtigen, daß bei der Bestimmung der Verteilungskoeffizienten ein ideales Lösungsverhalten angenommen wurde (siehe Gleichung (3.6)). Da die IO-EFA-Messungen in der Regel bei deutlich kleineren Konzentrationen (0 bis 3 mmol l⁻¹) durchgeführt werden, kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, daß Polymerquellung und Matrixeffekte vernachlässigt werden können, und somit die Verteilungskoeffizienten der Modellanalyte als konstant angenommen werden können. Sollte bei IO-EFA-Messungen dennoch ein konzentrationsabhängiges Anreicherungsverhalten auftreten, so wird dieses über die zu ermittelnden Kalibrationskurven erfaßt.

4.3.2 Optimierung der Meßtechnik und Auswertung

Wie bereits mehrfach angedeutet wurde, sind für IO-EFA-Experimente aufgrund der geringen Lichtintensitäten die Anforderungen an die Auswerteeinheit sehr hoch. Je nach Wechselwirkungsstrecke und Membranbrechungsindex wird nur sehr wenig Licht vom Sensor transmittiert, so daß mit der verwendeten InGaAs-Photodiode im Spektrometer die Grenze des derzeit technisch Möglichen erreicht ist. Die gleiche Aussage gilt auch für die Photodiode im NIR-Filterphotometer. Aufgrund der Numerischen Apertur von 0.22 und der geringen Abmessungen der Faser im Vergleich zum relativ großen Filament ($3.3 \times 1.6 \text{ mm}^2$) der Wolframhalogenlampe ist es kaum möglich, mehr Licht in die Lichtleitfaser zum Sensor einzukoppeln. Der Einsatz von Lampen mit mehr als 50 W Leistung brachte keine nennenswerte Steigerung der durch den IO-Wellenleiter transmittierten Lichtleistung. Im Hinblick auf einen Vor-Ort-Einsatz ohne Netzversorgung wäre dies auch wenig sinnvoll.

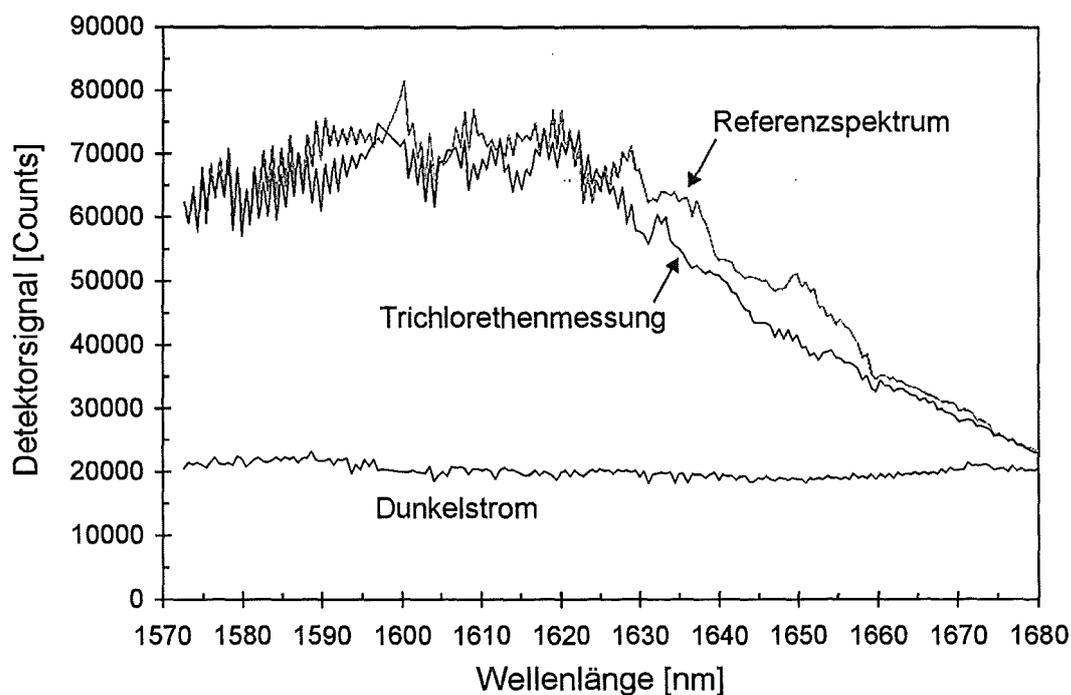


Abbildung 4.19: Typische Intensitätsspektren von IO-EFA-Messungen bei einer Trichlorethenkonzentrationsbestimmung von $1.221 \text{ mmol l}^{-1}$. Dunkelstrommessung, Intensitäten im Referenzzustand und während der Messung mit einem 36 cm Sensor; 400 ms Integrationszeit und Summation der Intensitäten über 4 Auslesevorgänge.

Generell ist bei der Festlegung der Membranbrechzahl zwischen Sensorempfindlichkeit und dem aus Detektorrauschen (Standardabweichung aus 30 Einzelmessungen) und Detektorsignal definierten Signal-Rausch-Verhältnis der Auswerteeinheit

abzuwägen. Es kann somit nicht von einem festen Wert für das Signal-Rausch-Verhältnis gesprochen werden; vielmehr handelt es sich um eine dynamische Größe, deren Wert durch das Zusammenwirken der einzelnen Sensorsystemkomponenten und den experimentellen Gegebenheiten zustande kommt.

Bei der Betrachtung der Einflüsse der einzelnen Komponenten wurde experimentell eine sehr gute Langzeitstabilität der Lichtquelle festgestellt, so daß deren Anteil am Signal-Rausch-Verhältnis vernachlässigbar klein ist. Es wurde festgestellt, daß die Lampenleistung innerhalb von 10 h etwa um 1 % driften kann, was auf die zur CKW-Bestimmung herangezogenen Differenzextinktionssignale keinen Einfluß hat. Eine größere Rolle spielt dabei das Spektrometer und der IO-Sensor selbst. Um ein anschaulicheres Bild über die gemessenen Intensitäten bei IO-EFA-Messungen zu bekommen, sind in Abbildung 4.19 exemplarisch die bei einer Trichlorethenbestimmung ausgewerteten Intensitätsspektren des Diodenarrayspektrometers dargestellt. Die vom Detektor ausgegebenen Intensitäten setzen sich aus einem elektronisch bedingten Dunkelstrom und dem eigentlichen Signal additiv zusammen. Mit zunehmender Wellenlänge ist eine Abnahme der Intensitäten, aufgrund der sich verschlechternden Detektorempfindlichkeit (vgl. Abbildung B.2 im Anhang) zu erkennen. Bezüglich des elektronisch bedingten Signalrauschens weisen alle Dioden in der Diodenzeile die gleiche Größenordnung auf, so daß sich bei abnehmender Detektorempfindlichkeit ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis einstellt. Somit ist oberhalb von 1670 nm eine quantitative Auswertung der Detektorsignale nur noch wenig sinnvoll. Will man das Detektorrauschen verbessern, so kann man dies,

Tabelle 4.9: Signal-Rausch-Verhältnisse des Simultanspektrometers in Abhängigkeit von der Integrationszeit bei identischen Lichtintensitäten (IO-EFA-Meßbedingungen wurden durch Graufilter simuliert; Einzelsignale aufsummiert über 4 Auslesevorgänge; Eingangspalt: 200 μm Lichtleitfaser).

Integrationszeit [ms]	Signal-Rausch- Verhältnis
100	1440
200	2220
400	2990
800	2180

wie Tabelle 4.9 zu entnehmen ist, in erster Linie durch eine Verlängerung der Integrationszeit erreichen. Allerdings sind auch hier Grenzen gesetzt. Zum einen steigt mit zunehmender Belichtungszeit der Dunkelstrom an und verringert dadurch den meßbaren Dynamikbereich. Zum anderen gewinnt bei großen Integrationszeiten von z. B. 800 ms das thermische Detektorrauschen an Bedeutung, so daß die Signal-Rausch-Verhältnisse wieder etwas schlechter werden (Diodenzeile wird auf $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ thermostatisiert). In Anbetracht der relativ hohen Werte in Tabelle 4.9 von minde-

stens 1400 ist das Simultanspektrometer bei allen Integrationszeiten zwischen 100 und 800 ms problemlos für IO-EFA-Messungen einsetzbar.

Eine weitere Auffälligkeit in den Intensitätsspektren ist das ausgeprägte Zickzack-Muster, das von der Ausleseelektronik der Diodenzeile verursacht wird. Durch dieses Zickzack-Muster kann es bei der Berechnung von Extinktionsspektren zu Problemen kommen, wenn die Intensitätsspektren über nur einen Auslesevorgang (Scan) gemessen worden sind. Durch Aufsummieren von 4 unmittelbar aufeinanderfolgenden Auslesevorgängen konnte die Signalstabilität deutlich verbessert werden. Experimentell wurde dies mit Hilfe von Graufiltern zur Simulation der Meßlichtbedingungen, wie sie bei IO-EFA-Sensormessungen vorliegen, bestätigt. Bei Verwendung einer 50 μm Lichtleitfaser am Spektrometereingangsspalt und 400 ms Integrationszeit verbesserte sich das Signal-Rausch-Verhältnis von 1044 für nur einen Scan auf 1590 für die Summation über 4 aufeinanderfolgende Auslesevorgänge. Die dadurch vierfach längere Meßdauer pro Spektrum erlaubt dennoch Kinetikstudien mit einer Zeitauflösung im Sekundenbereich.

An dieser Stelle zeigt sich bereits ein weiterer Einflußfaktor. Die vorgegebene Eingangsspaltbreite des Czerny-Turner-Spektrographen von 0.25 mm wird durch die eingesetzten Lichtleiter nicht vollständig ausgeleuchtet, d. h. der Durchmesser der Lichtleitfaser bestimmt die „effektive“ Eingangsspaltbreite. Besonders bei Verwendung von 50 μm Lichtleitfasern wird somit die Spaltbreite ungewollt verringert. Der über die Spektrometeroptik im Abbildungsmaßstab von etwa 1:1 auf die Diodenzeile abgebildete Spalt reicht gerade aus, um eine Diode (Pixel) von 30 x 100 μm^2 auszuleuchten. Durch geringste mechanische Störungen der Faser kann es zu starken Intensitätsschwankungen kommen, wenn sich das projizierte Bild nur wenig verschiebt. Abhilfe brachte hier der Einsatz größerer Lichtleitfasern am Spektrometerspalt (Erhöhung der „effektiven“ Spaltbreite). Unter noch immer mit Graufiltern simulierten Meßbedingungen verbesserte sich das Signal-Rausch-Verhältnis bei 240 ms Integrationszeit und 4 Scans von 800 auf etwas über 3000, nachdem die 50 μm Faser durch eine dickere Faser mit 500 μm Durchmesser ersetzt und die Lichtleistung auf die gleiche Intensität nachgeregelt wurde. Damit ist auch schon ein Nachteil des Einsatzes von dickeren Fasern offensichtlich. Durch das größere Bild auf der Diodenzeile wird das Signal zwar stabiler, aber es wird nur ein kleiner Bruchteil der ausgeleuchteten Fläche von den Dioden erfaßt. Aufgrund dieser Voruntersuchungen wurden die IO-EFA-Sensoren speziell für die Adaption mit dem Diodenarrayspektrometer mit einer 200 μm Faser versehen (Sensoren: F6 und b-E3), womit ein Kompromiß zwischen Signalstabilität des IO-Sensors und zusätzlichen Lichtverlusten eingegangen wurde.

Bezüglich der Signalstabilität des Spektrometers läßt sich eine weitere Verbesserung erzielen, wenn mit Hilfe eines Kantenfilters das durch den Sensor transmittierte Licht unterhalb einer Wellenlänge von 1200 nm geblockt wird, da die IO-EFA-Messungen im Spektralbereich der ersten CH-Obertöne durch Licht aus dem Wellenlängenbereich von 800 bis 850 nm gestört werden. Der Hintergrund dafür ist, daß Lichtstrahlen der Wellenlänge λ und der halben Wellenlänge $\lambda/2$ am Simultan-

spektrometergitter unter den gleichen Winkeln reflektiert werden (1. und 2. Reflexionsordnung). Besonders Streulichteinflüsse wasserempfindlicher Polymermembranen können damit reduziert werden, da diese mit kürzer werdender Wellenlänge an Intensität zunehmen ($\propto \lambda^{-4}$).

4.3.2.1 Bewegungsempfindlichkeit der Sensoren

Bisher wurden die Stabilitäten der Lichtquelle und Auswerteeinheit ohne Sensor charakterisiert, um meßtechnisch bedingte Einflüsse durch die IO-Sensoren ausschließen zu können. Wird der Sensor in den optischen Aufbau integriert, so verschlechtern sich die Signal-Rausch-Verhältnisse auf Werte zwischen 400 und 1000. Die Ursachen hierfür liegen in der bereits erwähnten instabilen Lichtführung (Modenrauschen) in der Faser zwischen Sensor und Auswerteeinheit. Durch den halbkreisförmigen Querschnitt des IO-Wellenleiters an der Koppelstelle zur Faser, wird die kreisrunde Lichtleitfaser nur schlecht ausgeleuchtet, was sich in einer starken Bewegungsempfindlichkeit der berechneten Extinktionsspektren äußert. Diese werden von einem ausgeprägten Muster, wie in Abbildung 4.20 dargestellt, überlagert.

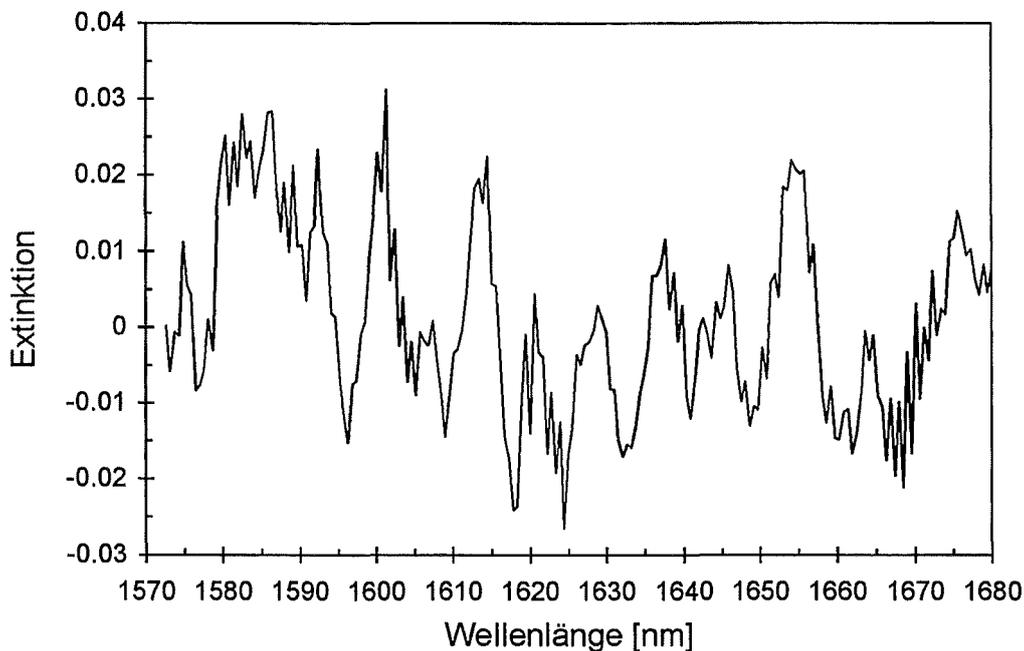


Abbildung 4.20: Extinktionsmuster („Rauschen“) bei Positionsveränderung des IO-EFA-Sensors (Sensor: b-E3, simulierter Eintauchvorgang in Meßgefäß).

Für den Vor-Ort-Einsatz des Sensors als Tauchsonde ist dieses Modenrauschen störend, da es die Auswertung der Spektren erschwert und die Nachweisgrenzen verschlechtert. Infolgedessen wurden die Lichtleitfasern während der Messungen fixiert. Zusätzlich wurden bei den Sensoren mit 36, 56 und 102 cm Wechselwirkungsstrecke die beiden angeklebten Lichtleitfasern auf mehrere Meter verlängert, wobei jeweils 3 m mit einem Biegeradius von 3.3 cm aufgewickelt worden sind, um ein stabiles Modengleichgewicht zu erhalten. In Kombination mit dem hochauflösenden Spektrometer ist diese Maßnahme jedoch für Feldmessungen mit unfixierten Sensoren noch immer nicht ausreichend, so daß für diese Zwecke nur der Einsatz des NIR-Filterphotometers zu empfehlen ist, da hierbei durch die breitbandige Auswertung der Spektralbereiche eine geringere Bewegungsempfindlichkeit festgestellt wurde. So wurde mit dem 36 cm IO-Sensor b-E3 im Falle einer mit reinem Wasser simulierten Trichlorethenbestimmung eine Bewegungsempfindlichkeit des entsprechenden Differenzextinktionssignals von ca. ± 0.010 beobachtet. Das analog dazu aufgenommene Photometersignal war mit ca. ± 0.002 vergleichsweise stabil.

4.3.2.2 Auswertung von IO-EFA-Spektren

Zur quantitativen Auswertung von Spektren wird in der Regel aus den Extinktionen bei zwei definierten Wellenlängen die Differenz berechnet. Wie man aus den Intensitätsspektren in Abbildung 4.19 bereits erahnen kann, ist dies bei IO-EFA-Spektren nicht möglich, da selbst mit fixierten IO-Sensoren die Analytbanden durch ein unregelmäßiges Extinktionsmuster überlagert werden. Dieses Extinktionsmuster ist in den IO-EFA-Spektren für Trichlorethen und 1,1-Dichlorethen in den Abbildungen 4.16 und 4.17 zu erkennen. In seinem Verlauf ähnelt dieses Extinktionsmuster dem beim Bewegen der IO-EFA-Sensoren beobachteten Muster (vgl. Abbildung 4.20). Dieses Extinktionsmuster einfach als Rauschen zu bezeichnen, wäre voreilig, da es unter identischen Versuchsbedingungen reproduzierbar ist und sich durch N -malige Messung nicht proportional zu \sqrt{N} verbessern läßt. So wurde während der Analytanreicherung aufgrund der damit verbundenen Membranbrechzahländerung eine Konzentrationsabhängigkeit der Mustersignale beobachtet. Dies wird deutlich wenn man über den Zeitraum der Analytanreicherung die Extinktionen von willkürlich festgelegten, benachbarten Dioden über der Meßzeit aufträgt. Obwohl für den in Abbildung 4.21 ausgewählten Wellenlängenbereich um 1596 ± 1 nm bei Trichlorethenmessungen keine Absorption zu erwarten ist, reagieren die von den einzelnen Dioden erfaßten Extinktionswerte sehr stark auf die sich in der Membran einstellenden Trichlorethenkonzentrationen. Durch Tetrachlorethenmessungen läßt sich diese Beobachtung untermauern, da dieser Analyt sich bei der Anreicherung in der Membran lediglich über die Brechzahlerhöhung der Membran und Quellung bemerkbar macht (vgl. Kapitel 4.3.6.3). Diese brechzahlbedingten Extinktionsverläufe erfolgen nach einer mit dem gegenwärtigen Kenntnisstand nicht beschreibbaren Gesetzmäßig-

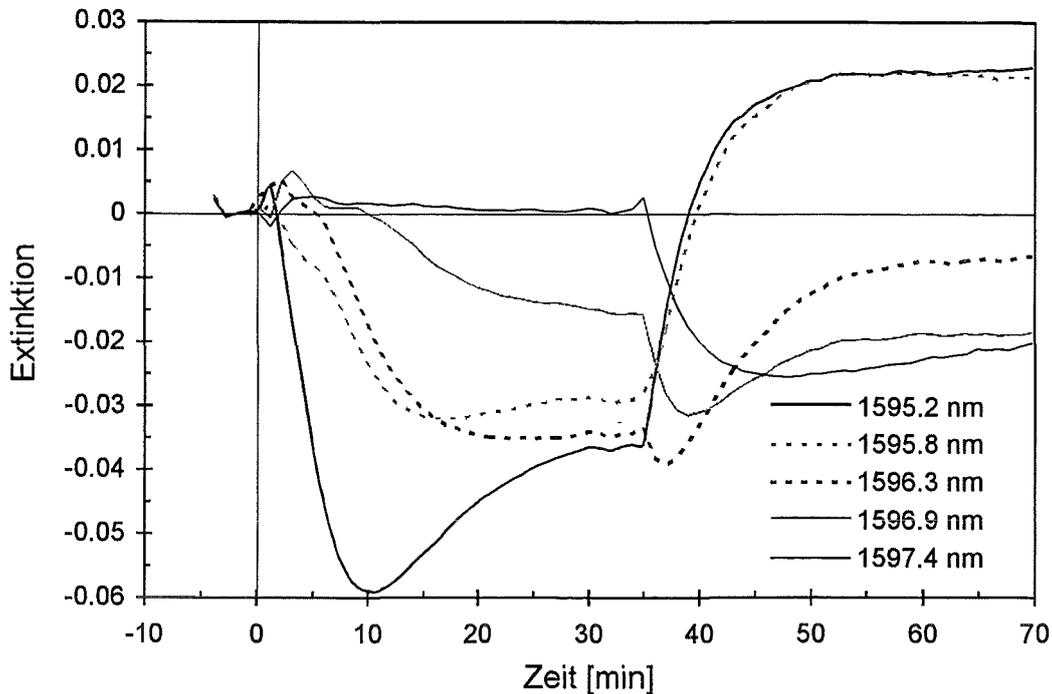


Abbildung 4.21: Extinktionsverläufe im Basislinienbereich von einigen willkürlich ausgewählten Dioden während einer Trichlorethenanreicherung auf eine Konzentration von $0.858 \text{ mmol l}^{-1}$ und Aufstockung auf $1.221 \text{ mmol l}^{-1}$ (Sensor: b-E3).

keit, so daß keinerlei Möglichkeit besteht, die resultierenden Extinktionsmuster in den IO-EFA-Spektren mathematisch zu eliminieren. Je nach Sensorkategorie und Analyt werden abhängig von der Konzentration Extinktionsmustersignale von bis zu ± 0.025 beobachtet. So verursachen Trichlorethen und 1,1-Dichlorethen während der Anreicherung in der Membran unterschiedlich große Amplituden der Extinktionsmuster. Bei 1,1-Dichlorethen ($n_D^{20} = 1.4247$) sind die Brechzahländerungen durch die Anreicherung in der Membran im Vergleich zu Trichlorethen ($n_D^{20} = 1.4782$) klein, so daß die Einflüsse auf das Muster entsprechend kleiner ausfallen. Die Ursache für die Extinktionsmuster ist in einer Änderung der Lichtführungseigenschaften der IO-Wellenleiter für polychromatisches Licht begründet. Da bei den IO-EFA-Experimenten die Referenzmessung und die eigentliche Analytbestimmung sequentiell erfolgen, können kleine Brechzahländerungen und Temperaturschwankungen vom mehr als $\pm 0.2 \text{ }^\circ\text{C}$ zu den besagten Effekten führen.

Für die quantitative Auswertung der IO-EFA-Spektren bedeutet dies, daß über größere Wellenlängenbereiche gemittelt werden muß. Die für die Modellanalyte ausgewerteten Wellenlängenbereiche sind in Tabelle 3.3 angegeben. Bei diesem Auswertemodus hat sich gezeigt, daß symmetrisch um eine Analytbande gelegte Auswertintervalle mit einer Breite von 5 bis 10 nm zu reproduzierbaren und musterunabhängigen Differenzextinktionssignalen führen. Ein Nachteil dieses Vorgehens ist, daß auf-

grund der Mittelung die Analytsignale verringert werden. In den in Gleichung 2.18 eingeführten Faktor γ zur Korrektur des molaren dekadischen Absorptionskoeffizienten ϵ_m geht somit neben der Spektrometerauflösung zusätzlich die Auswertemethode ein. Ein Vergleich der IO-EFA-Sensoren ist somit nur sinnvoll, wenn γ den gleichen Wert hat, d. h. die Messungen erfolgten an der gleichen Auswerteeinheit und wurden nach der gleichen Methode ausgewertet. Aus diesem Grunde wurden alle IO-EFA-Messungen in dieser Arbeit konsequent anhand den in Tabelle 3.3 angegebenen Wellenlängenbereichen ausgewertet, auch wenn im Falle der Trichlorethen-Messungen bei den 36 und 56 cm IO-Sensoren der Bereich der Referenzwellenlänge (Basisbereich) bei hohen TCE-Konzentrationen durch die Analytbande im Bereich um 1640 nm etwas überlagert wird und somit ein kleiner systematischer Fehler resultiert. Bei der Einschränkung des Basiswellenlängenbereichs für die TCE-Messungen auf 1580 bis 1630 nm, wurde bei diesen beiden Sensoren eine Basislinienverschiebung um bis zu 3.5 % hin zu kleineren Extinktionswerten festgestellt.

Für Feldmessungen mit einem dafür geeigneten Spektrometer als Auswerteeinheit, sollte der Basislinienbereich nach Möglichkeit zwischen 1500 und 1600 nm gelegt werden, damit Überschneidungen mit Analytbanden ausgeschlossen werden können. Die Breiten der Auswertintervalle sollten an die durch Spektrometerauflösung und Anzahl der Analyte gegebenen Meßbedingungen entsprechend angepaßt werden.

4.3.3 Einflüsse von Wechselwirkungsstrecke und Polymerbrechzahl auf die Sensitivität

Wie bereits erwähnt wurde, steigt das Sensorsignal einer EFA-Messung mit abnehmender Brechzahldifferenz zwischen wellenleitender Zone und dem Membranpolymer sowie bei einer Verlängerung der analytisch wirksamen Wechselwirkungsstrecke L (nicht vom Sensorgehäuse verdeckt). Bei gegebenem Membranpolymer und gegebenem Analyt sind der Verteilungskoeffizient des Analyten $K_{p/w}$ und der molare Extinktionskoeffizient ϵ_m des Analyten in der Polymermatrix bezüglich ihres Einflusses auf das Sensorsignal vorgegeben. Die Auftragung des Sensorsignals (Differenzextinktion aus den Extinktionen der Analytbande und der Basislinie) über der Konzentration ergibt in der Regel eine lineare Kalibrierfunktion für das Sensorsystem. Die Steigung der Kalibriergeraden, welche als Sensorempfindlichkeit oder Sensitivität S bezeichnet wird, ist aus Gleichung (2.15) ableitbar.

$$S = K_{p/w} \gamma \epsilon_m \eta L \quad (4.3)$$

$$d_{\ddot{a}q} = \eta L \quad (4.4)$$

Der Korrekturparameter γ wird erforderlich, wenn die Sensitivitäten unterschiedlicher Auswerteeinheiten und Auswertetechniken miteinander verglichen werden sollen (siehe Gleichung (2.18)). Der Faktor η berücksichtigt die Tatsache, daß nur ein kleiner Teil des Lichts im evaneszenten Feld des Wellenleiters geführt wird. Abgesehen von den vorgegebenen Wellenleiterdimensionen wird dieser Faktor η von der Brechzahldifferenz zwischen Wellenleiter und Polymermembran bestimmt (siehe Kapitel 2.2.2). Multipliziert man η mit der aktiven Wellenleiterlänge L , so erhält man eine äquivalente Schichtdicke $d_{\ddot{a}q}$, d. h. ein Polymerblock der Dicke $d_{\ddot{a}q}$ zeigt im analytbeladenen Zustand in Transmission die gleichen Extinktionen wie der entsprechende IO-Sensor.

Experimentell läßt sich die äquivalente Küvettendicke $d_{\ddot{a}q}$ eines IO-Sensors als Funktion des Polymerbrechungsindex bereits vor der endgültigen Fertigstellung als IO-EFA-Sensor ermitteln. Dazu wurden die lediglich mit Lichtleitfasern versehenen IO-Wellenleiter mit flüssigen acrylmodifizierten Polysiloxanen (EP/A1, EP/A2, EP/A3 sowie deren Mischungen) beschichtet und die NIR-Spektren der unvernetzten Sensorbeschichtungen über das evaneszente Feld gemessen. Parallel dazu wurden ebenfalls mit dem Simultanspektrometer die Extinktionsspektren der jeweiligen Polymere in Küvetten ($d = 5$ mm) ermittelt, um identische Meß- und Auswertebedingungen zu gewährleisten. Die Differenzextinktion zwischen der Acrylbande (1620 nm) und einer Basis (im Bereich von 1585 bis 1598 nm gemittelte Extinktionen) wurde sowohl für die Spektren aus den IO-EFA-Beschichtungsexperimenten als auch für das Küvettenexperiment berechnet. Auf diese Weise kann über den Vergleich der EFA-Spektren mit den Küvettenpektren die Berechnung der äquivalenten Küvettendicke $d_{\ddot{a}q}$ für das EFA-Experiment erfolgen. (In diesem Falle ist $K_{p/w} = 1$, da keine Analytbande beobachtet wurde).

