



KfK 5433
Dezember 1994

Kolloid- und Farbstoffuntersuchungen mit der transversalen photothermischen Ablenkung

Q. E. Khuen, W. Faubel, H. J. Ache
Institut für Radiochemie
Projekt Mikrosystemtechnik

Kernforschungszentrum Karlsruhe

KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Institut für Radiochemie

Projekt Mikrosystemtechnik

KfK 5433

Kolloid- und Farbstoffuntersuchungen mit der transversalen photothermischen Ablenkung

Q. E. Khuen, W. Faubel, H. J. Ache

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0303-4003

Zusammenfassung

Das wichtigste Charakteristikum der transversalen photothermischen Ablenkung ist die Detektionsmethode, die keine Intensitätsänderung, sondern die Ortsänderung Δs des Lichtflecks des Sondenlasers auf dem positionsempfindlichen Detektor mißt. Die Ortsänderung wird durch einen Temperaturgradienten dT/dy in der Meßlösung hervorgerufen, der über den Brechungsindex-Gradienten dn/dT bzw. dn/dy den Sondenlaserstrahl ablenkt. Die Gradienten wiederum entstehen durch die Absorption des Anregungslaserlichtes bzw. der in Wärme umgewandelten Lichtenergie. Die eigentliche Detektion erfolgt auf kleinstem Raum in der Meßlösung, wobei die Dimension der Küvette keine Rolle spielt; beeinflussend ist vielmehr die radiale Ausdehnung und Energieverteilung dE/dy des Anregungslichtstrahls. Das sog. „Detektionsvolumen“ V_{det} im Kreuzungspunkt von Sonden- und Anregungslaserstrahl ist daher klein ($V_{det} \cdot 0,2 \text{ mm}^3$). Ebenso klein kann der Spalt zwischen Glaswand, wo der Anregungslaserstrahl eintritt, und dem Detektionsvolumen gehalten werden ($d = 0,1 \text{ mm}$). Dies ist für die Messung von Farbstoffen hoher Extinktion wichtig, da bei zu großem Abstand die Anregungsenergie beim Erreichen des Detektionsvolumen zu sehr abgeschwächt ist, was zu nichtlinearen Meßreihen führt.

Es kann ein großer Linearitätsbereich der konzentrationsabhängigen Signale über fünf Größenordnungen festgestellt werden ($a_{10} = 1 \cdot 10^{-4}$ bis $a_{10} = 10 \text{ cm}^{-1}$), ohne daß eine Änderung der Meßanordnung vorgenommen werden muß (Schichtdicke etc.). Darüber hinaus läßt sich bei nichtlinearem Signalverlauf bei noch höheren Extinktionen messen. Trotz dieser grossen Linearität konnte eine gute Nachweisgrenze im UV-Bereich ($\lambda = 364 \text{ nm}$) erreicht werden ($a_{pTA} = 1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$).

Bei den Untersuchungen von eigentlich nicht absorbierenden Polystyrol Kolloiden mit verschiedener Partikelgröße können anhand des thermischen Verhaltens bei cw-modulierter Anregung zwei Typen unterschieden werden: Kolloide mit kleinem Partikelradius ($r_p \leq 30 \text{ nm}$) zeigen lineare Konzentrationsabhängigkeiten mit der photothermischen Ablenkung, während Kolloide mit großem Partikelradius ($r_p \geq 110 \text{ nm}$) exponentiell zunehmende Konzentrationsmeßreihen liefern, bei wesentlich gesteigerter Empfindlichkeit.

Die Messungen der moduliert angeregten photothermischen Ablenkung im fließenden Medium zeigen eine Wanderung und Verformung des mit einem Lock-In Verstärker phasenabhängig gemessenen Temperaturgradienten. Ebenso ändert sich deutlich der Verlauf des zeitabhängigen Signals. Eine asymmetrische Änderung des Ablenkungsprofils, die durch freie Konvektion erklärt werden kann, ist schon bei stationären Messungen zu beobachten.

Temperaturabhängige Messungen zeigen einen Anstieg des photothermischen Ablenkungssignals bei zunehmender Gesamttemperatur des Mediums, die bei der moduliert angeregten Ablenkung fast ausschließlich mit der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex-Gradienten $dn/dT = F(T)$ erklärt werden kann. Meßreihen mit einer schwachen Analytkonzentration und cw-modulierter Anregung liefern eine gute Übereinstimmung mit den interferometrisch erhaltenen Werten für dn/dT für Wasser von anderen Autoren.

Summary

Measurements of colloids and textile dyes with the transversal photothermal deflection spectroscopy

Photothermal deflection spectroscopy (PDS) has recently emerged as a very sensitive method for the detection of traces of environmental pollutants in water. PDS experiments are generally categorised as being either transverse or collinear. The geometry of the collinear arrangement is advantageous because the beams can interact over a long distance, thereby yielding a greater signal magnitude, however, with the disadvantages of light scattering and absorption of the excitation beam by higher analyte concentrations on its long way across the samples. For these reasons, we investigated the partially very highly concentrated textile dyes samples in the transverse PDS beam arrangement (from $a_{10} = 1 \cdot 10^4$ to $a_{10} = 10$ cm⁻¹). The detection limit of the transverse PDS beam arrangement is $a_{10} = 1 \cdot 10^4$ cm⁻¹.

Firstly, stray-light, due to light scattering is a well known error in spectrophotometric measurements, because it can influence the measurements of environmental samples, usually containing particles. For this reason, transverse PDS was investigated to find out how light scattering in a transparent sample influences the observed PDS signal. Thus the influence of e.g. colloids in environmental samples can be estimated. The PDS-signal as a function of the latex colloid concentration is as follows: With a sphere diameter of 60 nm a nearly linear increase is obtained, whereas an exponential curve fits to 220 nm spheres, with higher sensitivity.

Secondly, in the context of a future commercial exploitation of the PDS in e.g. process control, in-line measurements on flowing media are mandatory. Hence it follows, that we investigated the influence of the flow velocity of the sample and laser pulse duration on the PDS signal, either with a 4,5 Hertz modulated cw laser or a 10 ns pulse width dye laser. Whereas the pulsed PDS signal profile is only slightly changed by the velocity of the medium, a shift of the signal-profile is seen in the cw-case. Also the shape of the profile changes: the PDS signal at maximum deflection in the negative direction decreases whereas the signal at the maximum deflection in positive direction increases with increasing velocity of the medium.

Thirdly, the theoretical evaluation of the temperature dependence due to the thermal deflection signal $S(T)$ refers to the temperature function of the refractive index $n(T)$. The calculation of the first derivative of refractive index $dn/dT = F(T)$ can be explained by the Lorentz local field treatment. Since our previous interest was the measurement of pesticides, we choose the excitation wavelength of $\lambda = 365$ nm in UV. In this region the deflection signal of pure water is too low to be detected. Our measurements with PDS and an analyte depicts a nearly linear growth with increasing temperature.

Inhalt

Kapitel 1 Einführung.....	1
1. 1. Überblick.....	1
1. 2. Problemstellung der Arbeit.....	5
Kapitel 2 Aufbau der photothermischen Ablenkung	7
2. 1. cw-modulierte Laseranregung.....	7
2. 2. Gepulste Anregung	10
Kapitel 3 Experimentelle Parameter.....	12
3. 1. Verwendete Reagenzien.....	12
3. 1. 1. Farbstoffe aus der Textilindustrie	12
3. 1. 2. Pestizide aus der Landwirtschaft.....	14
3. 2. Das Ablenkungsprofil der thermischen Linse	15
3. 3. Zeitabhängiger Verlauf des Meßsignals	19
3. 3. 1. cw-modulierte Anregung.....	19
3. 3. 2. Gepulste Anregung.....	22
3. 4. Variation der Anregungsenergie	23
3. 5. Der Linearitätsbereich des konzentrationsabhängigen Signals	25
3. 6. Die Nachweisgrenze im UV Bereich	28
Kapitel 4 Kolloide als Analyten.....	33
4. 1. Die Streuspektren der Kolloide.....	33
4. 2. Konzentrationsabhängige Kolloid-Messungen	40
4. 2. 1. cw-modulierte Anregung bei 364 nm.....	41
4. 2. 2. cw-modulierte Anregung bei 514,5 nm.....	46
4. 2. 3. Gepulste Anregung bei 364 nm.....	48
4. 2. 4. Das Kolloid- Signalprofil bei der gepulsten Anregung	51
4. 3. Untersuchungen von Suspensionen	53
4. 3. 1. Farbige Kolloid.....	53
4. 3. 2. Milch	55
4. 4. Nachweisgrenze mit Kolloiden als Untergrund.....	56
4. 5. Interpretation der Meßergebnisse	57
4. 5. 1. Lichtstreuung	57
4. 5. 2. Bewegung der Kolloid-Partikel.....	59
4. 5. 3. Partikelzahl und Wärmeleitung im Kolloid.....	60
4. 5. 4. Formaler Ansatz über die Energiebilanz	62
4. 6. Abschließender Vergleich der Kolloidergebnisse	64
Kapitel 5 Durchflußmessungen	66
5. 1. Vorversuch mit nichtlaminarer Strömung	66
5. 2. Die Apparatur für laminare Durchflußmessungen.....	67
5. 3. Gepulste Anregung	68

5. 4. cw-modulierte Anregung.....	70
5. 4. 1. Durchfluß-Messung, phasenunabhängiger Lock-In.....	70
5. 4. 2. Zeitabhängiges Signal bei laminarer Strömung	70
5. 4. 3. Durchfluß-Messung, phasenabhängiger Lock-In.....	75
Kapitel 6 Temperaturabhängigkeit der Messungen	79
6. 1. Allgemeine Betrachtung der Temperaturabhängigkeit	79
6. 2. Aufbau der thermostatisierbaren Küvettenhalterung	81
6. 3. Ergebnisse der photothermischen Ablenkung	81
6. 3. 1. Messungen mit DNOC	81
6. 3. 2. Messung einer Erbiumlösung.....	84
Kapitel 7 Schlußbetrachtung	86
8 Anhang	88
8. 1. Thermische Ablenkung	88
8. 2. Das laserangeregte Temperaturprofil.....	91
Literaturverzeichnis	96

Kapitel 1

Einführung

1. 1. Überblick

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit besteht darin komplizierte, wässrige Systeme wie Kolloide mit der rechtwinklig gekreuzten photothermische Ablenkung zu untersuchen. Vorliegende Arbeiten von [BOHNERT 1992] und [SCHULZ 1994] zeigen, daß die photothermischen Verfahren in idealen wässrigen Systemen eine mindestens um eine Größenordnung bessere Nachweisgrenze besitzen als ein herkömmliches Gitterspektrometer (CARY 2400, Varian).

Die photothermische Ablenkung gehört zur Gruppe der photothermischen Methoden, die auch die Photoakustik [ROSENZWEIG 1990], das „thermal lensing“¹ [DOVICI 1987] und interferometrische photothermische Methoden [MONSON et al. 1989] enthält. Diese Methoden detektieren indirekt Temperaturänderungen in einem Medium, die durch Lichtabsorption erzeugt wurden. Die photothermische Ablenkung wird durch den ortsabhängigen Brechungsindex-Gradienten beeinflusst, der mit dem Temperatur-Gradienten gekoppelt ist.

Generell lassen sich die photothermischen Phänomene wie folgt erklären: In Abhängigkeit von den Moleküleigenschaften (Quantenausbeute) findet eine vollständige oder teilweise Umwandlung der absorbierten elektromagnetischen Strahlungsenergie in thermische Energie statt. Bei der Absorption werden die höheren Singulettzustände S einschließlich überlagerter Schwingungen angeregt. Von diesen höheren Zuständen S_2, \dots, S_n folgt eine strahlungslose Desaktivierung nach S_1 ; dabei geht die gespeicherte Energie in Rotations- und Translationsfreiheitsgrade über, wobei sich die Erhöhung der Translationsenergie in Wärme äußert („Internal Conversion“)[PERKAMPUS 1993]. Der S_1 -Zustand wird bei nicht lumineszierenden Substanzen durch nichtstrahlende Relaxationsmechanismen auf den Grundzustand S_0 desaktiviert.

Bei den photothermischen Verfahren wird die optische Anregung über eine Messung der Temperaturänderung ΔT bzw. der dadurch induzierten Änderung weiterer Größen, wie des Brechungsindex $n(T)$, erfaßt. Analog zur Fluoreszenz oder Phosphoreszenz können nun diese thermischen Desaktivierungsvorgänge im Nanosekundenbereich ablaufen oder, als Phosphoreszenz, langsamer verlaufen [TAM 1988, Kap. 1]. Die Phosphoreszenz tritt bevorzugt bei schweren Atomen mit starker Spin-Bahn Kopplung auf [WEDLER 1985, S. 565].

Zur Erzeugung der Temperaturänderung wird bei den photothermischen Verfahren vorzugsweise ein Lichtstrahl mit definiertem Intensitätsprofil und hoher Intensität verwendet, wie er von einem Laser erzeugt wird. Es lassen sich zusammenfassend drei zeitabhängige Verfahren zur optischen Anregung unterscheiden [BRASLAVSKY 1989]:

¹ Nach [PERKAMPUS 1993] wird in dieser Arbeit der Begriff „thermal lensing“ für eine Detektionsmethode verwendet.

- * Die erste Anregungsart benutzt eine kontinuierliche Lichtquelle. Induzierte thermische Relaxationsvorgänge lassen sich über eine einmalige Temperatursteigerung nachweisen.
- * Im zweiten Fall erfolgt die Anregung mit einem kurzen Lichtpuls von ca. 10 ns (10^{-5} ms). Der diffusionskontrollierte maximale thermische Gradient baut sich anschließend in einem Zeitraum von ca. 0,1 ms auf. Zur Anregung dient eine Excimer-Farbstofflaserkombination.
- * Im dritten Fall erfolgt die Anregung mit einem langen Lichtpuls, der etwa 100 ms dauert. Bei dieser Anregungsart ist die kontinuierliche (CW) Lichtquelle moduliert, z. B. durch einen mechanischen Chopper („Lichtstrahl-Zerhacker“). Der thermische Gradient baut sich nun während der Pulsdauer auf; durch die lange Pulsdauer wird das Signal störepfindlicher.

Zur Beobachtung und genauen Messung der erzeugten Temperaturänderung innerhalb einer absorbierenden wäßrigen Lösung stehen im allgemeinen mehrere Detektionsverfahren zur Verfügung, die im Institut für Radiochemie größtenteils eingesetzt werden:

- * Direkte Messung des durch die aufgenommene Energie induzierten Temperaturanstiegs des Mediums bei kontinuierlicher Anregung (optische Kalorimetrie, Laserkalorimetrie).
- * Messen des Unterschiedes der optischen Weglänge zweier kohärenter Lichtstrahlen (photothermische Interferometrie)[FAUBEL et al. 1994].
- * Detektion der durch die thermische Ausdehnung bewirkten Druckänderungen in der Probe und der daraus resultierenden Schallwelle (Photo- oder Optoakustik). [ADELHELM 1992, KHUEN et al. 1990].
- * Bestimmung des Brechungsindex-Gradienten im Lichtweg. Räumlich begrenzte Änderungen des Brechungsindex n lassen sich über den Brechungsindex-Gradienten dn/dy , der einen zweiten Lichtstrahl beeinflusst, erkennen. (photothermische Ablenkung, -Linse) [SCHULZ 1994, KHUEN et al. 1994, BOHNERT 1992].

Auf den letzten Punkt wird näher eingegangen, da diese Prinzipien in dieser Arbeit verwendet werden: Die innerhalb der Probe im Lichtweg des Anregungslasers erreichte Temperaturerhöhung ΔT erzeugt eine geringere Dichte² als in der Umgebung des absorbierenden Mediums. Über die mit ihr korrelierende Brechungsindexänderung Δn entsteht so eine Zerstreulinse. Diese kann mit einer Gradientenindexlinse verglichen werden und soll „thermische Linse“ genannt werden [GORDEN et al. 1965]. Als Lichtstrahl zur Detektion dieser Linse läßt sich ein weiterer „Sonden“-Laserstrahl mit geringer Intensität verwenden, wie er z. B. von einem He-Ne Laser erzeugt wird ($\lambda = 632,8$ nm).

² bei z. B. Wasser unter 4 °C kehren sich die Verhältnisse um.

Es können folgende Techniken zur Detektion mit dem Sonden-Laserstrahl beschrieben werden:

- Bei der gekreuzt (transversal) angeregten thermischen Aufweitung wird der Sondenlaserstrahl in einem Winkel zum Anregungslaserstrahl geführt und so auf das Zentrum der thermischen Linse fokussiert, daß er aufgeweitet³ wird. Die Abschwächung pro Flächeneinheit, hervorgerufen durch diese Aufweitung, wird mit einer hinter einer Lochblende befindlichen Photodiode ermittelt. Der Durchmesser der Lochblende gibt eine bestimmte Flächengröße vor und ist kleiner als der Durchmesser des Sondenlaserstrahls. Die Position dieser „Detektionsfläche“ befindet sich im Laserstrahlzentrum. Diese Methode wird hier kurz transversales „thermal lensing“ genannt [PERKAMPUS 1993]; ihre Eigenschaften werden in der Arbeit von [SCHULZ 1994] dargestellt.
- Am Rand der thermischen Linse wird der Sonden-Laserstrahl durch den dort herrschenden Brechungsindex-Gradienten des Mediums abgelenkt. Die Ablenkung des Strahles wird mit einem positionsempfindlichen Detektor gemessen [LIGHT 1986]. Damit ist eine ortsabhängige Charakterisierung der thermischen Linse möglich was ein großer Vorteil gegenüber dem „thermal lensing“ ist, da nun die Lichtintensität des Sondenlasers selbst nur noch eine untergeordnete Rolle spielt. Das Detektionsverfahren reagiert auf eine geometrische Verschiebung eines Lichtflecks, so daß gleichmäßig verteiltes Fremd- oder Streulicht die Ablenkungsmessung nicht beeinflusst. Die Methode wird transversale „photothermische Ablenkung“ genannt [JACKSON et al. 1981]. Ein weiterer Vorteil der photothermischen Ablenkung gegenüber dem „thermal lensing“ ist die größere Unabhängigkeit vom Gaußprofil des Anregungslasers, so daß hier auch gepulste Lasersysteme verwendet werden können wie Nd:YAG- oder Farbstofflaser [POSTON et al. 1990].

Der Sondenlaserstrahl kann bei dem Verfahren auch parallel (kollinear) zum Anregungsstrahl geführt werden; einer der Lichtstrahlen wird dann durch halbdurchlässige Spiegel in den Strahlengang ein und wieder ausgekoppelt, was jedoch den Aufbau und die Justierung erschwert. Allerdings ist durch die Verlängerung der Wechselwirkungsstrecke in dem Medium die Empfindlichkeit erhöht. Kompromisse zwischen beiden Positionen lassen sich mit verschiedenen Kreuzungswinkeln beider Lichtstrahlen realisieren [SPEAR et al. 1990]. Kreuzen sich Anregungs- und Sondenlaserstrahl im rechten Winkel, so ist die Wechselwirkungsstrecke am kleinsten, und wegen des kleinen „Detektionsvolumens“ die Massensensitivität am größten.

Alle oben genannten Verfahren lassen sich zur Gasanalyse und zur Bestimmung von gelösten Analyten in Wasser oder vielen anderen Lösungsmitteln verwenden. Sowohl mit der oben erwähnten Photoakustik als auch mit der photothermischen Ablenkung lassen sich neben Lösungen und Gasen zusätzlich Feststoffoberflächen zerstörungsfrei untersuchen [COUFAL 1990, DÜBEL et al. 1993].

Zum weiteren Verständnis wird in Abb. 1. 1. ein einfaches Modell der gekreuzten photothermischen Ablenkung dargestellt.

³ bzw. fokussiert, s. o.

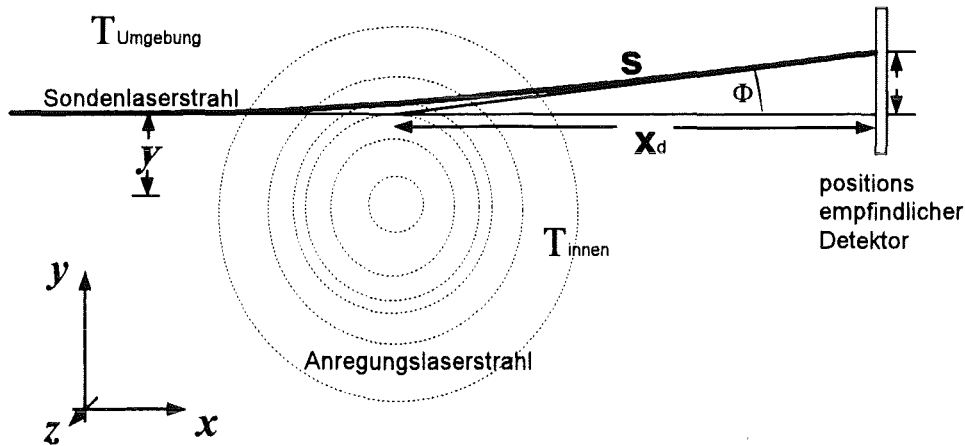


Abb. 1. 1. Ablenkung Φ eines Lichtstrahls s am Rand der thermischen Linse. Anregungslaserstrahl auf der z -Achse senkrecht zur Bildebene.