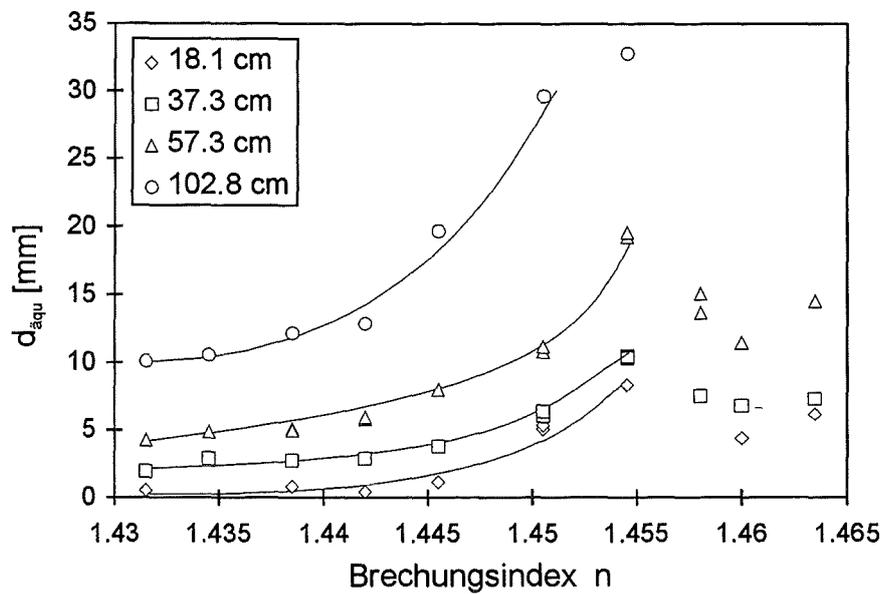


Abbildung 4.22: Äquivalente Küvettendicken als Funktion der Polymerbrechzahl für IO-Sensoren mit verschiedenen Wechselwirkungsstrecken (Sensoren: 5577, E4, E7, H4).

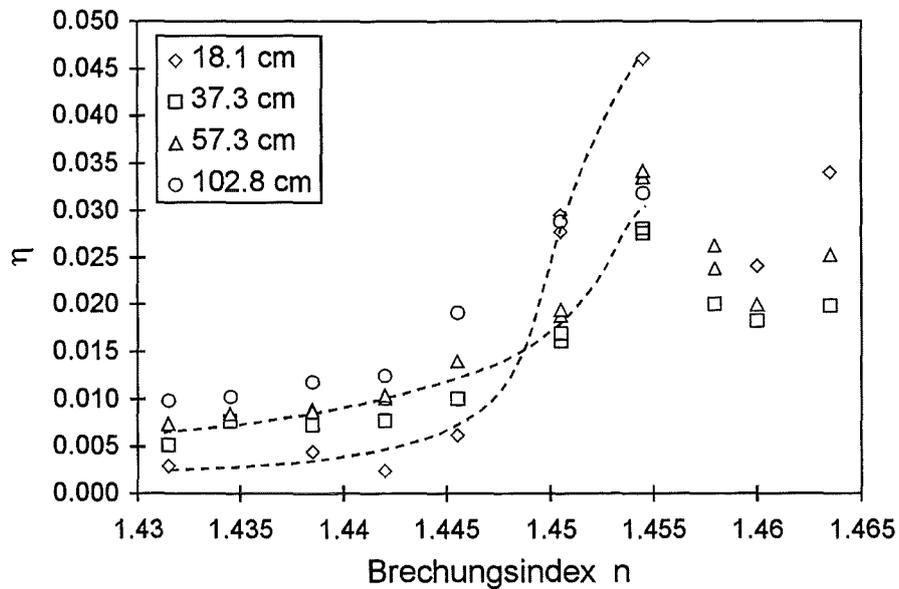


Abbildung 4.23: Sensitivitätsfaktor η zur Abschätzung des im evaneszenten Feld geführten Lichtes als Funktion der Polymerbrechzahl

In Abbildung 4.22 sind die $d_{\ddot{a}q}$ -Werte in Abhängigkeit vom Polymerbrechungsindex für die zur Verfügung stehenden IO-Wellenleiter aufgetragen. Mit zunehmendem Brechungsindex steigen die $d_{\ddot{a}q}$ -Werte überproportional an und überschreiten bei einer Brechzahl von etwa 1.455 ein Maximum. Außerdem wird die Abhängigkeit der Sensorsignale von der Wechselwirkungsstrecke erkennbar. Besonders deutlich wird dies, dividiert man die $d_{\ddot{a}q}$ -Werte durch die beschichtete Wechselwirkungsstrecke L , womit sich der Sensitivitätsfaktor η über Gleichung (4.4) berechnen läßt. Wenn ein proportionaler Zusammenhang zwischen der Sensorempfindlichkeit S und der Wechselwirkungsstrecke L besteht, so ist im Idealfall für die verschiedenen langen IO-Wellenleiterstrukturen für η bei gegebenem Superstratbrechungsindex ein konstanter Wert zu erwarten. Die ermittelten Sensitivitätsfaktoren η sind in Abbildung 4.23 über dem Superstratbrechungsindex aufgetragen. Innerhalb einer Fehlerbreite von etwa $\pm 25\%$ liegen diese Faktoren, der unter gleichen Ionenaustauschbedingungen hergestellten 37.3, 57.3 und 102.8 cm langen IO-Wellenleiter nah beieinander, während der als Prototyp hergestellte, 18.1 cm lange IO-Wellenleiter aufgrund seiner wenig optimierten Herstellungsbedingungen und des kleineren Wellenleiterquerschnitts einen anderen Sensitivitätsverlauf zeigt. Der relativ große Fehler bei der Auswertung dieser „EFA-Beschichtungsspektren“ kommt dadurch zustande, daß die flüssigen Polysiloxane die Sensoroberfläche teilweise nur sehr schlecht benetzten und somit die tatsächlich beschichtete Wechselwirkungsstrecke nicht genau bekannt ist. Des weiteren war bei diesen Experimenten eine Thermostatisierung auf eine konstante Meßtemperatur nicht möglich.

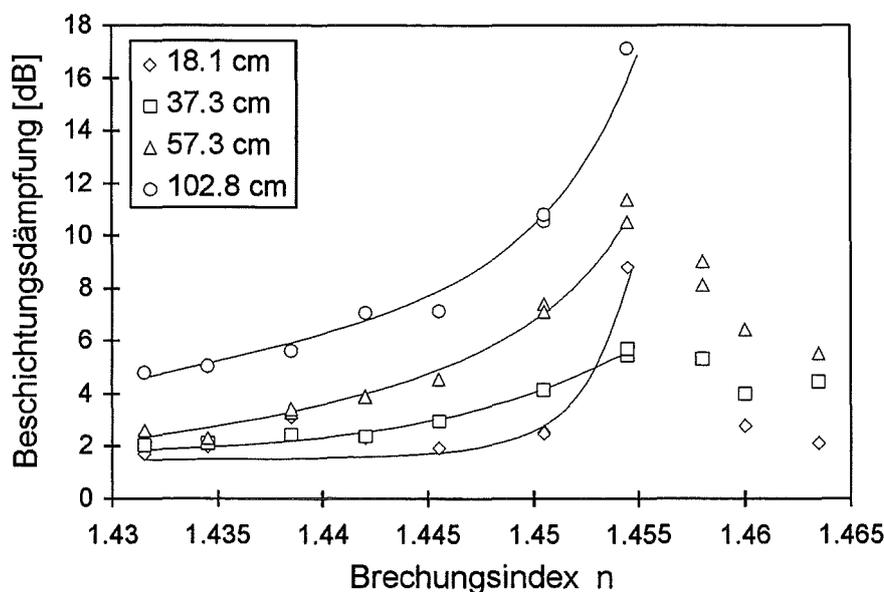


Abbildung 4.24: Beschichtungsdämpfungen verschiedener IO-Wellenleiter (berechnet aus den im Basisbereich von 1585–1595 nm gemittelten Extinktionen der jeweiligen Beschichtungsspektren) in Abhängigkeit vom Superstratbrechungsindex.

Bezüglich der bei EFA-Messungen zu erwartenden Signale schneiden die beiden Sensoren mit 57.3 und 102.8 cm Wechselwirkungsstrecke bei Polymerbrechzahlen um 1.455 am besten ab (siehe Abbildung 4.22). Problematisch ist allerdings, daß die Eigenabsorption der Polymere mit zunehmendem Superstratbrechungsindex zu großen Dämpfungen führt (siehe Abbildungen 4.24 und 4.25).

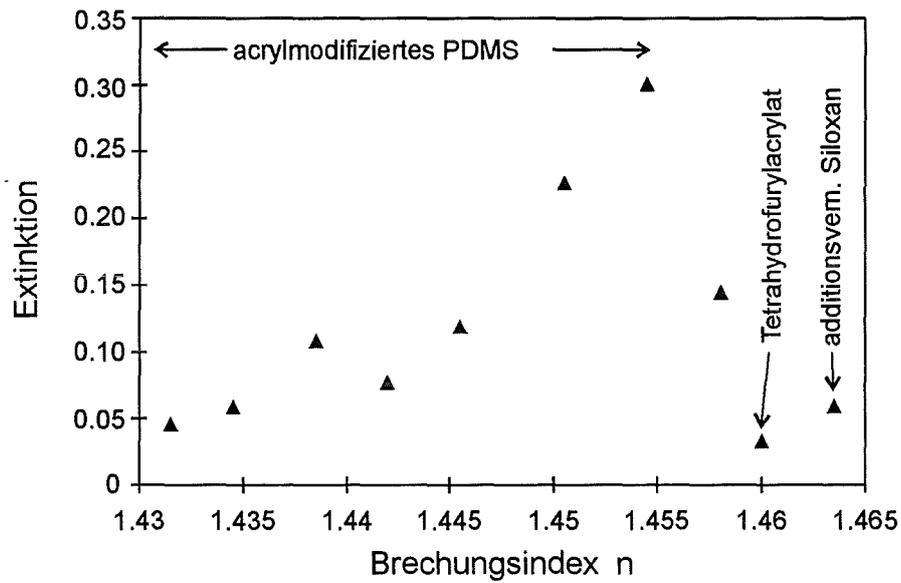


Abbildung 4.25: Polymereigenabsorption unvernetzter Superstratpolymere (im Bereich 1585 bis 1595 nm gemittelte Extinktionen) gemessen in 5 mm Küvetten.

Aus Abbildung 4.24 kann man entnehmen, daß gerade bei den 102.8 cm langen Strukturen die Lichtverluste beim Auftragen der Polymermembran bei Brechzahlen um 1.45 bis 1.455 mit bis zu 17 dB sehr hoch sind. In anderen Worten: bei einer Beschichtungsdämpfung von 17 dB kommen nach der Beschichtung im Vergleich zum unbeschichteten Zustand weniger als 2 % der zuvor durch den IO-Wellenleiter transmittierten Lichtleistung am Detektor an. Bei der Interpretation der in Abbildung 4.24 über dem Polymerbrechungsindex aufgetragenen Beschichtungsdämpfungen ist allerdings die Eigenabsorption des jeweiligen Polymers, im zugrundeliegenden Wellenlängenbereich zu berücksichtigen. Diese kann, wie in Abbildung 4.25 anhand der über Küvettenmessungen ermittelten Extinktionen gezeigt ist, sehr unterschiedliche Werte annehmen. Problematisch werden diese Beschichtungsdämpfungen bei einem IO-Wellenleiter dann, wenn zusätzlich noch eine hohe Einfügedämpfung (siehe Tabelle B.3) hinzukommt. In der Praxis bedeutet dies, daß bei einem fertig hergestellten IO-Sensor mit 102.8 cm zu wenig Licht für eine quantitativ auswertbare IO-EFA-Messung geführt wird. Im Gegensatz dazu werden bei Polymerbrechzahlen um 1.4545 mit den 37.3 und 57.3 cm langen Strukturen mit dem Simultanspektrometer Signal-Rausch-Verhältnisse von 400 bis 1000 gemessen, so daß ein Einsatz dieser IO-Wellenleiter als IO-EFA-Sensor erfolversprechend ist. Im Hinblick auf

eine spätere Beschichtung mit vernetzten Membranpolymeren sollte zur Erzielung möglichst großer Sensorsignale der Polymerbrechungsindex im Bereich um 1.455 liegen. Bei diesem Polymerbrechungsindex, ist eine maximale Sensorempfindlichkeit S zu erwarten.

Warum der Sensitivitätsfaktor η für Polymerbrechzahlen oberhalb 1.455 nicht wie theoretisch erwartet weiter ansteigt, sondern sich in einem Bereich um 0.02 bis 0.025 einpendelt, kann nach gegenwärtigem Kenntnisstand nicht eindeutig erklärt werden. Anomale Dispersion kann aufgrund der in Kapitel 2.3.1 diskutierten Gründe nicht dafür verantwortlich sein. Des weiteren konnte bei den NIR-Spektren der eingesetzten Polysiloxane kein Hinweis auf Streulichtphänomene gefunden werden, so daß letztendlich nur die Lichtführungseigenschaften der IO-Streifenwellenleiter dafür verantwortlich gemacht werden können. Vergleicht man die in Tabelle 4.1 angegebenen Brechzahlen des IO-Wellenleiters mit den Superstratbrechzahlen, so wird deutlich, daß man bei Werten oberhalb 1.455 der Substratbrechzahl von 1.4655 schon relativ nahe gekommen ist. Wie sich in diesem Grenzbereich die Energieverteilung zwischen den verschiedenen Polarisationsrichtungen der geführten Moden in einem IO-Streifenwellenleiter verhält, läßt sich schwer abschätzen. Möglicherweise kommt es bei Brechzahlen um 1.455 zur Auskopplung relativ „sensitiver“ Moden, wobei die noch geführten Moden einer anderen Polarisationsrichtung erst bei höheren Brechzahlen ein größeres evaneszentes Feld bekommen. An dieser Stelle gilt festzuhalten, daß das im Grundlagenteil skizzierte Modell eines asymmetrischen Filmwellenleiters zwar prinzipiell zum Verständnis der physikalischen Eigenschaften eines IO-Wellenleiters beiträgt, aber nicht für die Beschreibung des beobachteten Verlaufs der Sensitivitätsfaktoren in Abbildung 4.23 ausreicht. Nach diesem Modell steigt die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes mit zunehmendem Polymerbrechungsindex stetig an, um schließlich vollständig ausgekoppelt zu werden. Hiermit zeigt sich der Wert experimentell ermittelter Sensitivitätskennlinien (Abbildung 4.23), da man sich bereits vor der Fertigstellung eines IO-EFA-Sensors ein grobes Bild über die Größenordnung der zu erwartenden Sensorempfindlichkeit machen kann, wenn durch die Eigenabsorption der Polymermembran keine Matrixeffekte den Analytbanden überlagert werden. Von besonderer Bedeutung ist ebenfalls, daß sich innerhalb der Fehlergrenzen die Proportionalität zwischen der Sensitivität S und der Wechselwirkungsstrecke L bei den unter vergleichbaren Ionenaustauschbedingungen hergestellten 37.3, 57.3 und 102.8 cm IO-Wellenleitern experimentell bestätigen läßt.

Dennoch ist bei der Übertragung dieser Ergebnisse auf Analytbestimmungen in Wasser Vorsicht geboten, wenn herstellungsbedingte Qualitätsunterschiede zwischen den zu vergleichenden IO-Sensoren bestehen. Hierdurch können beachtliche Sensitivitätsunterschiede resultieren. So zeigt beispielsweise der 18.1 cm IO-Wellenleiter ein völlig anderes Verhalten als die längeren IO-Wellenleiter; doch auch innerhalb der Gruppe der 18 cm Sensoren ist die Übertragbarkeit der in diesem Kapitel diskutierten η -Faktoren von einem auf andere 18 cm Sensoren aufgrund der Qualitätsunterschiede nur bedingt möglich.

4.3.4 Ansprechzeiten der IO-EFA-Sensoren

Neben der Sensorempfindlichkeit, welche zusammen mit dem Blindwertauschen die Nachweisgrenze bestimmt, ist die Ansprechzeit des Sensorsystems ein wesentliches Beurteilungskriterium für dessen Praxistauglichkeit. Will man das Sensorsystem in dieser Hinsicht optimieren, so muß man die Faktoren kennen, die zu kurzen Ansprechzeiten führen. Unter Berücksichtigung der experimentellen Gegebenheiten sollte das Ansprechverhalten der IO-EFA-Sensoren nach einem der in Kapitel 2.6 erläuterten Kinetikmodelle beschreibbar sein. Danach ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt (RDS) der Analytanreicherung entweder die Diffusion des Analyten in der Membran oder die Diffusion im laminar strömenden Flüssigkeitsfilm an der Sensoroberfläche. Unter gewissen Umständen können auch beide Mechanismen gemischt auftreten. Zur Charakterisierung der Sorptionskinetik sind generell alle möglichen Parameter, wie die hydrodynamischen Bedingungen, die Membrandicke, das Verteilungsverhalten der Analyte in den beiden Phasen (Polymer/Wasser) und die Diffusionskoeffizienten der Analyte im Wasser und Polymer, bezüglich ihres Einflusses auf die Anreicherungszeiten zu untersuchen.

Für diese Aufgabe ist der t_{90} -Wert eine hilfreiche Sensorkenngröße. Der t_{90} -Wert eines Sensors ist die für das Erreichen von 90 % des Sensorsignals im Gleichgewichtszustand erforderliche Zeit. Da bei den IO-EFA-Sensoren auf jeden Fall mit einer diffusionskontrollierten Anreicherung zu rechnen ist, wurde mit dem Ziel möglichst kleine t_{90} -Werte zu erhalten versucht, die Sensormembran so dünn wie möglich aufzubauen. Dabei ist allerdings zu beachten, daß eine Mindestdicke von ca. 5 μm nicht unterschritten werden darf, da man ansonsten in die Gefahr läuft, daß der IO-Sensor über das evaneszente Feld Wasser „sieht“ (vgl. Kapitel 2.2.2) und somit Signaldrifts auftreten können.

Experimentell wurde festgestellt, daß bei den untersuchten Modellanalyten die Ansprechzeiten (t_{90} -Werte) von den hydrodynamischen Bedingungen, d. h. von der durch Rühren erzeugten Konvektion in der Lösung abhängig sind. So wird, wie Abbildung 4.26 anhand von Trichlorethensignalverläufen zu entnehmen ist, eine Verringerung der t_{90} -Werte mit zunehmender Magnetrührerdrehzahl beobachtet. Diese Beobachtung ist so zu werten, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Analytanreicherung die Diffusion der Analyte durch den über der Sensoroberfläche laminar strömenden Flüssigkeitsfilm ist.

Dieses Ergebnis ist zunächst überraschend, wenn man die Größenordnungen der Diffusionskoeffizienten der Analyte in den beiden Phasen betrachtet. Die Analytwanderung sollte in der wäßrigen Phase mit Diffusionskoeffizienten D_w von $1 \cdot 10^{-5}$ bis $1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [81, 99] eigentlich schneller erfolgen als im Polymer, in welchem aufgrund der Wechselwirkung von Analyt und Polymer, Diffusionskoeffizienten D im Bereich von etwa $1 \cdot 10^{-6}$ bis $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ [89] zu erwarten sind. Die Ursache für das beobachtete Verhalten ist somit an anderer Stelle zu suchen. Die Erklärung findet man, wenn man die Dicken von Polymer und Diffusionsgrenzschicht miteinander vergleicht. Schätzt man die Dicke δ der Diffusionsgrenzschicht nach Gleichung

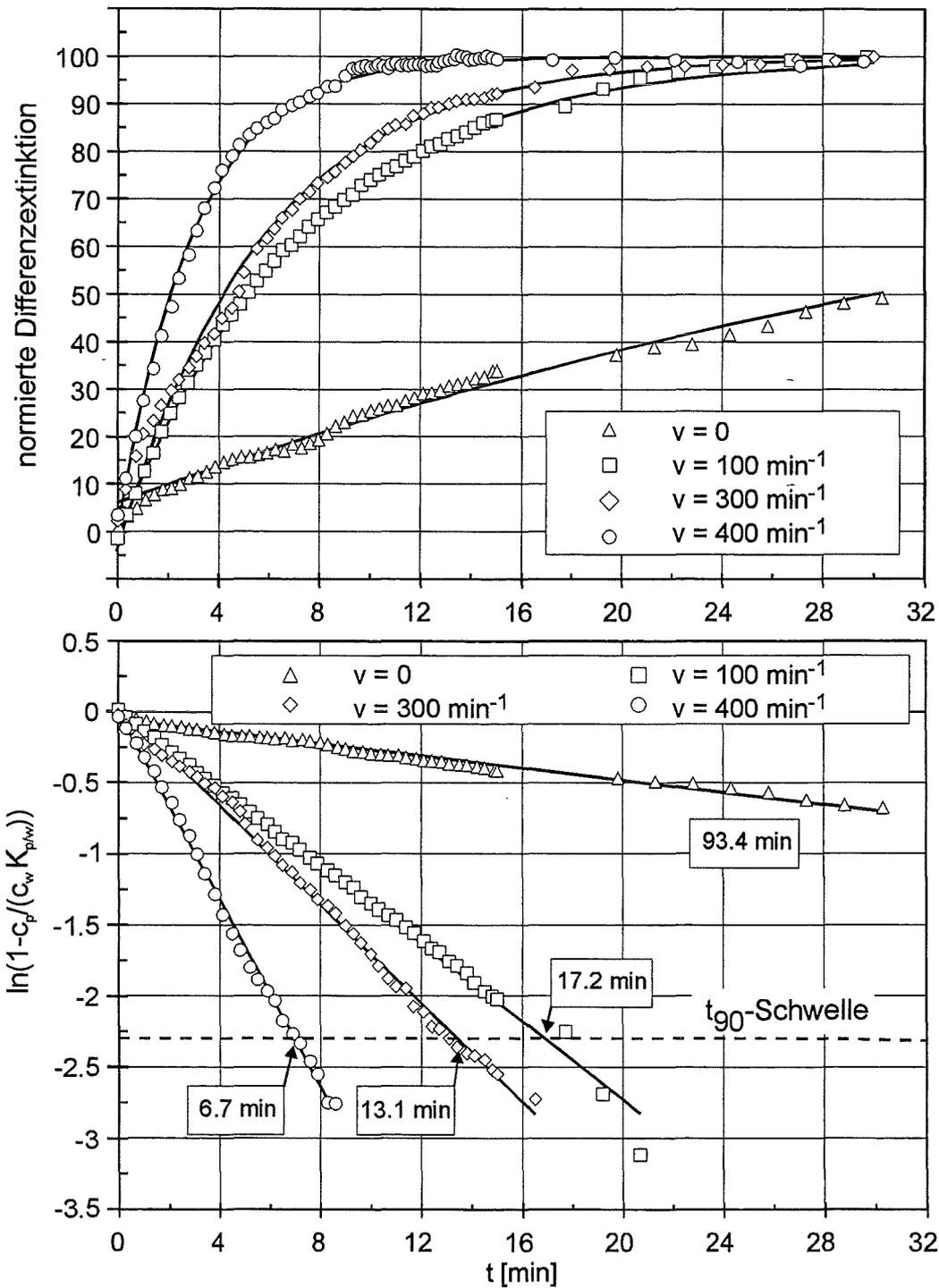


Abbildung 4.26: Normierte TCE-Differenzextinktionssignale eines 17 cm Sensors (b5667) beschichtet mit einer $21 \mu\text{m}$ dicken Membran aus PUV/9 bei verschiedenen Rührerdrehzahlen (Konzentrationsbereich: 80–140 ppm). Die logarithmierte Auftragung der Sensorsignale bestätigt die Filmdiffusion als RDS.

(2.36) mit den für IO-EFA-Experimenten typischen Werten ab, so erhält man für δ einen Wert von ca. 210 μm .

$$\left. \begin{array}{l} \nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \\ v = 10 \text{ cm s}^{-1} \\ l = 5 \text{ cm} \\ D_w = 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1} \end{array} \right\} \delta = 3l \left(\frac{\nu}{vl} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{D_w}{\nu} \right)^{\frac{1}{3}} \approx 210 \mu\text{m} \quad (4.5)$$

Man kann davon ausgehen, daß selbst bei Strömungsgeschwindigkeiten v größer 10 cm s^{-1} die Nernstsche Diffusionsgrenzschicht ein Vielfaches dicker ist, als die Sensormembran mit Werten kleiner 20 μm . Im Fall $\delta \gg d$ spielt es selbst keine Rolle, wenn der Analytdiffusionskoeffizient in Wasser um einen Faktor 10 größer ist als im Polymer; d. h. die Dicke der Nernstschen Diffusionsgrenzschicht ist der geschwindigkeitsbestimmende Faktor der Analytanreicherung. Es kann somit in guter Näherung angenommen werden, daß aufgrund dieser Transportlimitierung durch die Nernstsche Diffusionsschicht sich im Polymer ein ortsunabhängiges Konzentrationsprofil einstellt. D. h. die vom evaneszenten Feld erfaßte Konzentration c_p im Polymer hat in dieser Modellbetrachtung den gleichen Wert wie an der Phasengrenze Polymer/Wasser (vgl. Abbildung 2.17). Folgen die Sensorsignale der postulierten Sorptionskinetik, mit dem größten Transportwiderstand im laminar strömenden Flüssigkeitsfilm, so sollte sich der zeitliche Verlauf der Sensorsignale mit Gleichung (2.39) beschreiben lassen. Da D_w und δ nur in ihrer Größenordnung bekannt sind, ist es zur Auswertung der gemessenen Signal-Zeit-Verläufe sinnvoll, Gleichung (2.39) in logarithmierter Form anzuwenden.

$$\ln \left(1 - \frac{c_p(t)}{c_w K_{p/w}} \right) = -\frac{t}{\tau'} \quad \text{mit} \quad \frac{1}{\tau'} = \frac{D_w}{K_{p/w} \delta d} \quad (4.6)$$

Trägt man die gemessenen Differenzextinktionssignale bzw. die dazu proportionalen Konzentrationen $c_p(t)$ in dieser logarithmischen Form über der Zeit t auf, so ergibt sich im Falle der Filmkinetik ein linearer Zusammenhang mit der Steigung $-1/\tau'$, wie im unteren Diagramm in Abbildung 4.26 anhand mehrerer Trichlorethenbestimmungen für unterschiedliche Rührgeschwindigkeiten gezeigt ist. Die Sensorsignal-Zeit-Kurven lassen sich folglich mit dem angenommenen Filmkinetikmodell beschreiben. Bei der ungerührten Probe wird eine t_{90} -Zeit von 93.4 Minuten beobachtet. Mit zunehmender Drehzahl des Magnetührers im Meßgefäß (Abbildung 3.8) werden die t_{90} -Zeiten kleiner, bis bei der maximal möglichen Drehzahl von ca. 400 min^{-1} ein Wert von ca. 6.7 Minuten erreicht wird.

Wertet man die gemessenen Zeitkonstanten τ' bezüglich der Nernstschen Diffusionsgrenzschichtdicke δ aus, so erkennt man, daß δ mit zunehmender Strömungsgeschwindigkeit abnimmt (Tabelle 4.10). Für die Berechnung von δ wurde für den Analytdiffusionskoeffizienten D_w in Wasser ein Wert von $2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ angenommen. Der Verteilungskoeffizient für Trichlorethen zwischen PUV/9 und Wasser hat den Wert $K_{p/w} = 234$ (siehe Kapitel 4.3.1.2). Wie man anhand der Korrelationskoeffizienten r in Tabelle 4.10 erkennen kann, beschreibt das Modell das Ansprechverhalten der IO-Sensoren sehr gut.

Tabelle 4.10: Nernstsche Diffusionsgrenschichtdicken δ ermittelt über IO-EFA-Messungen von TCE bei verschiedenen Rührgeschwindigkeiten. Gemessen mit dem 17 cm Sensor (b5667) bei einer Membrandicke von $d = 21 \mu\text{m}$, $K_{p/w} = 234$ und einem geschätzten Wert von $D_w = 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. (τ' : Zeitkonstante des Filmkinetikmodells, r : Korrelationskoeffizient der logarithmischen Auftragung)

Rührerdrehzahl [min^{-1}]	t_{90} [min]	τ' [min]	r -	δ [μm]
0	93.4	40.57	0.9963	-
100	17.2	7.47	0.9998	182.4
200	15.3	6.65	0.9975	162.4
300	13.1	5.67	0.9973	138.5
400	6.7	2.9	0.9919	70.8

Will man das Ansprechverhalten der verschiedenen Sensorenkategorien miteinander vergleichen, so muß dabei berücksichtigt werden, daß die in dieser Arbeit gemessenen t_{90} -Werte lediglich Momentaufnahmen der hydrodynamischen Bedingungen während den einzelnen Messungen sind. So können bereits kleine Positionsänderungen der Sensoren im Meßgefäß (siehe Abbildung 3.8) die t_{90} -Zeiten beeinflussen. Da die 36 und 56 cm IO-EFA-Sensoren (bE3, F6) im Vergleich zu den 17 cm Sensoren eine andere Gehäusegeometrie besitzen, stellten sich während Trichlorethenmessungen mit einer Rührgeschwindigkeit von 400 Umdrehungen pro Minute sowie vergleichbaren Membranschichtdicken etwas längere t_{90} -Zeiten ein. Anstelle von 6.7 Minuten wurden jetzt Ansprechzeiten im Bereich um 10 Minuten beobachtet.

Wie aus Gleichung (4.6) zu entnehmen ist, hängt die Ansprechzeit der IO-Sensoren nicht allein von der Strömungsgeschwindigkeit und der damit verknüpften Schichtdicke der Nernstschen Diffusionsgrenschicht ab, sondern auch von der Membrandicke d , den Verteilungskoeffizienten $K_{p/w}$ und den Diffusionskoeffizienten D_w der Analyte. Die letzteren beiden Faktoren entziehen sich einer Optimierung weitgehend, da sie durch die physikalischen Eigenschaften der zu bestimmenden Substanzen vorgegeben sind. Lediglich durch den Einsatz eines beispielsweise hydrophoberen Polymers kann das Verteilungsverhalten etwas verbessert werden. Vergleicht man die t_{90} -Zeiten eines IO-EFA-Sensors für verschiedene Analyte, so erkennt man den Einfluß des Verteilungskoeffizienten bei ansonsten vergleichbaren Meßbedingungen. So streuen die Ansprechzeiten für Trichlorethen beim 56 cm Sensor (F6, PUV/11) im Bereich zwischen 8.5 und 13 Minuten. Wiederholt man die Messungen mit 1,1-Dichlorethen, so liegen die t_{90} -Zeiten zwischen 3.5 und 6 Minuten. Die Ursache für dieses unterschiedliche Ansprechverhalten ist der verglichen mit Trichlorethen dreifach kleinere Verteilungskoeffizient von 1,1-Dichlorethen im Membranpolymer (siehe

Tabelle 4.8). Bemerkenswert ist die Beobachtung, daß bei allen IO-EFA-Meßreihen kein Einfluß der Analytkonzentration auf die t_{90} -Werte beobachtet wurde.

Die Membrandicke d bleibt letztendlich der Hauptansatzpunkt einer Optimierung der Ansprechzeiten, da die hydrodynamischen Bedingungen meist durch das Umfeld der experimentellen Möglichkeiten bei Vor-Ort-Messungen mit einer Tauchsonde vorgegeben sind. Experimentell konnte der Einfluß der Membrandicke d anhand eines 17 cm Sensors (b5638, PUV/7) mit einer ca. $6 \mu\text{m}$ dicken Polysiloxanbeschichtung bestätigt werden. Mit diesem Sensor wurden für Trichlorethen Ansprechzeiten von unter 5 Minuten beobachtet. Für die Herstellung von IO-EFA-Sensoren bedeutet dies, daß unter Reinraumbedingungen eine für solche Schichtdicken geeignete Sprühbeschichtungsanlage vorhanden sein sollte (vgl. Kapitel 3.2.5).

4.3.5 Regenerierung der IO-EFA-Sensoren

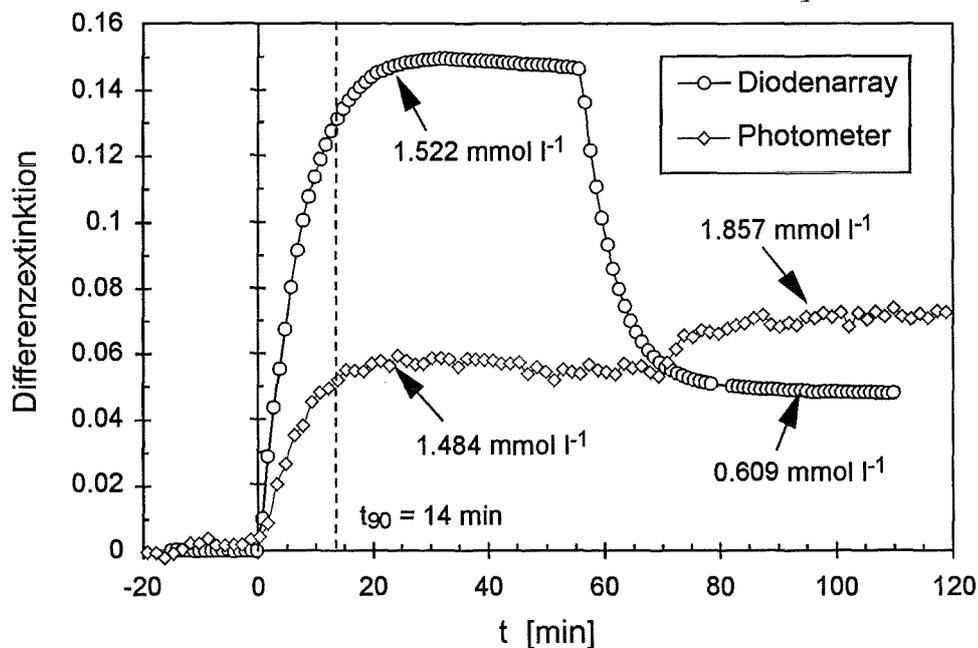


Abbildung 4.27: Vergleich der Sensorsignale eines 36 cm Sensors (b-E3) während der Trichlorethananreicherung ausgewertet mit Diodenarray und Photometer. Die Konzentrationen wurden nach Erreichen des Gleichgewichtssignals verdünnt bzw. aufgestockt.

Neben der Ansprechzeit der Sensoren stellt sich die Frage wie schnell die angereicherten Analyte wieder aus der Membran herausdiffundieren. Prinzipiell bieten sich für die Regenerierung der IO-EFA-Sensoren nach einer Messung mit den gewählten Modellanalyten zwei Möglichkeiten an. Zum einen kann der beladene Sensor aus der Probe herausgenommen werden, so daß die leichtflüchtigen Analyte in die Gasphase desorbieren können. Dieser Prozeß erfolgt bei Membrandicken unter $20 \mu\text{m}$ binnen

weniger Sekunden, setzt allerdings die Bewegungsfreiheit der Sensoren voraus. Bei Feldmessungen in einem Probenahmebrunnen kann dies allerdings recht umständlich sein. Für die On-line-Überwachung organischer Verunreinigungen muß somit die Reversibilität der Analytanreicherung auch in wäßriger Phase gegeben sein, womit zum anderen die zweite Regenerationsmöglichkeit gegeben ist. In Abbildung 4.27 sind die Sensorsignalverläufe eines IO-EFA-Sensors bei Verdünnen oder Aufstocken der Trichlorethenkonzentration in der Probelösung dargestellt. Bezüglich der Einflüsse auf die Desorptionszeit in wäßriger Phase wird dabei kein Unterschied zu den oben beschriebenen Faktoren gefunden. Es kann somit davon ausgegangen werden, daß die bei der Anreicherung ermittelte Kinetikmodell auch für den Desorptionsvorgang zutrifft. Bei der Regenerierung in reinem Wasser, sind somit ähnliche t_{90} -Werte wie bei der Anreicherung zu beobachten.

Nicht unerwähnt sollte allerdings die Tatsache bleiben, daß gewisse organische Wasserverunreinigungen, wie z. B. langkettige Kohlenwasserstoffe, aufgrund ihres ausgezeichneten Lösungsvermögens in der Polysiloxanschicht, nicht mehr spontan in die wäßrige Phase desorbieren. Nach solchen Messungen ist eine Regenerierung mit Aceton oder iso-Propanol erforderlich [21].

4.3.6 Bestimmung der Sensitivität von IO-EFA-Sensoren

Trichlorethenbestimmung: Wertet man die IO-EFA-Spektren, wie sie beispielsweise in den Abbildungen 4.16 und 4.17 für Trichlorethen- bzw. 1,1-Dichlorethen dargestellt sind, im Bereich der Absorptionsbanden der Analyte und in einem geeigneten Basislinienbereich aus, so erhält man bei Auftragung der resultierenden Differenzextinktion über der Konzentration eine Kalibrationskurve, wie sie in Abbildung 4.28 für eine Trichlorethenkalibration mit einem 36 cm Sensor dargestellt ist. Die Kalibrationsdaten (Regressionsparameter und Bestimmungsfehler) für diese und alle anderen IO-EFA-Kalibrationen sind im Anhang in Tabelle B.9 aufgeführt. Wie bereits erwähnt ist die Sensitivität S eines Sensors bezüglich eines Analyten definiert als die Steigung der Kalibrierkurve. Bei TCE-Konzentrationen kleiner 1.5 mmol l^{-1} wird ein linearer Verlauf der Extinktions/Konzentrationsdaten beobachtet. Oberhalb dieser Konzentration kann jedoch eine Abweichung von der Linearität hin zu größeren Sensorsignalen beobachtet werden. Diese Beobachtung widerspricht der bisherigen Annahme, daß die Differenzextinktionssignale ΔE linear von der Konzentration c_w in der Probe abhängen.

$$\Delta E = S \cdot c_w = K_{p/w} \epsilon \eta L c_w \quad (4.7)$$

Um dieses Sensorverhalten erklären zu können, ist es notwendig alle Einflußfaktoren zu kennen, die das Sensorsignal bestimmen. Wie bereits in Kapitel 4.3.1.2 diskutiert wurde, kann in den untersuchten Konzentrationsbereichen der Verteilungskoeffizient $K_{p/w}$ als konstant betrachtet werden und ist somit nicht die Ursache für die beobachtete Abweichung von der Linearität.

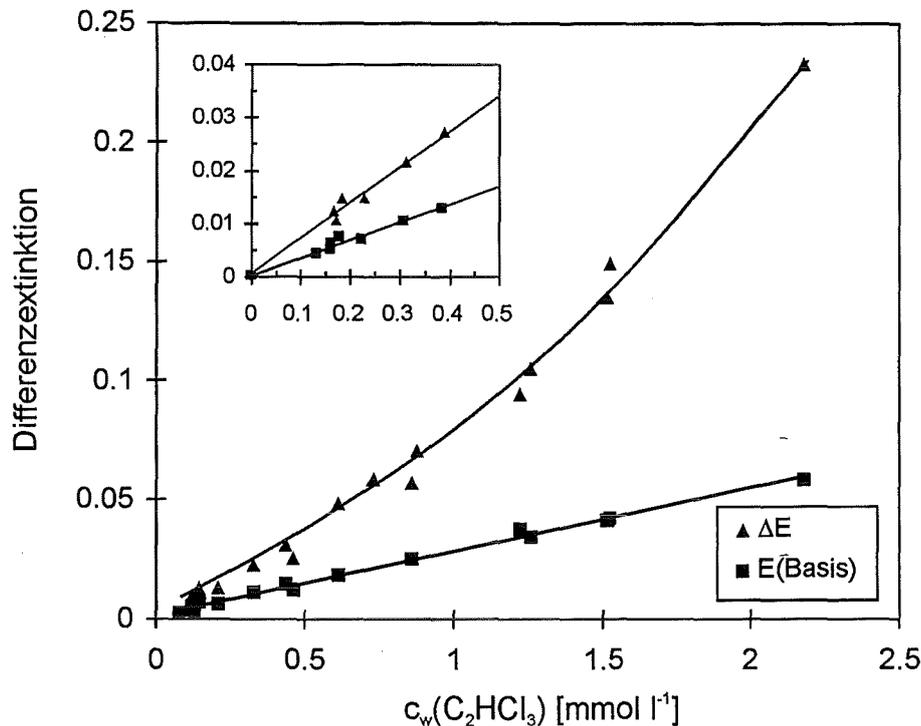


Abbildung 4.28: Differenzextinktionssignale und Basislinienverschiebung bei der Trichlorethenkalibration des 36 cm IO-Sensors b-E3, gemessen mit dem Diodenarrayspektrometer.

Etwas schwieriger ist die Beurteilung des Extinktionskoeffizienteneinflusses der ausgewerteten Analytbande durch die Polymermatrix auf die Sensitivität. Da die Bestimmung von Extinktionskoeffizienten ϵ in den vernetzten Membranpolymeren aus experimentellen Gründen nicht realisierbar ist (siehe Kapitel 3.5.4.1), mußte auf Tetrachlorethen als im betreffenden NIR-Bereich nicht absorbierendes Lösungsmittel und zur Simulation der Polymermatrix zurückgegriffen werden. Auf diese Weise wurden die Extinktionskoeffizienten der eingesetzten Modellanalyte anhand von definierten Analytlösungen bei Konzentrationen um 0.5 mol l^{-1} in Küvettenmessungen mit dem Simultanspektrometer und dem Filterphotometer bestimmt (siehe Tabelle B.6). Dabei ergab sich, daß die effektiven Extinktionskoeffizienten ϵ der eingesetzten Analyte im betreffenden Konzentrationsbereich von der Analytkonzentration unabhängig sind und somit nicht die Ursache für den nicht linearen Verlauf der Kalibrationskurve bei Analytkonzentrationen in der Probe größer 1.5 mmol l^{-1} sein sollten.

Letztendlich bleibt als Erklärung nur noch der Sensitivitätsfaktor η übrig, welcher den im evaneszenten Feld geführten Lichtanteil repräsentiert. Durch die Anreicherung von Trichlorethen ($n_D^{20} = 1.4782$) in der Polymermembran ($n_D^{20} = 1.462$) stellt sich dort ein bezogen auf die Referenzmessung geringfügig höherer Mischungsbre-

chungsindex ein. Dabei ist zu beachten, daß dieser höhere Mischungsbrechungsindex nicht allein durch den hohen Trichlorethenbrechungsindex verursacht wird, sondern zusätzlich durch die Polymerquellung bei der TCE-Anreicherung beeinflusst wird. Durch die mit der Quellung verbundene Volumenzunahme des Polymers, wäre eigentlich eine Brechzahlerniedrigung zu erwarten. Anscheinend wird dieser Quellungseinfluß durch die hohe Brechzahl von Trichlorethen überkompensiert, so daß es zu der beobachteten Brechzahlerhöhung kommt. An dieser Stelle ist anzumerken, daß wie in Kapitel 4.3.7.2 noch gezeigt wird, Brechzahländerungen der Polymermembran in der Größenordnung von 10^{-3} bereits einen sehr großen Einfluß auf das Sensorverhalten haben. Wird durch die Superstratbrechzahlerhöhung die Brechzahl-differenz zum Wellenleiter kleiner, so erhöht sich der im evaneszenten Feld geführte Lichtanteil. Mit anderen Worten: der IO-Sensor wird sensitiver und es kommt zu der beobachteten Abweichung von der Linearität, da die AnalytabSORption durch den Brechzahlanstieg verstärkt wird. Mit diesem Brechzahlanstieg ist gleichzeitig, wie ebenfalls in Abbildung 4.28 zu sehen ist, eine lineare Zunahme der Basislinienextinktion zu beobachten. Dieser Anstieg der Basislinie wird hauptsächlich durch den refraktiven Anteil an den über das evaneszente Feld gemessenen Extinktionswerten verursacht (vgl. Kapitel 2.3). Bezogen auf die während der Referenzmessung unbeladene Membran, wird nach der TCE-Anreicherung durch die Brechzahlerhöhung vom IO-EFA-Sensor weniger Licht transmittiert.

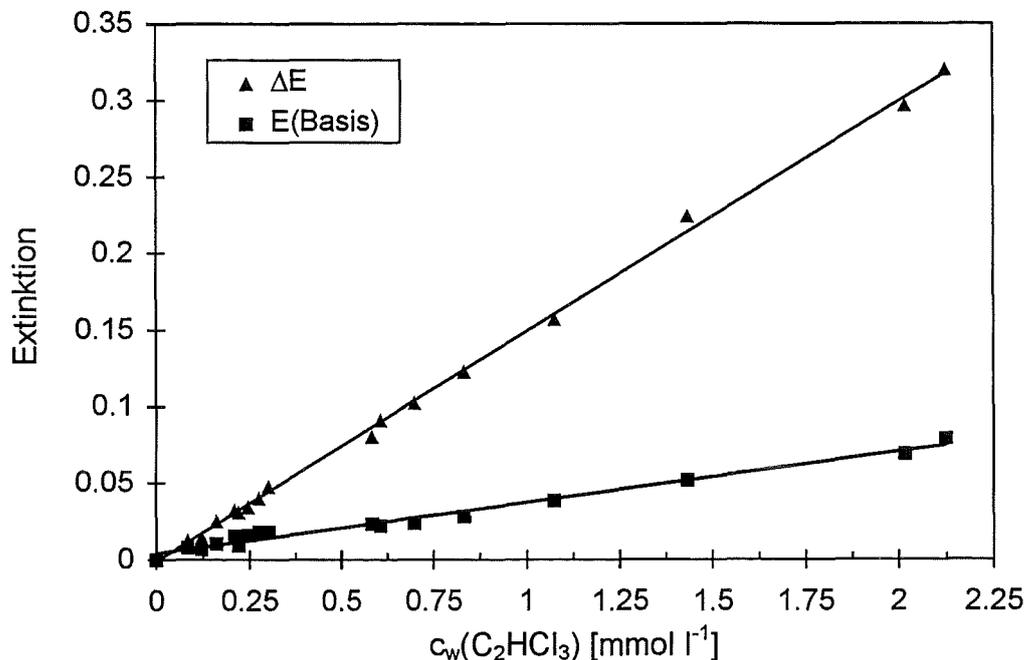


Abbildung 4.29: Differenzextinktionssignale und Basislinienverschiebung der Trichlorethenkalibration für den 56 cm Sensor F6, gemessen mit dem Diodenarrayspektrometer.

In Abbildung 4.29 ist für einen 56 cm IO-Sensor die Kalibrationskurve der Differenzextinktionssignale und der Basislinienanstieg für die Trichlorethenkalibration dargestellt. Die oben diskutierte Abweichung der Kalibrationskurve von der Linearität wurde hierbei nicht beobachtet. Die Ursache ist vermutlich in den unterschiedlichen Lichtführungseigenschaften der 36 und 56 cm IO-Wellenleiter zu suchen. Ein Hinweis dafür ist der relativ starke Basislinienanstieg des 36 cm Sensors b-E3 im Vergleich zum 56 cm Sensor F6 (siehe Tabelle B.9 im Anhang). Der längere Sensor zeigt dabei eine deutlich geringere Brechzahlabhängigkeit, so daß sich die diskutierte Abweichung erst bei Konzentrationen oberhalb 2.25 mmol l^{-1} vermuten läßt.

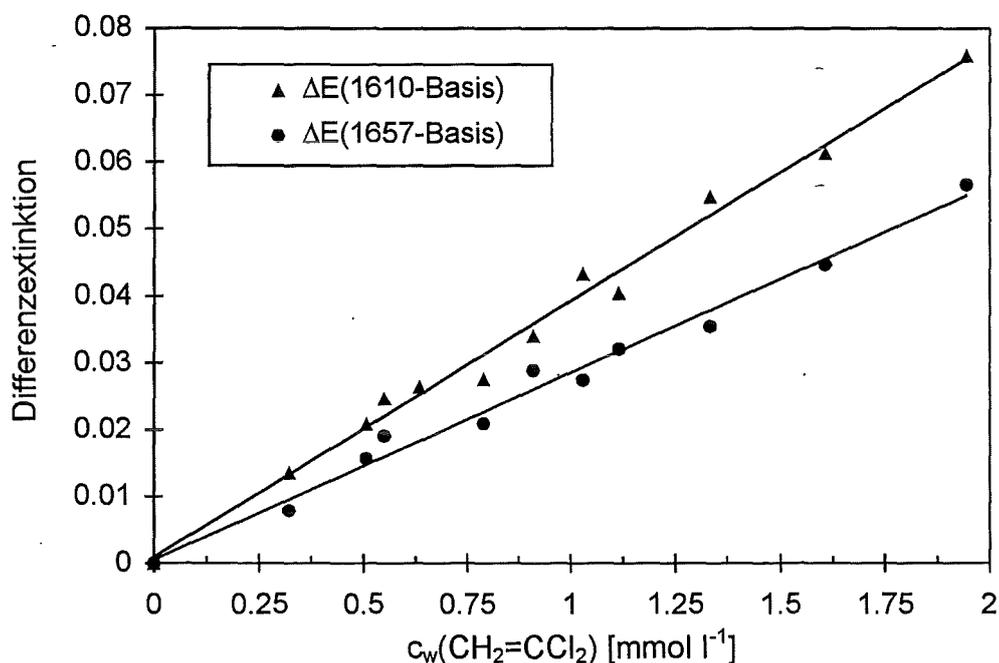


Abbildung 4.30: Differenzextinktionssignale der 1,1-Dichlorethenkalibration für den 56 cm Sensor F6, gemessen mit dem Diodenarrayspektrometer. Ausgewertet an den Absorptionsbanden bei 1610 und 1657 nm.

1,1-Dichlorethenbestimmung: In Ergänzung zu den Trichlorethenkalibrationen wurde mit dem 56 cm IO-Sensor eine 1,1-Dichlorethenkalibration durchgeführt. Diese Verbindung hat, wie bereits anhand des IO-EFA-Spektrums einer wäßrigen DCE-Lösung in Abbildung 4.17 gezeigt wurde, im eingestellten Wellenlängenbereich des Diodenarrayspektrometers zwei auswertbare Absorptionsbanden bei 1610 und 1657 nm. In Abbildung 4.30 sind die Differenzextinktionssignale für beide Absorptionsbanden über der Konzentration aufgetragen. In beiden Fällen wird ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und Sensorsignal erhalten. Bezüglich der ermittelten Sensitivitäten ergeben sich für 1,1-Dichlorethen vergleichsweise kleine Werte (siehe Tabelle 4.11). Dieses Verhalten läßt sich anhand Gleichung (4.7) erklären. Zum einen hat 1,1-Dichlorethen im Vergleich zu Trichlorethen deutlich ge-

ringere effektive Extinktionskoeffizienten ϵ bei den zur Auswertung herangezogenen Banden (siehe auch Tabelle B.6) und reicht sich weniger stark in der Polymermembran an ($K_{p/w}(\text{TCE}) = 234$; $K_{p/w}(\text{DCE}) = 79$). Im Unterschied zu den Trichlorethenkalibrationen wird bei 1,1-Dichlorethen keine Verschiebung der Basislinie beobachtet. Durch den gegenüber der Sensormembran kleineren DCE-Brechungsindex von 1.4247 wird der Superstratbrechungsindex während der Anreicherung nicht meßbar verringert, so daß abgesehen von der AnalytabSORption die Lichtführungseigenschaften des Sensors nicht verändert werden.

Tabelle 4.11: Sensitivitäten S (56cm Sensor F6), Verteilungskoeffizienten $K_{p/w}$ von TCE und DCE zwischen Polymer und Wasser sowie effektiver Extinktionskoeffizient ϵ der zur Auswertung herangezogenen Absorptionsbande (gelöst in Tetrachlorethen).

Analyt	S [l mol ⁻¹]	$K_{p/w}$	Auswertewellenlänge [nm]	ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]
Trichlorethen	150.6	234	1650	0.5576
1,1-Dichlorethen	38.4	79	1610	0.3775
	28.0		1657	0.255

4.3.6.1 Einfluß der Polymerbrechzahl

Da die Sensorempfindlichkeit von der Brechzahldifferenz zwischen Polymermembran und Wellenleiter abhängig ist, kann man über die Polymerbrechzahl das Sensorverhalten beeinflussen. Diese Abhängigkeit der Sensitivität vom Polymerbrechungsindex läßt sich anhand der in Abbildung 4.31 dargestellten Trichlorethenkalibrationsgeraden für die mit verschiedenen Acrylpoly-siloxanen beschichteten 17 cm Sensoren erkennen. Die relativ starke Streuung der gemessenen Differenzextinktionssignale um die Ausgleichsgeraden, ist darauf zurückzuführen, daß bei den 17 cm Sensoren die Trichlorethenabsorptionsbande bei 1650 nm sich nur wenig von dem in Kapitel 4.3.2.2 beschriebenen Extinktionsmuster abhebt. Außerdem waren diese Sensoren bezüglich der Signalstabilität in Wasser noch nicht optimiert. Interessant ist die Beobachtung, daß die Erhöhung der Superstratbrechzahl von 1.447 auf 1.455 die Sensitivität weniger erhöht, als der Brechzahlssprung von 1.441 auf 1.447 (siehe Tabelle B.9). Dabei zu berücksichtigen, daß durch die TCE-Anreicherung in der Membran, der Polymerbrechungsindex geringfügig erhöht wird ($\Delta n < 0.005$). Erinnerung man sich an den in Kapitel 4.3.3 diskutierten Verlauf der betreffenden Sensitivitätsfaktoren η in Abhängigkeit vom Superstratbrechungsindex (Abbildung 4.23), so deutet auch bei den TCE-Kalibrationen sehr viel darauf hin, daß bei Superstratbrechzahlen um 1.455 ein Sensitivitätsmaximum überschritten wird. Eine ähnliche Beobachtung wurde auch im Zusammenhang mit Trichlorethenbestimmungen in der Gasphase von Zimmermann [22] gemacht. Für die 17 cm IO-Sensoren ergab sich hierbei bereits bei Superstratbrechzahlen um 1.450 eine maximale Sensorempfindlichkeit.

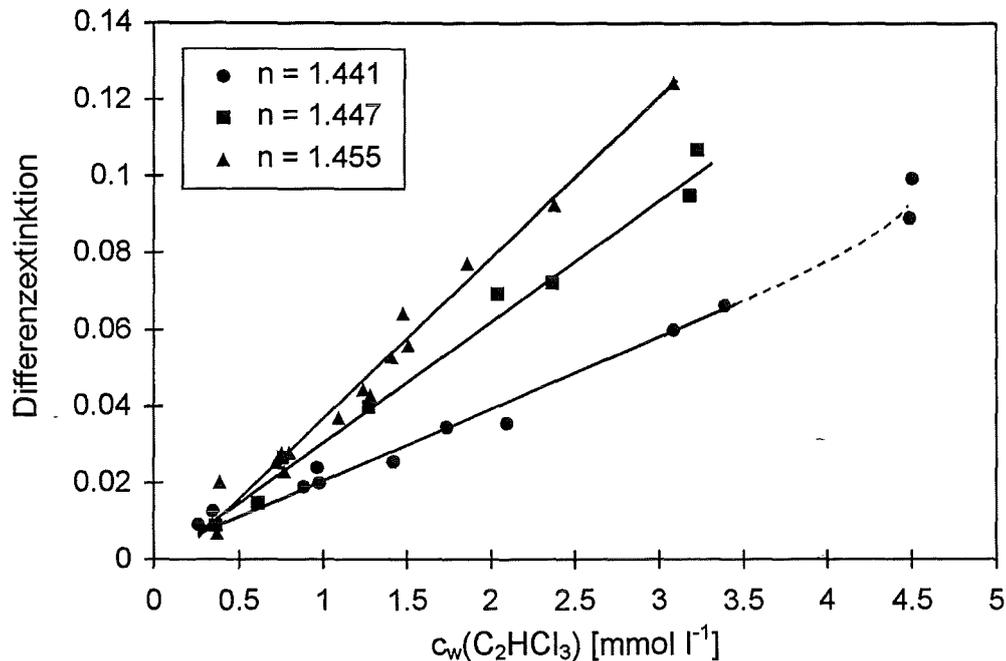


Abbildung 4.31: IO-EFA-Kalibrationskurven für wässrige Trichlorethenlösungen bei Sensormembranen mit unterschiedlichen Brechzahlen, gemessen mit 17 cm Sensoren am Diodenarrayspektrometer. (Sensoren: 5638-PUV/7 und PUV/8, b5667-PUV/9).