Der Anregungslaserstrahl (Gaußprofil) verläuft senkrecht zur Bildebene und legt die Richtung der z -Achse fest. Die im Laserstrahl liegenden Moleküle absorbieren die Strahlungsenergie und wandeln diese entweder vollständig oder teilweise in Wärmeenergie um. Der Laserstrahl wirkt somit als zylindrische Wärmequelle, deren Wärmeenergie an die umgebende Lösung dissipiert wird. Dabei entsteht ein gaußförmiges Temperaturprofil von größerer Breite als es dem Durchmesser des Laserstrahls entspricht. Die Temperaturerhöhung bewirkt eine Erniedrigung der Dichte $\rho(y, T)$, und damit eine Verkleinerung des Brechungsindex $n(y, T)$.

Der Sondenlaserstrahl breitet sich parallel zur x -Richtung aus und definiert die xy -Ebene. Der ortsabhängige Brechungsindex wirkt wie eine Konkavlinse, die den neben ihrem Mittelpunkt auftreffenden Sondenlaserstrahl senkrecht zur xz -Ebene in y -Richtung ablenkt. Die Größe dieser Ablenkung ist konzentrationsabhängig und somit die Meßgröße. Gemessen wird der Ablenkungswinkel $\Phi = \Phi(y, c)$ in Abhängigkeit vom Abstand y zwischen Anregungslaserstrahl und Sondenlaserstrahl. Die Detektion geschieht mit einem positionsempfindlichen Detektor in Abstand x_d vom Anregungslaserstrahlmittelpunkt.

Berechnen kann man das Temperaturprofil des Anregungslasers über eine Gaußverteilung nach Gl. 1. 1. (s. Anhang, S. 92ff):

$$\Delta T(x, y) = \frac{\varepsilon c E}{\rho c_p} \frac{1}{2\pi \omega_T^2} e^{-\frac{x^2+y^2}{2\omega_T^2}} \quad (1. 1.)$$

Hierbei ist ε der Extinktionskoeffizient, c die Analytkonzentration, E die Energie des Anregungslaserpulses, ρ die Dichte, c_p die spezifische Wärmekapazität⁴ und ω_T ist der Radius der thermischen Linse.

Das idealisierte Ablenkungsprofil kann durch die Ableitung des Gaußprofils nach Gl. 1. 2. berechnet werden, die eine zum Nullpunkt antisymmetrische Funktion darstellt:

⁴ spezifischen Wärme c_p in J/g K, Wasser: $c_p = 4,182$ J/g K

$$\Phi(y) = - \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{\varepsilon c E}{\rho c_p} \frac{2 y}{\sqrt{2\pi} \omega_T} \cdot e^{-\frac{y^2}{2\omega_T^2}} \quad (1.2.)$$

n ist der Brechungsindex. Hierbei wird weder die Temperaturleitung noch die freie Konvektion berücksichtigt. In dieser Arbeit wird das Problem der Temperaturleitung bewältigt, indem man den Radius ω_T der Gaußverteilung mittels der photothermischen Ablenkung bestimmt. Die photothermische Ablenkung $\Phi(y)$ hat in diesem Abstand $y = \pm \omega_T$ vom Anregungszentrum ein positives oder negatives Maximum. Im Anregungslaserstrahlzentrum selbst ist keine Ablenkung mit dem positionsempfindlichen Detektor feststellbar (Minimum). Freie Konvektion in der Lösung äußert sich in einer zusätzlichen asymmetrischen Verzerrung des Ablenkungsprofils.

1. 2. Problemstellung der Arbeit

Bei Messungen von Proben im Umweltbereich treten oft kolloidale Lösungen auf, die eine hohe Lichtstreuung besitzen. Bei Absorptionsmessungen ist Streulicht jedoch ein bekannter Faktor, der die Empfindlichkeit der Meßverfahren stark beeinflusst [KAYE 1975, EIFLER et al. 1984]. Daher wird in dieser Arbeit insbesondere der Einfluß von Streulicht auf die photothermische Ablenkungsmessung untersucht. Gerade der transversale Aufbau kann sich für diese Messungen wegen des kleinen Detektionsvolumens als vorteilhaft erweisen.

Als zusätzliche Anforderungen an die Meßmethode kommen äußere Temperatureinflüsse sowie die Notwendigkeit von „Echtzeit“-Messungen hinzu. Echtzeitmessungen im Produktionsablauf sind am besten im Durchfluß möglich; ein Beispiel hierfür ist die Überwachung von Farbstoffen hoher Konzentration oder Dispersionsfarben in der Textilindustrie.

Damit enthält diese Arbeit drei experimentelle Teile:

1. Das Ermitteln des Einflusses von Kolloiden auf die photothermische Ablenkung. Hierbei werden in erster Linie Latexkolloide mit verschiedenen Partikelgrößen verwendet. Die Änderung der Nachweisempfindlichkeit der Methode bei Anwesenheit von Kolloiden in der Analytlösung wird untersucht (Kapitel 4).
2. Die Beobachtung der zeitlichen und räumlichen Beeinflussung der thermischen Ablenkung im Durchfluß (Kapitel 5).
3. Die Veränderung der Temperatur des Analyten in einer thermostatisierbaren Küvette und die Beobachtung der damit verbundenen Auswirkungen auf das photothermische Ablenkungssignal (Kapitel 6).

Der Schwerpunkt dieser Arbeit liegt im ersten Punkt, der Untersuchung von wäßrigen Kolloidlösungen.

Für die Durchführung dieser Methode wird im Kreuzungspunkt eines Sondenlasers (x -Richtung in Abb. 1. 1.) und Anregungslasers (z) eine Durchflußküvette eingesetzt,

die die Analytlösung enthält. Eine Übersicht wird in Abb. 1. 2. dargestellt; nur die Hauptkomponenten sind dargestellt.

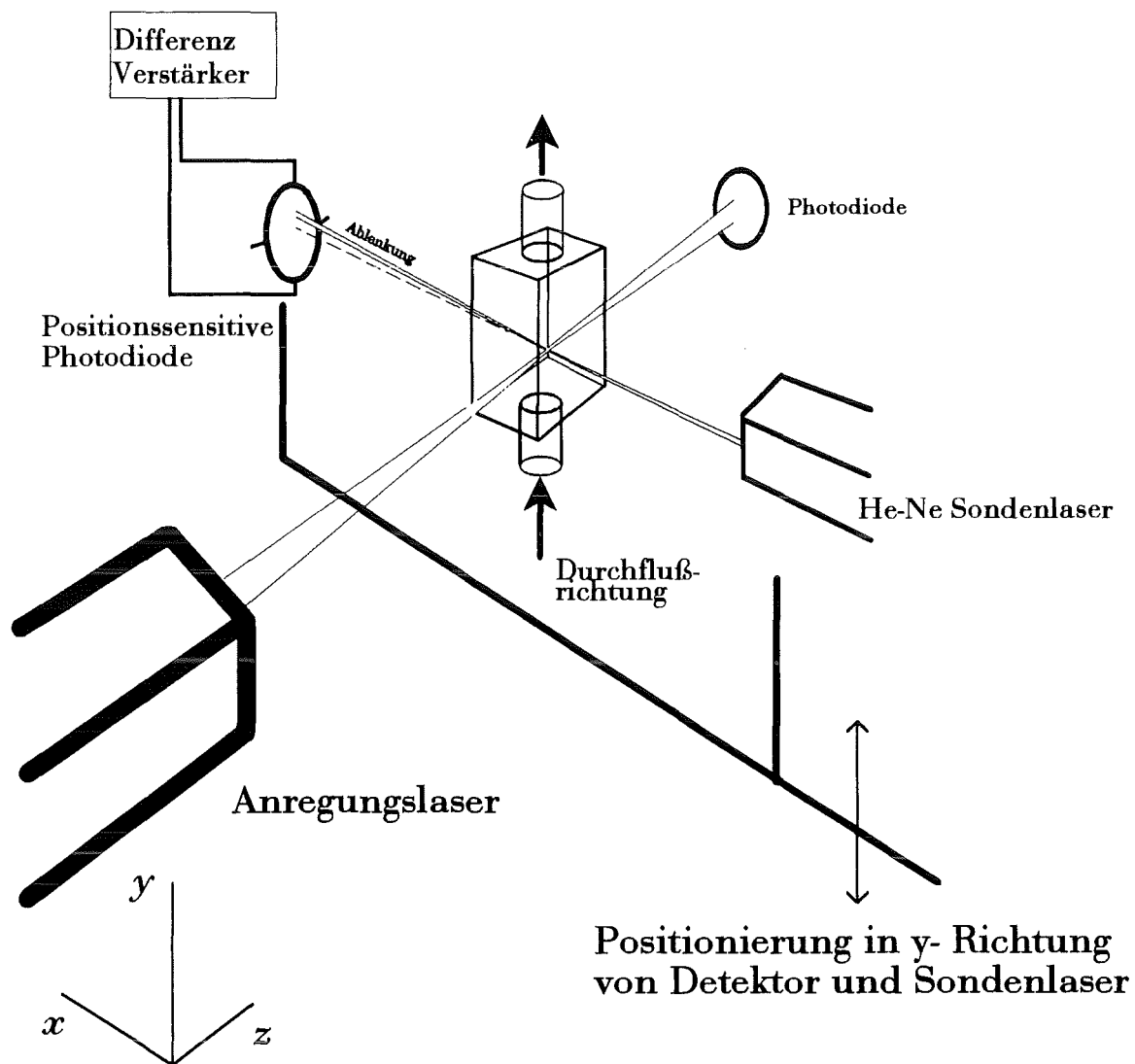


Abb. 1. 2. Übersicht: Aufbau der photothermischen Ablenkung. Einzelne optische Elemente (Chopper und Linsen) wurden weggelassen. Detektor und Sondenlaser lassen sich in y -Richtung (senkrecht) positionieren.

Für die Messungen wird ausschließlich die gezeigte transversal aufgebaute photothermische Ablenkung verwendet, wegen des kleinen Detektionsvolumens und da hier die größte räumliche Trennung zwischen Anregungslicht und Detektion erreicht wird.

Kapitel 2

Aufbau der photothermischen Ablenkung

2. 1. cw-modulierte Laseranregung

Um die thermische Linse in der Probe zu erzeugen, wurde für die cw-modulierte Anregung der thermischen Linse ein kontinuierlicher Argonionen-Laser verwendet (*Coherent Innova 200*). Die Anregung erfolgte im sichtbaren Bereich mit $\lambda = 514,5$ nm oder im UV bei $\lambda = 363,8$ nm. Die Ausgangsleistung des Lasers betrug bei 514 nm maximal 2 Watt und bei $\lambda = 363,8$ nm 0,15 W. Um auch bei $\lambda = 600$ nm zu arbeiten wurde ein Farbstofflaser nachgeschaltet, der nach dem Jet-Stream Prinzip arbeitet. Als Farbstoff diente dabei *Rhodamin 6G* [DEMTRÖDER 1993, Kap. 5.6.5.]. Mit dem Farbstofflaser wurde eine Leistung von 0,15 W erreicht.

Die Modulation des Anregungslaserstrahles erfolgte durch einen mechanischen Chopper (*SCITEC Instruments*). Anschließend wurde der Laserstrahl mit einer Zylinderlinse (Brennweite $f = 68$ mm) in die Küvette fokussiert. Der Durchmesser des Anregungslaserstrahls im Fokuspunkt beträgt dadurch in y -Richtung ca. 100 μm und in der vertikalen x -Richtung 3000 μm . Durch die zylindrische Fokussierung verringert sich die Energiedichte des Anregungslaserstrahls, was bei zersetzungsempfindlichen Analyten von Vorteil ist. Gleichzeitig erhöht sich die Wechselwirkungsstrecke der erzeugten thermischen Linse mit dem Sondenlaserstrahl in x -Richtung um eine Größenordnung, was den Intensitätsverlust durch die Aufweitung ausgleicht.

Als Küvette für stationäre Messungen diente eine 1*1 cm Fluoreszenzküvette (*Hellma, Müllheim*). Zwischen den Meßperioden konnte die Analytlösung in der Küvette mit einem kleinen Magnetrührer durchmischt werden (*Hellma, Müllheim*), um Sedimentation bei Kolloidmessungen zu verhindern. Ein Photometer im Anschluß an den Strahlengang erlaubte die Messung der dekadischen Extinktion a_{10} in der Lösung (*United Detektor Technology, Hanthorne, CA, USA*). Der Aufbau ist maßstabsgerecht in Abb. 2. 1. dargestellt.

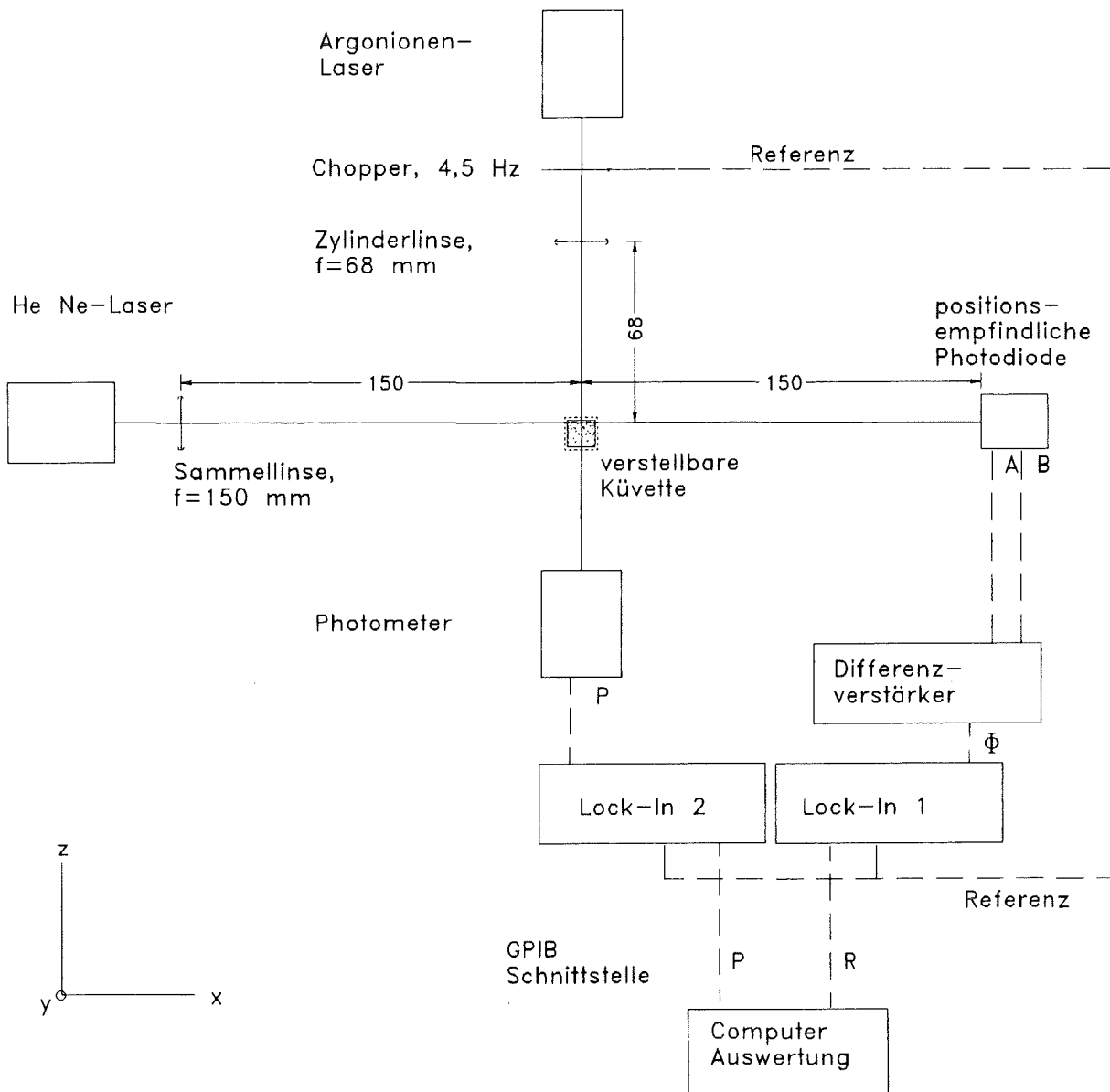


Abb. 2. 1. Schematischer Aufbau in der xz -Ebene. Bemaßungen in mm. Gemessen wird Ablenkung des Sondenlaserstrahls Φ in y -Richtung senkrecht zur Bildebene. A, B sind die beiden Ausgänge der positionsempfindlichen Photodiode, Φ ist hier die Ablenkung aus dem Differenzverstärker und R das Lock-In Signal. Gemessene Anregungsleistung ist P.

Für die Messung des Brechungsindex-Gradienten in der Lösung diente ein He-Ne Laser (*Uniphase*, Modell 2011, $\lambda = 632,8$ nm, 1 mW). Sein Laserstrahl ist mit einer 150 mm Sammellinse auf den Fokus des Anregungslaserstrahles innerhalb der Küvette mit der Analytlösung fokussiert. Sein Durchmesser im Fokuspunkt beträgt $50 \mu\text{m}$. Die Feinjustierung erfolgte vertikal so, daß die größte Ablenkung bei maximalem Gradienten dn/dy auftrat; dieses ist beim Radius ω des Laserstrahls bzw. bei ω_T der thermischen Linse in der Lösung der Fall (s.a. Abb. 8. 2, S. 94). Der mechanische Aufbau

dieser Apparatur erfolgte mit dem *Spindler & Hoyer* Mikrobanksystem OM25 (Göttingen).

Die Ablenkung des Sondenlaserstrahls wurde auf einem positionsempfindlichen Detektor gemessen, der 15 cm hinter der Küvette angeordnet war. Es handelte sich dabei um eine lateral- zweidimensional- positionsempfindliche Photodiode (*Hamamatsu*, Japan Abb. 2. 2.).

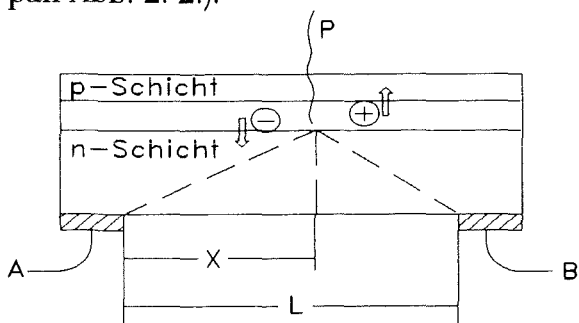


Abb. 2. 2. Schematischer Schnitt eines lateralen- zweidimensional- positionsempfindlichen Detektors [LIGHT 1986].

Die Position eines Lichtflecks P auf der Photodiode läßt sich feststellen anhand des unterschiedlichen Elektronenflusses durch die n-Schicht des Halbleiters zu den beiden Kontakten A und B, die am Rand der Halbleiterschicht liegen. Die ungleiche Streckenlänge von X und L-X bedingt einen unterschiedlichen Widerstand, was zu unterschiedlichen Spannungsanteilen des Photostroms an den beiden Kontakten führt [LIGHT 1986].

Das Signal wurde einem Differenzverstärker (Fa. *Phototherm*, Saarbrücken) zugeführt, der die Spannungen A und B der Elektroden in eine Wegstrecke umsetzt. Der Detektor ist in Wirklichkeit sehr viel flacher als der in der Abbildung gezeigte, so daß vereinfacht gilt:

$$Y \text{ Position} = k \frac{A - B}{A + B}, \quad (2. 1.)$$

mit dem Proportionalitätsfaktor k . Meßgröße ist somit die Position Y des Lichtflecks auf der Photodiode, während die genaue Strahlintensität von untergeordneter Bedeutung ist. Das vertikale Positionssignal wurde in einen Lock-In Verstärker eingespeist (*EG & G Princeton Resarch*, Modell 1040).

Obwohl Störungen durch gleichmäßig verteiltes Fremdlicht nicht zu erwarten sind, wurde vor der positionsempfindlichen Photodiode für die Anregungswellenlänge $\lambda = 364 \text{ nm}$ ein einfaches Gelbfilter montiert (*Spindler & Hoyer*, Modell GC475). Es besaß für die Wellenlänge des HeNe-Lasers die maximale Transmission von 99%, während UV-Streulicht ($\lambda = 365 \text{ nm}$) nur $10^{-4} \%$ Transmission besitzt. Bei den Anregungswellenlängen $\lambda = 514$ und 600 nm wurde ein Interferenzfilter mit einem maximalen Transmissionsgrad von 35 % (für $\lambda = 671 \text{ nm}$) montiert.

Im Lock-In Verstärker wird das Signal phasenabhängig in zwei Kanälen verstärkt, deren Phasenzugehörigkeit um 90° zueinander versetzt ist, $S[0^\circ]$ und $S[90^\circ]$. Als phasenunabhängiges Lock-In Signal R wird die Wurzel der Quadratsumme der beiden phasenversetzten Signale gebildet und ausgewertet [MEADE 1983], nach:

$$R = \sqrt{S^2[0^\circ] + S^2[90^\circ]}. \quad (2. 2.)$$

Bei den Durchflußmessungen mit cw-modulierter Anregung wird auch das phasenabhängige Signal $S[0^\circ]$ ausgewertet (Kap. 5.). Die Zeitkonstante für den Lock-In betrug generell 1 Sekunde. Höhere Zeitkonstanten brachten keine relevante Verbesserung des

Signal-Rauschverhältnisses, erhöhten aber auch die Ansprechzeit. Störungen konnten dann im Signalverlauf über 60 Punkte nur ungenügend erkannt werden, was besonders bei den Kolloid- und Durchflußmessungen störte. Mittels Kalibration mit einer verstärkerabhängigen Gerätekonstanten und der Ablenkungsstrecke läßt sich der Ablenkungswinkel in mrad bzw. μ rad angeben.

Das Ausgangssignal des Lock-In Verstärkers wurde in Abständen von ebenfalls 1 Sekunde mit einer GPIB- Schnittstelle mit einem eigenen Meßwerterfassungsprogramm ausgelesen und über 60 Punkte bei einer Minute Meßzeit gemittelt.

2. 2. Gepulste Anregung

Zur Anregung diente hierbei ein Farbstofflaser (*FL 2000, Lambda Physik, Göttingen*), der mit einem Excimerlaser (*EMG 102*) gepumpt wurde.

Der Excimerlaserpuls wird mit Hilfe der Relaxation der $XeCl^*$ Exiplexe aus einem angeregten HCl/Xe Gasgemisch als Lasermedium erzeugt, wobei die Anregung mit einer transversalen Hochspannungsentladung erfolgt [DEMTRÖDER 1993, KNEUBÜHL 1989]. Die praktisch erreichte Pulsenergie des Excimerlasers lag bei $E_{Ex} = 110 \pm 10$ mJ, bei einer Pulsrate von $f = 2$ Hz, einer Pulsdauer von $\tau \approx 10 - 20$ ns und der Wellenlänge von $\lambda_{Ex} = 308$ nm.

Als Farbstoff für den Farbstofflaser diente *2-Methyl-5-t-butylquaterphenyl (DMQ®)*, mit einem Emissionsmaximum bei $\lambda = 360$ nm (*Lambda Physik, Göttingen*). Für die photothermischen Ablenkungsmessungen wurde dieselbe Wellenlänge wie bei der kontinuierlichen Anordnung benutzt, $\lambda = 364$ nm, bei einer Pulsenergie von $E = 10 \pm 1$ mJ (s. Abb. 2. 3.). Neben den Energieschwankungen von ca 10 % traten ebensogroße Positionsschwankungen des Laserstrahls auf. Daher wurde auf eine Korrelation des Ablenkungssignals mit der Energie, Φ/E verzichtet, da auf diese Weise allein keine Verbesserung des Signal/Rauschverhältnisses beobachtet werden konnte. (vgl. Photoakustik, [ADELHELM 1992])

Ausgewertet wurde das gepulst angeregte Meßsignal mit einem digitalen Speicheroszilloskop (*Tektronix, Modell 468*) unter Mittelwertbildung über 256 Kurvenzüge. Dabei wurde die maximale Peakhöhe des zeitabhängigen Signalverlaufs gemessen.

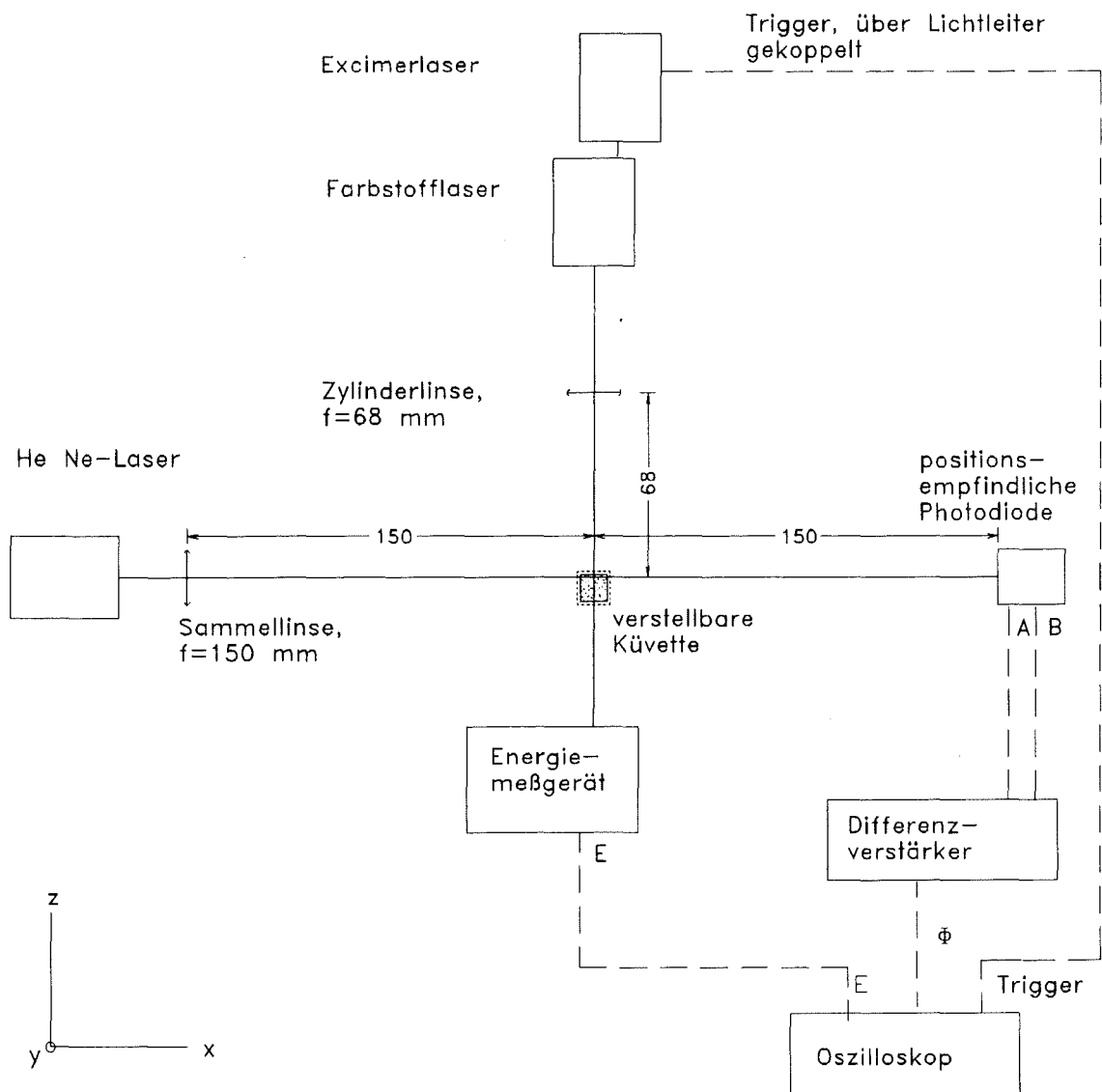


Abb. 2. 3. Aufbau der gepulst angeregten photothermischen Ablenkung. Bemessungen in mm. A und B sind die beiden Ausgänge der positionsempfindlichen Photodiode, Φ das Ablenkungssignal des Differenzverstärkers. Gemessene Anregungsenergie ist E

Kapitel 3

Experimentelle Parameter

3. 1. Verwendete Reagenzien

3. 1. 1. Farbstoffe aus der Textilindustrie

Für die Untersuchungen mit höheren Extinktionen dienten wässrige Lösungen der Reaktivfarbstoffe *Reaktivrot 123* und *Reaktivgelb 27* aus der Textilindustrie (*Deutsches Textilforschungszentrum Nordwest e. V.*, Krefeld). Dieser Typ von Farbstoffen wurde 1956 bekannt. Ihnen gemeinsam sind gewisse Funktionsgruppen, die eine kovalente Bindung des Farbstoffs an die Faser vermitteln [FIESER et al. 1960]. Die Hauptlinie des Ar⁺- Ionenlasers bei $\lambda = 514,5$ nm eignet sich gut für die Anregung von *Reaktivrot 123*. Das Grundgerüst dieses Farbstoffs ist das Difluorchlorpyrimidin, das mit den reaktiven Gruppen der Textilfaser eine Bindung ermöglicht. Die chromophore Gruppe besteht aus einer Diazogruppe mit einem Absorptionsmaximum bei $\lambda = 504$ nm. Diese Gruppe ähnelt den ersten sauren Azofarbstoffen, *Orange I* und *II*, die 1876 auf den Markt kamen.

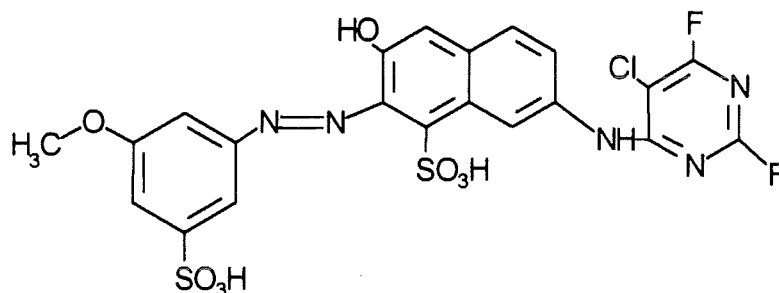


Abb. 3. 1. Struktur des Azofarbstoffes *Reaktivrot 123* (Difluorchlorpyrimidin als reaktive Gruppe)

Eine konzentrierte Lösung dieses Farbstoffes weist einen pH-Wert von $\text{pH} = 6,5$ auf. Bei diesem Farbstoff ist die pH-Empfindlichkeit der Extinktion im sauren Bereich gering, wie die Absorptionsspektren in Abb. 3. 2. ($c = 5,8 \text{ mg/l}$) zeigen.

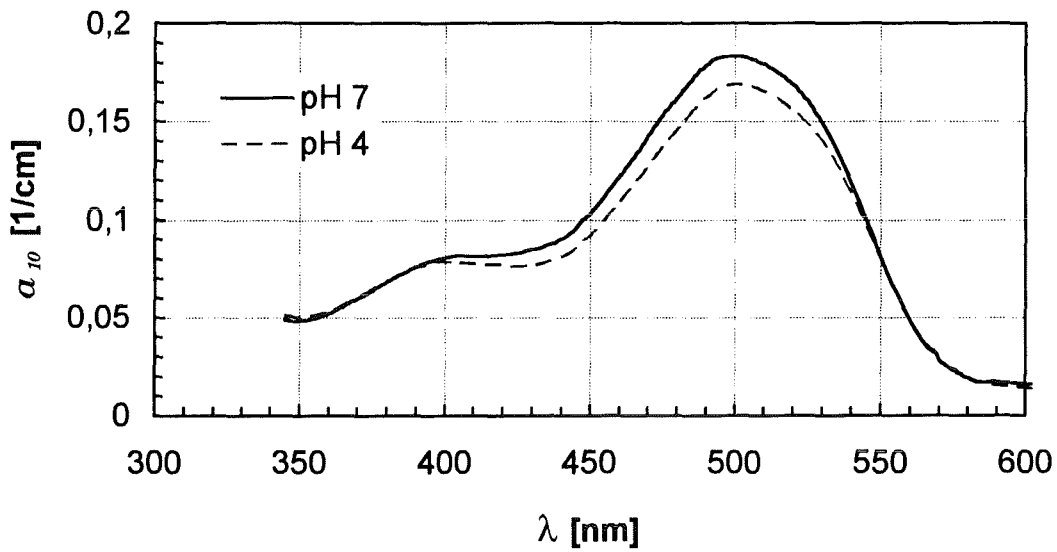


Abb. 3. 2. Absorptionsspektren von *Reaktivrot 123*, bei den pH-Werten 4 und 7 gepuffert. ($c = 5,8 \text{ mg/l}$)

Bei *Reaktivgelb 27* handelt sich um einen Azofarbstoff mit Dichlorchinoxalin als reaktiver Gruppe. Die Strukturformel zeigt Abb. 3. 3..

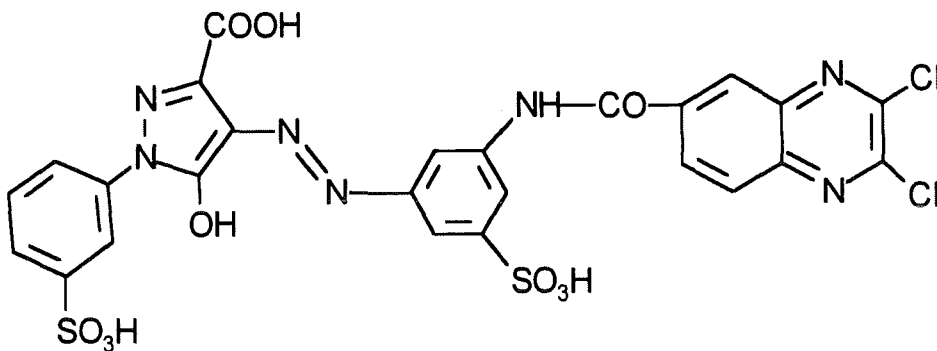


Abb. 3. 3. Struktur des Azofarbstoffes *Reaktivgelb 27* (Dichlorchinoxalin als reaktive Gruppe)

Der Farbstoff hat sein Absorptionsmaximum bei $\lambda = 444 \text{ nm}$, lässt sich aber noch bei der Laserlinie $\lambda = 364 \text{ nm}$ verwenden; (siehe Absorptionsspektrum in Abb 3. 4., $c = 3 \text{ mg/l}$). Die pH- Empfindlichkeit der Extinktion im sauren Bereich ist ebenso wie bei *Reaktivrot 123* relativ gering, was ihm beispielsweise den Vorzug vor dem Pestizid *DNOC* bei Meßreihen über weite Konzentrationsbereiche gibt.

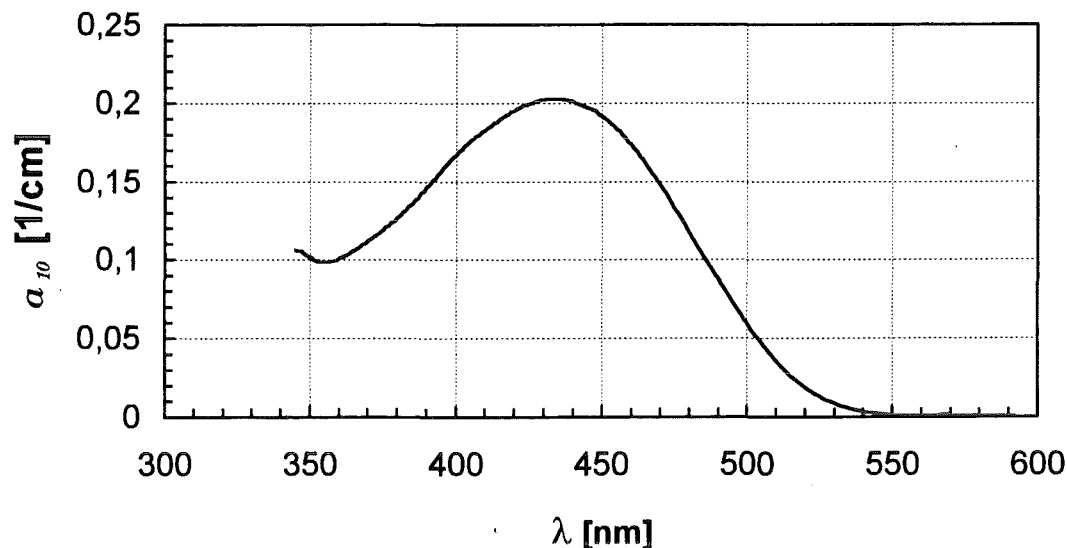


Abb. 3. 4. Absorptionsspektrum von *Reaktivgelb 27* ($c = 3 \text{ mg/l}$)

3. 1. 2. Pestizide aus der Landwirtschaft

Für die Messungen mit wässrigen Lösungen im UV-Bereich des Anregungslasers wurde das Insektizid und Herbizid *2,4-Dinitro-6-methylphenol* (*4,6-Dinitro-o-kresol*, *DNOC*) aus der Gruppe der Phenolderivate als Analyt gewählt [SCHULZ 1994, ADELHELM 1992, BOHNERT 1992].

Das *DNOC* (Abb. 3. 5.) ist das älteste synthetische Insektizid (*Antinonin*[®], Bayer, 1892). Es ist wirksam gegen Nonnenraupen und andere Schadinsekten im Forst [WEGLER R. 1970, S.206]. Die Phenole sind fast alle Zellgifte, wobei die Phytotoxizität durch Substituenten verstärkt ist, die den sauren Phenolcharakter verstärken. Ähnliche Produkte sind *Dinocap*, *Dinotherb*, *Dinosep*. Bei diesen Dinitrophenolen vermindern höhere Alkylgruppen in 6-Stellung die Phytotoxizität [THIER 1986] und verbessern die selektive Wirkung. Ihre Absorptionsmaxima liegen in demselben Wellenlängenbereich.

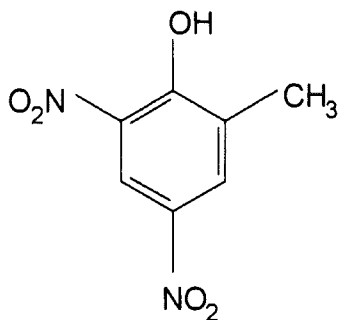


Abb. 3. 5. Struktur von *2,4-Dinitro-6-methylphenol* (*DNOC*)

Die Säurestärke von organischen Säuren und Phenolen wird durch Substituenteneffekte beeinflusst. Der Wert von $pK_s = 4,46$ für *DNOC* ist beeinflusst durch die säureverstärkenden Nitro-(-I, -M) gruppen (*2,4-Dinitrophenol*, $pK_s = 4,09$) und die abschwächende 6-Alkyl-(+I, +M) gruppe (*o-Kresol*; $pK_s = 10,32$) [CESSNA 1978].

Diese Substanz hat ein pH-abhängiges Absorptionsmaximum bei einer Wellenlänge von $\lambda = 370 \text{ nm}$. Diese Absorptionsbande ist im neutra-

len Bereich vorhanden (Anion) und nimmt ab $\text{pH} < 5$ stark ab, während im UV bei $\lambda = 272 \text{ nm}$ eine weitere Absorptionsbande aufwächst [SCHULZ 1994, DOERFFEL 1994]. Das abgebildete Absorptionsspektrum von Abb. 3. 6. ist mit einer Konzentration von $c = 2 \text{ mg/l}$ aufgenommen worden.

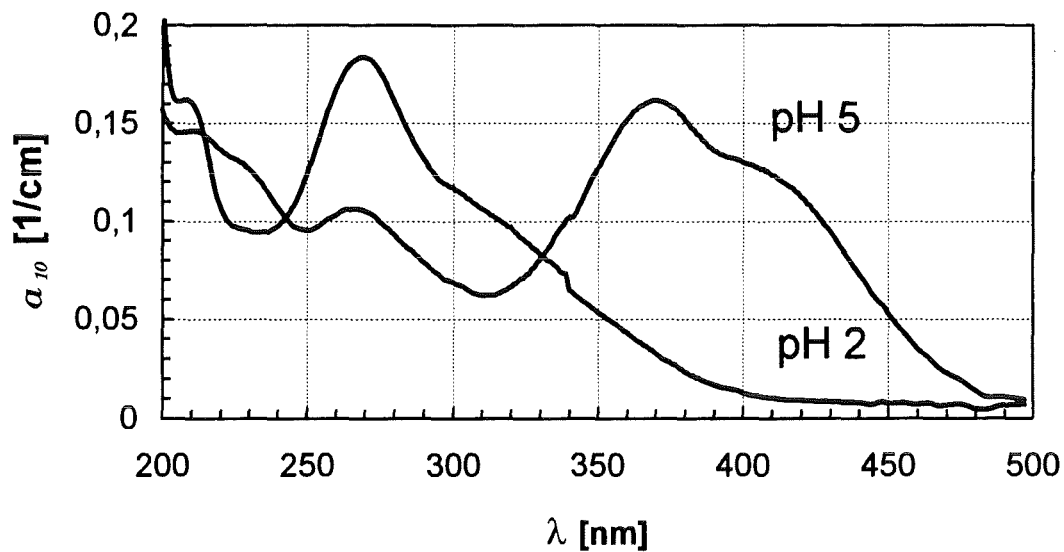


Abb. 3. 6. Absorptionsspektren von *DNOC* mit $\text{pH} 2$ und $\text{pH} 5$ bei der Konzentration $c = 2 \text{ mg/l}$ (*CARY 2400*, Varian).

Die Messungen mit *DNOC* sind in bidestilliertem Wasser durchgeführt worden. Vor Verwendung einer neuen Charge von bidestilliertem Wasser wurde jeweils der pH -Wert kontrolliert ($\text{pH} = 6$), um Verschiebungen der Absorptionsbande und des Extinktionskoeffizienten aufgrund von pH -Änderungen zu erkennen. Der dekadische Extinktionskoeffizient ϵ wurde im unteren Konzentrationsbereich bis $100 \mu\text{g/l}$ mit dem *CARY 2400* Spektrometer bestimmt ($\epsilon = 8,1 \cdot 10^2 \text{ l mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $\epsilon_{\text{mol}} = 1,5 \cdot 10^4 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) und die Linearität der Meßpunkte bei Konzentrationen unterhalb der Nachweisgrenze des Spektrometers mit der photothermischen Ablenkung ebenfalls festgestellt.

3. 2. Das Ablenkungsprofil der thermischen Linse

In folgendem Abschnitt wird das Ablenkungsprofil der thermischen Linse $\Phi(y)$ in wässriger Lösung beschrieben. Indem der Sondenlaserstrahl in y -Richtung über die thermische Linse bewegt wird, kann dabei die sich ändernde photothermische Ablenkung auf der positionsempfindlichen Photodiode beobachtet werden. Dabei sollen Abweichungen vom berechenbaren „idealen“ Profil $\Phi(y)$ beobachtet und diskutiert werden.