4.3.6.2 Einfluß der Wechselwirkungsstrecke

Die in Kapitel 4.3.6.1 gezeigten Trichlorethenkalibrationen ergaben, daß die Signale der 17 cm Sensoren zu klein und zu instabil sind, um in wässrigen Proben Bestimmungen im unteren ppm-Bereich durchführen zu können. Aufgrund der nach Gleichung (4.7) zu erwartenden Proportionalität der Sensorsignale zur Wechselwirkungsstrecke L wurden längere IO-Wellenleiter beschichtet und ihre Sensitivität bei Trichlorethenbestimmungen ermittelt. Wie in Abbildung 4.32 dargestellt ist, nehmen die Trichlorethensignale bei zunehmender Wechselwirkungsstrecke der IO-Sensoren zu. Beim Vergleich der Signale des 17 cm Sensors mit denen der 36 und 56 cm Sensoren ist jedoch zu berücksichtigen, daß die beiden längeren Strukturen mit einer etwas höher brechenden Membran ($n_D^{20} = 1.462$) beschichtet waren und somit ein direkter Vergleich bezüglich der Wechselwirkungsstrecke nur bedingt möglich ist. Der Grund dafür ist die Tatsache, daß die 17 cm Sensoren bereits bei niedrigeren Superstratbrechzahlen eine höhere Sensitivität erreichen als die längeren Sensoren mit ihrem größeren Wellenleiterquerschnitt und größeren Brechzahlhub der wellenleitenden Zone. So wurde mit dem 36 cm Sensor bei Verwendung des beim 17 cm Sensor eingesetzten Polymers (PUV/9, $n_D^{20} = 1.455$) nur eine geringfügig bessere Sensitivität gemessen. (vgl. $S(\alpha\text{-E3, PUV/9})$, Tabelle B.9) An dieser Stelle wird wiederum deutlich, welchen Einfluß die herstellungsbedingten Qualitätsunterschiede

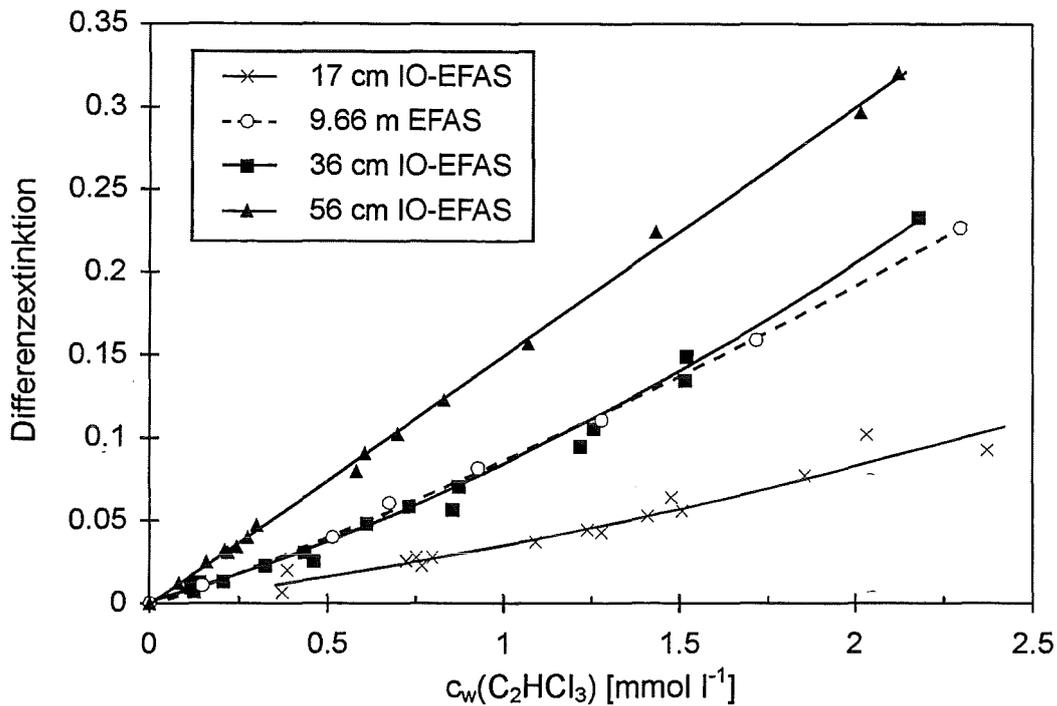


Abbildung 4.32: Trichlorethenkalibrationen für IO-Sensoren mit verschieden langer Wechselwirkungsstrecke, gemessen mit dem Diodenarrayspektrometer. Vergleich mit den Signalen einer EFA-Faseroptiksonde. (IO-Sensoren: b5667-PUV/9, b-E3-PUV/11, F6-PUV/11)

der IO-Wellenleiter auf die Sensitivität der Sensoren haben können.

Vergleich mit Faseroptiksonde: Bezieht man in den Sensitivitätsvergleich für Trichlorethen zusätzlich eine Faseroptiksonde, wie sie in [17, 18] beschrieben wird mit ein, wobei natürlich vergleichbare experimentelle Bedingungen eingehalten werden müssen, so stellt man fest, daß die IO-Sensoren eine pro Weglänge etwa 27 ± 2.5 mal größere Sensitivität besitzen als ein EFA-Fasensensor (siehe Tabelle 4.12).

Die für diesen Vergleich eingesetzte EFA-Fasersonde bestand aus einer 9.66 m langen spiralförmig aufgewickelten PCS-Faser mit einem Faserdurchmesser von $210 \mu\text{m}$ und einem Biegeradius von 2 cm. Trotz der unterschiedlichen Wellenleiterparameter und -geometrie bei einer zylindrischen Lichtleitfaser mit einem stufenförmigen Brechzahlprofil und einem IO-Streifenwellenleiter mit einem Gradientenindexprofil, wird die Zunahme der Sensorempfindlichkeit durch die Verringerung des Wellenleiterdurchmessers deutlich.

Tabelle 4.12: Vergleich der Sensitivitäten für Trichlorethen von verschiedenen langen IO-Sensoren und einer EFA-Faseroptiksonde ($L = 9.66$ m) sowie Vergleich der auf die Wechselwirkungsstrecke L normierten Sensitivitätsverhältnisse.

L [cm]	Sensitivität S [l mol ⁻¹]	$\frac{S}{L} \cdot \frac{L_{Faser}}{S_{Faser}}$	Sensor
17	41.9 ± 1.5	27	b5667, PUV/9
36	80.5 ^a ± 3.9	24.5	b-E3, PUV/11
56	150.6 ± 1.4	29.4	F6, PUV/11
966	88.3 ^a ± 2.5	1	Fasersonde

^a Für den linearen Bereich von 0 bis 1.2 mmol l⁻¹ gültig.

4.3.6.3 Filterphotometer als Auswerteeinheit

Alternativ zum Diodenarrayspektrometer als Auswerteeinheit wurden mit den IO-Sensoren diverse Chlorkohlenwasserstoffbestimmungen mit einem mobil einsetzbaren NIR-Filterphotometer durchgeführt. Der Wert dieser Photometermessungen für diese Arbeit ist weniger in den derzeit damit erreichbaren Nachweisgrenzen und Sensitivitäten zu sehen; viel bedeutender ist dabei die Charakterisierung der IO-EFA-Sensorsignale im Wellenlängenbereich der aliphatischen CH-Obertonschwingungen. Dieser Wellenlängenbereich oberhalb 1670 nm kann mit dem Diodenarrayspektrometer aufgrund der begrenzten Empfindlichkeit der InGaAs-Diodenzeile nicht mehr detektiert werden. Mit dem Photometer ist es dagegen möglich, den Einfluß der Polymereigenabsorption in diesem Wellenlängenbereich bei anreicherungsbedingten Brechzahländerungen der Polymermembran besser beurteilen zu können.

Wie in Abbildung 4.33 dargestellt ist, werden die Analytbanden durch die Interferenzfilter breitbandig erfaßt. Bei der photometrischen Detektion des von den IO-Sensoren transmittierten Meßlichts erfaßt ein Filter das Licht im Wellenlängenbereich um 1545 ± 23 ⁵ nm. Dieses Signal dient als Basis bzw. Referenz zur Kompensation von temperaturbedingten Signaldrifts während der Messung. Die Transmissionsbereiche der beiden anderen Filter liegen im Bereich der Absorptionsbanden der olefinischen, bzw. aromatischen CH-Obertonschwingungen um 1640 ± 24 nm und der aliphatischen CH-Obertöne im Bereich um 1710 ± 46 nm.

Die Folge dieser breitbandigen Signalauswertung ist eine Verringerung der Differenzextinktionssignale im Vergleich zu einem hochauflösenden Spektrometer (vgl. Kapitel 4.3.2.2). In Abbildung 4.27 ist dies, unmittelbar an den mittels dem Dioden-

⁵Halbwertsbreite des Bandpaßfilters

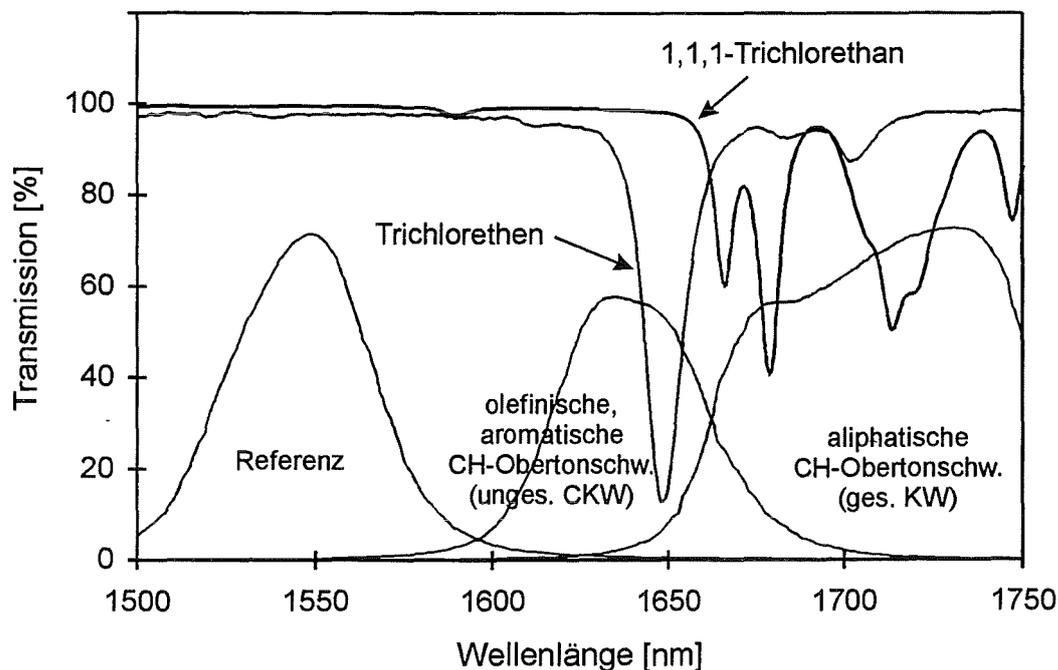


Abbildung 4.33: Transmissionsspektren der im NIR-Photometer eingesetzten Bandpaßfilter sowie Transmissionsspektren der Modellanalyte Trichlorethen und 1,1,1-Trichlorethan.

arrayspektrometer und dem Filterphotometer bei vergleichbaren Trichlorethenkonzentrationen aufgezeichneten Signal-Zeit-Verläufen zu erkennen. Die mit dem Filterphotometer in Küvettenmessungen ermittelten systemabhängigen effektiven Extinktionskoeffizienten der Modellanalyte in Tabelle B.6 spiegeln dieses Ergebnis wider. Im Vergleich zu den mit dem Diodenarrayspektrometer ermittelten Werten sind diese im Schnitt einen Faktor 3 bis 4 mal kleiner, so daß für die mit dem Photometer ausgewerteten CKW-Bestimmungen entsprechend kleinere Sensorempfindlichkeiten zu erwarten sind.

Trichlorethenbestimmung: Wiederholt man die Trichlorethenkalibration für den 36 cm Sensor mit dem Photometer als Auswerteeinheit, so erhält man wie in Abbildung 4.34 zu sehen ist, bei kleinen Konzentrationen einen linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Sensorsignal. Bei hohen TCE-Konzentrationen ist auch hier eine kleine positive Abweichung von der Regressionsgeraden zu beobachten, wie sie bereits bei Abbildung 4.28 anhand der Messungen mit dem Diodenarrayspektrometer diskutiert wurde. Die Photometermessungen für Trichlorethen bekommen eine völlig neue Qualität, wenn man zusätzlich das Differenzextinktionssignal für den Wellenlängenbereich der aliphatischen, ersten CH-Obertonschwingungen $\Delta E(K-R)$ und das Extinktionssignal des Basislinienbereichs $E(R)$ in Abhängigkeit von der

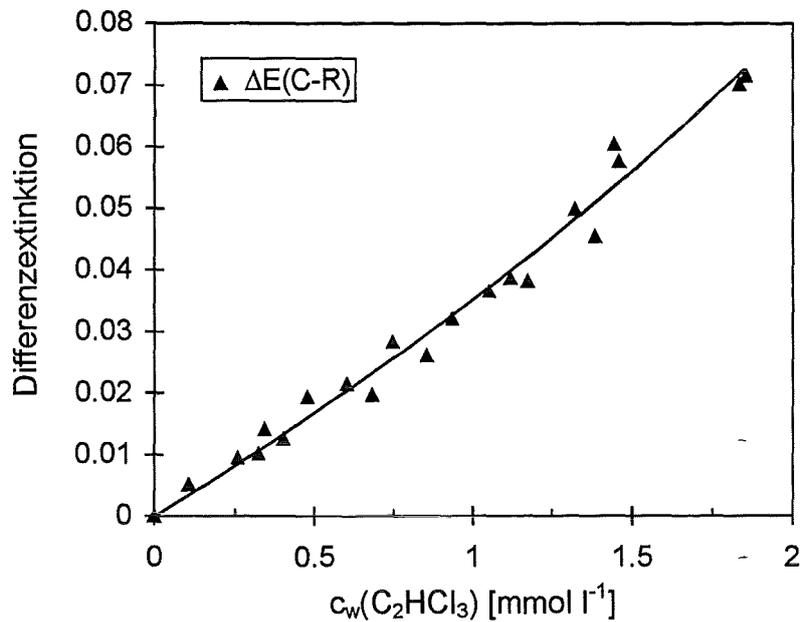


Abbildung 4.34: Trichlorethensensorsignal in Abhängigkeit von der TCE-Konzentration für den 36 cm Sensor b-E3, gemessen im Wellenlängenbereich um 1640 nm mit dem NIR-Filterphotometer.

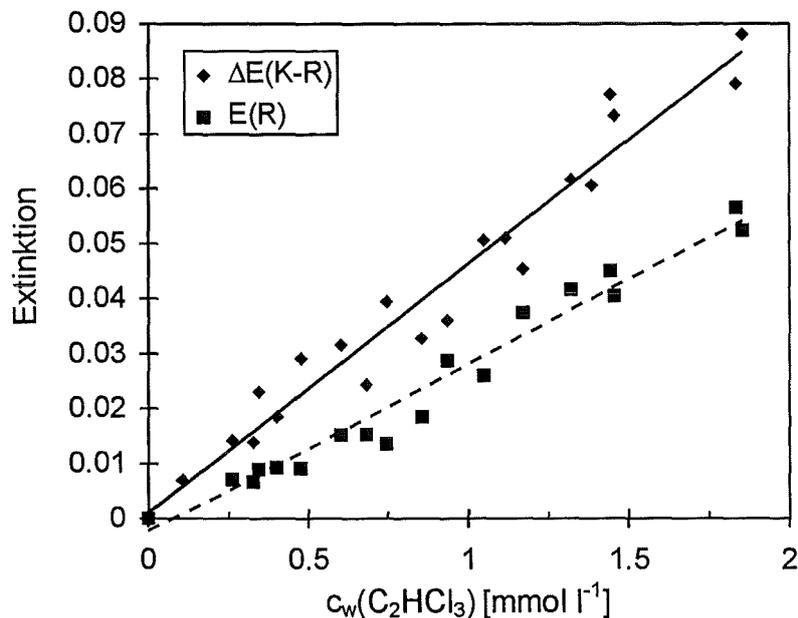


Abbildung 4.35: Differenzextinktion $\Delta E(\text{K-R})$ zwischen den Signalen der Photometerkanäle für die aliphatischen CH-Obertonschwingungen und dem Basislinienbereich sowie Basislinienschiebung $E(\text{R})$ einer mit dem NIR-Filterphotometer gemessenen Trichlorethenkalibration für den 36 cm IO-Sensor.

TCE-Konzentration betrachtet. Bedingt durch die Brechzahlerhöhung bei der TCE-Anreicherung und der damit verbundenen Erhöhung der Eindringtiefe des evaneszenten Feldes im Vergleich zum Referenzzustand, kommt es aufgrund der Eigenabsorption des Membranpolymers zu zusätzlichen Lichtverlusten im Bereich des zur Erfassung der aliphatischen, ersten CH-Obertonschwingungen zuständigen Filters (Kanal K), so daß die entsprechenden Differenzextinktionssignale $\Delta E(K-R)$ eine nicht unerhebliche Querempfindlichkeit auf Trichlorethen zeigen, obwohl Trichlorethen in diesem Wellenlängenbereich keine nennenswerte Eigenabsorption besitzt. Daß bei diesen Experimenten die Basislinienextinktion $E(R)$ mit $S = 29.1 \text{ l mol}^{-1}$ im Vergleich zu den Messungen mit dem Diodenarrayspektrometer mit $S = 26.7 \text{ l mol}^{-1}$ stärker mit der Trichlorethenkonzentration ansteigt, überrascht unter dem Aspekt der Polymereigenabsorption ebenfalls nicht. Vergleicht man die Lichtschwächung durch die Polymermembran (vgl. Abbildung 4.13) in den unterschiedlich festgelegten Basiswellenlängenbereichen, so ist im Bereich um 1545 nm (Kanal R) die Polymerabsorption deutlich höher als bei den mit dem Diodenarrayspektrometer ausgewerteten Wellenlängen von 1570 bis 1640 nm. Dem refraktiven Extinktionsanteil an den IO-EFA-Spektren wird somit ein kleiner Polymereigenabsorptionsanteil überlagert.

Tetrachlorethenbestimmung: Zur Untermauerung dieser durch die Trichlorethenanreicherung bezüglich Brechzahleffekten gemachten Beobachtungen, wurde Tetrachlorethen als ein im NIR-Wellenlängenbereich nicht absorbierender Analyt eingesetzt. Durch seinen hohen Brechungsindex von $n_D^{20} = 1.5055$ und sein günstiges Anreicherungsverhalten in der Sensormembran ($K_{p/w} \approx 1270$) werden bei IO-EFA-Messungen, wie aus der Abbildung 4.36 zu entnehmen ist, sehr große Sensorsignale beobachtet. Unter Berücksichtigung des unterschiedlichen Verteilungsverhaltens von Trichlorethen und Tetrachlorethen wird eine zu den Trichlorethenmessungen vergleichbare Basislinienverschiebung in Abhängigkeit von der Konzentration beobachtet. Die Differenzextinktionssignale für die Photometerkanäle der olefinischen $\Delta E(C-R)$ und aliphatischen $\Delta E(K-R)$ ersten CH-Obertonschwingungen spiegeln in ihrem Verhältnis zueinander etwa die Größenordnung der Polymereigenabsorption wider.

1,1,1-Trichlorethanbestimmung: 1,1,1-Trichlorethan als Modellanalyt ist aufgrund seiner CH-Obertonabsorptionen bei den Wellenlängen 1666, 1679 und 1714 nm (siehe Reinsubstanzspektrum in Abbildung B.4) nicht mehr quantitativ mit dem Diodenarrayspektrometer detektierbar, so daß hierzu lediglich Messungen mit dem Filterphotometer durchgeführt wurden. 1,1,1-Trichlorethan kann aufgrund seiner Absorptionsbandenlage und seines niedrigen Brechungsindex von 1.4377 als ein geeigneter Repräsentant für aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie sie häufig in Feldmessungen anzutreffen sind, angesehen werden. Bei der Bestimmung der betreffenden Sensorsignale in Abhängigkeit von der Konzentration, wurde ähnlich wie bei den 1,1-Dichlorethenbestimmungen keine Änderung der Basisextinktion festgestellt, so

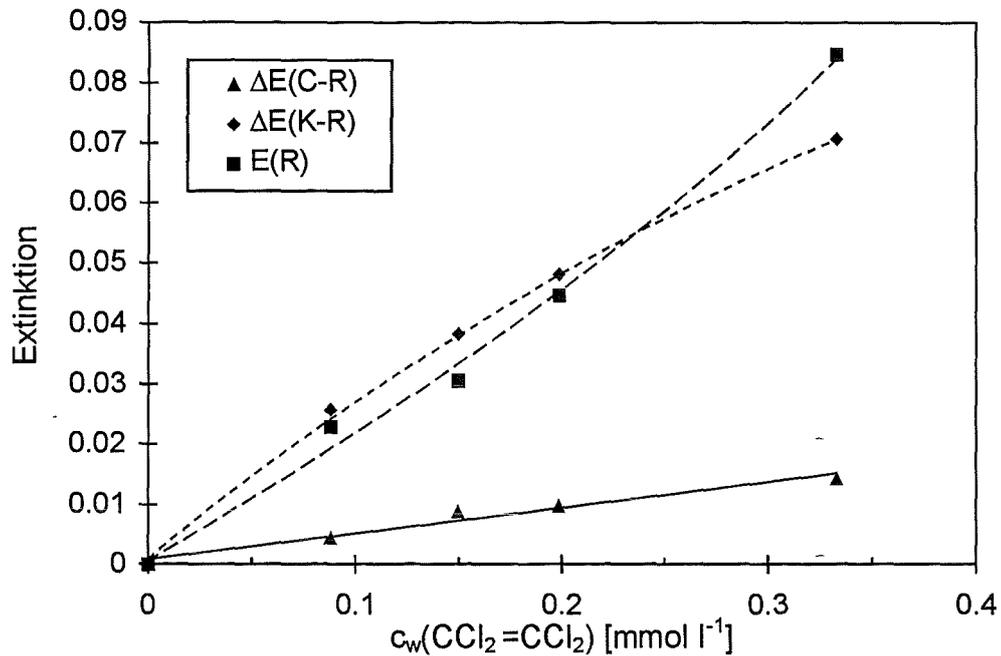


Abbildung 4.36: Anreicherungsbedingte Brechzahleinflüsse auf die Differenzextinktions- und Basisliniensignale des NIR-Filterphotometers bei Tetrachlorethenmessungen (Analyt absorbiert im NIR-Bereich nicht) mit dem 36 cm Sensor b-E3.

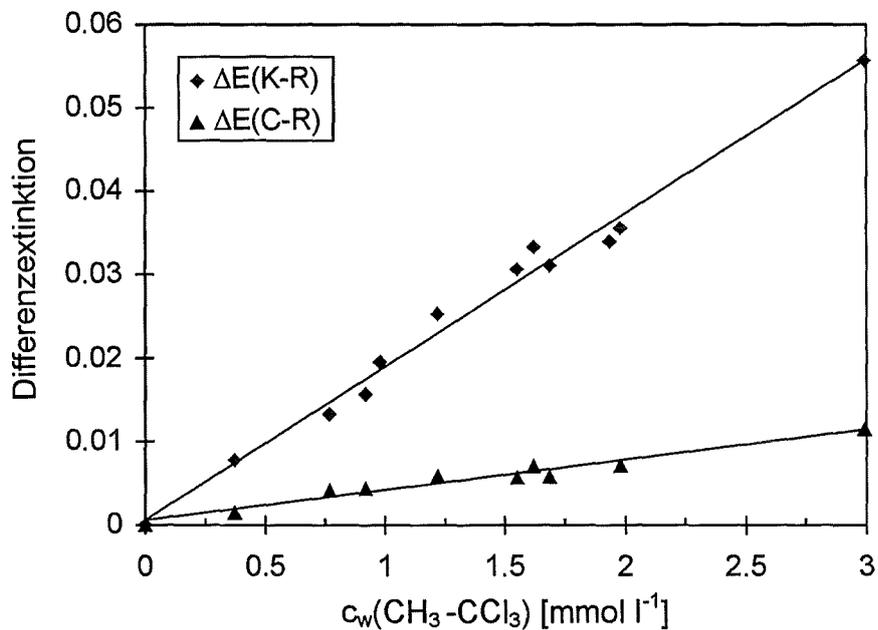


Abbildung 4.37: Differenzextinktionssignale des NIR-Filterphotometers für die Wellenlängenbereiche der olefinischen $\Delta E(\text{C-R})$ und aliphatischen $\Delta E(\text{K-R})$ ersten CH-Obertonschwingungen gemessen mit dem 36 cm Sensor b-E3 bei einer 1,1,1-Trichlorethanalibration.

daß von einer konstanten Superstratbrechzahl bei diesen Messungen ausgegangen werden kann. Das Sensorsignal für die aliphatischen CH-Absorptionen $\Delta E(K-R)$ steigt wie erwartet proportional zur 1,1,1-Trichlorethankonzentration an (siehe Abbildung 4.37). Da der Transmissionsbereich des Filters für Erfassung der Lichtschwächung durch die ungesättigten und aromatischen CH-Obertonschwingungen (Kanal C) an der langwelligen Transmissionsflanke etwas mit den 1,1,1-Trichlorethanabsorptionen überlappt, wird auch dabei ein mit der Konzentration flacher ansteigendes Signal $\Delta E(C-R)$ beobachtet.

4.3.6.4 Nachweisgrenzen

Gemäß der IUPAC-Vorgaben errechnet sich die Nachweisgrenze eines Meßverfahrens aus dem Quotienten der dreifachen Standardabweichung der Blindwertsignale $3\sigma_B$ und der Sensitivität S (siehe Kapitel A.3). Damit für das Sensorsystem bestehend aus Lampe, Sensor und spektroskopischer Auswerteeinheit niedrige Nachweisgrenzen erzielt werden ist es erforderlich, daß zum einen der IO-Sensor unter Meßbedingungen in Wasser ein konstantes Differenzextinktionssignal liefert und zum anderen die spektroskopische Auswerteeinheit geeignet ist, die durch die IO-EFA-Sensoren transmittierten, äußerst geringen Lichtintensitäten mit einem guten Signal-Rausch-Verhältnis detektieren zu können.

Um ein stabiles und driftfreies Sensorsystem zu erhalten, ist es erforderlich eine Sensormembran zu finden, die in Kontakt mit Wasser die Lichtführungseigenschaften der IO-Wellenleiter und die Signalstabilität nicht beeinträchtigt. So ist es im Laufe dieser Arbeit gelungen ein geeignetes Membranmaterial zu finden, das in Verbindung mit der richtigen Oberflächenbehandlung der Wellenleiter, diesen Anforderungen genügt. In Abbildung 4.38 sind am Beispiel zweier IO-Sensoren die Differenzextinktionssignale im Trichlorethenbandenbereich für das Diodenarrayspektrometer und die Differenzextinktionssignale der beiden Photometerkanäle bei einer Blindwertmessung in Wasser über einen Meßzeitraum von 2 h aufgetragen. Abgesehen von einer vernachlässigbar kleinen Temperaturdrift sind die Blindwertsignale der IO-Sensoren in Wasser stabil. Problematisch ist vielmehr die Tatsache, daß die eingesetzten Auswerteeinheiten die Sensorsignale teilweise mit nicht zufriedenstellenden Signal-Rausch-Verhältnissen detektieren. In dieser Hinsicht ist das eingesetzte Diodenarrayspektrometer für IO-EFA-Messungen am besten geeignet. In der Regel ist damit eine Standardabweichung des Blindwertrauschens von $\sigma_B \approx 0.5 \cdot 10^{-3}$ erreichbar. Im Gegensatz dazu schneidet das NIR-Filterphotometer mit der eingestellten elektronischen Konfiguration bei IO-EFA-Bestimmungen deutlich schlechter ab. Die Ursache dafür ist, daß dieses Photometer zunächst speziell für EFA-Fasersonden konzipiert und aufgebaut wurde. Diese Fasersonden transmittieren eine etwa 100 bis 1000 mal größere Lichtleistung als die IO-EFA-Sensoren. Insofern ist die größere Streuung der Differenzextinktionssignale des Photometers in Abbildung 4.38 im Vergleich zum Diodenarrayspektrometer aufgrund der unterschiedlichen Lichtempfindlichkeiten der Auswerteeinheiten erklärbar. So wird für das Blind-

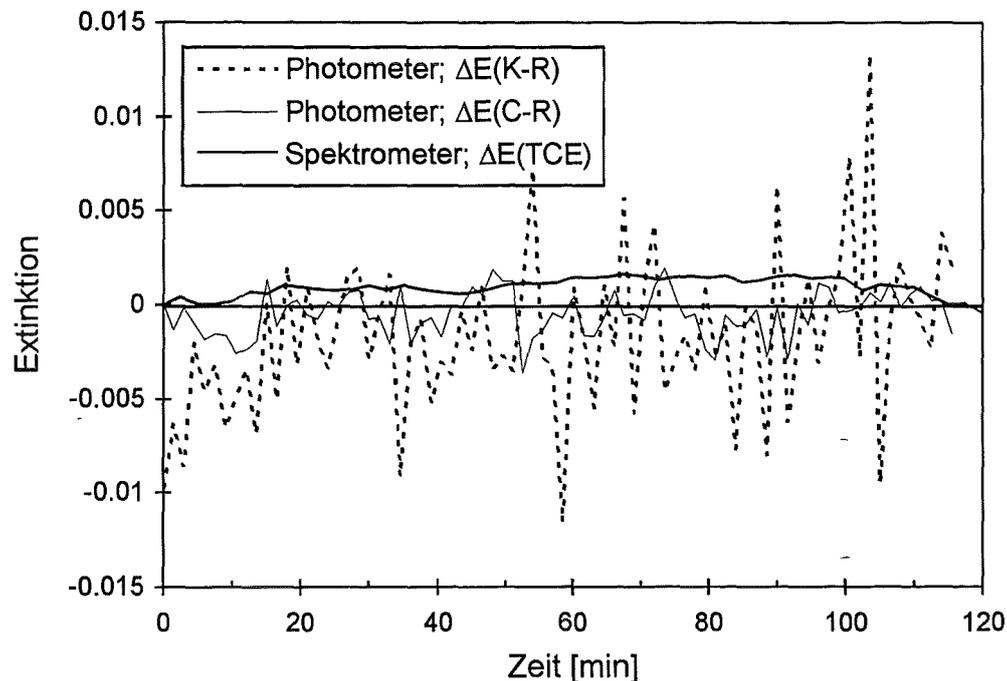


Abbildung 4.38: Rauschen der Differenzextinktionsblindwertsignale von IO-Sensoren in Kontakt mit Wasser als Funktion der Zeit. Auswertung mit Spektrometer $\Delta E(TCE)$ (Sensor: b5667-PUV/9) und Filterphotometer $\Delta E(C-R)$, $\Delta E(K-R)$ (Sensor: b-E3-PUV/11).

wertsignal $\Delta E(C-R)$ eine Standardabweichung des Rauschens von $\sigma_B \approx 1.1 \cdot 10^{-3}$ und für das Blindwertsignal $\Delta E(K-R)$ aufgrund der höheren Eigenabsorption des Membranpolymers ein Rauschen von $\sigma_B \approx 3.2 \cdot 10^{-3}$ beobachtet.

Berechnet man auf der Basis dieser Standardabweichungen der Blindwertsignale und den Steigungen der in den vorigen Abschnitten gezeigten Kalibrationsgeraden die Nachweisgrenzen der Analyte, so ergeben sich bei Verwendung des Diodenarrayspektrometers und IO-Sensoren mit Wechselwirkungsstrecken von 36 und 56 cm für Trichlorethen und 1,1-Dichlorethen Werte im unteren ppm-Bereich (siehe Tabelle 4.13). Die Wechselwirkungsstrecke der 17 cm IO-Sensoren ist zu kurz, um im unteren ppm-Bereich noch ausreichende Sensorsignale zu bekommen. So ist unterhalb von ca. 40 ppm Trichlorethen keine sinnvolle Auswertung mehr möglich.

Mit dem Photometer werden wegen des größeren Rauschens und den durch die geringe spektrale Auflösung bedingten kleineren Sensitivitäten deutlich schlechtere Nachweisgrenzen erzielt. Für Feldmessungen mit einem solchen Filterphotometer müßte dieser speziell auf die Anforderungen der IO-Sensoren optimiert werden. Denkbar wäre hierbei der Einsatz schmalbandigerer Interferenzfilter und deren Integration in den optischen Aufbau zwischen Lampe und Fasereinkopplung, um die zur InGaAs-Photodiode führende Faser direkt, ohne Linsensystem möglichst nahe

auf die Photodiode richten zu können. Außerdem besteht die Möglichkeit die Photodiodensignale in weitaus größerem Maße zu verstärken und so die Belichtungszeiten zu verkürzen.

Bei der Betrachtung der Nachweisgrenzen wird wiederum deutlich, daß diese, wie die Sensitivität unmittelbar, vom Anreicherungsverhalten der Analyte in der Membran und den Extinktionskoeffizienten der entsprechend ausgewerteten CH-Obertonbanden abhängen. Dies wird deutlich wenn man die betreffenden Daten von Trichlorethen und 1,1-Dichlorethen miteinander vergleicht. So sind bei 1,1-Dichlorethen die CH-Obertonabsorptionen schwächer ausgeprägt und das Anreicherungsverhalten ist im Vergleich zu Trichlorethen deutlich schlechter (siehe Tabelle 4.11).

Tabelle 4.13: Nachweisgrenzen der IO-EFA-Sensormessungen für die Bestimmungen der Modellanalyte bei Verwendung des Spektrometers und des Filterphotometers als Auswerteeinheit

Analyt	L [cm]	Sensortyp	S [l mol ⁻¹]	Nachweisgrenze c_{NWG} [ppm]
Diodenarrayspektrometer				
TCE	17	b5667, PUV/9	41.9	40 ^a
TCE	36	b-E3, PUV/11	80.5	2.4
TCE	56	F6, PUV/11	150.6	1.3
DCE, 1610 nm	56	F6, PUV/11	38.4	3.8
DCE, 1657 nm	56	F6, PUV/11	28.0	5.2
Filterphotometer				
TCE, $\Delta E(C-R)$	36	b-E3, PUV/11	38.2	11.4
MCl, $\Delta E(K-R)$	36	b-E3, PUV/11	19.7	65

^a Unterhalb dieser Konzentration waren keine auswertbaren Messungen möglich.

4.3.6.5 Diskussion der Sensitivitätsfaktoren

Nachdem das IO-Sensorverhalten anhand verschiedener Modellanalytkalibrationen weitgehend charakterisiert war, drängte sich die Frage auf, wie gut die in Kapitel 4.3.3 abgeschätzten Sensitivitätsfaktoren η mit den über die Kalibrationen ermittelten Faktoren übereinstimmen. Anhand der über die Kalibrationskurve ermittelten Sensitivität S , dem betreffenden Verteilungskoeffizienten $K_{p/w}$ und Extinktionskoeffizienten ϵ des Analyten kann man den η -Faktor für den jeweiligen IO-Sensor der Wechselwirkungsstrecke L berechnen. Dabei ist zu beachten, daß dieser so ermittelte Wert mit einem großen Fehler behaftet sein kann, da die in Tetrachlorethen gemessenen effektiven Analytextinktionskoeffizienten ϵ nur eine grobe Näherung für den in Wirklichkeit im Polymer vorliegenden Wert darstellen. Zusätzlich können

Matrixeffekte, bedingt durch die Polymereigenabsorption und Polymerquellung, die Sensitivitäten der IO-EFA-Kalibrationen verfälschen.

Tabelle 4.14: Vergleich der aus CKW-Kalibrationsmessungen und den aus Spektren der Acryl-Siliconbeschichtungen ermittelten Sensitivitätsfaktoren η , bei einer Superstratbrechzahl von $n_D^{20} = 1.462$ (PUV/11).

Analyt	Sensor	η (Kalibration)	η (erwartet) ^a
Diodenarrayspektrometer			
TCE	36 cm, b-E3	0.017	0.020
TCE	56 cm, F6	0.021	0.023
DCE(1610 nm)	56 cm, F6	0.023	0.023
DCE(1657 nm)	56cm, F6	0.025	0.023
Filterphotometer			
MCl	36 cm, b-E3	0.043	0.02
TCE	36 cm, b-E3	0.035	0.02

^aAus Abbildung 4.23 abgeschätzter Wert.

Wie aus Tabelle 4.14 zu entnehmen ist, stimmen bei einer Superstratbrechzahl von 1.462 die in Kapitel 4.3.3 vorhergesagten Sensitivitätsfaktoren η weitgehend mit den über die Kalibrationen ermittelten Werte überein. So wurde für die 36 und 56 cm Sensorkalibrationen bei einer Membranbrechzahl von 1.462 und Auswertung mit dem Diodenarrayspektrometer die Größenordnung der vorhergesagten Werte, ungeachtet der möglichen Fehlerquellen, erreicht. Die Polymereigenabsorption in den dabei ausgewerteten Bereichen (1570 bis 1655 nm) ist zu gering, um durch Matrixeffekte die gemessenen Werte für die Sensorempfindlichkeiten zu stören. Ein völlig anderes Bild ergibt sich bei der Auswertung der Sensorsignale mit dem Photometer. Hierbei wird sowohl für 1,1,1-Trichlorethan als auch für Trichlorethen ein etwa doppelt so hoher Sensitivitätsfaktor gemessen, wie eigentlich nach Abbildung 4.23 zu erwarten ist.

Die Ursache für dieses Verhalten ist vermutlich das Zusammenwirken von einer starken Polymereigenabsorption in dem vom jeweiligen Auswertefilter erfaßten Wellenlängenbereich und einer anreicherungsbedingten Brechzahlerhöhung, die ihrerseits die Sensitivität erhöht. Auf diese Weise wird während der Trichlorethananreicherung, wie bereits bei den Trichlorethenbestimmungen mit dem Photometer diskutiert wurde, im Bereich der aliphatischen CH-Obertonschwingungen die Extinktion $E(R)$ durch die Polymerabsorption verstärkt (vgl. $\Delta E(K-R)$ -Kurve in Abbildung 4.35). Durch die große Bandbreite des für die Erfassung der olefinischen CH-Absorptionen $E(C)$ eingesetzten Filters, wird von diesem neben der TCE-Absorption auch zusätzlich ein Teil der verstärkten Polymerabsorption erfaßt. Auf diese Weise ist die erhöhte Sensitivität dieser Trichlorethenkalibration erklärbar.

Im Falle von 1,1,1-Trichlorethan ist keine eindeutige Aussage über die Ursache der erhöhten Sensitivität gegenüber den Vergleichsmessungen möglich. So wäre die für Trichlorethanbestimmungen beschriebene Erklärung ebenfalls möglich, da bei der 1,1,1-Trichlorethankalibration das entsprechende Sensorsignal $\Delta E(K-R)$ die Polymerabsorptionsbanden in vollem Umfang erfaßt. Dagegen spricht allerdings die Tatsache, daß bei den 1,1,1-Trichlorethanmessungen im Gegensatz zu den Trichlorethanmessungen kein Basislinienanstieg zu beobachten ist, was eigentlich für eine konstante Polymerbrechzahl bei diesen Messungen spricht. Somit sollte die erwartete Querempfindlichkeit durch die Polymereigenabsorption ausbleiben. Bei hohen 1,1,1-Trichlorethankonzentrationen sollte sich sogar ein kleinerer Mischungsbrechungsindex einstellen. Von dieser Seite aus betrachtet scheidet obige Erklärung über Brechzahleffekte somit aus. Viel wahrscheinlicher ist, daß der Verteilungskoeffizient und oder der zugrundegelegte Extinktionskoeffizient mit einem großen Meßfehler behaftet ist. Speziell bei dem Wert für ϵ ist anzunehmen, daß dieser die Bedingungen in der Polymermatrix nicht richtig wiedergibt. Um in diesem Falle Klarheit zu schaffen wären weitere Untersuchungen notwendig. Besonderes Gewicht bekommt dabei auch die Frage welchen Einfluß die Polymerquellung bei der Analytanreicherung auf den sich einstellenden Mischungsbrechungsindex hat.

Der Vollständigkeit halber ist zu erwähnen, daß die 17 cm Sensoren nicht in diese Betrachtung mit einbezogen wurden, da die betreffenden IO-Wellenleiter in ihren Lichtführungseigenschaften sehr unterschiedliche Qualitäten besitzen und somit ein Vergleich der Sensoren untereinander wenig sinnvoll ist.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß eine Abschätzung der Sensitivität für einen Analyten, über die bei der Auswertung von IO-EFA-Spektren von Acryl-Siliconen ermittelten Sensorsensitivitätsfaktoren, innerhalb gewisser Grenzen möglich ist. Allerdings müssen dazu die betreffenden Verteilungskoeffizienten und Extinktionskoeffizienten der Analytbanden in der Polymermatrix exakt bekannt sein. Überlappen die auszuwertenden Analytbanden mit den Polymerabsorptionen, so können dabei nicht vorhersehbare Matrixeffekte auftreten, die zu erheblichen Abweichungen vom idealen Verhalten führen können. Das ideale Membranpolymer, beispielsweise ein perdeutertes, acrylmodifiziertes Poly(dimethylsiloxan), sollte somit keine Eigenabsorption im Bereich der auszuwertenden Analytbanden aufweisen. Nur auf diese Weise ließen sich absorptionsbedingte Matrixeffekte vermeiden. Außerdem wäre bei den damit beschichteten IO-Sensoren geringere Beschichtungsdämpfungen und folglich auch bessere Signal-Rausch-Verhältnisse zu erwarten.

4.3.7 Temperatureinflüsse auf die Lichttransmission

Alle bisher beschriebenen IO-EFA-Experimente wurden bei einer konstanten Temperatur von 20 ± 0.1 °C durchgeführt. Bei Vor-Ort-Bestimmungen von leichtflüchtigen organischen Verbindungen in Wasser, ist jedoch nicht zu erwarten, daß immer eine exakt definierte Meßtemperatur von 20 °C vorliegt. Vielmehr kann die Proben temperatur abhängig vom Einsatzort (Brunnen, Abwasserschacht etc.) in ei-

nem größeren Bereich variieren. Eine Tatsache die bei den IO-EFA-Kalibrationen berücksichtigt werden muß.

4.3.7.1 Unbeschichtete IO-Wellenleiter

Bevor der Temperatureinfluß auf die Signale der IO-EFA-Sensoren beurteilt werden kann, muß die Stabilität der Transmissionseigenschaften von unbeschichteten IO-Wellenleiter und den daran angeklebten Faserkopplungen ermittelt werden. Geht man davon aus, daß zwischen wellenleitender Zone und dem umgebenden Glassubstrat, abgesehen von der Ag^+ -Ionenkonzentration, keine nennenswerten Unterschiede bestehen, so sind bei Temperaturänderungen von $\pm 10^\circ\text{C}$ keine größeren Brechzahländerungen zu erwarten. Von dieser Seite sollten somit keine Einflüsse auf die Transmissionseigenschaften verursacht werden. Problematischer sind die angeklebten Faserkopplungen zu bewerten, da hierbei durch die thermische Ausdehnung des Klebers Transmissionsänderungen bei den IO-Sensoren auftreten können.

Experimentell konnte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln lediglich der IO-Chip als Ganzes beurteilt werden. Bei den dazu durchgeführten Experimenten mit einem exemplarisch ausgewählten unbeschichteten IO-Wellenleiter (E4, siehe Tabelle B.3) wurden die transmittierten Lichtintensitäten in Abhängigkeit von der Umgebungstemperatur zwischen 10 und 30°C in trockener Luft (Trockenmittel: P_2O_5) mit dem NIR-Filterphotometer gemessen. Die auf den Wert 100 bei 20°C normierten Intensitäten der drei Photometerkanäle zeigten alle ähnliche Intensitätsverläufe mit einem vernachlässigbar kleinen, linearen Anstieg von ca. 0.5 Promille pro Grad Kelvin mit zunehmender Temperatur. Aufgrund dieser geringen Intensitätsänderungen kann somit angenommen werden, daß innerhalb von 10 bis 30°C die unbeschichteten IO-Sensoren temperaturstabil sind und durch die angeklebten Faserkopplungen keine thermische Querempfindlichkeit auf die Sensorsignale verursacht wird.

4.3.7.2 Beschichtete IO-Wellenleiter

Durch die Beschichtung der IO-Wellenleiter mit der Polymermembran ändern sich die Lichtführungseigenschaften in Abhängigkeit von der Meßtemperatur um ein Vielfaches, verglichen mit dem zuvor beschriebenen unbeschichteten Zustand. Im Bereich um $20 \pm 4^\circ\text{C}$ ändern sich die auf 100 normierten Intensitäten bei den Photometerkanälen C und R um ca. $+8.5\%$ und bei dem Kanal K um $+10.9\%$ pro Grad Kelvin. Der beschichtete Sensor zeigt somit etwa eine 200 mal größere Intensitätsänderung in Abhängigkeit von der Temperatur als der unbeschichtete Vergleichssensor.

Aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung des Substratglases und des Membranpolymers kommt es bei Änderung der Meßtemperatur zu einer Dichteänderung und damit auch zu einer Änderung der Brechzahldifferenz zwischen Polymer und Wellenleiter. Charakteristische Werte der kubischen Ausdehnungskoeffizienten liegen bei PDMS-Kautschuken (RTV-2-Systeme) zwischen $6 - 8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ cm}^{-3} \text{ K}^{-1}$ [47] und bei optischen Gläsern in der Größenordnung von 10^{-6} cm^3

$\text{cm}^{-3} \text{K}^{-1}$ [100]. Basierend auf der thermisch bedingten Dichteänderung ließe sich bei Kenntnis der jeweiligen Molrefraktion R_m der Gradient $\partial n/\partial T$ über die Lorentz-Lorenz-Gleichung (2.23) berechnen. Problematisch ist allerdings, daß der Ausdehnungskoeffizient für das Polysiloxan genau bekannt sein bzw. gemessen werden muß. In Anbetracht dessen ist die experimentelle Bestimmung des Gradienten $\partial n/\partial T$ für Polysiloxane am Refraktometer in einfacherer Weise möglich. So wurde für den ausgehärteten RTV-2-Kautschuk (RTV-S 695, Wacker) im Temperaturbereich von 15 bis 35 °C eine lineare Abnahme des Brechungsindex mit $\partial n/\partial T = -3.5 \cdot 10^{-4} \text{K}^{-1}$ experimentell ermittelt. Im Vergleich dazu ändert sich die Brechzahl des Substratglases mit $\partial n/\partial T = -10^{-5} \text{K}^{-1}$ kaum [33]. D. h. die Brechzahländerungen von Membran und Substratglas mit der Temperatur unterscheiden sich um einen Faktor von ca. 35. Zur Vereinfachung kann man die geringe Änderung des Glasbrechungsindex mit der Temperatur vernachlässigen und diesen als konstant ansehen. Ausgehend von einer Bezugstemperatur (beispielsweise 20 °C) wird sich bei einer Temperaturerhöhung die Brechzahldifferenz zwischen Glas und Polymer vergrößern, so daß weniger Licht im evaneszenten Feld geführt wird und aufgrund der damit geringeren Polymereigenabsorption insgesamt mehr Lichtleistung vom IO-Wellenleiter transmittiert wird. Bei einer Temperaturverringerung tritt entsprechend der umgekehrte Fall ein, so daß der IO-EFA-Sensor eine höhere Empfindlichkeit sowohl bezüglich der Polymereigenabsorption als auch der AnalytabSORption aufweist.

Das Ausmaß der temperaturbedingten Brechzahl- und damit Empfindlichkeitsänderung auf die transmittierte Lichtleistung, ist in Abbildung 4.39 für einen beschichteten IO-EFA-Sensor zu sehen. Um eine gute Wärmeübertragung zu erzielen, wurde diese Messung in einem thermostatisierten Wasserbad durchgeführt. Die vom Detektor gemessenen Intensitäten ändern sich, wie gut zu erkennen ist, nicht linear mit der Temperatur. Die Gleichungen (2.10) und (2.11) liefern eine Erklärung für dieses Verhalten. Danach ist die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes in das optisch dünnere Medium nicht linear von den Brechzahlverhältnissen zwischen Superstrat und wellenleitender Zone abhängig. Bei einer Temperaturerhöhung wird die Polymereigenabsorption das im Wellenleiter geführte Licht weniger stark schwächen als bei niedrigeren Temperaturen, bei welchen die Eindringtiefe des evaneszenten Feldes aufgrund der sich dabei verringernden Brechzahldifferenz $n_f - n_c$ steigt. Neben der Polymereigenabsorption ist zusätzlich die „Numerische Apertur“ des IO-Wellenleiters zu berücksichtigen. Leider ist für die untersuchten mehrmodigen IO-Streifenwellenleiter in der Literatur noch keine Beziehung für die Numerische Apertur und deren Einfluß auf die Lichtführungseigenschaften angegeben, so daß der refraktive Anteil an den gemessenen Signalen nur schwer abzuschätzen ist. Aus den in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnissen läßt sich jedoch darauf schließen, daß der absorptive Anteil an den Extinktionssignalen des IO-Sensors dominiert, da bei den durchgeführten Experimenten der Brechungsindex des Glassubstrats n_s immer größer als der Polymerbrechungsindex n_c war. Erst wenn der Polymerbrechungsindex einen Wert sehr nahe an den der wellenleitenden Zone aufweist ($n_c > n_s$), ist mit einer starken Zunahme des refraktiven Anteils am Extinktionssignal durch die

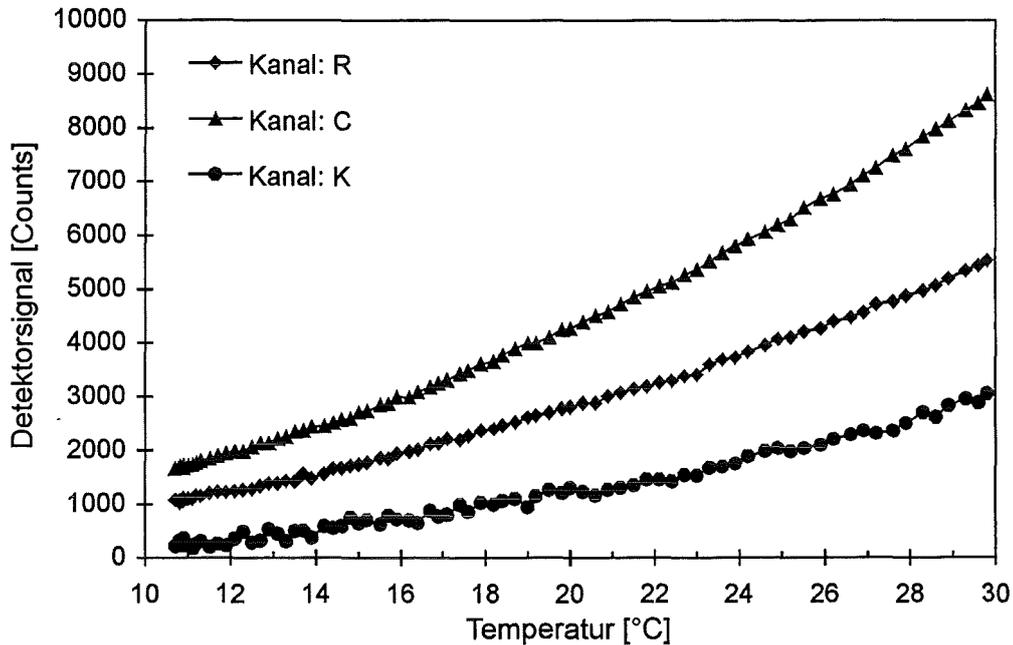


Abbildung 4.39: Temperaturabhängigkeit der durch einen beschichteten IO-EFA-Sensor (F6, PUV/11) transmittierten Lichtintensität in den vom NIR-Filterphotometer gemessenen Wellenlängenbereichen (Kanäle). (Integrationszeiten der einzelnen Kanäle: $t(K) = 15$ s, $t(C) = 5$ s, $t(R) = 5$ s).

Änderung der Numerischen Apertur zu rechnen. Bei den IO-EFA-Experimenten äußert sich dies generell in einer mehr oder minder positiven bzw. negativen Basislinienverschiebung der aufgezeichneten EFA-Spektren. Bei den untersuchten Systemen sind die Vorgänge jedoch zu komplex, um eine eindeutige Zuordnung der Intensitätsverläufe zu refraktiven und absorptiven Anteilen machen zu können, da (feuchtigkeitsunabhängige) Streulichtverluste durch das Polymer ebenfalls zu Änderungen der Transmissionseigenschaften führen können.

Berechnet man, wie in Abbildung 4.40 geschehen, die Differenzextinktionen für die Signale der ungesättigten ($\Delta E(C-R)$) und gesättigten ($\Delta E(K-R)$) Kohlenwasserstoffabsorptionen bezogen auf eine bei 20 °C gemessene Referenzintensität, so wird der Temperatureinfluß auf die Sensorsignale deutlich. In Abbildung 4.40 spiegelt sich die bei den drei Meßkanälen unterschiedlich starke Polymereigenabsorption wider (vgl. Spektrum 4.13). Die Absorptionen in den Wellenlängenbereichen der Basislinie (Kanal R) und der ungesättigten CH-Obertonschwingungen (Kanal C) liegen in der gleichen Größenordnung, so daß das Differenzsignal $\Delta E(C-R)$ keine Temperaturabhängigkeit besitzt. Im Bereich der aliphatischen CH-Obertonschwingungen (Kanal K) liegt hingegen eine starke Absorption vor, so daß das Differenzextinktionssignal $\Delta E(K-R)$ mit abnehmender Temperatur aufgrund der oben genannten Gründe deutlich erhöht wird. Bei Temperaturen oberhalb der Referenztemperatur

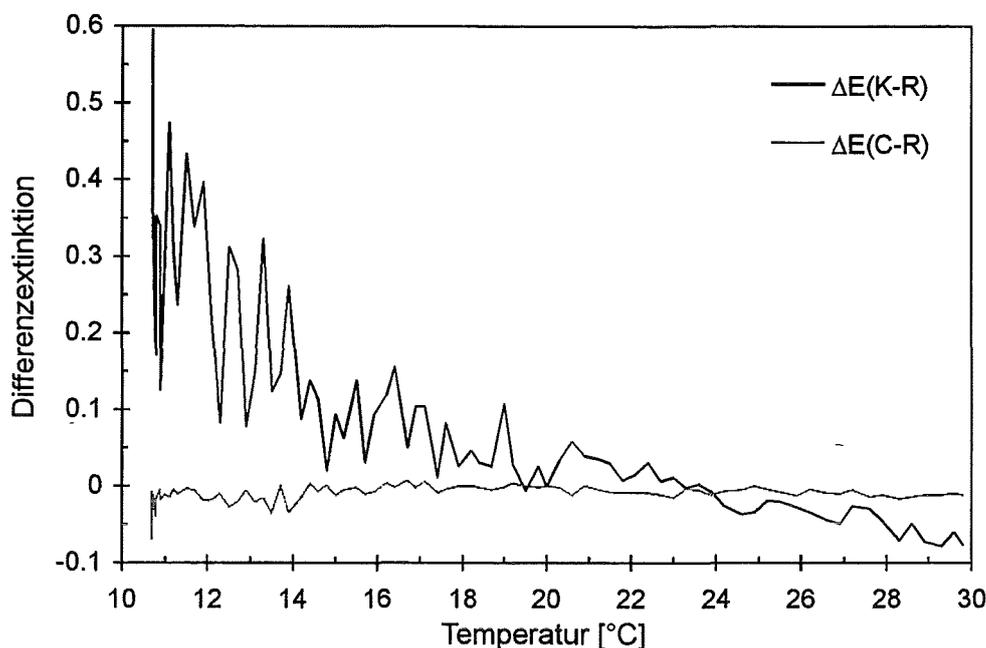


Abbildung 4.40: Differenzextinktionssignale der summarisch erfaßten aliphatischen CH-Obertonschwingungen ($\Delta E(K-R)$) und der olefinischen CH-Obertonschwingungen ($\Delta E(C-R)$) bezogen auf die Referenzmessung bei 20 °C in Wasser. (Sensor: F6, PUV/11).

wird das Gegenteil beobachtet.