Die Abbildung 3. 7. zeigt den gemessenen Ablenkungswinkel in Abhängigkeit vom Abstand y zwischen Anregungslaserstrahlzentrum und Sondenlaserstrahl (Punkte). Die Anregung erfolgt mit dem Excimer-Farbstofflasersystem bei $\lambda = 364 \text{ nm}$ und einer Pulsenenergie von $E(\tau) = 10 \text{ mJ}$ bei einer Pulsdauer von $\tau_p = 10 \text{ ns}$ ($1 \cdot 10^{-8} \text{ s}$). Die absorbie-

rende Lösung ist das Pestizid *DNOC* mit einer dekadischen Extinktion $a_{10} = 0,04 \text{ cm}^{-1}$ ($c = 475 \text{ } \mu\text{g/l}$).

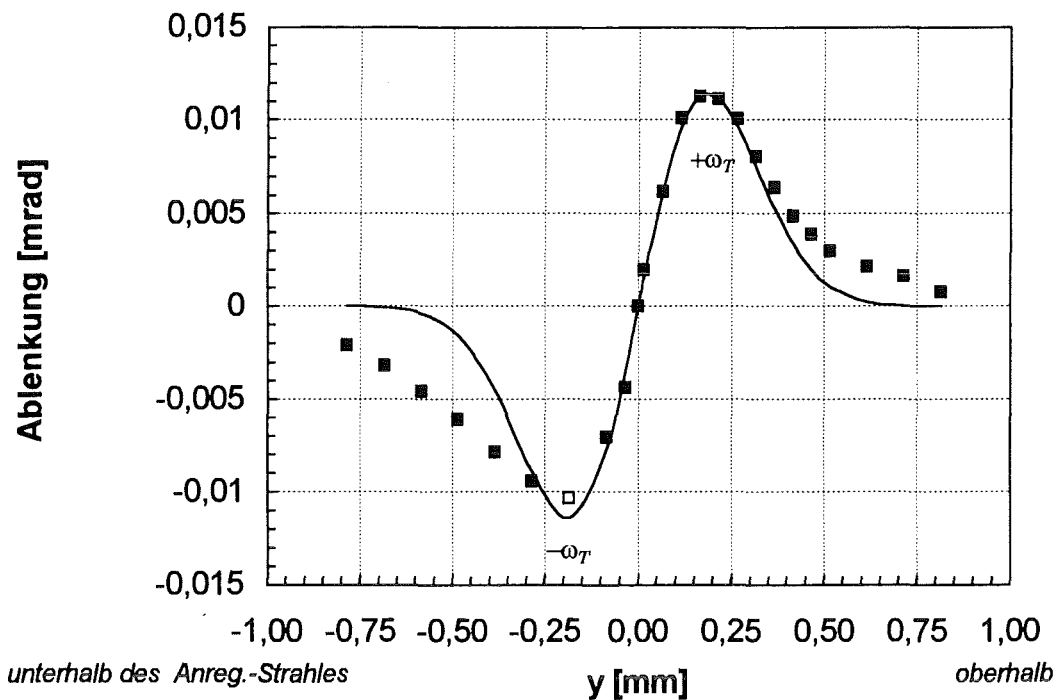


Abb. 3. 7. Ablenkungsprofil $\Phi(y)$ in Abhängigkeit vom Abstand y zwischen Anregungslaserzentrum und Sondenlaser. Werte aus Messung (Punkte) und Gl. 1. 2. (Linie). Gepulste Anregung ($\tau_p = 10 \text{ ns}$, $E = 10 \pm 1 \text{ mJ}$).

Im Vergleich mit der berechneten Kurve fallen folgende Punkte des gemessenen Signalverlaufs ins Auge:

- Der Kurvenverlauf im unteren Teil des Anregungslasers (links vom Nullpunkt) ist in die Länge gezogen und kleiner als oberhalb des Anregungslasers. Die Differenz der Absolutwerte der beiden Ablenkungsextrema beträgt $0,01 \text{ mrad}$, was einem relativen Unterschied von 8% , bezogen auf die Höhe des oberen Maximums, entspricht. Die freie Konvektion macht sich an dieser Stelle in einer Asymmetrie der thermischen Linse bemerkbar. Diese Annahme wird weiter unten bestätigt mit den Meßergebnissen von Kap. 5, Durchflußmessungen.
- Die y -Position des oberen und unteren Ablenkungsmaximums ist mit $y = \pm 0,18 \text{ mm}$ etwa gleich weit vom Mittelpunkt (Minimum, $\Phi = 0$) entfernt. Der Radius ω_T der thermischen Linse ist gegenüber dem ursprünglichen Anregungslaserstrahl ($\omega_L \approx 50 \text{ } \mu\text{m}$) aufgeweitet durch Wärmeleitung.
- Der Kurvenverlauf ist an beiden Rändern bei $y \geq \pm 0,2 \text{ mm}$ gegenüber der berechneten Funktion aufgeweitet, was durch Temperaturleitung erklärt werden kann. Die zeitabhängigen Messungen zeigen, daß der zeitabhängige photothermische Signalaufbau zumindest bei $y \geq \pm 0,2 \text{ mm}$ erst nach Ende des kurzen Laserpulses stattfindet und damit nur durch Temperaturleitung und Konvektion beeinflusst wird.

Dennoch ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung der Meßwerte mit der Approximation.

Für die Anregung läßt sich durch Integration des photothermischen Signals von Abb. 3. 7. die Temperaturverteilung des Anregungslasers erhalten. Diese wird mit einer numerischen Summation erhalten nach:

$$\Delta T = - \sum const. \cdot \Phi(y) \cdot \Delta y \quad (3. 1.)$$

Zur Kalibrierung von *const.* werden die Kurvenzüge bei $y = 0$ gleichgesetzt. In Abb. 3. 8. sind die Werte der Summation dargestellt.

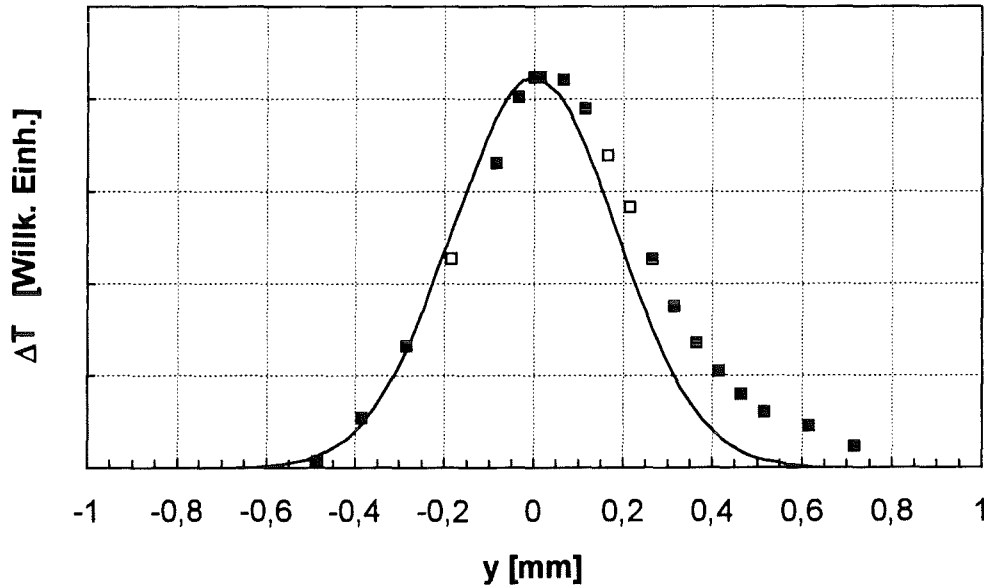


Abb. 3. 8. Aus der photothermischen Ablenkung $\Phi(y)$ berechnetes Temperaturprofil $\Delta T(y)$ des gepulsten Farbstofflaserstrahls in der Lösung (Punkte), sowie mit Gl. 1. 1. über die Gaußverteilung berechnet (Linie).

Berechnet man das Temperaturprofil des Anregungslasers über eine Gaußverteilung nach Gl. 1. 1. so zeigt sich, daß trotz der zylindrischen Fokussierung eine gaußähnliche Verteilung entlang der y -Koordinate gegeben ist. Allerdings ergeben sich mit der Gl. 1. 1. zu hohe Werte für ΔT , da der aufgeweitete Anregungslaserstrahl in x -Richtung durch die Zylinderlinse nicht berücksichtigt wird. Diese bewirkt eine Aufweitung des Laserstrahls in der horizontalen x -Richtung von $\omega_{T,hor.} \approx 0,2$ mm.

Es zeigt sich eine Verschiebung der durch die photothermische Ablenkung berechneten Temperaturverteilung in positiver y -Richtung in der Lösung (oben). Auch sind die beiden Äste der Kurve wie schon in Abb. 3. 7. nicht symmetrisch. Der Unterschied der Temperaturgradienten zeigt sich im etwas unterschiedlichen Anstieg der Kurve links und rechts vom Nullpunkt (unter-, oberhalb des Anregungslaserstrahl-Mittelpunktes).

Auch für die cw-modulierte Laseranregung mit dem Argonionen Laser bei 514,5 nm (Reaktivrot) ist bei der Pulsdauer von $\tau = 0,11$ s ($E = 17$ mJ) eine recht gute Übereinstimmung mit dem berechneten Profil vorhanden ($\omega_T = 0,25$ mm) wie Abb. 3. 9. zeigt. Die dekadische Extinktion des Farbstoffs beträgt $a_{10} = 1,04$ cm⁻¹ ($c = 33$ mg/l).

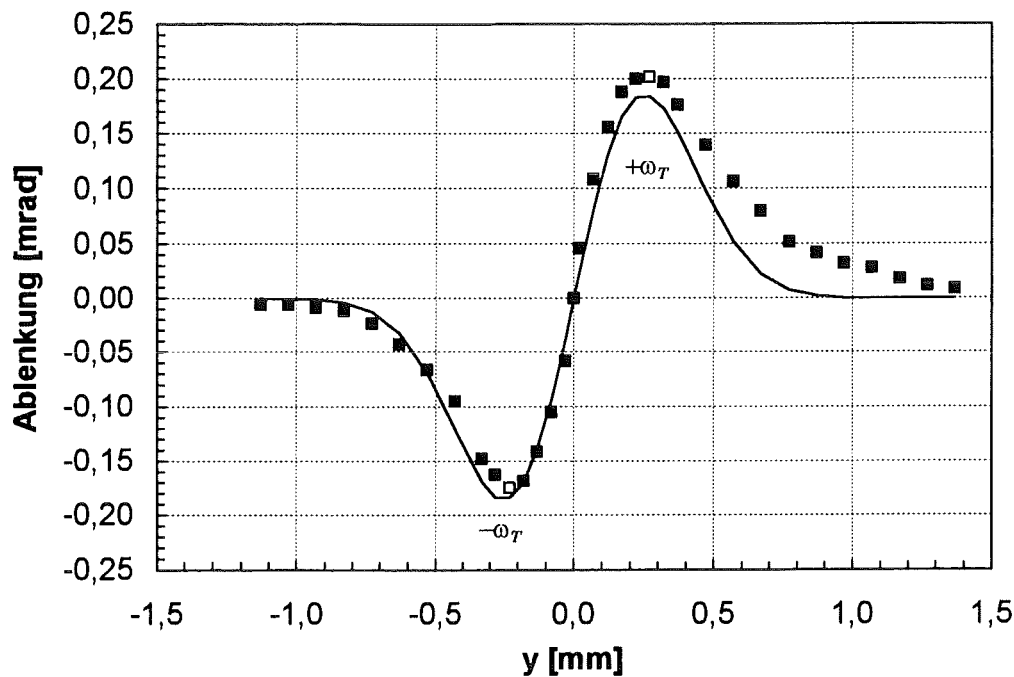


Abb. 3. 9. Ablenkungswinkel $\Phi(y)$ in Abhängigkeit vom Abstand y zwischen Anregungslaserzentrum und Sondenlaser. Berechnete Werte mit Gl. 1. 30. (Linie) und Messung (Punkte). cw-modulierte Anregung, $P = 150$ mW; $f = 4,5$ Hz. Phasenunabhängige Lock-In Einstellung.

Es fällt nun folgender Verlauf des gemessenen Profils ins Auge:

- Es läßt sich auch hier eine unterschiedliche Höhe des oberen und unteren Maximalwertes der Kurve beobachten; die Differenz beträgt 0,03 mrad entsprechend 13 %. Eine Erklärung kann auch hier in der freien Konvektion gefunden werden, die sich bei längerer Pulsdauer ausbilden kann und als Strömung entgegen der Schwerkraft wirkt. Lautet die Extinktion der Lösung $a_{10} = 2,6$ cm⁻¹, so verdoppelt sich der Ablenkungs- Unterschied der Maxima auf 27 %; bei einer Extinktion von $a_{10} = 0,14$ cm⁻¹ verringert er sich auf 5%.
- Die Position der beiden Maxima unterscheidet sich um ca. 0,03 mm vom mittleren Wert: das obere Maximum liegt bei $y = 0,27$ mm, das untere bei $y = -0,23$ mm. Die Position der beiden Maxima ($\pm\omega_T = 0,25 \pm 0,03$ mm) bleibt jedoch bei den verschiedenen Konzentrationen des gelösten Analyten erhalten. Der Radius ω_T der thermischen Linse ist gegenüber dem ursprünglichen Anregungslaserstrahl ($\omega_L \approx 50$ μm) aufgeweitet durch Wärmeleitung.
- Die Aufweitung, die an den Rändern des Profils bei Abb. 3. 7. beobachtet werden konnte, ist in diesem Falle geringer ausgeprägt, da der eigentliche Signalaufbau noch während des langen Laserpulses erfolgt

Berechnet man wieder die Temperaturverteilung des Anregungslaserstrahls nach Gl. 1. 1. und durch Integration des gemessenen Ablenkungssignals von Abb. 3. 9., so folgt für das Temperaturprofil $\Delta T(y)$ in Diagramm Abb. 3. 10.:

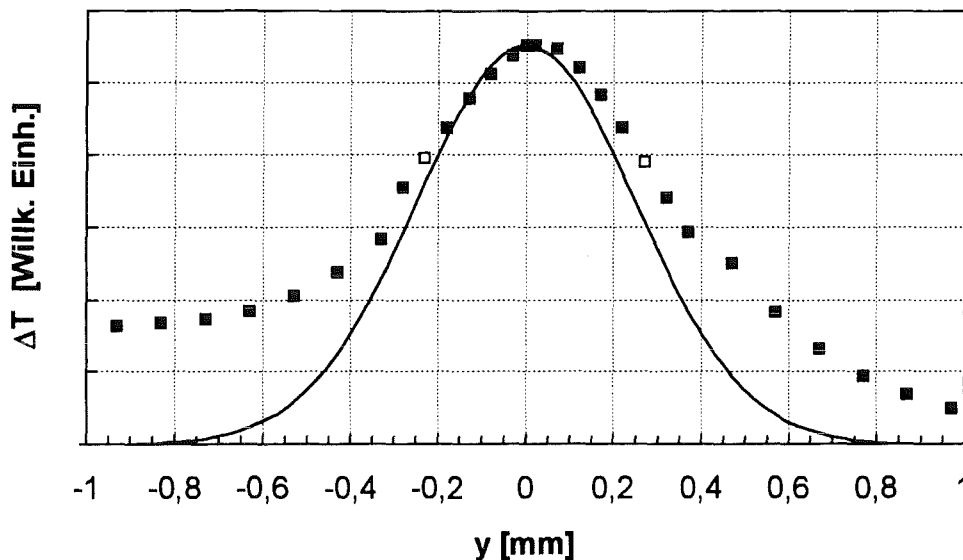


Abb. 3. 10. Temperaturprofil $T(y)$ des Argonionen-Laserstrahles, durch Summation des photothermischen Signalprofils abgeschätzt (Punkte), und über die Gaußverteilung berechnet (Linie).

Die durch die freie Konvektion hervorgerufene Asymmetrie des Ablenkungsprofils $\Phi(y)$ macht sich hier durch den „in der Luft schwebenden“ linken Ast des Kurvenzuges bemerkbar (unterhalb des Anregungslaserstrahles).

3. 3. Zeitabhängiger Verlauf des Meßsignals

3. 3. 1. cw-modulierte Anregung

Die folgenden Messungen dienen zur optimalen Einstellung der Geräteparameter für die Untersuchungen. Die dargestellten zeitabhängigen Messungen werden im oberen Maximum des Brechungsindex-Gradienten dn/dy durchgeführt ($y = 0,27\text{mm} = +\omega_T$). Dieses gilt auch für alle weiteren konzentrationsabhängigen Messungen.

Beobachtet man das Ablenkungssignal $\Phi(t)$ eines stark absorbierenden Analyten (Reaktivrot, $c = 124\text{ mg/l}$, $a_{10} = 4\text{ cm}^{-1}$) als Funktion der Zeit t nach Einschalten des kontinuierlichen Anregungslasers, so folgt ein asymptotischer Signalanstieg bis auf einen stationären Gleichgewichtswert. Diese Messung erfolgte bei einer Anregungsleistung von $P = 100\text{ mW}$ bei $\lambda = 514,5\text{ nm}$; hier in Abb. 3. 11. mit einem Schreiber aufgezeichnet (Kipp & Zonen, Modell BD 90):

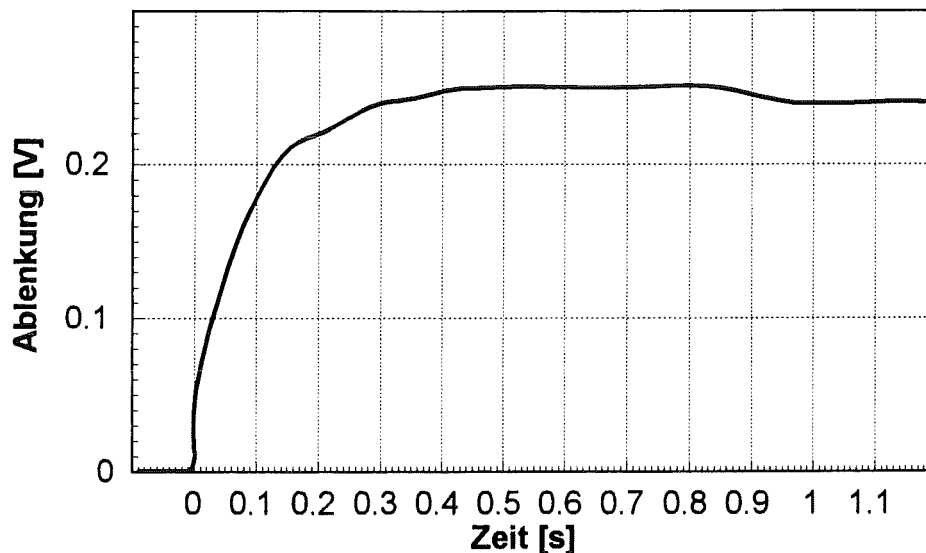


Abb. 3. 11. Zeitabhängiges photothermisches Signal $\Phi(t)$ mit kontinuierlicher Anregung. Anregungsenergie: $P = 100$ mW. Reaktivrot, $\alpha_{10} = 4$ cm⁻¹, $\lambda = 514,5$ nm.

Erhöht man die Anregungsleistung um eine Größenordnung auf $P = 1200$ mW, so ändert sich der Signalverlauf, wie in Abb. 3. 12. zu sehen ist. Hierbei erreicht das Ablenkungssignal ca. 0,1 s nach Einschalten ein breites Maximum, um im weiteren Verlauf auf einen um 30 % geringeren Gleichgewichtswert abzusinken ($t = 0,4$ s). Es wird eine schlagartige Aufheizung der Lösung erreicht, bis langsamere Ausgleichsvorgänge den Wärme- bzw. Brechungsindexunterschied bis zu einem Gleichgewichtswert einstellen. Ein weiterer Vorgang neben der Temperaturleitung, die diesen pulsartigen Signalverlauf bei hoher Extinktion und Energie erklären kann, ist die nach einer Zeitverzögerung einsetzende freie Konvektion, die auch die unterschiedliche Höhe der Signalprofile von Abb. 3. 7. und 3. 9. erklären kann (s. a. Anhang).

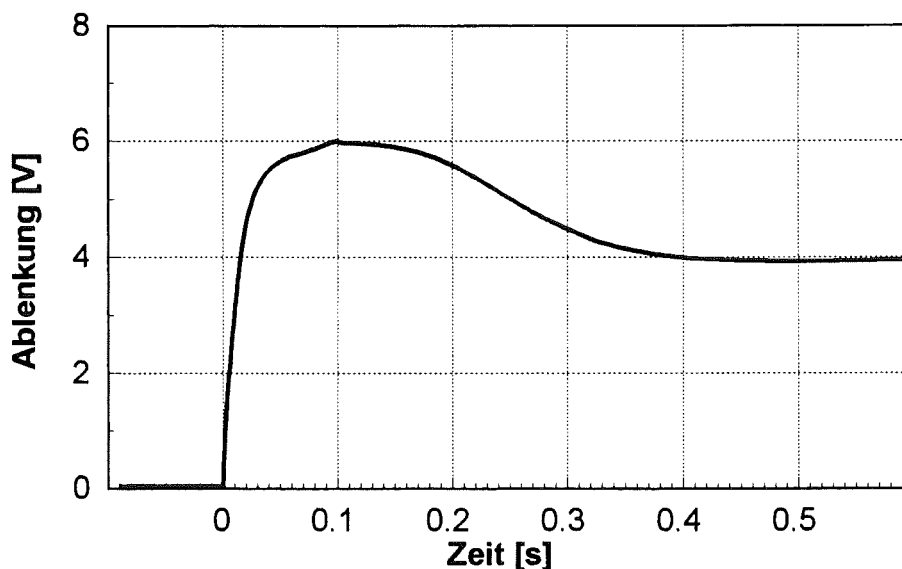


Abb. 3. 12. Zeitabhängiges photothermisches Signal $\Phi(t)$ mit kontinuierlicher Anregung. Anregungsenergie: $P = 1200$ mW. Reaktivrot, $\alpha_{10} = 4$ cm⁻¹, $\lambda = 514,5$ nm.

Moduliert man den Anregungslaserstrahl mit einem mechanischen Chopper, so stellt sich das photothermische Ablenkungssignal als sägezahnartige Funktion dar, dargestellt bei einer Chopperfrequenz von 1 Hz in Abb. 3. 13..

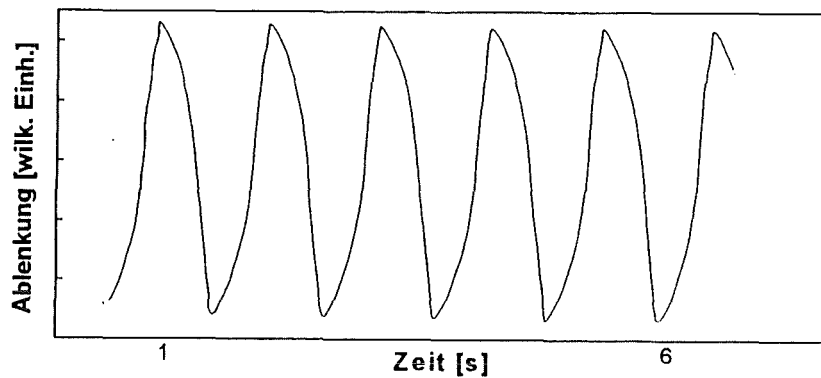


Abb. 3. 13. cw-moduliert- photothermisches Ablenkungssignal [willkür. Einh.]; Chopperfrequenz $f = 1$ Hz, Reaktivrot, $a_{10} = 4 \text{ cm}^{-1}$

Zur Minimierung des prozentualen Signalrauschens in Abhängigkeit von der Modulationsfrequenz f wird der Einfluß von f auf die Signalintensität des Lock-In R_{Lock} und das prozentuale Rauschen im Konzentrationsbereich von einer Größenordnung über der Nachweisgrenze untersucht (Abb. 3. 14. $c_{DNOC} = 47.5 \text{ µg/l}$, $a_{10} = 0,004 \text{ cm}^{-1}$). Anhand der Meßwerte wurde eine logarithmische Regression $y = m \cdot \ln x + b$ durchgeführt, mit dem Bestimmtheitsmaß B . Neben der erwarteten exponentiellen Abnahme des Signals nimmt das Rauschen (Fehlerbalken) bei zunehmender Chopperfrequenz ab, erreicht aber schon ab $f = 4$ Hz einen relativ stabilen Mittelwert von 1 %. Dieses kann so erklärt werden, daß ab diesem Wert das konstante, von Lösung und Chopperfrequenz unabhängige Rauschen des Sondenlasers überwiegt. Die späteren Messungen werden somit bei einer optimierten Chopperfrequenz von $f = 4,5$ Hz durchgeführt, mit einer Pulsdauer von $\tau_p = 1/(2f) = 0,11$ s.

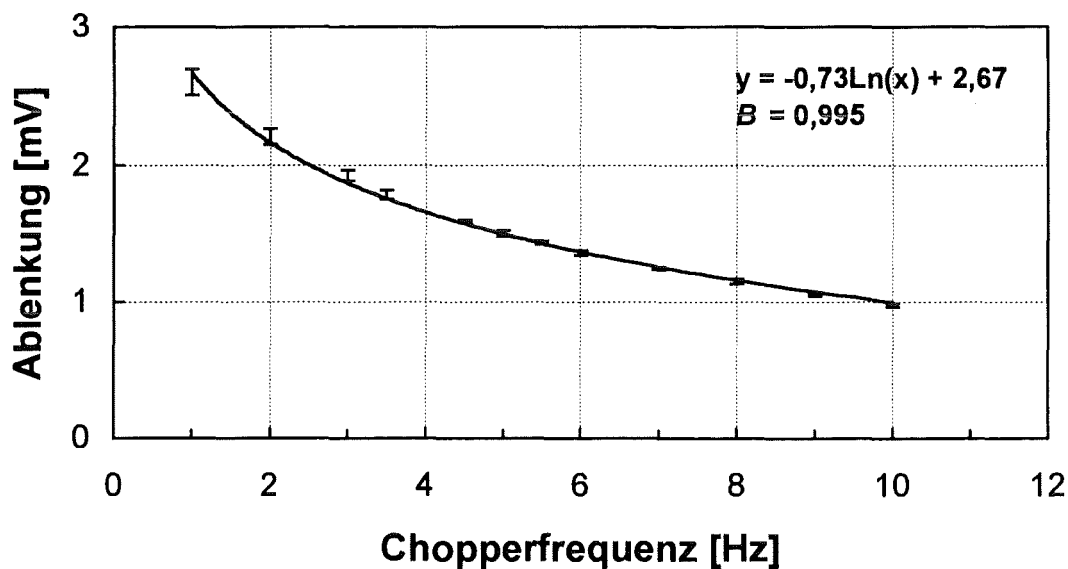


Abb. 3. 14. cw-moduliertes photothermisches Ablenkungssignal Φ [mV] in Abhängigkeit von der Chopperfrequenz f und logarithmische Regression $y = m \cdot \ln x + b$. Anregung $P = 150$ mW, $\lambda = 364$ nm, Analyt: DNOC mit $a_{10} = 0,004 \text{ cm}^{-1}$ ($c = 47,5 \text{ µg/l}$). Phasenunabhängige Lock-In Auswertung.

3. 3. 2. Gepulste Anregung

Wird das zeitabhängige photothermische Ablenkungssignal bei der gepulsten Anregung beobachtet, so ist ein starker Anstieg des photothermischen Ablenkungssignals bei einer deutlich langsameren Relaxation zu erkennen. Für das folgende Beispiel in Abb. 3. 15. wird das Pestizid DNOC als Analyt verwendet, mit einer Konzentration von $c = 4750 \mu\text{g/l}$ oder $a_{10} = 0,4 \text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda = 364 \text{ nm}$. Die Position des Sondenlaserstrahles ist bei $y = +0,19 \text{ mm}$ im oberen Maximum des Ablenkungsprofils.

Zu beobachten ist, daß die Anstiegszeit τ_m^* 0,1 ms bis zum Ablenkungsmaximum wesentlich länger ist als die Pulsdauer selbst mit $\tau_p = 1 \cdot 10^{-5} \text{ ms}$. Diese längere Anstiegszeit wird unter Berücksichtigung des Ablenkungsprofils von Abb. 3. 7. (S. 16) verständlich. Dieses besitzt einen größeren Durchmesser als der fokussierte Laserstrahl. Das Wärmeprofil erweitert sich somit durch Wärmeleitung, die sich in dieser Zeitverzögerung ausdrückt.

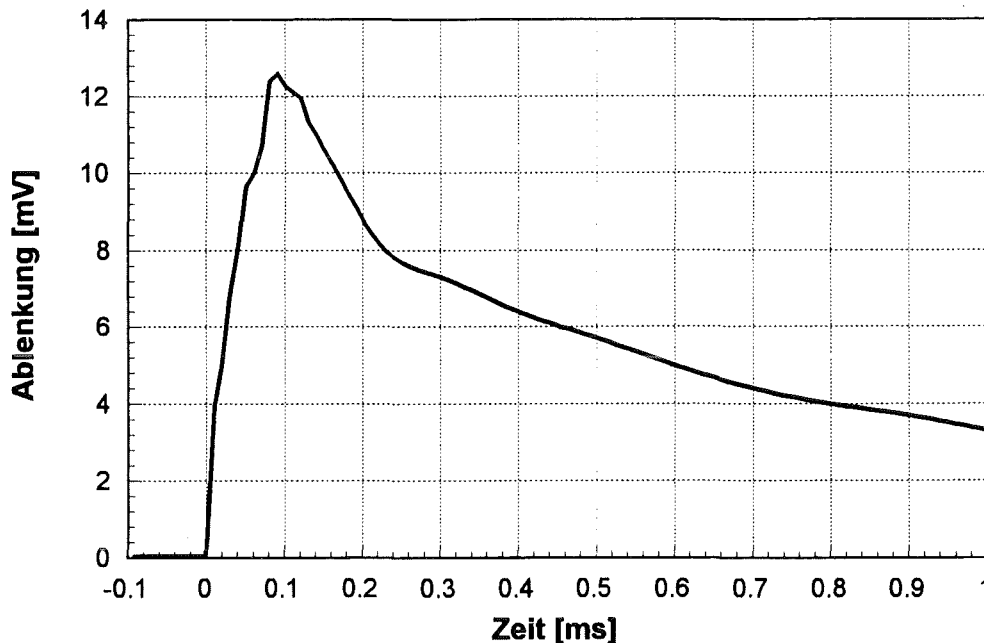


Abb. 3. 15. Zeitabhängiges photothermisches Signal mit gepulster Anregung. Anregungsenergie: 10 mJ; $a_{10} = 0,39 \text{ cm}^{-1}$ ($c = 4750 \mu\text{g/l}$) bei $\lambda = 364 \text{ nm}$; Pulsfolge: 1 Hz.; Anregungspulsdauer: $\tau_p = 1 \cdot 10^{-5} \text{ ms}$.

Ein scharfer, hoher Peak bei $t \approx 0 \text{ ms}$ durch die Hochfrequenzstörung des Excimerlasers ist auf dem Bild nicht darstellbar, da seine Zeitspanne zu kurz ist. Diese Störung macht sich jedoch wegen ihrer relativ hohen Intensität in der Auswertung bemerkbar, so daß statt des Lock-In Verstärkers das digitale Speicheroszilloskop (Tektronix) verwendet wird, welches einen Mittelwert über 256 Kurvenzüge bildet. Anhand dieser Mittelwertkurve wird die Peakhöhe gemessen.

Erhöht man die Pulsfolge des Excimerlasers, so ist eine unregelmäßige Abnahme des Ablenkungssignal-Energieverhältnisses Φ/E zu beobachten. Gleichzeitig nimmt das Signalausrauschen σ zu, Abb. 3. 16. (DNOC, $c = 4750 \mu\text{g/l}$), da die absoluten Positionsschwankungen des Anregungslaserstrahles erhalten bleiben. Die in dieser Abbildung als Fehlerbalken dargestellte Standardabweichung σ bezieht sich in diesem Fall auf

256 Meßpunkte. Alle weiteren gepulst angeregten Messungen werden mit einer Taktfrequenz von $f = 2$ Hz angeregt.

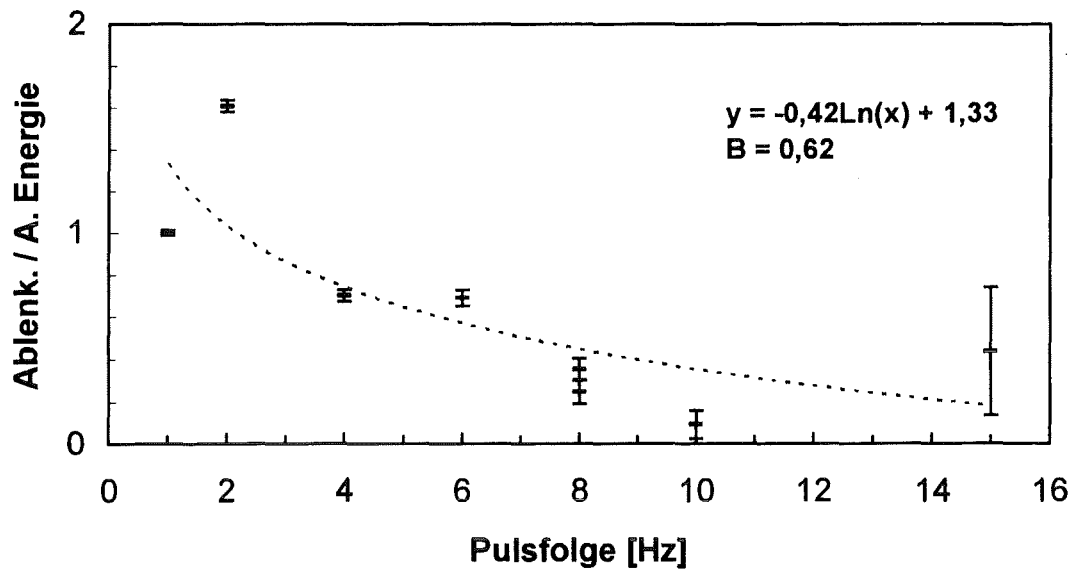


Abb. 3. 16. Gepulst angeregtes Ablenkungssignal/Anregungsenergie in Abhängigkeit von der Pulsfolge. Analyt: *DNOC*, $a_{10} = 0,4 \text{ cm}^{-1}$ ($c = 4750 \text{ µg/l}$). Geringe Korrelation der Meßpunkte.

3. 4. Variation der Anregungsenergie

Variiert man die Anregungsenergie E bzw. -leistung P bei gleichbleibender *DNOC*-Konzentration von $c = 47,5 \text{ µg/l}$ ($a_{10} = 0,004 \text{ cm}^{-1}$) und Modulationsfrequenz $f = 4,5 \text{ Hz}$ ($\tau = 0,11 \text{ s}$), so folgt eine lineare Abhängigkeit des photothermischen Ablenkungssignals in Abb. 3. 17. (phasenunabhängige Lock-In Einstellung). Aus einer linearen Regression der Meßwerte folgt ein quadratischer Korrelationskoeffizient (Bestimmtheitsmaß) von $B = 0,99$ ($N = 9$ Meßpunkte). Dieses Meßergebnis stimmt überein mit der Beschreibung nach Gl. 1. 2. (S. 5). Die Energie E zeigt einen linearen Zusammenhang mit dem Ablenkungswinkel Φ bzw. dem Meßsignal S [mV]. Die absolute Standardabweichung der einzelnen Meßwerte beträgt $\sigma = 0,03 - 0,06 \text{ mV}$.

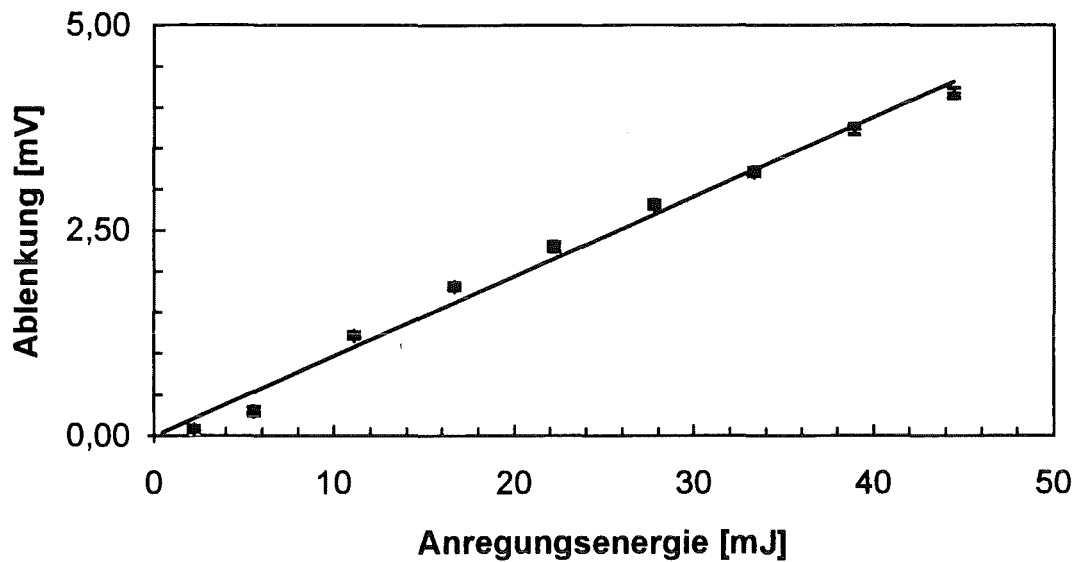


Abb. 3. 17. Energieabhängiges Ablenkungssignal in [mV]. cw-modulierte Anregung, Modulationsfrequenz: $f = 4,5 \text{ Hz}$ ($\tau_p = 0,11 \text{ s}$), Analyt: *DNOC*, $\alpha_{10} = 0,004 \text{ cm}^{-1}$ ($47,5 \text{ }\mu\text{g/l}$).

Derselbe lineare Signalverlauf ist auch bei wesentlich höherer *DNOC*-Konzentration mit $c = 4750 \text{ }\mu\text{g/l}$ ($\alpha_{10} = 0,4 \text{ cm}^{-1}$) zu erhalten (Abb. 3. 18., $B = 0,98$; $N = 8$). Auch diesem Falle zeigt die absolute Standardabweichung Werte von $\sigma = 0,03 - 0,06 \text{ mV}$.

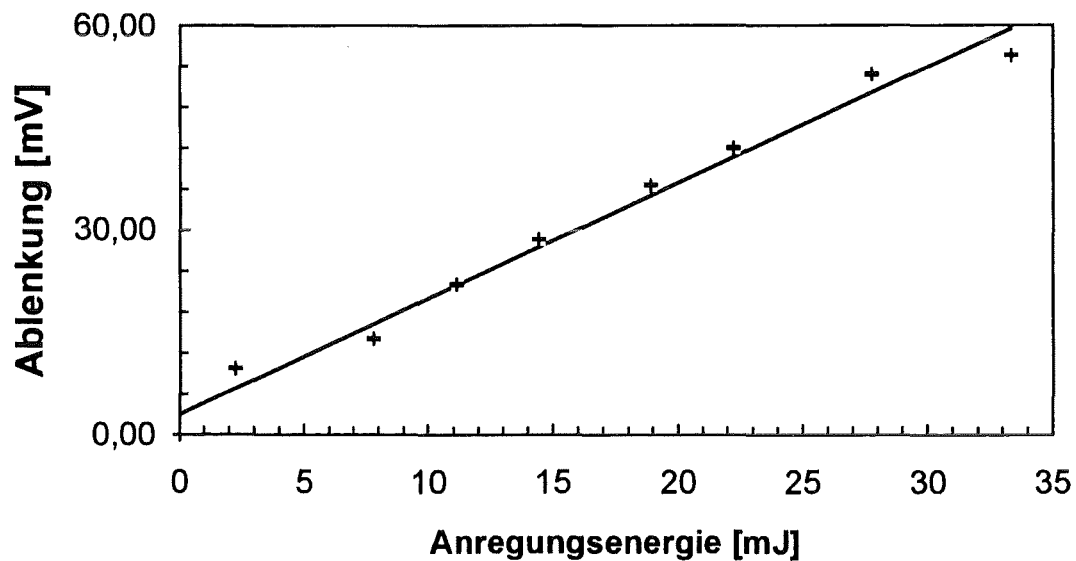


Abb. 3. 18. Energieabhängiges Ablenkungssignal. cw-modulierte Anregung, Modulationsfrequenz: $f = 4,5 \text{ Hz}$, Analyt: *DNOC*, $\alpha_{10} = 0,4 \text{ cm}^{-1}$ ($4750 \text{ }\mu\text{g/l}$).

Die weiteren cw-modulierten Messungen (*DNOC*, Kolloid) im UV ($\lambda = 364 \text{ nm}$) wurden mit $f = 4,5 \text{ Hz}$ und $P_m = 150 \text{ mW}$ angeregt.

3. 5. Der Linearitätsbereich des konzentrationsabhängigen Signals

Bei Konzentrationsmessungen mit der rechtwinkligen photothermischen Ablenkung läßt sich sowohl mit der gepulsten als auch mit der cw-modulierten Anregung ein großer linearer Bereich über bis zu 5 Größenordnungen beobachten.

Mit der cw-modulierten Anregung läßt sich die Linearität des photothermischen Ablenkungssignals mit dem intensiven Farbstoff *Reaktivgelb 27* beobachten. Diese Meßreihe in Abb. 3. 19. wurde in einem Durchgang ohne apparative Änderungen gemessen. Bei einer linearen Regression erhält man ein Bestimmtheitsmaß von $B = 0,98$ ($N = 11$) über den Gesamtbereich der Konzentrationsmessung.