Für die Umsetzung in die Praxis bedeutet dies, daß durch Temperaturänderungen aufgrund der Eigenabsorption der Polymermembran quantitative Bestimmungen organischer Substanzen in Wasser gestört werden. Dies betrifft einerseits, wie in Abbildung 4.40 zu sehen ist, das Signalrauschverhältnis, das sich mit abnehmender Temperatur zusehends verschlechtert, so daß für das dargestellte Sensorsystem aus NIR-Photometer und 56 cm IO-EFA-Sensor keine quantitativen Aussagen mehr möglich sind. Vom Sensor wird dann insgesamt zu wenig Licht transmittiert. Andererseits kommt es bei sich verändernden Brechzahldifferenzen zwischen Membran und Wellenleiter zu unterschiedlichen Sensorempfindlichkeiten in bezug auf die zu bestimmenden Analyte, so daß bei Vor-Ort-Messungen ein geeignetes Kalibrationsmodell zur Berücksichtigung der Meßtemperatur erforderlich ist, um Temperatureffekte zu kompensieren. Abgesehen von diesen anwendungsbezogenen Aspekten kann man anhand der Sensorsignal-Temperatur-Verläufe auf die Größenordnung der Brechzahländerungen bei der Analytadsorption zurückschließen. Nimmt man vereinfachend an, daß Quellungseffekte durch die Analytanreicherung keinen allzu großen Einfluß auf die Polymereigenabsorption in den ausgewerteten Basislinienbereichen haben, so sind die in den Analytbestimmungen aufgetretenen Membranbrechzahländerungen in den gemessenen Konzentrationsbereichen kleiner 0.004.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung und Optimierung eines integriert-optischen Evaneszent-Feld-Absorptions-Sensors für die Bestimmung leichtflüchtiger Halogenkohlenwasserstoffe und Kohlenwasserstoffe in wäßrigen Lösungen. Das zugrundeliegende Sensorprinzip beruht auf der Absorption des im evaneszenten Feld eines mehrmodigen integriert-optischen Streifenwellenleiters geführten Lichtes. Dazu ist der IO-Wellenleiter mit einem Polysiloxan als hydrophobe und extrahierende Membran beschichtet. Die Detektion der im Polysiloxan angereicherten Analytmoleküle erfolgt anhand der Absorptionen im nahen Infrarot. Zur Messung wird der IO-Sensor über Lichtleitfasern mit einer Wolframhalogenlampe und einer spektroskopischen Auswerteeinheit verbunden.

Die vorrangige Aufgabe bestand zunächst darin, ein Membranpolymer zu finden, welches in Kontakt mit Wasser die Lichtführungseigenschaften der IO-Sensoren nicht beeinträchtigt. In diesem Zusammenhang wurden über verschiedene Vernetzungsmechanismen präparierte Polysiloxane auf ihre Verwendbarkeit als Sensormembran getestet. Bei diesen Experimenten wurde versucht, über phenylsubstituierte Polysiloxane oder über die mit der Quervernetzung in Verbindung stehende Polymerdichte, den Brechungsindex der Polymermembran auf Werte im Bereich von 1.44–1.47 einzustellen (Kap. 4.2). Die Brechzahlen der präparierten Polysiloxane konnten über die Lorentz-Lorenz-Beziehung abgeschätzt werden. Bei der Beurteilung der verschiedenen Vernetzungsmechanismen, wie Kondensations-, Additions-, thermische und UV-Vernetzung, erwiesen sich, auch aufgrund der für die Beschichtung von IO-Wellenleitern erforderlichen milden Vernetzungsbedingungen, die durch photoinitierte UV-Vernetzung ausgehärteten Polysiloxane als geeignete Superstratmaterialien. Insbesondere zeichneten sich die mit acrylmodifizierten Polysiloxanen beschichteten IO-Sensoren durch eine gute Signalstabilität in wäßrigen Proben aus. In diesem Zusammenhang wurde festgestellt, daß diese Polymere dennoch bis zu 2 m% Wasser sorbieren, was jedoch für den Einsatz als Sensormembran unproblematisch ist, wenn die Sensoren zwischen den Messungen in Wasser aufbewahrt werden. Die Transmissionseigenschaften der damit beschichteten IO-Sensoren änderten sich bei Aufbewahrung in Wasser über einen Zeitraum von mindestens 8 Wochen nicht.

Die eingesetzten Polysiloxane wurden bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung anhand der IR-, NIR- und ^1H -NMR-Spektroskopie charakterisiert. Dabei wurde festgestellt, daß die Acrylgruppen an der Siloxankette bei den gewählten Vernetzungsbedingungen vollständig umgesetzt werden, und somit keine Alterungserscheinungen durch Oxidation der C=C-Bindungen bei den ausgehärteten Polymeren zu erwarten sind. Zusätzlich wurden die für den IO-Sensor relevanten Polymerdaten, wie Brechungsindex, Dichte, Glasktemperatur und Verteilungsverhalten der Modellanalyte (Trichlorethen, 1,1-Dichlorethen, 1,1,1-Trichlorethan), im System Polymer/Wasser ermittelt. Hinsichtlich der Polymerdichte wurde mit steigenden Acrylanteil in den Eduktpolymeren eine zunehmende Schrumpfung bei der Vernetzung beobachtet, die zu den bereits erwähnten, relativ hohen Brechzahlen führt. Die Glasktemperaturen der Acrylsilicone liegen bei etwa $-120\text{ }^\circ\text{C}$ und sind in der Größenordnung mit den Werten von PDMS vergleichbar.

Da mit zunehmender Wechselwirkungsstrecke ein Anwachsen der Sensorsignale zu erwarten ist, wurden in Zusammenarbeit mit einem Kooperationspartner mehrmodige IO-Wellenleiterstrukturen mit 37.3, 57.3 und 102.8 cm Wechselwirkungsstrecke konzipiert, aufgebaut und auf ihre Sensortauglichkeit untersucht (Kap. 4.1). Obwohl die IO-Wellenleiterlänge um ein Vielfaches verlängert wurde, zeigten diese Wellenleiterstrukturen, im Vergleich zur ersten Sensorkategorie mit 18.2 cm IO-Wellenleiterlänge, aufgrund optimierter Ionenaustauschbedingungen nur geringfügig höhere Einfügedämpfungen. Die Einfügedämpfungen der neuen Strukturen bewegten sich im Bereich von 13 bis 17 dB.

Für die Herstellung der IO-Sensoren (Kap. 3.2) war es erforderlich, die zur Lichtquelle und Auswerteeinheit führenden Lichtleitfasern mittels eines Positionierisches mikrometergenau auf das IO-Wellenleiterprofil an der Sensorkante zu justieren und anschließend zu verkleben. Außerdem mußten die IO-Wellenleiter vor der Beschichtung mit dem Membranpolymer einem Reinigungsschritt in einer wäßrigen $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ -Lösung und einer Oberflächenmodifizierung mit Trichlorvinylsilan unterzogen werden. Die Silanisierung ist notwendig, um zum einen eine Benetzung der Sensoroberfläche mit dem flüssigen Eduktpolymer zu ermöglichen und zum anderen, um die UV-vernetzenden Polysiloxane kovalent an das Glas anzubinden. Ohne Silanisierung, bzw. bei Verwendung dafür ungeeigneter Silanisierungsreagenzien reagierten die IO-Sensoren mit großen Lichtverlusten in Kontakt mit Wasser und teilweise sogar mit Ablösung der Polymerschicht von der Glasoberfläche. Die Auftragung der Polymerschichten sollte mit einer dafür geeigneten Sprühbeschichtungsanlage unter Reinraumbedingungen erfolgen. Die Schichten sollten eine Dicke von 5 bis 10 μm aufweisen, um kurze Ansprechzeiten (t_{90} -Werte) im Bereich um 5 Minuten zu erhalten. Für die IO-EFA-Messungen in wäßrigen Proben wurden die beschichteten IO-Sensoren in ein wasser- und lösungsmitteldichtes Gehäuse eingebaut, um die angeklebten Faserkopplungen vor Feuchtigkeit und Quellung durch die Analyte zu schützen.

Bei der kinetischen Auswertung (Kap. 4.3.4) der während der reversiblen Analyt-anreicherung in der Membran beobachteten Signalverläufe wurde festgestellt, daß

der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Diffusion der Analytmoleküle durch den über der Sensoroberfläche laminar strömenden Flüssigkeitsfilm ist. Anhand der modellhaften Beschreibung der dabei ablaufenden Vorgänge konnte in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen gezeigt werden, daß sich durch Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit und durch Verringerung der Membrandicke die Ansprechzeiten verkürzen lassen.

Die Charakterisierung der IO-Wellenleiter ergab außerdem, daß sich die Sensorempfindlichkeit über die Brechzahldifferenz zwischen Wellenleiter und Polymermembran optimieren läßt. Bei Erhöhung der Polymerbrechzahl steigt die Sensorempfindlichkeit zunächst an, um bei einer Polymerbrechzahl von etwa 1.455 ein Maximum zu überschreiten (Kap. 4.3.3). Zudem konnte gezeigt werden, daß bei unter gleichen Bedingungen hergestellten IO-Sensoren, die Sensorempfindlichkeit proportional zur Wechselwirkungsstrecke zunimmt. Damit verbunden ist allerdings eine Zunahme der Beschichtungsdämpfung durch die Eigenabsorption des Membranpolymers. Somit muß für die Bestimmung kleiner Analytkonzentrationen ein Kompromiß zwischen Sensitivität und Signal-Rausch-Verhältnis gefunden werden. Nach gegenwärtigem technischen Stand der verfügbaren Auswerteeinheiten ist bei einer Wechselwirkungsstrecke von 56 cm ein Optimum erreicht. Unter Verwendung eines Spektrographen wurde dabei für Trichlorethen eine Nachweisgrenze von 1.3 mg l^{-1} und für 1,1-Dichlorethen eine Nachweisgrenze von etwa 4 mg l^{-1} erzielt. Vergleicht man die pro Weglänge gemessenen Sensorempfindlichkeiten der IO-EFA-Sensoren und des faseroptischen Vorgängers, so sind die IO-Sensoren aufgrund der kleineren Wellenleiterdurchmesser etwa einen Faktor 27 sensitiver (Kap. 4.3.6). Vorteilhaft sind die vergleichsweise kleinen Außenabmessungen der IO-Sensoren von ca. $10 \times 8.5 \times 1.5 \text{ cm}^3$, so daß im Falle der Integration in eine Durchflußzelle Proberaumvolumina von weniger als 5 ml möglich wären. Durch den planaren Aufbau der IO-Sensoren sind diese mechanisch weniger anfällig als die deutlich fragileren Fasersonden.

Abschließend läßt sich sagen, daß mit den in dieser Arbeit erfolgten Verbesserungen die IO-EFA-Sensoren einen Entwicklungsstand erreicht haben, um bei Bestimmungen im unteren ppm-Bereich leichtflüchtiger organischer Verbindungen in wäßrigen Proben unter realen Bedingungen Vor-Ort bestehen zu können. In eine weitergehende Optimierung des Sensorsystems sollte aufgrund der sehr geringen zur Verfügung stehenden Lichtintensitäten bei IO-EFA-Messungen die Auswerteeinheit miteinbezogen werden. Weiterhin ist dabei der Temperatureinfluß auf die Sensorempfindlichkeiten und die Anwendbarkeit einer chemometrischen Auswertung bei Proben mit mehreren Analyten zu untersuchen. Ein sehr großes Verbesserungspotential besteht in der Verringerung der Polymereigenabsorption im Bereich der Analytbanden über den Austausch der derzeit eingesetzten acrylmodifizierten Polysiloxane durch perdeuterierte Polysiloxane ähnlicher Funktionalisierung.

Eine komprimierte Darstellung der in dieser Arbeit gezeigten Ergebnisse ist in der englischsprachigen Literatur veröffentlicht [82, 101].

Anhang A

Fehlerrechnung

A.1 Lineare Regression

Die Berechnung von Ausgleichsgeraden $\tilde{y}_i = a + bx_i$ für eine Anzahl von n Meßwerten y_i mit linearer Abhängigkeit von x_i erfolgt durch lineare Regression. Dabei werden die Regressionskoeffizienten a für den Ordinatenabschnitt und b für die Steigung nach folgenden Gleichungen berechnet [102]:

$$a = \frac{(\sum_i y_i)(\sum_i x_i^2) - (\sum_i x_i)(\sum_i x_i y_i)}{n \cdot \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2} \quad (\text{A.1})$$

$$b = \frac{n \cdot \sum_i x_i y_i - (\sum_i x_i)(\sum_i y_i)}{n \cdot \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2} \quad (\text{A.2})$$

Zur Beurteilung der Kalibration und als Grundlage für die Abschätzung des maximalen Fehlers mit Hilfe der Fehlerfortpflanzung wurden die Reststandardabweichungen σ_y (Standardfehler des Prognosewerts) der Regressionsgeraden herangezogen. Die Berechnung von σ_y erfolgt über die Fehlerquadratsumme aus den experimentellen Werten y_i und den jeweiligen Erwartungswerten \tilde{y}_i nach folgender Gleichung:

$$\sigma_y = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - \tilde{y}_i)^2} \quad (\text{A.3})$$

$$m_a = \sigma_y \sqrt{\frac{\sum_i x_i^2}{n \cdot \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2}} \quad (\text{A.4})$$

$$m_b = \sigma_y \sqrt{\frac{n}{n \cdot \sum_i x_i^2 - (\sum_i x_i)^2}} \quad (\text{A.5})$$

Die mittleren Fehler m_a und m_b , mit denen die Regressionskoeffizienten behaftet sind, lassen sich über die beiden letzten Gleichungen berechnen. Der Korrelations-

koeffizient $r \in [-1, 1]$ gibt die relative Größe der Streuung der Meßwerte vom jeweiligen Erwartungswert an und ist ein Maß dafür wie streng die Variablenpaare x, y voneinander abhängen. Bei einer Regressionsgeraden mit positiver Steigung sollte r möglichst nahe an $+1$ liegen [103, 104].

$$r = \frac{\sum_i (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sqrt{\sum_i (x_i - \bar{x})^2 \cdot \sum_i (y_i - \bar{y})^2}} \quad (\text{A.6})$$

\bar{x}, \bar{y} : Mittelwert von x_i bzw. y_i

A.2 Maximaler absoluter Eingangsfehler

Der maximale absolute Eingangsfehler Δy_{max} dient zur Abschätzung der Ungenauigkeit einer aus mehreren fehlerbehafteten Daten $x_i \pm \Delta x_i$ berechneten Größe $y = f(x_1, x_2, \dots, x_n)$. Δx_i ist der Fehler der gemessenen Größe x_i . Die Berechnung von Δy_{max} erfolgt nach folgender Gleichung [103]:

$$\Delta y_{max} \leq \sum_{i=1}^n \left| \frac{\partial f}{\partial x_i} \cdot \Delta x_i \right| \quad (\text{A.7})$$

A.3 Definition der Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze (NWG) eines analytischen Verfahrens ist definiert über das kleinste Meßsignal y_{min} , das sich mit bestimmter statistischer Sicherheit nachweisen läßt:

$$y_{min} = \bar{y}_B + k \cdot \sigma_B \quad (\text{A.8})$$

$$\sigma_B = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (\text{A.9})$$

Dabei wird die Standardabweichung σ_B des Meßsignals von mindestens 20 Blindmessungen zugrunde gelegt. Streut das Blindwertsignal nicht um null, so ist der Mittelwert \bar{y}_B mit zu berücksichtigen. Bei einer Kalibriergeraden ($y = y_B + S \cdot c$), resultierend aus der Auftragung des Meßsignals über der Konzentration, entspricht \bar{y}_B dem Ordinatenabschnitt. Nach IUPAC [105] ist zur Berechnung der Nachweisgrenze für den Sicherheitsfaktor k ein Wert von drei einzusetzen, so daß im Falle nach Gauß normalverteilter Meßpunkte ein Vertrauensbereich von 99.7 % gegeben ist. Berechnet man die zu y_{min} gehörende Konzentration an der Nachweisgrenze, so gilt dort:

$$c_{NWG} = \frac{3\sigma_B}{S} \quad (\text{A.10})$$

Unter Berücksichtigung des Meßsignalrauschens ergibt sich an der Nachweisgrenze eine Wahrscheinlichkeit von ca. 50 %, daß ein signifikantes Meßsignal und kein Blindwert vorliegt [106].

Anhang B

Allgemeiner Anhang

B.1 Feldverteilung im asymmetrischen Filmwellenleiter

Eine vollständige und exakte Beschreibung der Wellenausbreitung in einem asymmetrischen Filmwellenleiter, als stark vereinfachte Modellbetrachtung für das Verständnis des IO-EFA-Sensorverhaltens, erhält man durch die Berechnung der Feldverteilung mit Hilfe der Maxwell'schen Gleichungen. Unter der Annahme einer ortskonstanten Brechzahl erhält man die homogenen Wellengleichungen für die elektrische Feldstärke \vec{E} und die magnetische Feldstärke \vec{H} [32, 33].

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{n^2}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{B.1})$$

$$\nabla^2 \vec{H} - \frac{n^2}{c^2} \cdot \frac{\partial^2 \vec{H}}{\partial t^2} = 0 \quad (\text{B.2})$$

n ist der Brechungsindex im jeweiligen Medium, c die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum und ∇ der Nabla-Operator ($\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$). Der allgemeine Lösungsansatz für die homogenen Differentialgleichungen lautet beispielsweise für den elektrischen Feldvektor \vec{E} am Ort \vec{r} :

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(\vec{r}) \cdot e^{-i\omega t} \quad (\text{B.3})$$

Dieser Lösungsansatz ist in einen orts- und einen zeitabhängigen Term separiert. Für eine ebene Welle, die sich in z -Richtung ausbreitet, kann für den ortsabhängigen Term

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}(x, y) \cdot e^{i\beta z} \quad (\text{B.4})$$

geschrieben werden [33]. Bei β handelt es sich um die Phasenausbreitungskonstante in z -Richtung. Durch Einsetzen von Gleichung (B.4) in Gleichung (B.3), ergibt sich für den allgemeinen Lösungsansatz somit:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}(x, y) \cdot e^{-i(\omega t - \beta z)} \quad (\text{B.5})$$

Setzt man diesen Lösungsansatz in die homogene Wellengleichung für die elektrische Feldstärke (B.1) ein, so erhält man folgende Beziehung:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(x, y)}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \vec{E}(x, y)}{\partial y^2} + [k^2 n^2 - \beta^2] \vec{E}(x, y) = 0 \quad (\text{B.6})$$

$$\text{mit: } k = \frac{\omega}{c} = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (\text{B.7})$$

Aus der Herleitung von Gleichung (B.6) ergibt sich die Beziehung (B.7) für die Vakuumwellenzahl k , die durch den Quotienten aus der Phasengeschwindigkeit ω und der Lichtgeschwindigkeit c definiert ist [28]. Durch Umformen mit $\omega = 2\pi \frac{c}{\lambda}$ erkennt man, daß bei der Ausbreitung von monochromatischem Licht die Vakuumwellenzahl k umgekehrt proportional zur Wellenlänge λ ist. Bei vektorieller Betrachtung ist die Wellenzahl k der Betrag des Wellenvektors \vec{k} .

Im Falle eines, wie in Abbildung 2.4 dargestellt, in y -Richtung unendlich ausgehenden Filmwellenleiters werden in Gleichung (B.6) alle partiellen Ableitungen $\frac{\partial}{\partial y}$ zu null, so daß sich folgende Beziehung ergibt:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(x, y)}{\partial x^2} + [k^2 n^2 - \beta^2] \vec{E}(x, y) = 0 \quad (\text{B.8})$$

Zur Berechnung der elektrischen Feldverteilung in einem asymmetrischen Filmwellenleiter ist das Gleichungssystem, welches für die einzelnen Brechzahlbereiche aus Gleichung (B.8) erhalten wird, zu lösen [33]:

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(x, y)}{\partial x^2} + [k^2 n_s^2 - \beta^2] \vec{E}(x, y) = 0 \quad (\text{B.9})$$

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(x, y)}{\partial x^2} + [k^2 n_f^2 - \beta^2] \vec{E}(x, y) = 0 \quad (\text{B.10})$$

$$\frac{\partial^2 \vec{E}(x, y)}{\partial x^2} + [k^2 n_c^2 - \beta^2] \vec{E}(x, y) = 0 \quad (\text{B.11})$$

Die gesuchte Wellenfunktion muß an den Phasengrenzen stetig und die erste Ableitung ebenfalls stetig sein. Für negative $(k^2 n^2 - \beta^2)$ -Werte erhält man Exponentialfunktionen und für positive Werte sinusförmige Lösungen. Die in einem asymmetrischen Filmwellenleiter möglichen Moden sind in Abbildung B.1 für die TE-Polarisation skizziert [107].

Bei gegebener Wellenlänge des Lichtes und gegebenen Brechzahlen der Wellenleiterschichten ist der Verlauf der Lösungsfunktion für das obige Gleichungssystem allein von der Größe der Phasenausbreitungskonstanten β und damit nach Gleichung (2.5) letztendlich vom Einfallswinkel der Mode abhängig. Physikalisch unsinnig ist der Fall a, wenn $\beta > kn_f$ ist, da dann nur exponentielle Lösungen erlaubt sind und somit die elektrische Feldstärke in Substrat und Deckmaterial unbegrenzt anwächst. Erst wenn $kn_s < \beta < kn_f$ ist, wird das Licht im Wellenleiter geführt. Unter Berücksichtigung der Randbedingungen bei der Lösung der obigen Gleichungen sind nur

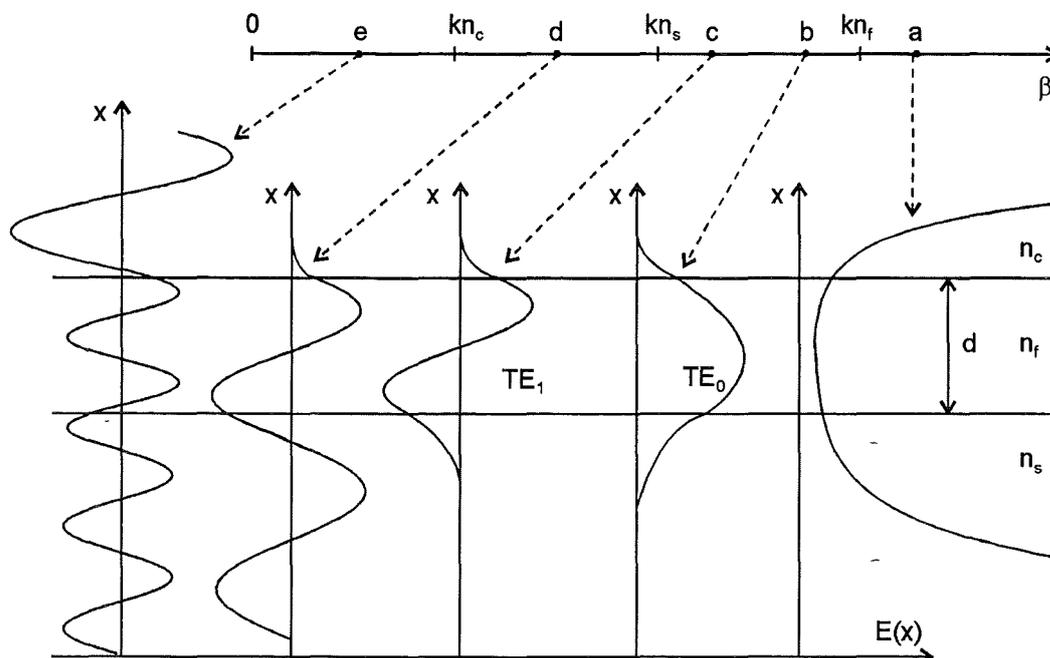


Abbildung B.1: Diagramm der in einem Filmwellenleiter möglichen Moden [107].

diskrete β -Werte erlaubt. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung B.1 für die TE_0 -Mode (Fall b) und TE_1 -Mode (Fall c) dargestellt. Die Indizes 0 und 1 beziehen sich dabei auf die Anzahl der Knotenebenen der jeweiligen Feldfunktion. In den optisch dünneren Medien beobachtet man dann exponentiell abklingende elektrische Felder. Substratmoden werden erhalten, wenn der Wert von β zwischen kn_c und kn_s liegt (Fall d). Das Licht wird noch geführt, doch der Filmwellenleiter koppelt dabei ständig Energie in das Substrat aus. Dieser Effekt wird bei Kopplern genutzt. Ist β kleiner als kn_c , so wird das Licht nicht mehr geführt, da die Energie die wellenleitende Zone ungehindert verlassen kann (Fall e). Im geometrisch-optischen Modell entspricht dies kleinen Einfallswinkeln zur Flächennormalen der Phasengrenze, bei denen der Lichtstrahl das Schichtsystem überwiegend durchdringt und dabei lediglich gebrochen wird.

B.2 Tabellen

Tabelle B.1: Eigenschaften des 3" Substratglases BGG31 von Schott.

Bezeichnung	BGG31
Glassystem	SiO ₂ /Al ₂ O ₃ /B ₂ O ₃ /Na ₂ O/F
Na ₂ O-Gehalt [mol%]	12.5
n(589 nm)	1.4655
n(1610 nm)	1.4535
Max. Brechzahlhub	0.065 (Ag ⁺ -Austausch)
Glastemperatur [°C]	437

Tabelle B.2: Strukturparameter der einzelnen IO-Sensortypen. Herstellungsbedingt können die geraden Teilstücke zur Polierkante um ±0.2 cm variieren.

Strukturelement	Sensortypen			
	18.1 cm	37.3 cm	57.3 cm	102.8 cm
3/4-Kreis, Radius [mm]	26	-	-	-
Gerade Verbindungsstücke zur Polierkante [mm]	29	28	31	33
Spirale:				
Startradius [mm]	-	23	25	25
Endradius [mm]	-	22	23.5	23.2
Schleifenabstand [mm]	-	0.5	0.5	0.3
Anzahl der Schleifen	-	2	3	6
Halbkreisradius [mm]	-	11	17	17
Kreuzungswinkel	90°	90°	65.2°	64.4°

Tabelle B.3: Einfügedämpfungen der charakterisierten IO-Sensoren vor (B_v) und nach (B_n) Ankleben der Faserkopplungen und Wechselwirkungsstrecken im unverpackten L_0 und verpackten L_1 Zustand sowie experimentelle Zuordnung.

Seriennummer	B_v [dB]	B_n [dB]	L_0 [cm]	L_1 [cm]	Eingesetzt für:
5577	-	16.1	18.1 ± 0.2	-	Sensorkennlinien
5638	-	13.9	18.1 ± 0.2	17 ± 0.2	Kalibrationen
5667	-	15	18.1 ± 0.2	17 ± 0.2	Kalibrationen
E3	11.4	14	37.3 ± 0.2	36 ± 0.2	Kalibrationen
E4	12.3	13.3	37.3 ± 0.2	36 ± 0.2	Sensorkennlinien
E7	14.5	17.5	57.3 ± 0.2	-	Sensorkennlinien
F6	13.8	16.4	57.3 ± 0.2	56 ± 0.2	Kalibrationen
H4	17.8	-	102.8 ± 0.2	-	Sensorkennlinien

Tabelle B.4: Physikalische Eigenschaften ausgewählter Chlorkohlenwasserstoffe [108, 109]. Die in der Literatur angegebenen Sättigungslöslichkeiten s in Wasser unterscheiden sich teilweise erheblich. Bei den in dieser Arbeit erfolgten Messungen wurde der CKW in einem Überschuß zu 2.8 l Wasser gegeben, 24 h bei RT gerührt. Die Sättigungskonzentration wurde mittels UV-Referenzanalytik bestimmt.

Substanz	Molmasse [g mol ⁻¹]	Dichte [g cm ⁻³]	Siedepkt. [°C]	s [mg l ⁻¹]	n_D^{20}
1,1,1-Trichlorethan	133.41	1.325	74.1	950 ^a 1320 ^b 1310 ^c	1.4377
1,1-Dichlorethen	96.94	1.214	31.6	2200 ^a 2500 ^d 2260 ^c	1.4247
Trichlorethen	131.4	1.465	86.7	1070 ^a 1370 ^b 1320 ^c	1.4782
Tetrachlorethen	165.8	1.623	121.2	150 ^{a,b}	1.5055

^aNach [108]

^bNach [109]

^cEigene Messung.

^dNach [110]

B.3 Experimentelle Ergebnisse

Tabelle B.5: Molare dekadische Extinktionsskoeffizienten ϵ_m verschiedener Chlorkohlenwasserstoffe in Wasser im UV-Bereich (Referenzanalytik). Kalibrationskoeffizienten mit mittlerem Fehler, Reststandardabweichung σ_y und Korrelationskoeffizient r .

Substanz	Auswertewellenlänge [nm]	Basislinie [nm]	ϵ_m [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	Ordinatenabschnitt [cm ⁻¹]	r
					σ_y [cm ⁻¹]
1,1,1-Trichlorethan	205	280	175.0 ±2.2	-0.0003 ±0.0071	0.9995 0.0154
Trichlorethen	225	240	1981.9 ±4.6	0.0006 ±0.0162	0.9998 0.0602
1,1-Dichlorethen	200	230	5594 ±33.3	0 ±0.0454	0.9995 0.1246

Tabelle B.6: Systemabhängige, effektive Extinktionskoeffizienten ϵ verschiedener CKW (Modellanalyte) gelöst in Tetrachlorethen. Die Bestimmung erfolgte im für IO-EFA-Messungen relevanten NIR-Bereich (Kapitel 3.5.4.1). Um zu den EFA-Experimenten möglichst vergleichbare Bedingungen zu bekommen, wurden diese Werte mit dem Diodenarrayspektrometer und dem NIR-Filterphotometer gemessen.

	CH ₃ -CCl ₃	CH ₂ =CCl ₂	CHCl=CCl ₂
NIR-Filterphotometer			
Auswertekanal: C; Basiskanal: R			
ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	0.0227	0.1012	0.1286
$m_y(\epsilon)$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	0.0007	0.0036	0.0135
Auswertekanal: K; Basiskanal: R			
ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	0.0972	0.0243	0.0159
$m_y(\epsilon)$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	0.0021	0.0009	0.0008
Diodenarrayspektrometer			
Auswertewellenl. [nm]	-	1608-1613	1645-1655
Basiswellenlänge [nm]	-	1572-1595	1580-1630
ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	-	0.3775	0.5576
$m_y(\epsilon)$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	-	0.0062	0.0172
Auswertewellenl. [nm]	-	1654-1660	-
Basiswellenlänge [nm]	-	1572-1595	-
ϵ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	-	0.2551	-
$m_y(\epsilon)$ [l mol ⁻¹ cm ⁻¹]	-	0.0075	-

Tabelle B.7: Herstellungsbedingungen UV-vernetzter Polysiloxane: Belichtungsdauer t_{bel} mit ultraviolettem Licht und Brechungsindex n_D^{20} im vernetzten Zustand. Beurteilung der ausgehärteten Schichten sowie Verhalten in Wasser (+/-: als IO-EFA-Sensormembran geeignet bzw. ungeeignet).

Bez.	Zusammensetzung	t_{bel} [min]	n_D^{20}	+/-
	Beurteilung			
PUV/1	EP/V2; 1.3 m% DEAP	10-30	1.4100	-
	transparenter, leicht klebriger Film			
PUV/2	EP/V1; 1.2 m% DEAP	120	1.407	-
	transparenter, leicht klebriger Film mit gewellter Oberfläche			
PUV/3	EP/H2; EP/V2 mit SiH/SiVi ≈ 5 ; 1.2 m% DEAP	20	1.4060	-
	transparent, spröde			
PUV/4a	EP/H2; EP/V2 mit SiH/SiVi ≈ 1 ; 1 m% DEAP	20	1.4080	-
	transparent, gummiartig			
PUV/4b	EP/H2; EP/V2 mit SiH/SiVi ≈ 1 ; 1.8 m% DEAP	20	1.4085	-
	transparent, glasartig hart			
PUV/4c	EP/H2; EP/V2 mit SiH/SiVi ≈ 1 ; 3 m% DEAP	20	1.4095	-
	transparent, glasartig hart			
PUV/5	EP/M; EP/V2; EP/P2 (1:1:3); 1.8 m% DEAP	20	1.4236	-
	transparent, gummiartig			
PUV/6	EP/M; EP/V2; EP/P2 (1:1:4.7); 2.0 m% DEAP	10	1.4255	-
	transparent, gummiartig			
PUV/7	EP/A2; EP/A3 (1:1); 1.5 m% DEAP	20	1.441	+
	transparent, glasartig glatt			
PUV/8	EP/A2; EP/A3 (3:1); 1.5 m% DEAP	20	1.447	+
	transparent, glasartig glatt			
PUV/9	EP/A2; 1.5 m% DEAP	10-20 ^a	1.455	+
	transparent, glasartig glatt			
PUV/10a	EP/A1; EP/A2 (1:9); 0.5 m% DEAP	20	1.458	+
	transparent, glasartig glatt			
PUV/10b	EP/A1; EP/A2 (1:9); 1 m% DEAP	20	1.458	+
	transparent, glasartig glatt			
PUV/10c	EP/A1; EP/A2 (1:9); 1.7 m% DEAP	20	1.458	+
	transparent, glasartig glatt			
PUV/11	EP/A1; EP/A2 (1:3); 1.5 m% DEAP	5 ^a	1.462	+
	transparent, glasartig glatt, wenig elastisch			

^a In Vorversuchen zur Ermittlung der Wasseraufnahme und der Ermittlung des Acrylumsatzes wurden Polymerstreifen mit 1, 3, 5, 10, 20 Min. Belichtungszeit präpariert.

Tabelle B.8: IO-Sensorparameter der mit verschiedenen Polysiloxanen beschichteten und ggf. silanisierten IO-Wellenleiter: beschichtete Wechselwirkungsstrecke L , Membrandicke d und Polymerbrechungsindex n_D^{20} . Simultanspektrometereinstellungen: Belichtungszeit t_e und Größenordnung der Detektorsignale bezogen auf einen Auslesevorgang im Bereich von 1600–1620 nm abzüglich Dunkelstrom. $T(4h)$: Transmission durch IO-EFA-Sensor nach 4 h in Kontakt mit Wasser bezogen auf den trockenen Zustand in Raumluft (20.0 °C).

Chip	Polymer	L [cm]	d [μm]	n_D^{20}	t_e [ms]	Signal [Counts]	$T(4h)$ [%]
5638	PUV/1	17	95	1.4100	340	11500	65
5577	PUV/3	17	52	1.4060	340	15500	81/61/45
5577	PUV/4a	17	39.3	1.4080	340	13500	38
5638	PUV/4b	17	49.6	1.4085	340	15500	72
5638	PUV/4c	17	33.3	1.4095	340	16500	73
5638	PUV/5	17	55	1.4236	220	12000	83
5638	PUV/6	17	33	1.4255	260	14000	75/44
a5638	PUV/7	17	18.7	1.441	240	5500	12
	5 m% $(\text{H}_3\text{CO})_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ in Methanol/Wasser (4:1)						
b5638	PUV/7	17	6	1.441	200	8300	100
	2 m% $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ in 1,1,1-Trichlorethan						
5667	PUV/8	17	26	1.447	160	13500	7
	unsilanisiert, verworfen aufgrund der Wasserempfindlichkeit						
a5638	PUV/8	17	26	1.447	340	15000	100
	3 m% $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ in 1,1,1-Trichlorethan, Ablösung der Membran bei hohen Trichlorethenkonzentrationen (720 mg l^{-1})						
b5638	PUV/8	17	24	1.447	340	14500	98
	3 m% $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ in 1,1,1-Trichlorethan, schlechte Benetzung bei Beschichtung						
a5667	PUV/9	17	18.7	1.455	340	12500	1
	3 m% $\text{Cl}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ in 1,1,1-Trichlorethan, schlechte Benetzung bei Beschichtung						
5638	PUV/9	17	24.6	1.455	340	10500	95
	unsilanisiert, bei Wasserkontakt steigt Transmission auf 115 %						
b5667	PUV/9	17	21	1.455	360	6000	65
	2 m% $\text{Cl}_2(\text{CH}_3)\text{SiCH}=\text{CH}_2$ in 1,1,1-Trichlorethan						
a-E3	PUV/9	36	ca. 10	1.455	400	3500	89
	2 m% $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ in 1,1,1-Trichlorethan						
b-E3	PUV/11	36	18	1.462	400	9000	100
	5 m% $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ in Ethanol						
F6	PUV/11	56	19	1.462	800	3500	100
	5 m% $\text{Cl}_3\text{SiCH}=\text{CH}_2$ in Ethanol						

Tabelle B.9: IO-Sensorempfindlichkeiten ermittelt über Kalibrationen für Trichlorethen und 1,1-Dichlorethen, gemessen mit dem Diodenarrayspektrometer (Regressionsparameter der Sensorsignal-Konzentrations-Kurven im linearen Bereich sowie deren Bestimmungsfehler und Reststandardabweichung σ_y zur Regression).

L [cm]	Sensor, Membranpolymer	n_D^{20}	S [l mol ⁻¹]	Ordinatenabschnitt	σ_y	r
Differenzextinktionssignale: Trichlorethen						
17	5638, PUV/5	1.4236	18.4 ± 1.6	-0.0247 ± 0.0061	0.0042	0.9778
17	5638, PUV/6	1.4255	12.1 ± 1.1	-0.0120 ± 0.0042	0.0018	0.9832
17	5638, PUV/7	1.441	17.6 ± 0.9	0.0039 ± 0.0016	0.0028	0.9900
17	5638, PUV/8	1.447	32.2 ± 1.4	-0.0013 ± 0.0029	0.0044	0.9940
17	5638, PUV/9	1.455	35.1 ± 1.0	-0.0393 ± 0.0020	0.0022	0.9982
17	b5667, PUV/9	1.455	41.9 ± 1.5	-0.0053 ± 0.0021	0.0042	0.9911
36	a-E3, PUV/9	1.455	42.4 ± 6.4	-0.0035 ± 0.0096	0.0098	0.9372
36	b-E3, PUV/11	1.462	80.5 ± 3.5	-0.0034 ± 0.0026	0.0052	0.9895
56	F6, PUV/11	1.462	150.6 ± 1.4	-0.0016 ± 0.0012	0.0037	0.9993
966	Fasersonde	-	88.3 ± 2.5	-0.0015 ± 0.0018	0.0027	0.9984
Differenzextinktionssignale: 1,1-Dichlorethenbestimmungen						
56 ^a	F6, PUV/11	1.462	38.4 ± 1.7	0.0009 ± 0.0013	0.0023	0.9946
56 ^b	F6, PUV/11	1.462	28.0 ± 1.4	0.0005 ± 0.0011	0.0019	0.9851
Basislinienextinktion: Trichlorethen						
17	s. o.	cNicht auswertbar!				
36	a-E3, PUV/11	cNicht auswertbar!				
36	b-E3, PUV/11	1.462	26.7 ± 0.5	0.0017 ± 0.0005	0.0015	0.9933
56	F6, PUV/11	1.462	35.5 ± 1.3	0.0003 ± 0.0017	0.0022	0.9959
966	Fasersonde	-	-	0.0030 ± 0.0098 ^d	-	-
Basislinienextinktion: 1,1-Dichlorethen						
56	F6, PUV/11	1.462	-	-0.0017 ± 0.0029 ^d	-	-

^a Differenzextinktionssignal der DCE-Bande bei 1610 nm

^b Differenzextinktionssignal der DCE-Bande bei 1657 nm

^c Instabile und driftende Extinktion durch Feuchtigkeit im Gehäuse, bzw. feuchtigkeitsempfindliches Membranpolymer.

^d Kein Trend erkennbar, statistische Streuung um Mittelwert.

Tabelle B.10: IO-Sensorsignale des 36 cm Sensors b-E3 bei Kalibrationen für verschiedene Modellanalyte, gemessen mit dem Filterphotometer. (Regressionsparameter der Sensorsignal-Konzentrations-Kurven im linearen Bereich sowie deren Bestimmungsfehler und Reststandardabweichung σ_y zur Regression).

Signal	S [l mol ⁻¹]	Ordinatenabschnitt	σ_y	r
Trichlorethen				
$\Delta E(C-R)$	38.2 ± 1.4	-0.0016 ± 0.0014	0.0033	0.9877
$\Delta E(K-R)$	45.3 ± 2.5	0.0010 ± 0.0025	0.0060	0.9728
$E(R)$	29.1 ± 2.0	-0.0022 ± 0.0020	0.0049	0.9586
1,1,1-Trichlorethan				
$\Delta E(C-R)$	3.8 ± 0.7	0.0019 ± 0.0008	0.0012	0.8958
$\Delta E(K-R)$	19.7 ± 0.9	-0.0003 ± 0.0011	0.0015	0.9923
$E(R)$	-	-0.0005 ± 0.0038^a	-	-
Tetrachlorethen				
$\Delta E(C-R)$	42.8 ± 4.5	0.0008 ± 0.0009	0.0011	0.9836
$\Delta E(K-R)$	241.6 ± 17.7	0.0017 ± 0.0023	0.0026	0.9947
$E(R)$	250.3 ± 17.4	-0.0020 ± 0.0033	0.0043	0.9928

^a Kein Trend erkennbar, statistische Streuung um Mittelwert.

Tabelle B.11: Pyknometrisch gemessene Dichten verschieden ausgehärteter Siliconproben bei 20 °C sowie maximaler Bestimmungsfehler der Messung.

Silicon	ρ [g ml ⁻¹]
PUV/5	0.997 ± 0.003
PUV/7	1.048 ± 0.004
PUV/8	1.082 ± 0.005
PUV/9	1.093 ± 0.005
PUV/10a	1.102 ± 0.005
PUV/10b	1.101 ± 0.005
PUV/10c	1.102 ± 0.004
PUV/11	1.125 ± 0.006

B.4 Diagramme und Spektren

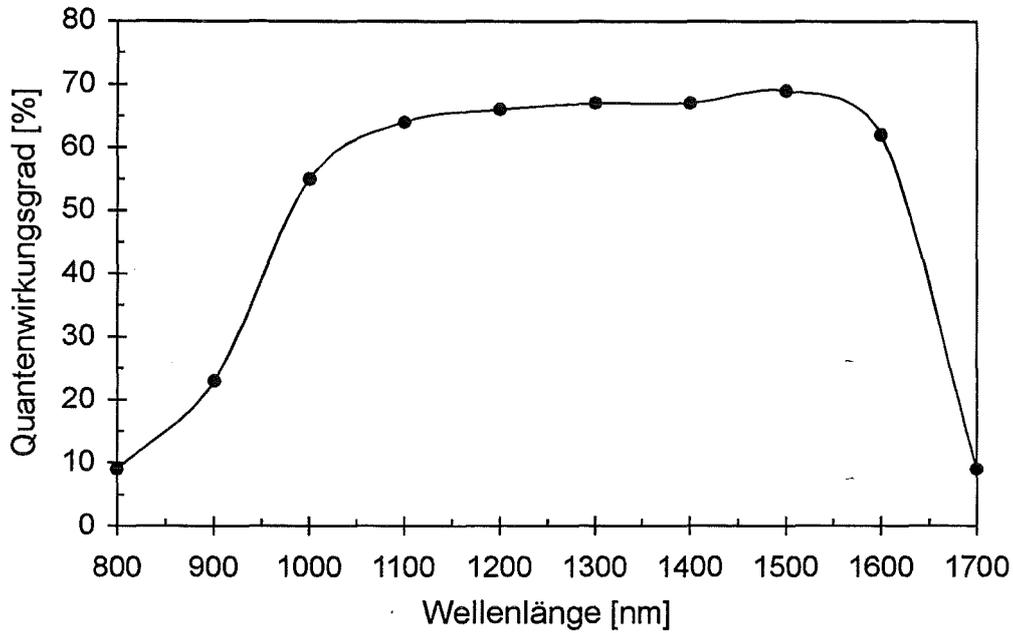


Abbildung B.2: Quantenausbeute der InGaAs-Diodenzeile im Wellenlängenbereich von 800 bis 1700 nm.

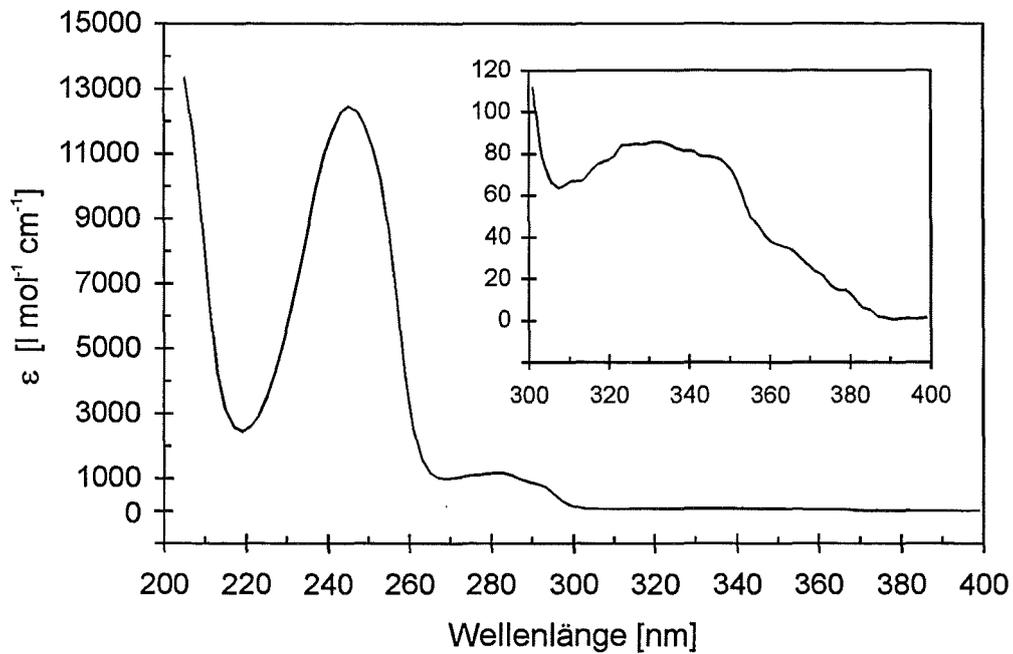


Abbildung B.3: UV-Spektrum von 2,2-Diethoxyacetophenon gelöst in Diethylether.

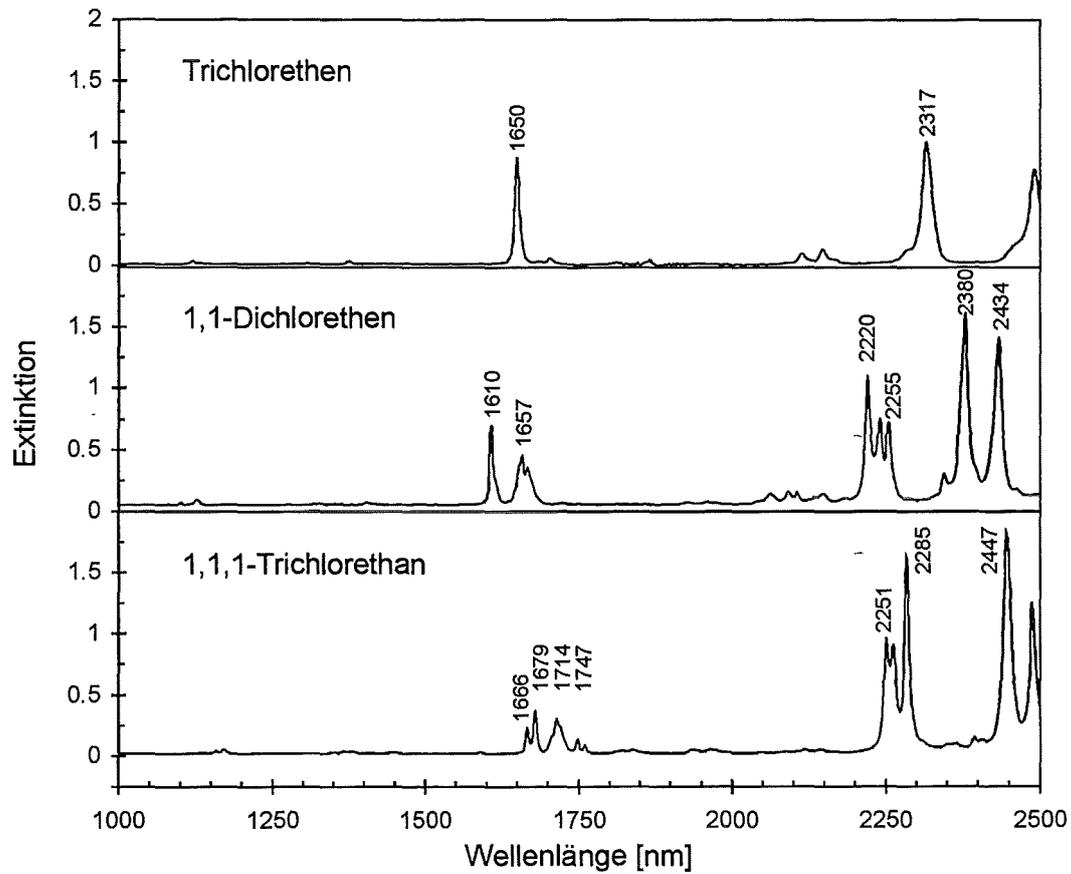


Abbildung B.4: NIR-Spektren der in Reinsubstanz gemessenen Modellanalyte (Küvettschichtdicke: 1mm, Cary 2400).

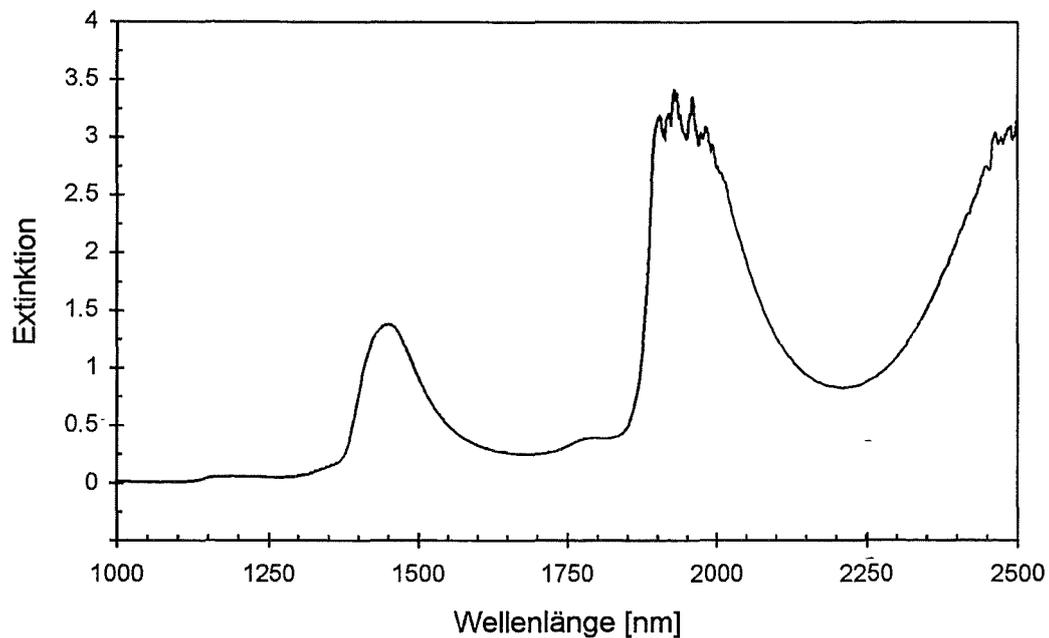


Abbildung B.5: NIR-Spektrum von Wasser (Küvettdicke: 1mm, Cary 2400).

B.4.1 ^1H -NMR-Spektren

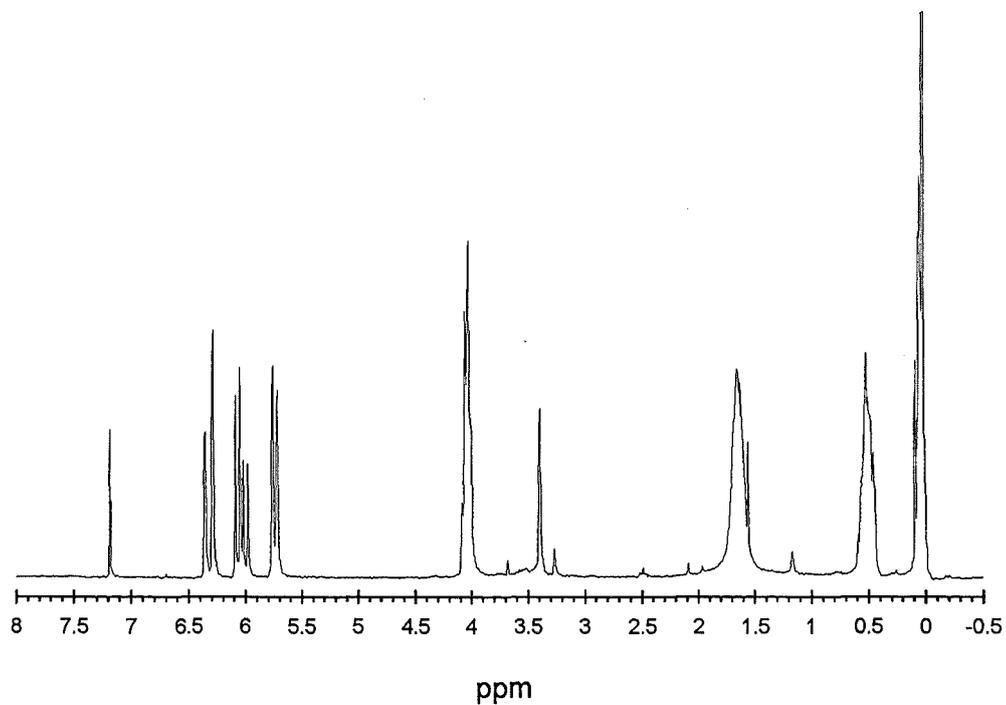


Abbildung B.6: ^1H -NMR-Spektrum: Poly(acryloxypropylmethylsiloxan) EP/A1.

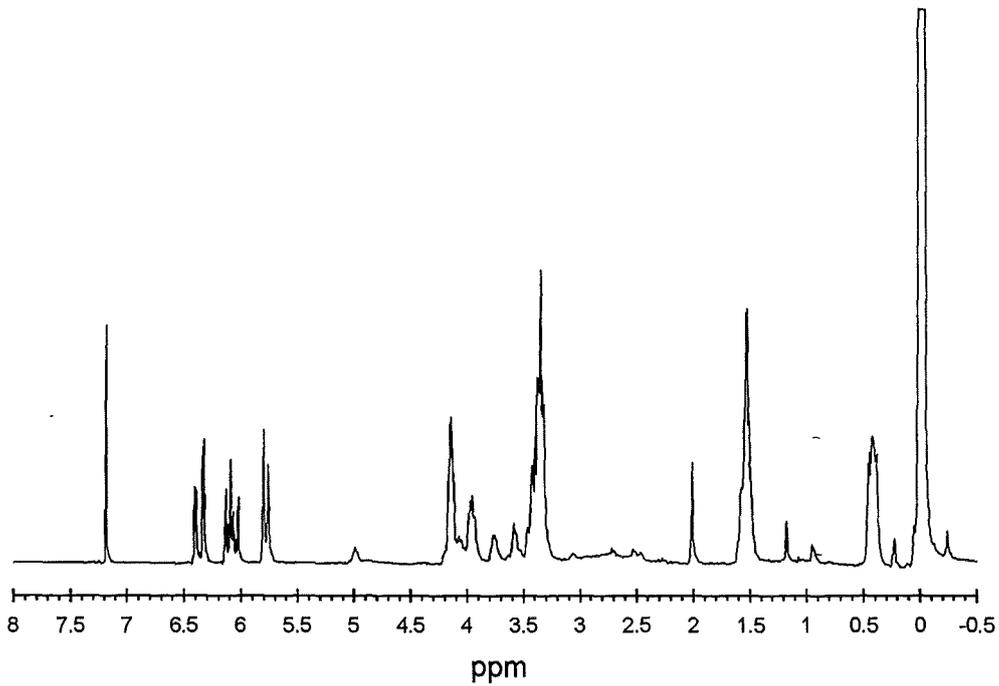


Abbildung B.7: ¹H-NMR-Spektrum: Poly(3(2'-hydroxy-3'-propenoat-propoxy)propyl-methylsiloxan-co-dimethylsiloxan) EP/A2.