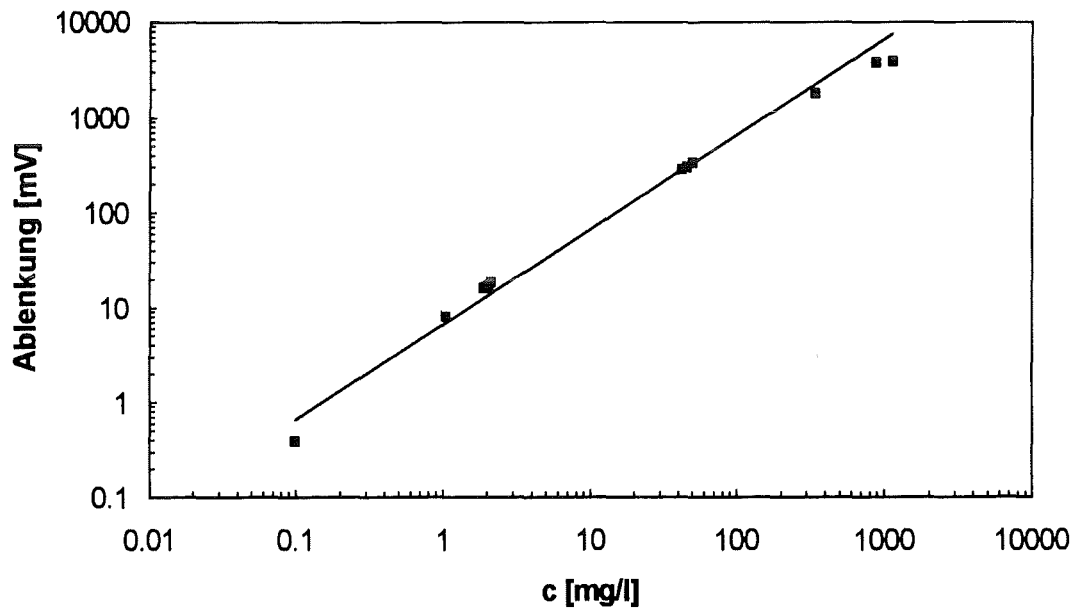


Abb. 3. 19. Linearität des Photothermischen Ablenkungssignals (Punkte) mit *Reaktivgelb 27*. Bestimmtheitsmaß für lineare Regression: $B = 0,975$. cw-modulierte Anregung bei $\lambda = 364$ nm und $E = 17$ mJ (bzw. 150 mW bei $f = 4,5$ Hz).

Diese Linearität läßt sich auch mit der gepulsten Anregung erreichen. Die folgende Meßreihe in Abb. 3. 20. ist mit *DNOC* im unteren Konzentrationsbereich (Nachweisgrenze) und *Reaktivgelb* im oberen Bereich gemessen worden; für die Kalibration der Abzisse sind die Konzentrationen mit den Extinktionskoeffizienten von *DNOC* und *Reaktivgelb* umgerechnet und als Extinktion [cm^{-1}] dargestellt. Die lineare Regression ergibt ein Bestimmtheitsmaß von $B = 0,992$ ($N = 28$) über den gesamten linearen Teil der Messung.

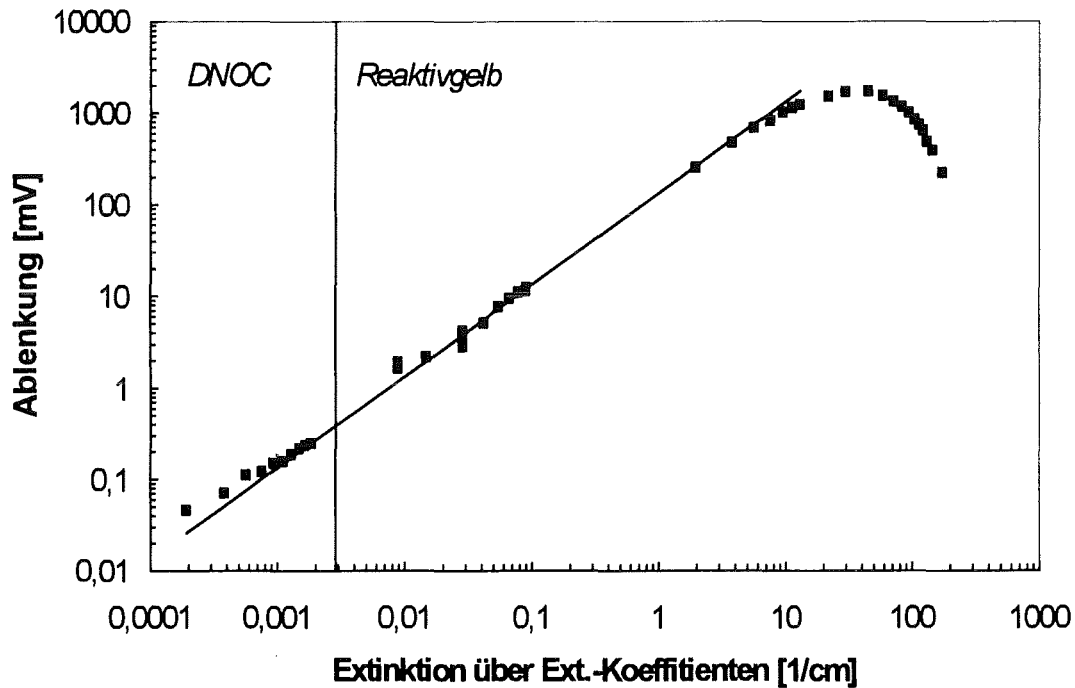


Abb. 3. 20. Linearität des photothermischen Ablenkungssignals (Punkte). Lineare Regression mit Bestimmtheitsmaß $B = 0,992$ ($N = 28$) über den linearen Teil der Meßreihe (Linie). Gepulste Anregung bei $\lambda = 364$ nm und $E = 10$ mJ.

Bei extrem hohen Konzentrationen läßt sich auch mit der cw-modulierten Anregung in Abb. 3. 21. ein inverser Signalverlauf beobachten¹. In diesem Falle wurde der Textilfarbstoff Reaktivrot bei der Anregungswellenlänge $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ verwendet, da sich derartige Extinktionen mit Reaktivgelb nicht erreichen lassen. Bemerkenswert ist die Linearität des Signalverlaufs.

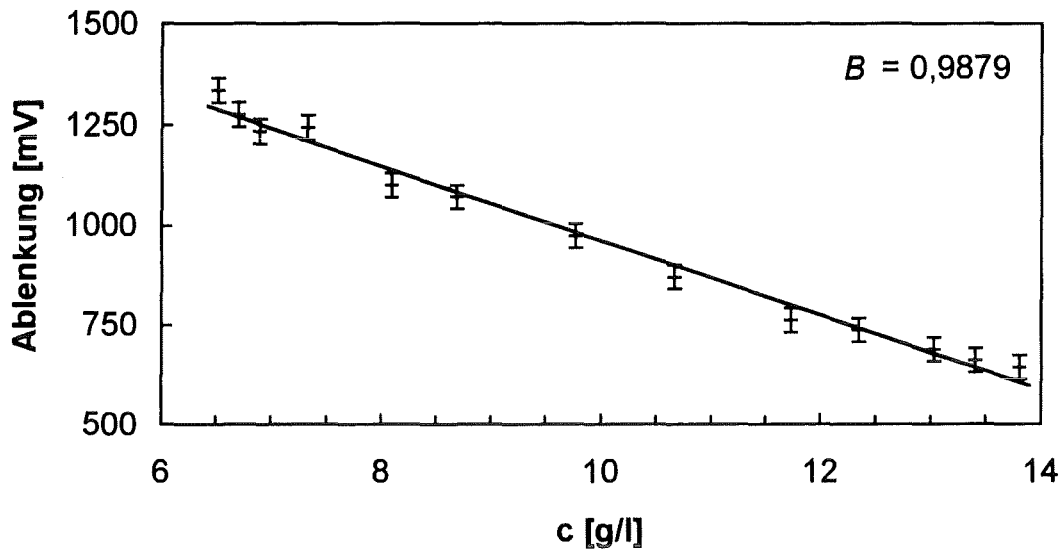


Abb. 3. 21. Inverser Verlauf des photothermischen Ablenkungssignals bei hohen Konzentrationen c und lineare Regression mit $B = 0,988$ ($N = 13$) . cw-modulierte Anregung, Reaktivrot, $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, $E = 50 \text{ mJ}$

Die lineare Regression dieses inversen Verlaufs zeigt ein recht hohes Bestimmtheitsmaß von $B = 0,988$ ($N = 13$) bzw. einen Standardschätzfehler von $\sigma_{Reg} \approx 3 \%$.

Der gesamte photothermische Signalverlauf der Abb. 3. 19 bis 3. 21. läßt sich zusammenfassend in drei Bereiche unterteilen und interpretieren:

- Der gemessene große Linearitätsbereich im unteren bis hohen Konzentrationsbereich ist begründet in der kleinen Absorptionsstrecke von etwa $0,1 \text{ mm}$ vor dem eigentlichen Detektionsbereich ($0,15 \text{ mm}^3$), wo die Messung des Brechungsindex-Gradienten stattfindet. In dem Detektionsbereich ist daher die Anregungsintensität als fast konstant anzusehen, bei zunehmender Extinktion der Lösung.
- Bei hohen Konzentrationen kehrt sich der Kurvenverlauf um: Die hohe Extinktion und die damit verbundene starke Intensitätsabnahme des Anregungslichtes im Spalt zwischen Glaswand und Detektionsbereich beginnt nun auf die photothermische Ablenkung einzuwirken. Dadurch entstehen zwei gegenläufige Effekte, der Signalverlauf knickt ab.
- Bei extremen Konzentrationen verhält sich das photothermische Signal invers; dieses ist begründet in der starken Intensitätsabnahme der Anregung. Die Extinktion tritt nun so in den Vordergrund daß das Signal fast linear abnimmt.

¹ Der verwendete Konzentrationsbereich liegt bei einer extrapolierten Extinktion von $a_{10} \approx 200\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$.

3. 6. Die Nachweisgrenze im UV Bereich

Bestimmungen der Nachweisgrenze mit der photothermischen Methoden und 2,4-Dinitrophenolen wurden bereits durchgeführt [BOHNERT 1992, SCHULZ 1994]. In dieser Arbeit werden die Bestimmungen der Nachweisgrenze bestätigt bzw. verbessert.

Die Leistungsfähigkeit einer quantitativen analytischen Methode wird über die Nachweisgrenze und der damit verbundenen Sensitivität charakterisiert [KAISER 1965, SCHWEDT 1993]. Mit dem statistischen Begriff „Nachweisgrenze“ soll die kleinste Konzentrations- oder Meßwert bezeichnet werden, bei der ein Meßsignal noch mit der gesuchten Analyt-Konzentration der Probe korreliert. Ein Meßwert S_i liegt dann oberhalb der Nachweisgrenze, wenn ein genügender Abstand über dem mittleren Grundrauschen S_m gegeben ist:

$$S_i \geq S_m + k \cdot \sigma, \quad (3.2.)$$

mit der Standardabweichung σ und der Konstanten k . In der vorliegenden Arbeit wird der Wert $k = 3$ genommen. Geht man von bei der Verteilung der Meßwerte von einer Gaußschen Normalverteilung aus, so folgt eine statistische Sicherheit von 99,86 % dafür, daß der Meßpunkt S_i über dem Rauschen liegt. Dieser hohe Wert für die statistische Sicherheit ist die notwendige Reserve, um Unsicherheiten bei der Bestimmung der Standardabweichung selbst zu berücksichtigen.

Um Konzentrationsschwankungen und langfristige Energieschwankungen des Anregungslaserstrahls zu berücksichtigen, wird in dieser Arbeit als Standardabweichung die Abweichung des Meßsignale S_i von der linearen Regression

$$S(c) = m \cdot c + S_0 \quad (3.3.)$$

einer Konzentrationsmeßreihe mit N Punkten berechnet. S_0 ist der Blindwert für Wasser, m ist die Steigung bzw. Empfindlichkeit. Man erhält den sog. *Standardschätzfehler* σ_{Reg} [BARTEL 1976]. Für die minimale Grenzkonzentration c_g gilt somit:

$$c_{grenz} \geq \frac{k \cdot \sigma_{Reg}}{m} \quad (3.4.)$$

Der Blindwert S_0 für Wasser im UV ($\lambda = 364$ nm) liegt unterhalb von σ_{Reg} , er ist somit nicht erfaßbar, da er im vorhandenen Grundrauschen untergeht.

Um Nachweisgrenzen unter verschiedenen Bedingungen zu bestimmen und zu vergleichen, werden Konzentrationsreihen des Pestizids *2,4-Dinitro-o-kresol*, *DNOC* aufgenommen. Um einen direkteren Vergleich zu ermöglichen, werden die Meßwerte S_i [mV] bzw. Φ [mV] der photothermischen Ablenkung über den dekadischen Extinktionskoeffizienten ($\epsilon_{DNOC} = 8 \cdot 10^5 \text{ l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1}$) von *DNOC* auf Extinktionseinheiten Φ [cm^{-1}] kalibriert, nach:

$$a_{PTA} [\text{cm}^{-1}] = S [\text{mV}] \cdot \frac{\epsilon_{DNOC} [1 \text{ cm}^{-1} \mu\text{g}^{-1}] \cdot c_{DNOC} [\mu\text{g l}^{-1}]}{S(c_{DNOC}) [\text{mV}]} \quad (3.5.)$$

Bei der cw-modulierten Anregung wird die zuvor beschriebene optimierte Chopperfrequenz von $f = 4,5$ Hz bei einer Laserleistung $P = 150$ mW ($\lambda = 364$ nm) verwendet.

Daraus resultiert eine Pulsdauer von $\tau_p = 0,11$ s bei einer Pulsenergie von 0,167 mJ. Für eine wässrige Lösung des Pestizids *DNOC* wird mit einer Ablenkungsstrecke von $x_d = 150$ mm eine mittlere Nachweisgrenze von $c_g = 1,0$ $\mu\text{g/l}$ festgestellt (Abb. 3. 22.). Dieser Wert entspricht einer dekadischen Absorption $8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$.

[BOHNERT 1992] fand mit seinem Aufbau eine Nachweisgrenze für *DNOC* von $c_g = 7,4$ $\mu\text{g/l}$ ($60 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$) bei einer Ablenkungsstrecke von $x_d = 250$ mm und weiterhin $c_g = 0,4$ $\mu\text{g/l}$ ($3,2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$) bei $x_d = 1500$ mm ($E = 30$ mJ; $\tau_p = 25$ ms). In dieser Arbeit konnte somit eine Verbesserung der Nachweisgrenze um den Faktor 8 erreicht werden, bei der kurzen Ablenkungsstrecke ($x_d = 150$ mm). Dieses gute Ergebnis kann u. a. auf die geänderte zylindrische Fokussierung des Anregungslaserstrahls zurückgeführt werden.

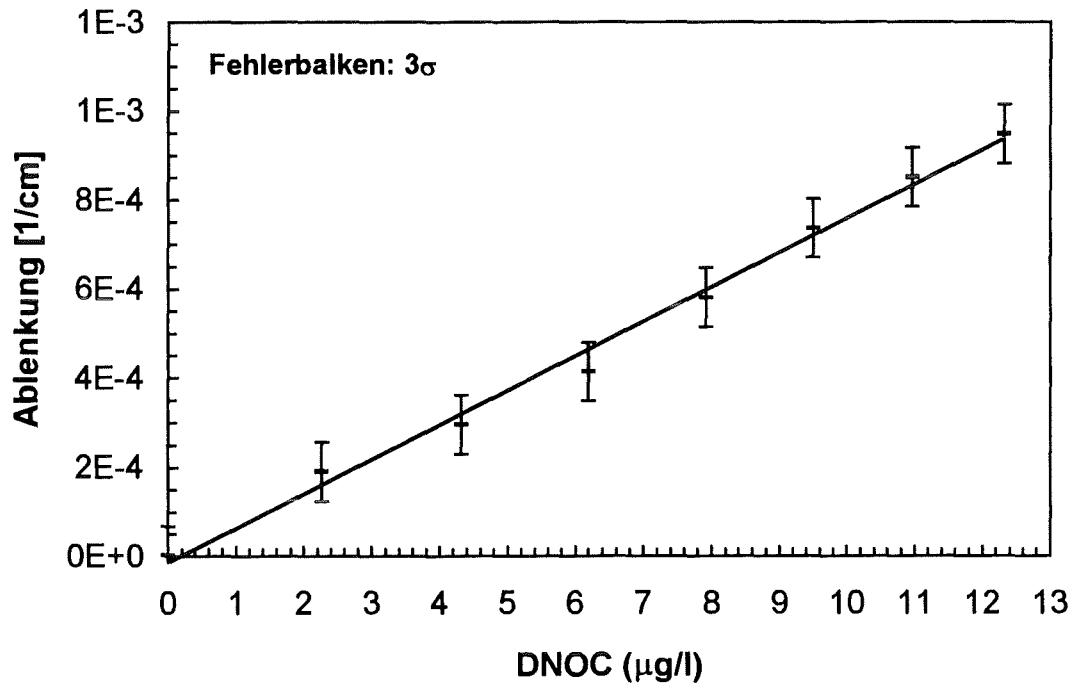


Abb. 3. 22. Transversale thermische Ablenkung. Bestimmung der Nachweisgrenze mit cw-modulierter Anregung ($c_g = 1$ $\mu\text{g/l}$). Anregung: $E = 17$ mJ; $\tau = 0,11$ s; $\lambda = 364$ nm.

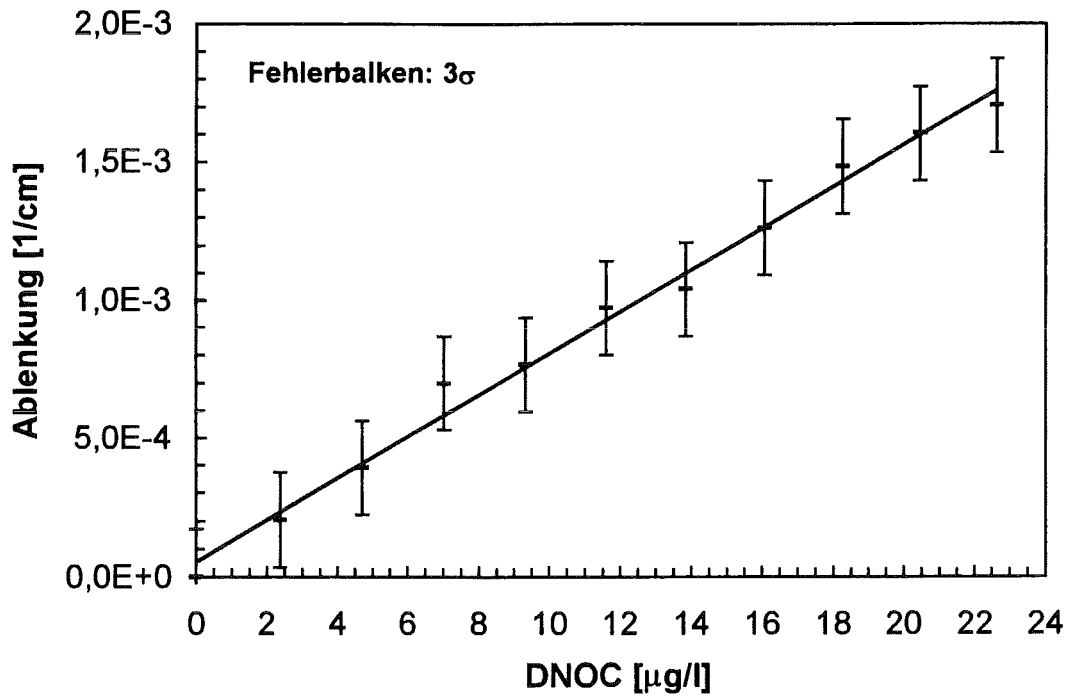


Abb. 3. 23. Transversale thermische Ablenkung. Bestimmung der Nachweisgrenze mit gepulster Anregung ($c_g = 2 \mu\text{g/l}$). Anregung: $E = 10 \text{ mJ}$; $\tau_p = 1 \cdot 10^{-5} \text{ ms}$; $\lambda = 364 \text{ nm}$.

Im Vergleich dazu kann mit der gepulsten Anregung ($f = 2 \text{ Hz}$, s. o.) eine Nachweisgrenze für $DNOC$ von $c_g = 2 \mu\text{g/l}$ ($17 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$) bestimmt werden. Dieses Ergebnis ist trotz der starken Positionsschwankungen des Farbstofflaserstrahls durchaus gut (Anregung: $E = 10 \text{ mJ}$; $\tau_p = 1 \cdot 10^{-5} \text{ ms}$; $\lambda = 364 \text{ nm}$). Diese Positionsschwankungen des Anregungslaserstrahls von ca. 10 % wurden zum Teil durch die Erhöhung der Zahl der Meßpunkte von 60 auf 256 pro Einzelmesswert ausgeglichen. Ein weiterer Vorteil des gepulsten Systems liegt in der hohen Pulsenergie von $E = 10 \text{ mJ}$ bei einer kurzen Pulsdauer von $\tau_p = 1 \cdot 10^{-8} \text{ s}$ bzw. einer Meßzeit $\tau_m = 1 \cdot 10^{-4} \text{ s}$, die störende zeitabhängige Einflüsse des Mediums klein halten. Im Vergleich dazu hat die cw-modulierte Anregung bei $f = 4,5 \text{ Hz}$ eine Puls- und Meßdauer von $\tau_p = 0,1 \text{ s}$ und eine Pulsenergie von 17 mJ . Diese längere Meßdauer läßt zeitliche Inhomogenitäten eher in Erscheinung treten.

Als Referenz wird im Gitterspektrometer (*CARY 2400*, Varian) eine mittlere Nachweisgrenze für *DNOC* von $c_g = 16 \mu\text{g/l}$ ($150 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$), aus drei einzelnen Konzentrationsreihen bestimmt. ($c_{g1} = 13$, $c_{g2} = 17$, $c_{g3} = 27 \mu\text{g/l}$, $\lambda = 364 \text{ nm}$; Spektrale Bandbreite $SBW = 1 \text{ nm}$). Abb. 3. 24. stellt die Meßreihe für $c_{g1} = 13 \mu\text{g/l}$ dar.