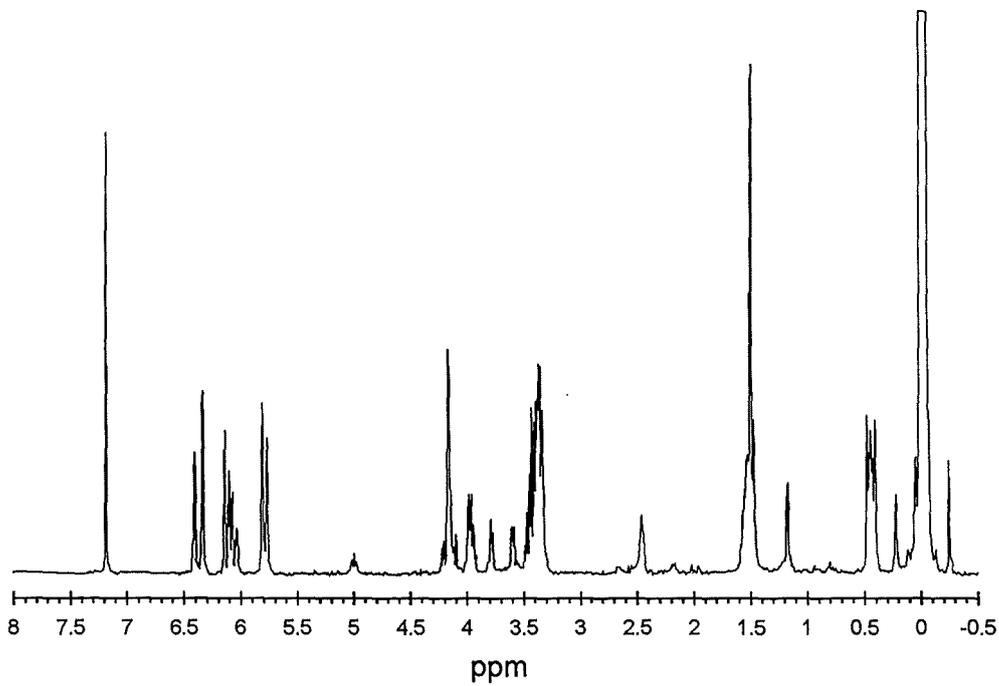


Abbildung B.8: ¹H-NMR-Spektrum: (3(2'-hydroxy-3'-propenoat-propoxy)propyl-dimethylsilyl)-terminiertes PDMS EP/A3.

Tabelle B.12: Chemische Verschiebungen δ und Intensitäten der Protonen-Signale von den Eduktpolymeren EP/A1, EP/A2 und EP/A3 gelöst in CDCl_3 (CHCl_3 -Signal: $\delta = 7.24$ ppm).

Protonen	δ [ppm]	Intensität
EP/A1: Poly(acryloxypropylmethyloxan)		
Si-CH ₃	(-0.05)-0.1	18.9
Si-CH ₂ -C	0.4-0.55	12.2
Si-C-CH ₂ -C	1.55-1.7	16.5 ^a
-OH	3.4	4.2
C-CH ₂ -O-(C=O)	3.95-4.05	12.2
H ₂ C=CH-(C=O)-O	5.7-5.75; 5.95-6.05; 6.25-6.35	5.7; 5.7; 5.7
EP/A2: Poly(3(2'-hydroxy-3'-propenoat-propoxy)propyl-methyloxan-co-dimethyloxan)		
Si-CH ₃	(-0.05)-0.05	18.5
Si-CH ₂ -C	0.4-0.5	1.5
Si-C-CH ₂ -C	1.5-1.6	2.0 ^a
C-CH ₂ -O-CH ₂ -C	3.3-3.45	3.0
C-CHOH-CH ₂ -O(C=O) ^b	3.55-3.65; 3.7-3.8	0.3; 0.3
	3.9-4.0; 4.1-4.2	0.6; 1.1
H ₂ C=CH-(C=O)-O	5.75-5.8; 6.0-6.15; 6.35-6.45	0.7; 0.7; 0.7
EP/A3: (3(2'-hydroxy-3'-propenoat-propoxy)propyl-dimethylsilyl)-terminiertes PDMS		
Si-CH ₃	(-0.05)-0.05	18.4
Si-CH ₂ -C	0.4-0.5	0.6
Si-C-CH ₂ -C	1.45-1.55	1.0 ^a
C-CH ₂ -O-CH ₂ -C	3.3-3.5	1.2
C-CHOH-CH ₂ -O(C=O) ^b	3.58-3.62; 3.78-3.82	0.125; 0.125
	3.95-4.03; 4.1-4.25	0.3; 0.5
H ₂ C=CH-(C=O)-O	5.78-5.82; 6.03-6.17; 6.35-6.42	0.3; 0.3; 0.3

^a Intensitäten durch verunreinigtes Lösungsmittel erhöht

^b Mischung mit dem isomeren Baustein: C-CH(O-C=O)-CH₂-OH

Anhang C

Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

C.1 Abkürzungen

ATR	Abgeschwächte Totalreflexion
CKW	Chlorkohlenwasserstoff
CVD	Chemical Vapour Deposition (chemische Gasphasenabscheidung)
DCE	1,1-Dichlorethen
DSC	Difference Scanning Calorimetry
EFAS	Evaneszent-Feld-Absorptions-Sensor
EP	Eduktpolymer
FZK	Forschungszentrum Karlsruhe
HOMO	Highest occupied molecular orbital
HTV	Hochtemperaturvulkanisierend
IO	Integrierte Optik, integriert-optisch
IO-EFAS	Integriert-optischer Evaneszent-Feld-Absorptions-Sensor
IR	Infrarot
KW	Kohlenwasserstoffe
LHKW	Leichtflüchtige Halogenkohlenwasserstoffe
LUMO	Lowest unoccupied molecular orbital
MCI	Methylchloroform, 1,1,1-Trichlorethan
NIR	Nahes Infrarot
NWG	Nachweisgrenze
PCS	Polymer Clad Silica
PDMS	Poly(dimethylsiloxan)
RDS	Rate Determining Step (geschwindigkeitsbestimmender Schritt)
RNF	Refracted Near Field
RTV	Raumtemperaturvulkanisierend
TCE	Trichlorethen

C.2 Symbole

∇		Nabla-Operator, $\nabla = (\frac{\partial}{\partial x}, \frac{\partial}{\partial y}, \frac{\partial}{\partial z})$
α	$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	molarer Absorptionskoeffizient
α_D	cm^{-1}	Dämpfungskoeffizient
α_e	$\text{m}^2 \text{ CV}^{-1}$	Elektronenpolarisierbarkeit
β	nm^{-1}	Phasenausbreitungskonstante
δ	μm	Diffusionsgrenzschichtdicke
ϵ_0	$\text{CV}^{-1} \text{ m}^{-1}$	elektrische Feldkonstante $8.854 \cdot 10^{-12} \text{ CV}^{-1} \text{ m}^{-1}$
ϵ_m	$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
ϵ	$\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$	effektiver molarer dekadischer Extinktionskoeffizient
γ		Faktor zur Berücksichtigung der Spektrometer- bzw. Photometerauflösung
κ		Absorptionsindex
λ	nm	Wellenlänge
μ_i	J mol^{-1}	Chemisches Potential eines Stoffes in der Phase i
μ_i°	J mol^{-1}	Chem. Standardpotential eines Stoffes in der Phase i
ν	$\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$	kinematische Viskosität
ν_0	s^{-1}	Schwingungsfrequenz
ω	s^{-1}	Phasen- bzw. Winkelgeschwindigkeit
Φ		Phasenverschiebung
ρ	kg m^{-3}	Dichte
σ_B		Standardabweichung des Blindwerttauschs
σ_y		Reststandardabweichung einer Regression (Standardfehler des Prognosewerts)
τ	s	Diffusionszeitkonstante
τ'	min	Zeitkonstante des Filmkinetikmodells
Θ		Einfallswinkel zwischen Wellen- und Flächennormalen
Θ_c		kritischer Einfallswinkel

A	m^2	Fläche
a		Ordinatenabschnitt einer Ausgleichsgeraden
a_i	mol l^{-1}	Aktivität eines Stoffes in der Phase i
B	dB	Dämpfung
b		Steigung einer Ausgleichsgeraden
c_i	mol l^{-1}	Konzentration eines Stoffes in der Phase i
c	m s^{-1}	Lichtgeschwindigkeit $2.99793 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$
c_{NWG}	mol l^{-1}	Konzentration an der Nachweisgrenze
c_0	mol l^{-1}	Konzentration eines Stoffes in der wäßrigen Phase
d	μm	Sensormembrandicke
d	cm	optische Weglänge
D	$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient eines Stoffes im Polymer
D_w	$\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	Diffusionskoeffizient eines Stoffes in Wasser
E		Extinktion (spektr. dekadisches Absorptionsvermögen)
E	J	Energie
\vec{E}	N C^{-1}	elektrische Feldstärke
f	mm	Brennweite
\vec{H}	A m^{-1}	magnetische Feldstärke
h	m	Wellenleiterdicke
h	J s	Planckkonstante $6.626 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$
I		Intensität
I_0		Intensität der Referenzmessung
I_d		Intensität des Dunkelstromes
J	$\text{mol m}^{-2}\text{s}^{-1}$	Teilchenfluß
$K_{p/w}$		Verteilungskoeffizient zwischen Polymer und Wasser
k	nm^{-1}	Vakuumwellenzahl
L	m	Wellenleiterlänge auf IO-Sensoren
M		maximale Anzahl geführter Moden
M	g mol^{-1}	Molmasse
m		Modenindex
m_a		Mittlerer Fehler des Ordinatenabschnittes a
m_b		Mittlerer Fehler der Steigung b
m_i		Interferenzordnung, ganze Zahl
NA		Numerische Apertur
N_A	mol^{-1}	Avogadrokonstante $6.022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
n		Brechungsindex
n_c		Brechungsindex des Superstrats (Cladding)
n_f		Brechungsindex der wellenleitenden Zone
n_p		Polymerbrechungsindex
n_s		Brechungsindex des Substrats

r		Reflexionskoeffizient
r		Korrelationskoeffizient
R	$\text{JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$	Gaskonstante $8.314 \text{ JK}^{-1}\text{mol}^{-1}$
R_m	$\text{m}^3\text{mol}^{-1}$	Molrefraktion
\vec{r}	m	Ortsvektor
S	l mol^{-1}	Sensitivität
s	mol l^{-1}	Wasserlöslichkeit
T	K	Temperatur
T_b	K	Verdampfungstemperatur
T_g	$^{\circ}\text{C}$	Glastemperatur
t	s	Zeit
t_{90}	min	Sensoransprechzeit
v		Schwingungsquantenzahl
v	m s^{-1}	Strömungsgeschwindigkeit
X_{Gl}		Anharmonizitätskonstante
x	m	Wegstrecke, Ortskoordinate
x_i		Molenbruch der Komponente i
x_i		Variable i eines Meßwertes $y_i = f(x_i)$
\bar{x}		Mittelwert aller Variablen x_i
Y_{Gl}		Anharmonizitätskonstante
y_i		Meßwert in Abhängigkeit von der Größe x_i
\tilde{y}_i		Erwartungswert für y_i nach einer Kalibrierfunktion
\bar{y}		Mittelwert aller Meßwerte y_i
\bar{y}_B		Mittelwert über mindestens 20 Blindwertsignale

Literaturverzeichnis

- [1] E. Hilmer. *Sanierung CKW-kontaminierter Standorte*. VDI-Bildungswerk, Handbuch Altlasten, UTEC, Linz, 22–23.11.1989, 11. Vortrag.
- [2] W. Forth, K.-G. Eckert. Toxikologie chlorhaltiger Verbindungen. *GIT Fachz. Lab.*, (8):797–802, 1992.
- [3] Allgemeine Rahmen-Verwaltungsvorschrift über Mindestanforderungen an das Einleiten von Abwasser (Rahmen-Abwasser VwV) von 25. Nov. 1992, Anhang 49: Mineralölhaltiges Abwasser. *BAnz. Nr. 233b*, 11.12.1992.
- [4] H.-J. Hoffmann. Moderne Methoden der Wasseranalytik (3). *Labor Praxis*, Seite 397, Mai 1991.
- [5] DIN 38407 Teil 4. Bestimmung von leichtflüchtigen Halogenkohlenwasserstoffen (LHKW). Beuth Verlag GmbH, Berlin, Mai 1988.
- [6] DIN 38409 Teil 14. Bestimmung der adsorbierbaren organisch gebundenen Halogene (AOX). Beuth Verlag GmbH, Berlin, März 1985.
- [7] DIN 38409 Teil 18. Bestimmung von Kohlenwasserstoffen. Beuth Verlag GmbH, Berlin, Februar 1981.
- [8] G. Gauglitz, J. Krause-Bonte. Spectral Interference Refractometry by Diode Array Spectrometry. *Anal. Chem.*, 60:2609–2612, 1988.
- [9] W. Nahm. Weißlichtinterferenz an dünnen Schichten. *Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Tübingen*, 1992.
- [10] J. J. Ingenhoff. Charakterisierung organischer, anorganischer und biologischer Superstratdeckschichten mit Hilfe integriert optischer Interferometerbausteine. *Dissertation, Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität Tübingen*, 1994.
- [11] W. Lukosz, Th. Brenner, V. Briguet, Ph. M. Nellen, P. Zeller. Output grating couplers on planar waveguides as integrated optical sensors. *Eur. Conf. Integrated Optics (ECIO '89), Paris, France; Proc. SPIE*, 1141:192–200, 1989.
- [12] W. Lukosz, Ph. M. Nellen, Ch. Stamm, P. Weiss. Output Grating Couplers on Planar Waveguides as Integrated Optical Chemical Sensors. *Sensors and Actuators*, B1:585–588, 1990.

- [13] K. K. Kuhn. Evaluation of a planar optic waveguide as a platform for evanescent field chemical sensor development. *Dissertation, Univ. Washington, Seattle, USA (Univ. Microfilms Int., Order No. DA 9409329)*, 1993.
- [14] R. Wyzgol. Optimierung der Bestimmung organischer Stoffe in Luft und Wasser mit Hilfe der Infrarotanalyse extrahierender Membranen. *Dissertation, GHS Essen*, 1989.
- [15] R. Krska, K. Taga, R. Kellner. New IR-fiber chemical sensor for in situ measurements of chlorinated hydrocarbons in water. *Applied Spectroscopy*, 47:1484-1487, 1993.
- [16] M. D. DeGrandpre, L. W. Burgess. A fiber-optic FT-NIR evanescent field absorbance sensor. *Applied Spectroscopy*, 44:273-279, 1990.
- [17] J. Bürck, J.-P. Conzen, H.-J. Ache. A fiber optic evanescent field absorption sensor for monitoring organic contaminants in water. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 342:394-400, 1992.
- [18] J.-P. Conzen. Entwicklung und Charakterisierung einer faseroptischen Meßsonde zur quantitativen In-situ-Bestimmung wäßriger Lösungen von Chlorkohlenwasserstoffen. *Dissertation, Universität Karlsruhe und KfK-Bericht Nr. 5302, Kernforschungszentrum Karlsruhe*, 1994.
- [19] J.-P. Conzen, J. Bürck, H.-J. Ache. Determination of chlorinated hydrocarbons in water by fiber-optic evanescent wave spectroscopy and partial least-squares regression. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 348:501-505, 1994.
- [20] J. Bürck, J.-P. Conzen, G. Klunder, B. Zimmermann, H.-J. Ache. *Vor-Ort-Bestimmung chlorierter Kohlenwasserstoffe in Grundwasser mit einem faseroptischen Evanescent-Wave-Sensor*, Band 1, Seite 923-924. F. Arendt, G. J. Annokkée, R. Bosman, W. J. van den Brink; Contaminated Soil '93. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Netherlands, 1993.
- [21] E. Sensfelder, J. Bürck, H.-J. Ache. Determination of hydrocarbons in water by evanescent wave absorption spectroscopy in the near-infrared region. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354:848-851, 1996.
- [22] B. Zimmermann. Herstellung, Charakterisierung und Optimierung von Siloxanpolymerbeschichtungen für optische Sensoren auf der Basis von Absorptionsmessungen im evaneszenten Feld. *Dissertation, Universität Karlsruhe und FZKA-Bericht Nr. 5514, Forschungszentrum Karlsruhe Technik und Umwelt*, 1995.
- [23] B. Zimmermann, J. Bürck, H.-J. Ache. Studies on siloxane polymers for NIR-evanescent wave absorbance sensors. *Sensors and Actuators B*, 41:45-54, 1997.
- [24] H.-J. Lilienhof, E. Voges, D. Ritter, B. Pantschew. Field-induced index profiles of multimode ion-exchanged strip waveguides. *IEEE*, 18:1877-1883, 1982.
- [25] L. Roß. Integrated optical components in substrate glasses. *Glastech. Ber.*, 62:285-297, 1989.

- [26] T. Findalky. Glass waveguides by ion exchange: a review. *Optical Engineering*, 24:244–250, 1985.
- [27] E. Voges, H.-J. Lilienhof. Integrierte Optik in Glas. *Laser und Optoelektronik*, 20:76–85, 1988.
- [28] E. Hecht. *Optik*. Kapitel 2, 4 ; Addison-Wesley, 1989.
- [29] T. Tamir. *Topics in Applied Physics – Integrated Optics*, Kapitel 2. Theory of Dielectric Waveguides, H. Kogelnik, Seite 13–81. Springer Verlag, Berlin, 1982.
- [30] M. Börner, R. Müller, R. Schiek, G. Trommer. *Elemente der integrierten Optik*. B. G. Teubner Stuttgart, 1990.
- [31] F. Goos, H. Hänchen. Ein neuer und fundamentaler Versuch zur Totalreflexion. *Annalen der Physik*, 1:333–346, 1947.
- [32] R. G. Hunsperger. *Integrated Optics: Theory and Technology*, Kapitel 2–3. Springer Verlag, Berlin, 1982.
- [33] D. Engelage. *Lichtwellenleiter in Energie- und Automatisierungsanlagen*, Kapitel 2, 6. Hüthig Verlag, Heidelberg, 1986.
- [34] G. B. Hocker, W. K. Burns. Mode dispersion in diffused channel waveguides by the effective index method. *Appl. Optics*, 16:113–118, 1977.
- [35] N. J. Harrick. *Internal Reflection Spectroscopy*, Kapitel II.B–C, III.C. John Wiley & Sons, New York, 1967.
- [36] D. Gloge. Weakly guiding fibers. *Appl. Opt.*, 10:2252–2258, 1971.
- [37] G. Schröder. *Technische Optik*. Kapitel 5.1, Vogel Buchverlag Würzburg, 6. Auflage, 1987.
- [38] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*, Kapitel 2.5, 3.4, 3.5. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 2. Auflage, 1985.
- [39] P. W. Atkins. *Physikalische Chemie*, Kapitel 18.3, 27.3. Verlag Chemie, Weinheim, 1987.
- [40] O. H. Wheeler. Near infrared spectra of organic compounds. *Chem. Rev.*, 59:629–666, 1959.
- [41] L. G. Weyer. Near-infrared spectroscopy of organic substances. *Applied Spectroscopy Reviews*, 21:1–43, 1985.
- [42] K. Molt. Grundlagen und Anwendungen der modernen NIR-Spektroskopie, Teil 1. *GIT Fachz. Lab.*, 36:107–113, 1992.
- [43] J. Brandrup, E. H. Immergut. *Polymer Handbook*. John Wiley & Sons New York, 3. Auflage, 1989.
- [44] R. H. Wiley. Relation between Specific Refractivity of Polymers and Atomic Structure of Polymer Unit. *Ind. Eng. Chem.*, 38:959–960, 1946.

- [45] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier. *Makromolekulare Chemie*. Birkhäuser Verlag, Basel, 1993.
- [46] J. Ackermann, V. Damrath. Chemie und Technologie der Silicone II. *Chemie in unserer Zeit*, 23:86–99, 1989.
- [47] *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 4. Auflage, 1982.
- [48] A. Tomanek. *Silicone und Technik*. Hanser Verlag, München, 1990.
- [49] Symposium am 28. April 1989. *Silicone, Chemie und Technologie*. Vulkan-Verlag, Essen, 1989.
- [50] W. Noll. *Chemie und Technologie der Silicone*. Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- [51] J. M. Zeigler, F. W. G. Fearon. *Advances in Chemistry Series 224: Silicon-Based Polymer Science, A Comprehensive Resource*. American Chemical Society, Washington D. C., 1990.
- [52] F. S. Kipping. *Proc. chem. Soc.*, 20:15, 1904.
- [53] R. Schliebs, J. Ackermann. Chemie und Technologie der Silicone I. *Chemie in unserer Zeit*, 21:121–127, 1987.
- [54] C. Elschenbroich, A. Salzer. *Organometallchemie*, Kapitel 8.1, Seite 124–128. Teubner Stuttgart, 3. Auflage, 1990.
- [55] Wacker Chemie. Verfahren zum Herstellen von klebrige Stoffe abweisenden Überzügen. DE-OS 2,736,499, 1977/79.
- [56] J. Cooper. From liquid to thermoset elastomer: efficient new silicone technology. *Mod. Plast. Int.*, 2:50–55, 1979.
- [57] M. L. Dunham, D. L. Bailey, R. Y. Mixer. New curing system for silicone rubber. *Ind. Eng. Chem.*, 49:1373–1377, 1957.
- [58] J. G. E. Wright, C. S. Oliver. Dimethylsilicone elastomeres and method of preparation the same. U. S. Patent 2,488,565, 7.9.1948.
- [59] E. L. Warrick. Verfahren zur Herstellung von elastomeren Siloxan-Körpern insbesondere von Preßlingen schwammähnlichen Charakters. West German Pat. 934910; [U.S. Prior. 22.10.1946], 1946.
- [60] U. Müller, H.-J. Timpe, H. Rösler. Photohärtung von Siliconen. *Plaste Kautsch.*, 34:183–190, 1987.
- [61] H.-J. Timpe, R. Wagner, U. Müller. Photovernetzung von Siliconen. *Adhäsion*, 29(10):28–35, 1985.
- [62] H.-J. Timpe. *Photopolymere*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1988.

- [63] U. Müller, H.-J. Timpe, K.-G. Häusler, K. Peters, R. Wagner. Lichtinitiierte Polymer- und Polymerisationsreaktionen. *Acta Polymerica*, 41:54–59, 1990.
- [64] Wacker-Chemie. Neue Organopolysiloxane, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung dieser Organosiloxane. DE-OS 32, 22, 839, 1982/83.
- [65] Wacker Chemie. Neue Organosiloxane, Verfahren zu ihrer Herstellung und Verwendung dieser Organosiloxane. DE-OS 3,222,839, 1982/83.
- [66] C. G. Roffey. *Photopolymerisation of Surface Coatings*, Kapitel 3. John Wiley, New York, 1982.
- [67] K. G. Denbigh. The Polarisabilities of Bonds I. *Trans. Faraday Soc.*, 36:936–948, 1940.
- [68] R. B. Beevers. Critical angle refractometric method for the examination of polymer films. *Lab. Pract.*, 22:272–276, 1973.
- [69] R. O. Sauer. Group and bond refractions in organosilicon liquids. *J. Amer. Chem. Soc.*, 68:954–962, 1946.
- [70] E. L. Warrick. The application of bond refractions to organo-silicon chemistry. *J. Amer. Chem. Soc.*, 68:2455–2459, 1946.
- [71] E. A. Guggenheim. *Mixtures*. Oxford University Press, 1952.
- [72] R. B. Hermann. The Correlation of Hydrocarbon Solubility in Water with Cavity Surface Area. *The Journal of Physical Chemistry*, 19:2754–2759, 1972.
- [73] D. S. Blair, L. W. Burgess, A. M. Brodsky. Study of Analyte Diffusion into a Silicone-Clad Fiber-Optic Chemical Sensor by Evanescent Wave Spectroscopy. *Applied Spectroscopy*, 49(11):1636–1645, 1995.
- [74] M. Baerns, H. Hofmann, A. Renken. *Chemische Reaktionstechnik*, Band 1, Kapitel 6.3, Seite 148–150. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1987.
- [75] E. Fitzer, W. Fritz. *Technische Chemie*, Kapitel 12. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 3. Auflage, 1989.
- [76] H. G. Zachmann. *Mathematik für Chemiker*, Kapitel 15, Seite 519–523. Verlag Chemie, Weinheim, 4. Auflage, 1987.
- [77] W. Jost. *Diffusion*, Seite 55–58. Verlag Dietrich Steinkopf, Darmstadt, 1957.
- [78] *Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie*. Band 1, Kapitel 3.2, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 4. Auflage, 1982.
- [79] R. Mc Gregor. *Diffusion and Sorption in Fibers and Films*, Band 1, Kapitel 14, Seite 172–179. Academic Press, London, 1974.
- [80] W. Vielstich. Der Zusammenhang zwischen Nernstscher Diffusionsschicht und Prandtlscher Strömungsgrenzschicht. *Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges.*, 57:646, 1953.

- [81] W. Hayduk, H. Laudie. Prediction of Diffusion Coefficients for Nonelectrolytes in Dilute Aqueous Solutions. *AIChE J.*, 20:611–615, 1974.
- [82] J. Mayer, J. Bürck, H.-J. Ache. Optimisation of an integrated optical evanescent wave absorbance sensor for the determination of chlorinated hydrocarbons in water. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 354:841–847, 1996.
- [83] W. Kern. *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*, Kapitel 3, Seite 111–131. Park Ridge, NJ: Noyes Publ., 1993.
- [84] M. R. Rosen. From treating solution to filler surface and beyond. *J. Coat. Technol.*, 50:70–83, 1978.
- [85] E. P. Plueddemann. *Silane Coupling Agents*. Plenum Press, New York, 1982.
- [86] F. W. Küster, A. Thiel. *Rechentafeln für die Analytik*. Walter de Gruyter, Berlin, 102. Auflage, 1982.
- [87] G. L. Brown. Clustering of Water in Polymers. In *Water in Polymers*, Seite 441–450. S. P. Rowland, American Chemical Society, Washington, 1980.
- [88] C. Taupin, M. Dvolaitzky, R. Ober. Structure of Microemulsions: Role of the Interfacial Flexibility. *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis.*, 3:62–74, 1984.
- [89] J. M. Watson, G. S. Zhang, P. A. Payne. The diffusion mechanism in silicone rubber. *Journal of Membrane Science*, 73:55–71, 1992.
- [90] E. P. Plueddemann. Chemistry of silane coupling agents. In D. E. Leyden, W. T. Collins, Herausgeber, *Silylated surfaces*. Gordon and Breach, New York, 1980.
- [91] D. O. Hummel. *Atlas der Polymer- und Kunststoffanalyse*. Verlag Chemie, Weinheim, 3. Auflage, 1991.
- [92] H. Kriegsmann. Spektroskopische Untersuchungen an Siliciumverbindungen (XI). *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 64:541–545, 1960.
- [93] H. Kriegsmann. Spektroskopische Untersuchungen an Siliciumverbindungen (XII). *Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, 64:848–852, 1960.
- [94] H. Günzler, H. Böck. *IR-Spektroskopie*. Kapitel 5, Verlag Chemie, Weinheim, 2. Auflage, 1988.
- [95] G. Socrates. *Infrared Characteristic Group Frequencies*, Kapitel 18. John Wiley, New York, 1980.
- [96] S. Pawlenko. *Organosilicon Chemistry*. Kapitel 5, Walter de Gruyter & Co., Berlin, 1986.
- [97] W. W. Simons. *The Sadtler Handbook of Proton NMR-Spectra*. Sadtler Research Laboratories, Inc., 1978.
- [98] G. Kraus, G. Gauglitz. Application and comparison of algorithms for the evaluation of interferograms. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 344:153–157, 1992.

- [99] H. Landolt, R. Börnstein. *Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*. Band 2, Springer Verlag, Berlin, 6. Auflage, 1969.
- [100] E. Lax. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Band I – Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften*. Springer-Verlag, Berlin, 1967.
- [101] J. Bürck, J. Mayer, B. Zimmermann, H.-J. Ache. Integrated optical sensor for chemical analysis on near-infrared evanescent wave absorbance measurements. *SPIE*, 2508:243–252, 1995.
- [102] H.-D. Försterling, H. Kuhn. *Praxis der Physikalischen Chemie*, Kapitel 5. VCH, Weinheim, 2. Auflage, 1985.
- [103] H.-J. Bartsch. *Mathematische Formeln*. Buch- und Zeit-Verlagsgesellschaft mbH, Köln, 1986.
- [104] W. Gottwald. *Instrumentell-analytisches Praktikum*, Kapitel 4. VCH, Weinheim, 1996.
- [105] IUPAC. Nomenclature, Symbols, Units and their Usage in Spectrochemical Analysis. (II). Data Interpretation. *Pure and Appl. Chem.*, 45:101, 1976.
- [106] G. Schwedt. *Taschenatlas der Analytik*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1992.
- [107] H. F. Taylor, A. Yariv. Guided wave optics. *Proc. IEEE*, 62:1044–1060, 1974.
- [108] *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Band A6, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 5. Auflage, 1986.
- [109] J. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano. *Organic Solvents*, Band 2. John Wiley & Sons, New York, 4. Auflage, 1986.
- [110] P. T. DeLassus, D. D. Schmidt. Solubilities of Vinyl Chloride and Vinylidene Chloride in Water. *J. Chem. Eng. Data*, 26(3):274–276, 1981.