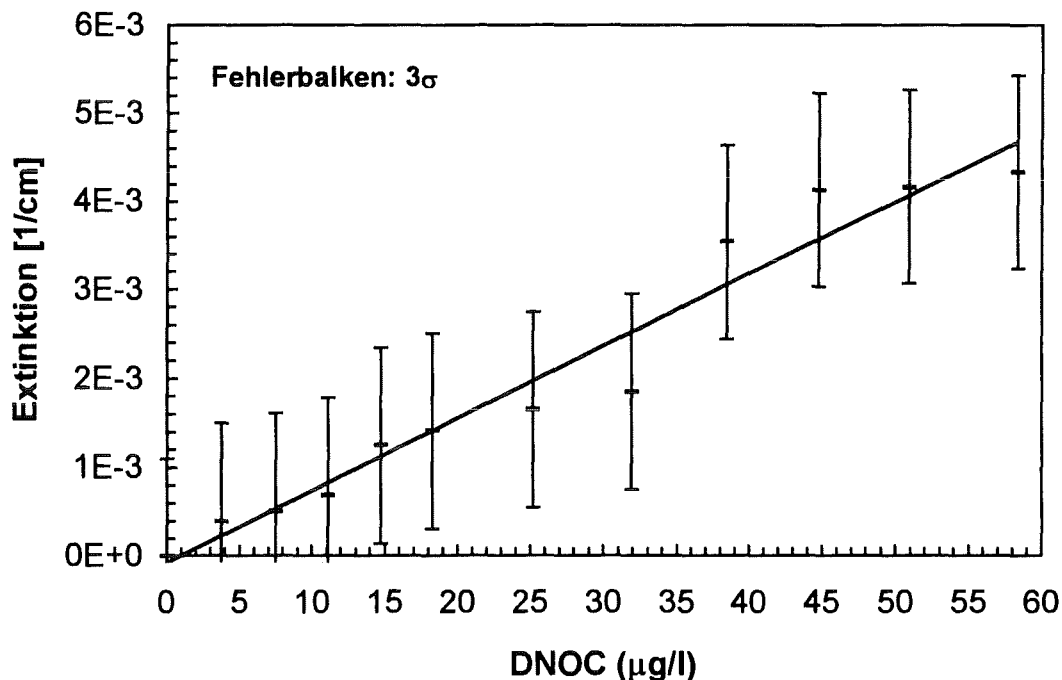


Abb. 3. 24. Referenz: Eine Bestimmung der Nachweisgrenze mit dem *CARY 2400* Spektrometer. $\lambda = 364 \text{ nm}$, $SBW = 1 \text{ nm}$. (hier $c_g = 13 \mu\text{g/l}$, *DNOC*)

Die Ergebnisse zeigen, daß für diese Experimente die transversalen photothermischen Ablenkung mit einer Ablenkungsstrecke von 15 cm mit $\Phi = 8 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ eine um über eine Größenordnung bessere Nachweisgrenze besitzt als das *CARY 2400* Spektrometer der Firma Varian. Dieses gilt sowohl für die cw-modulierte wie auch für die gepulste Anregung.

Zusammengefaßt ergeben sich folgende Nachweisgrenzen für verschiedene Methoden, nun auch kollineare Aufbauten und das „thermal-lensing“ Verfahren von anderen Autoren im Vergleich:

[Autor], Methode, Anregungsart, Ablenkungsstrecke x_d [mm]	Nachweisgrenze (cm^{-1}) Analyt: <i>DNOC</i>
[Diese Arbeit] transversale Ablenkung, cw-modulierte Anregung, 150 mm	$8 \cdot 10^{-5}$
[Diese Arbeit] transversale Ablenkung, gepulste Anregung, 150 mm	$17 \cdot 10^{-5}$
[Diese Arbeit] <i>CARY 2400</i> -Spektrometer	$150 \cdot 10^{-5}$
[BOHNERT 1992], transversale Ablenkung, cw-modulierte Anregung, 1500 mm	$3,2 \cdot 10^{-5}$
[BOHNERT 1992], transversale Ablenkung, cw-modulierte Anregung, 250 mm	$60 \cdot 10^{-5}$
[BOHNERT 1992], kollineare Ablenkung, cw-modulierte Anregung, 250 mm	$17 \cdot 10^{-5}$
[SCHULZ 1994], kollineares „thermal lensing“, 5 mm	$0,8 \cdot 10^{-5}$
[Adelhelm 1992], Photoakustik	$38 \cdot 10^{-5}$
[Faubel et al. 1994], photothermische Interferometrie	$24 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 3. 1. Vergleich der Nachweisgrenze mit verschiedenen photothermischen Methoden und dem Gitterspektrometer, Analyt: *DNOC*, Anregung bei $\lambda = 364$ nm.

Die Tabelle 3. 1. zeigt, daß die Nachweisgrenzen der photothermischen Methoden im UV-Anregungsbereich dekadische Extinktionen von $\alpha_{10} = 10^4 - 10^5 \text{ cm}^{-1}$ erreichen. Mit einer Verlängerung der Ablenkungsstrecke läßt sich eine Verbesserung der Nachweisgrenze um den Faktor 4 erreichen [BOHNERT 1992]. Reflektiert man den Anregungslaserstrahl oder auch den Sondenlaserstrahl so, daß er mehrfach durch das Detektionsvolumen geführt wird, so ließe sich eine Verbesserung der Nachweisgrenze im transversalen Fall erreichen. Ein detaillierterer Vergleich von Nachweisgrenzen, auch bei anderen Wellenlängen wird bei [SCHULZ 1994] aufgeführt. Auch dort wird generell $\alpha_{10} = 10^5 \text{ cm}^{-1}$ als kleinste Nachweisgrenze von verschiedenen Autoren referiert.

Die Problematik der vorliegenden Arbeit ist es, bei einer angemessenen Nachweisgrenze mit der Meßapparatur verschiedene weitere Einflüsse auf das photothermische Ablenkungssignal zu untersuchen.

Kapitel 4

Kolloide als Analyten

4. 1. Die Streuspektren der Kolloide

Als Kolloide wurden Polystyrolpartikel (*Latex*) mit definiertem Radius r_p verwendet. Das Kolloid lag als wäßrige 2,5 prozentige Ausgangslösung vor (25 g/l), die für die Konzentrationsmeßreihen entsprechend verdünnt wurde. Die Kolloide sind nach Herstellerangaben gewaschen und frei von Nebenprodukten; die Lösungen sollen bis zu 2 Jahren stabil bleiben [POLYSCIENCES 1989]. Bei $r_p = 8$ nm diente ausnahmsweise Zirkoniumsilikat als Material. Einige Versuche sind zusätzlich mit einer Farbstoffsuspension, *Marineblau AS*, durchgeführt worden (Deutsches Textilinstitut e.V., Krefeld, FRG). Für einen Einzelversuch diente probeweise Milch als Analyt. Tabelle 4. 1. listet die Kolloide mit definiertem Radius r_p auf:

Material	Radius r_p [nm]	Standardabw. von r_p [nm]
Zirkoniumsilikat	8	0,8
Polystyrol (Latex)	30	1,6
Polystyrol	110	1,2
Polystyrol	240	2,0
Marineblau AS	<500 ⁽¹⁾	hoch

Tabelle 4. 1. Eingesetzte Kolloidpartikel mit Standardabweichung des Partikelradius r_p

Ein Absorptionsspektrum einer 5 mm dicken, polierten und gelblich durchscheinenden Polystyrolscheibe zeigt ein typisches „Rayleigh“-Streulichtverhalten. In der folgenden Abb. 4. 1. ist eine Darstellung dieses Streuspektrums zu sehen. Dabei ist zu beachten, daß das CARY-Spektrometer eine oberen Extinktionsgrenze von $a_{10} = 4 \text{ cm}^{-1}$ hat, die bei $\lambda < 300 \text{ nm}$ überschritten wird. Ein ähnliches Streuspektrum läßt sich erhalten, wenn Polystyrol-Kolloide mit einer Partikelgröße von $r_p = 30 \text{ nm}$ als Absorbens dienen, dargestellt in Abb. 4. 2..

¹ Mündl. Herstellerangaben

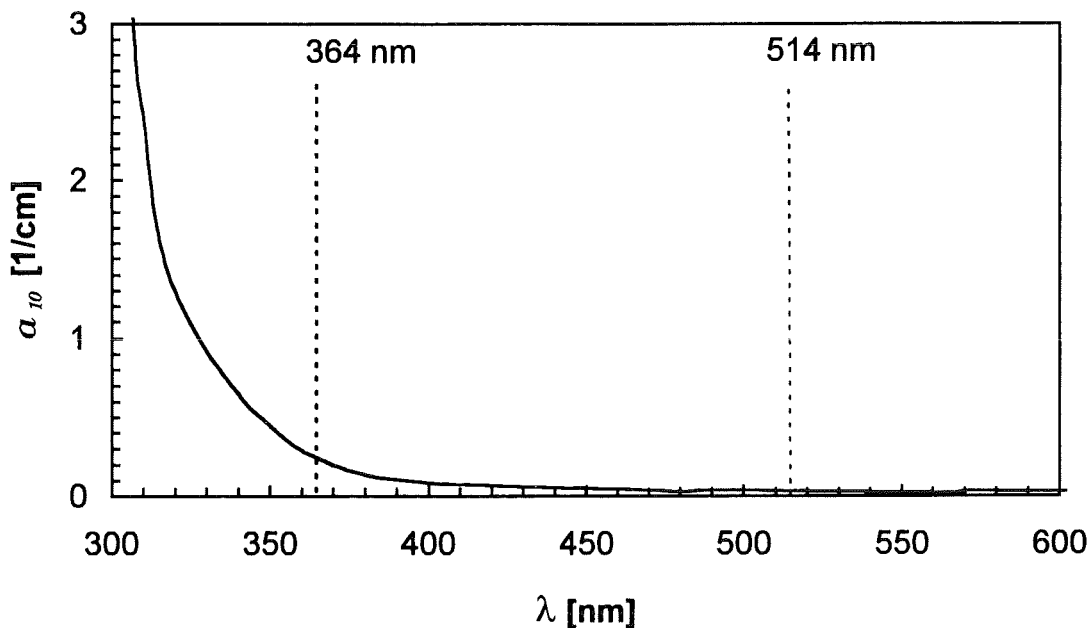


Abb. 4. 1. UV-Absorptionsspektrum einer planparallelen Polystyrol- Feststoffplatte ($d = 5\text{mm}$).

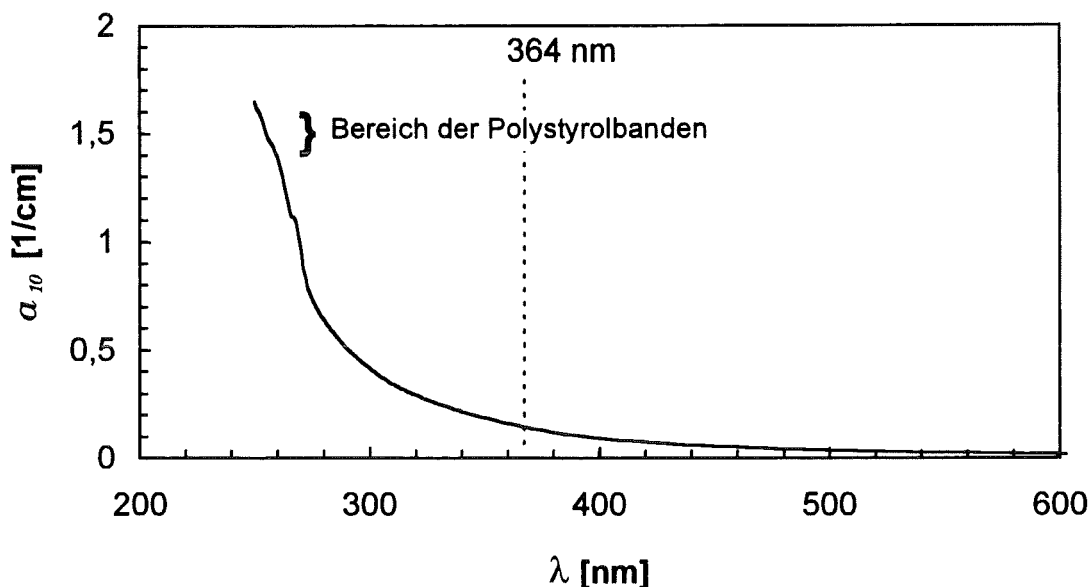


Abb. 4. 2. Absorptionsspektrum des *Latex*-Kolloids mit $r_p = 30\text{ nm}$. $C = 166,6\text{ mg/l}$. Erkennbare tatsächliche Banden λ_1 , λ_2 des Polystyrols im Streuspektrum gekennzeichnet.

Ein UV-Absorptionsspektrum von Styrolhomopolymerisat hat ein Maximum bei $\lambda_1 = 260\text{ nm}$ und eine kleinere Bande bei $\lambda_2 = 268\text{ nm}$ wobei sich das Absorptionsspektrum des Reinstyrols nur wenig vom styrolhaltigen Copolymer unterscheidet [VIEWEG et al. 1969]. Zur Bestimmung dieser zwei Absorptionsbanden kann daher prinzipiell der gemittelte Streulichtanteil von der Extinktion a_{10} in Abb. 4. 2. als Untergrund abgezogen werden, mit $a_{10}(\text{Streulicht}) = \text{const} \cdot \lambda^{-4}$. Das Ergebnis des in Abb. 4. 2. gekennzeichneten Bereichs ist in Abb. 4. 3. dargestellt. Sowohl das Hauptmaxi-

mum als auch die weitere Bande sind auf dem Absorptionsspektrum an den in der genannten Literatur angegebenen Stellen zu erkennen.

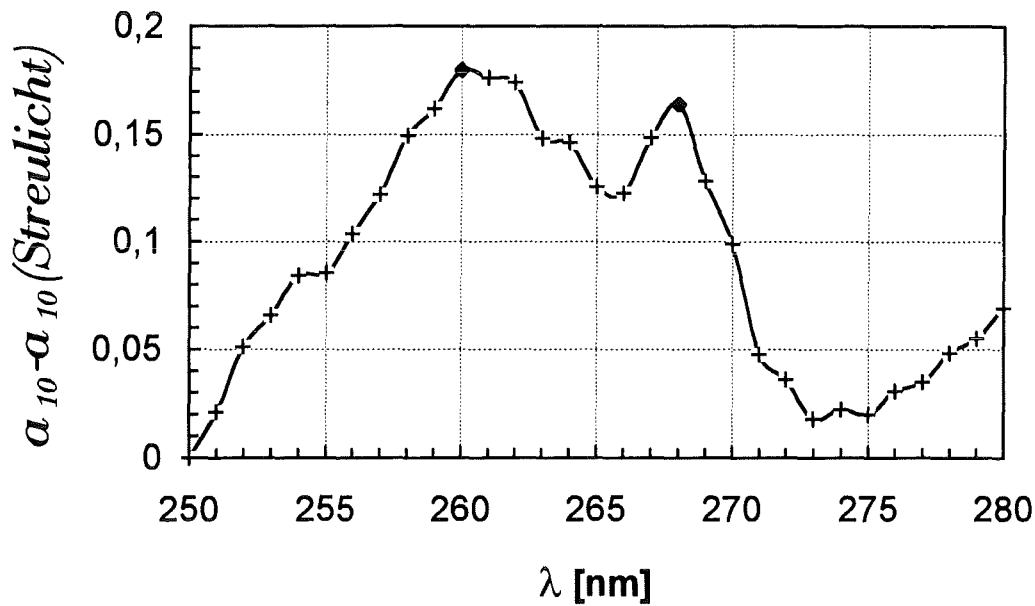


Abb. 4. 3. Erkennbare Absorptionsbanden λ_1 , λ_2 des Latex (Polystyrol)-Kolloids im UV, Streulichtanteil ($\alpha(\text{Streulicht}) \approx \text{const} \cdot \lambda^{-4}$) abgezogen. Das Absorptionsmaximum liegt bei $\lambda_1 = 260 \text{ nm}$ und zweite Bande bei $\lambda_2 = 268 \text{ nm}$, nach [VIEWEG et al. 1969] ($C = 166,6 \text{ mg/l}$)

Stellt man die Kolloidspektren halblogarithmisch dar, so lassen sich Spektren verschiedener Kolloid-Konzentrationen bezüglich ihres Verlaufes vergleichen, wie in Abb 4. 4. dargestellt. Der λ^{-4} -Verlauf der Extinktion ist nur bei der höchsten Konzentration $c_1 = 167 \text{ mg/l}$ zu beobachten; bei den beiden kleineren Konzentrationen $c_2 = 1 \text{ mg/l}$ und $c_3 = 0,01 \text{ mg/l}$ wird das Meßsignal zu sehr von Untergrundstörungen überlagert. Für c_1 sind bei $\lambda \approx 260 \text{ nm}$ wieder die Polystyrolbanden zu erkennen.

Die zwei höheren Konzentrationen c_1 und $c_2 \approx c_1 \cdot 6 \cdot 10^{-3}$ zeigen Extinktionen von: $a_{101} \approx 0,2 \text{ cm}^{-1}$ und $a_{102} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1} \approx a_{101} \cdot 2 \cdot 10^{-2}$, für $\lambda = 364 \text{ nm}$. Die Konzentration $c_3 \approx c_1 \cdot 6 \cdot 10^{-5}$ (unterste K.) liegt an der Nachweisgrenze des Spektrometers, es ist nur noch der grobe Verlauf im unbearbeiteten Absorptionsspektrum zu erkennen. Die Extinktion liegt daher bei dieser Meßkurve relativ zu den beiden anderen Werten zu hoch, $a_{103} \approx 3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \approx a_{101} \cdot 2 \cdot 10^{-3}$. Die wellenförmigen Geisterbanden stammen vom CARY-Spektrometer selbst (Gitterfehler), verdeutlichen aber die Verzerrung der halblogarithmischen Darstellung.

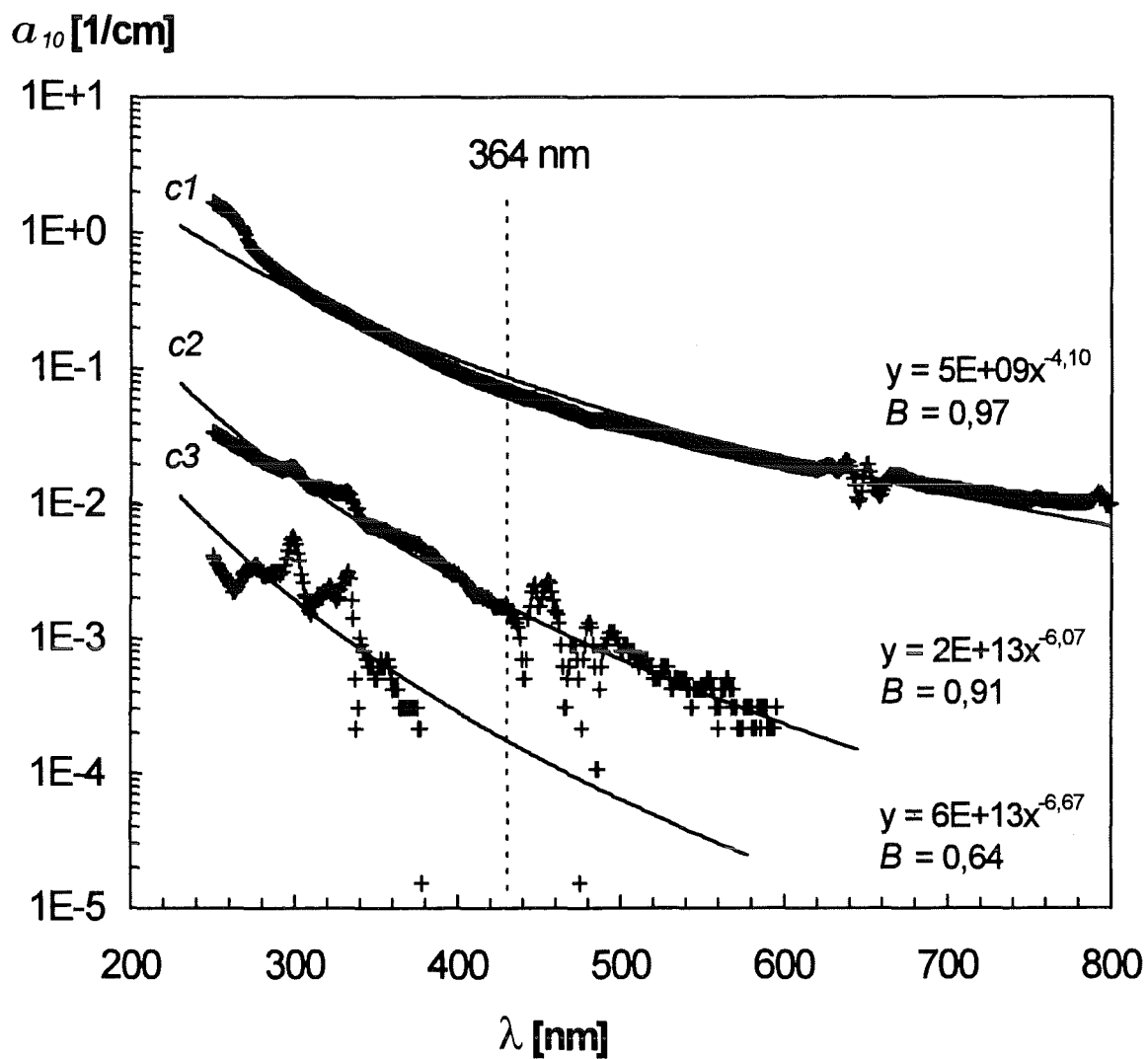


Abb. 4. 4. Absorptionsspektren des Latex-Kolloids mit $r_p = 30 \text{ nm}$ im Spektrometer, halblogarithmischer Maßstab, Konzentrationen: $c1 = 166,6$ (obere Kurve), $c2 = 1,11$ (mittlere), $c3 = 1 \cdot 10^{-2} \text{ mg/l}$ (unterste K.).

Weniger extrem, aber dennoch vorhanden ist diese Zunahme der Extinktion in der folgenden Abb. 4.5 zu kürzeren Wellenlängen bei den größeren Partikeln mit $r_p = 240$ nm. Dieser Effekt kann durch die nun auftretende „Mie-Streuung“ erklärt werden, die bei größeren Partikeln die Rayleigh-Streuung überlagert.

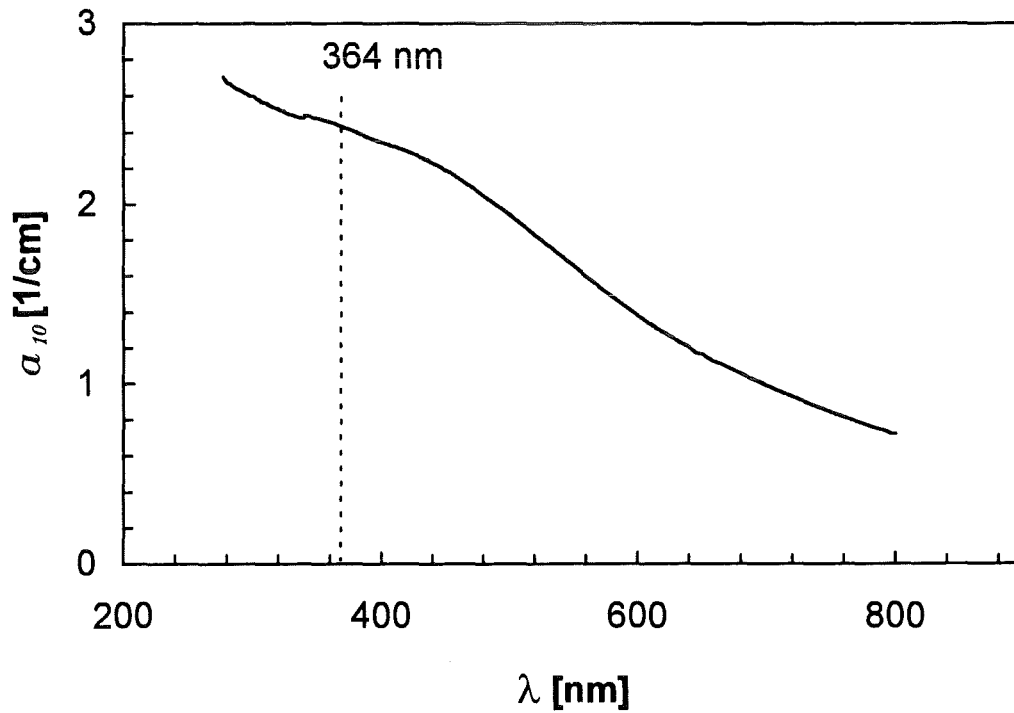


Abb. 4.5. Absorptionsspektrum des Latex-Kolloids mit r_p 240 nm im Spektrometer, $c = 166$ mg/l.

Die Abhängigkeit der Kolloidspektren von der Konzentration lässt sich auch wieder im halblogarithmischen Diagramm verdeutlichen, in Abb. 4. 6. dargestellt, bei zwei Konzentrationen $c_1 = 166 \text{ mg/l}$ und $c_2 = 1 \text{ mg/l}$. Die Extinktionen α_{10} der beiden Konzentrationen unterscheiden sich hier etwa um die gleiche Größenordnung, $\alpha_{10,1} \approx 2 \text{ cm}^{-1}$ und $\alpha_{10,2} \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ (364 nm). Für c_1 wurde nun eine logarithmische Regression gefunden.

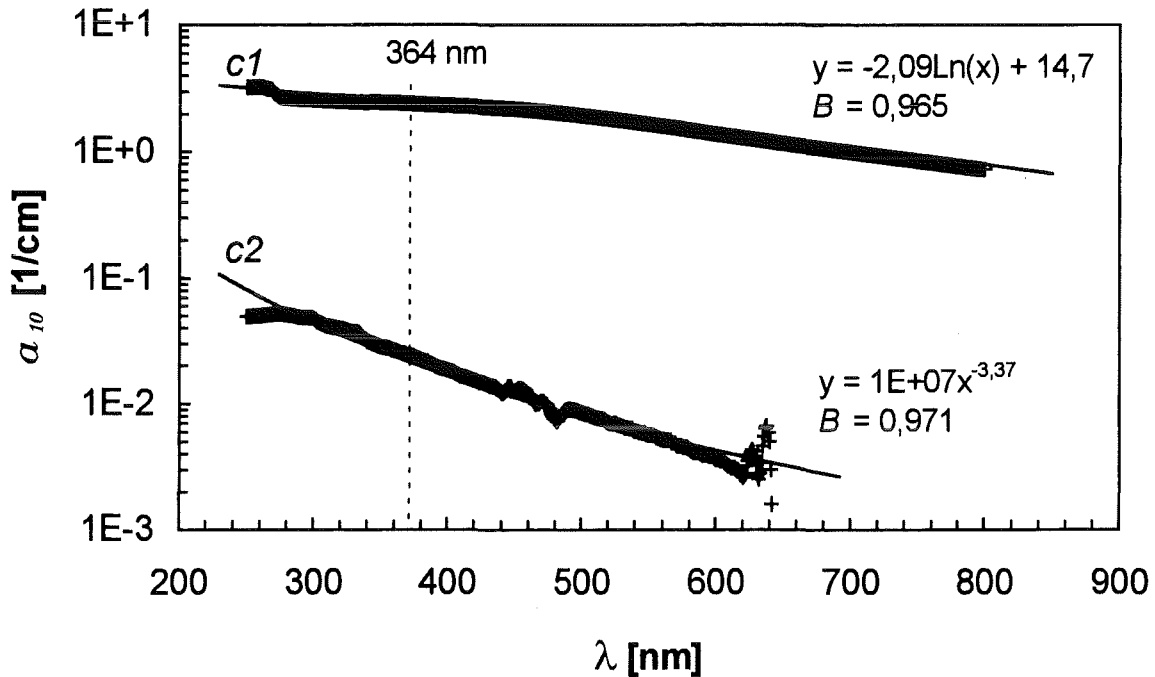


Abb. 4. 6. Absorptionsspektren des Latex-Kolloids mit $r_p = 240 \text{ nm}$, Diagramm in halblogarithmischem Maßstab. Konzentrationen: $c_1 = 166,6$ (oben), $c_2 = 1,11 \text{ mg/l}$ (untere Kurve).

Konzentrationsabhängige Messungen über einen großen Konzentrationsbereich zeigen nun die Abweichung vom Lambert Beer Gesetz, die durch das Streulicht hervorgerufen wird (Abb. 4. 7.). Im unteren Konzentrationsbereich zeigt die Konzentrationsreihe der Partikel mit einem Radius $r_p = 240$ nm geringe Abweichung vom linearen Lambert Beer Gesetz, es läßt sich für $c < 50$ mg/l ein Extinktionskoeffizient von $\varepsilon = 0,02$ [$l \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$] ermitteln.

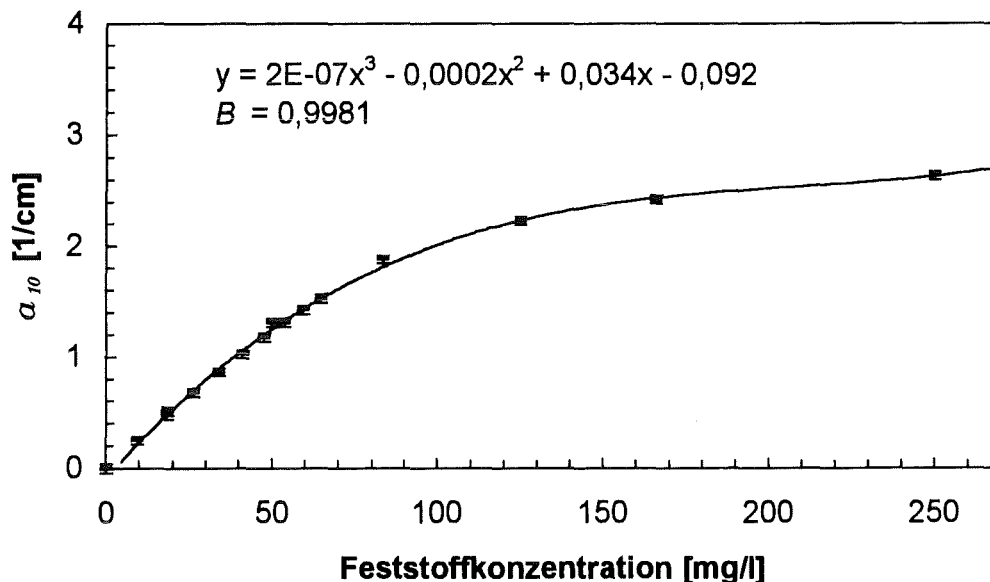


Abb. 4. 7. Konzentrationsabhängige Absorptionsmessung eines Kolloids ($r_p = 240$ nm). $\varepsilon = 0,02$ [$l \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$] für $c < 50$ mg/l. Polynomische Regression nur im Bereich $c < 250$ mg/l anwendbar.

Wird die photothermische Ablenkungsapparatur als Laserphotometer verwendet, so lassen sich gleichzeitig mit den weiter unten beschriebenen photothermischen Ablenkungsmessungen Messungen der Trübung durchführen. Die in Tabelle 4. 2. angegebenen dekadische Extinktionskoeffizienten der Kolloide sind in den angegebenen Konzentrationsbereichen bestimmt worden. Gemessen wurde bei $\lambda = 364$ nm; $E = 17$ mJ und $\tau_p = 0,11$ s.

Material	Radius r_p [nm]	Konzentr.- bereich c [mg/l]	Extinktions- koeffizient ε [$l \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$]	Standard- abweichung von ε σ_ε	Bestimmt- heitsmaß B
Zr. -silikat	8	< 4000	$4 \cdot 10^{-5}$		0,99 ($N = 9$)
Polystyrol	30	< 3000	$9,9 \cdot 10^{-4}$	$4,7 \cdot 10^{-2}$	0,99 ($N = 19$)
Polystyrol	110	< 90	$1,4 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	0,99 ($N = 9$)
Polystyrol	240	< 50	1,03	0,12	0,95 ($N = 8$)
Marineblau ($\lambda = 600$ nm)	<500	<2500	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-5}$	0,99 ($N = 7$)

Tabelle 4. 2. Dekadische Extinktionskoeffizienten der Kolloide bei $\lambda = 364$ nm und $P = 150$ mW. (Marineblau: Gitterspektrometer, 600 nm)

Die folgende Tabelle 4. 3. gibt Auskunft über diese Partikelzahlverhältnisse bei den verschiedenen Radien und Materialien. Bei gleicher Konzentration bleibt das Partikelgesamtvolumen gleich, während bei kleinerem Partikelradius eine größere Gesamtoberfläche F_V der Partikelscheibchen ($F_V \propto 1/r$ für $c = const$) für die Lichtabsorption zur Verfügung steht. Dabei ist zu beachten, daß das Partikelmaterial eigentlich transparent ist und damit Beugung und Streuung innerhalb des Partikelkörpers eine Rolle spielt. Daher ist der Extinktionskoeffizient bei den größeren Partikeln doch weit höher als bei den kleineren. Dennoch kann als Überlegung bei kleineren Oberfläche/Volumenverhältnisses zunächst ein geringeres Ablenkungssignal erwartet werden.

Material und Dichte ρ	Radius r_p [nm]	Partikelzahl bei $c = 50 \text{ mg/l}$ $N [\text{l}^{-1}]$	N-Verhältnis bei $c = const$ $\propto 1/r^3$	Oberflächenverhältnis bei $c = const$ $\propto 1/r$
Zirkoniumsilikat 4,56 [g/cm ³]	8	$5 \cdot 10^{21}$	12	3,75
Polystyrol 1,06 [g/cm ³]	30	$4 \cdot 10^{20}$	1	1
Polystyrol	110	$9 \cdot 10^{18}$	0,02	0,27
Polystyrol	240	$8 \cdot 10^{17}$	0,002	0,13

Tabelle 4. 3. Partikelzahlverhältnisse bei den verschiedenen Radien und Materialien.

4. 2. Konzentrationsabhängige Kolloid-Messungen

Kolloide sind nicht leicht völlig gleichmäßig in Lösung zu halten, sie koagulieren, sedimentieren und setzen sich zum Teil an der Wand der Küvette ab. In der Kolloid-Dispersion können auch nebeneinander eine dispersive und eine geordnete, kristalline Phase bestehen, die miteinander im Austausch stehen und von [Kesavamoorthy et al. 1989] mikroskopisch untersucht wurden. Durch leichtes Rühren bei 50 U/min während der Messung, welches das photothermische Ablenkungssignal nachweislich nicht beeinflusst, wurde versucht, eine gleichmäßige Durchmischung während der einminütigen Messung zu erhalten.

Um den Signalverlauf bei den Messungen der Kolloide zu charakterisieren, wurde für jede Meßreihe eine lineare Regression nach $y = m \cdot x + b$ berechnet (x, y Variablen, m, b Parameter). Einige Meßreihen lassen sich jedoch nur durch exponentielle Regression nach $y = b \cdot e^{mx}$ oder eine geometrische bzw. potentielle Regression nach $y = b \cdot x^m$ charakterisieren. Als Bestimmtheitsmaß B für Meßpunkte und Regression wurde der quadratische Korrelationskoeffizient verwendet. Sein Vorteil gegenüber der Standardabweichung σ ist die Unabhängigkeit von der Dispersion (Streuung) der Punkte [BARTEL 1978, TAYLOR 1987, WONNACOTT et al. 1977].

Bei den konzentrationsabhängigen Messungen der folgenden Kapitel wurde der Sondenlaserstrahl vor Beginn fest auf das klar bestimmbare obere Ablenkungsmaximum einer Analytlösung eingestellt. Daraus resultierten die Radien $\omega_T = 0,18 \text{ mm}$ (gepulste Anregung, vgl. Abb. 3. 7., S. 16) bzw. $\omega_T = 0,27 \text{ mm}$ (cw-modulierte A., Abb. 3. 9.).

Um einen Vergleich der unterschiedlichen Anregungen zu ermöglichen wurde das photothermische Ablenkungssignal Φ [mV] auf Extinktionseinheiten [cm^{-1}] kalibriert, wie bei der Bestimmung der Nachweisgrenze angegeben nach Gl. 3. 5., S. 28. Damit ist zu unterscheiden zwischen der Steigung (Empfindlichkeit) m der photothermischen Ablenkung und dem Extinktions- bzw. Trübungskoeffizienten ϵ , beide in [$\text{l mg}^{-1} \text{cm}^{-1}$].

4. 2. 1. cw-modulierte Anregung bei 364 nm

Kleinste Partikel (Radius $r_p = 8 \text{ nm} * \lambda/40$), die aus Zirkoniumsilikat bestehen, zeigen ein lineares konzentrationsabhängiges Signalverhalten (Abb. 4. 8), wobei erst eine recht hohe Konzentration im g/l Bereich eine meßbare photothermische Ablenkung erzeugt. Diese geringe Steigung läßt sich durch die fast ideale (elastische) Rayleigh-Streuung dieses Kolloids erklären.

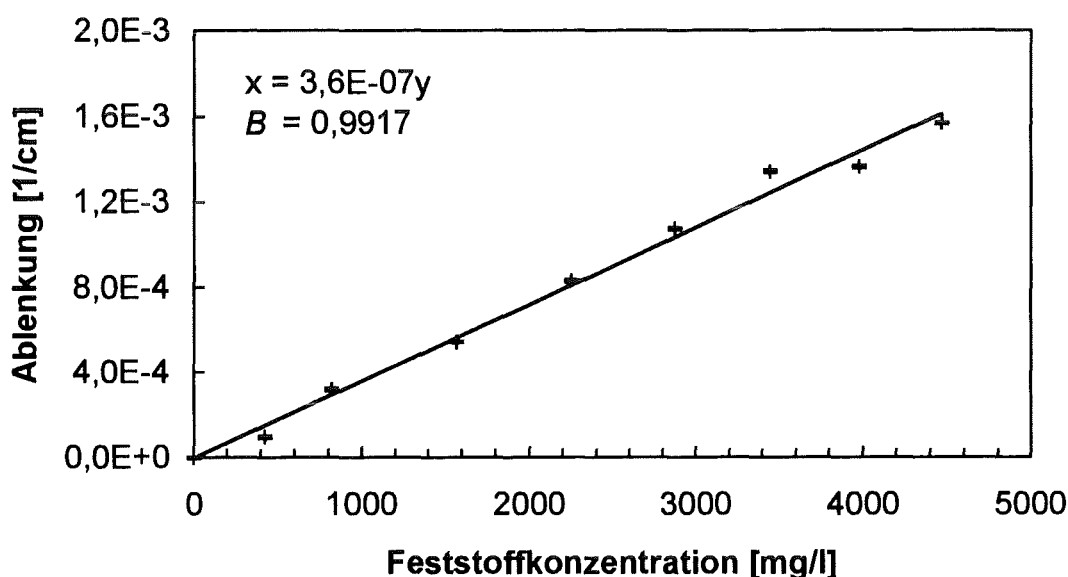


Abb. 4. 8. Konzentrationsabhängige Messung eines Zirkoniumsilikat-Kolloids ($r_p = 8 \text{ nm}$, $\lambda = 364 \text{ nm}$) lin. Regression ($N=9$; $\sigma_{Reg} = 6 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ (Fehlerbalken))

Bei Latex-Partikeln, deren Größe ebenfalls noch unter der Lichtwellenlänge ist (Radius $30 \text{ nm} \cdot \lambda/10$), und die im Absorptionsspektrum noch auf Rayleigh-Streuung hinweisen, ist die Steigung des Ablenkungssignals um 3 Größenordnungen stärker, Abb. 4. 9..

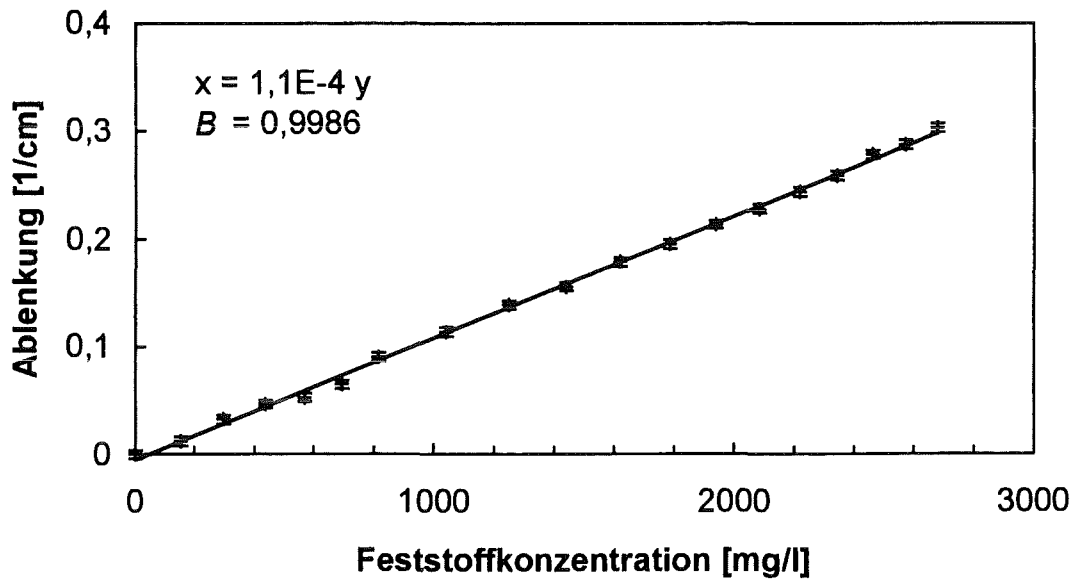


Abb. 4. 9. Konzentrationsabhängige Messung des Latex-Kolloids ($r_p = 30 \text{ nm}$, $\lambda = 364 \text{ nm}$) und lineare Regression ($N = 19$; $\sigma_{Reg} = 0,004 \text{ cm}^{-1}$).

Die Konzentrationsreihe mit Kolloiden, deren Partikelradius mit $r_p = 110$ nm etwa im Verhältnis 1:3 zur verwendeten Lichtwellenlänge stehen ($\lambda = 364$ nm), zeigt nun einen exponentiellen Anstieg des Signals bei zunehmender Konzentration. Ein solcher exponentieller Verlauf ist bei den beiden vorangehenden Meßreihen auch nicht ansatzweise zu beobachten, diese verhalten sich linear, wie ein gewöhnlicher in Lösung befindlicher absorbierender Analyt. Die photothermische Ablenkung reagiert nun trotz der ungünstigeren Oberfläche/Volumenverhältnisses (Tabelle 4. 3.) wesentlich empfindlicher: Schon bei einer um etwa zwei Größenordnungen geringeren Konzentration, verglichen mit den Kolloiden mit $r_p = 30$ nm zeigt sich das photothermische Ablenkungssignal in Abb. 4. 10. Der beobachtete exponentielle Anstieg kann zunächst qualitativ durch die Überlagerung der einzelnen hyperbolischen Temperaturprofile um die Partikel erklärt werden.

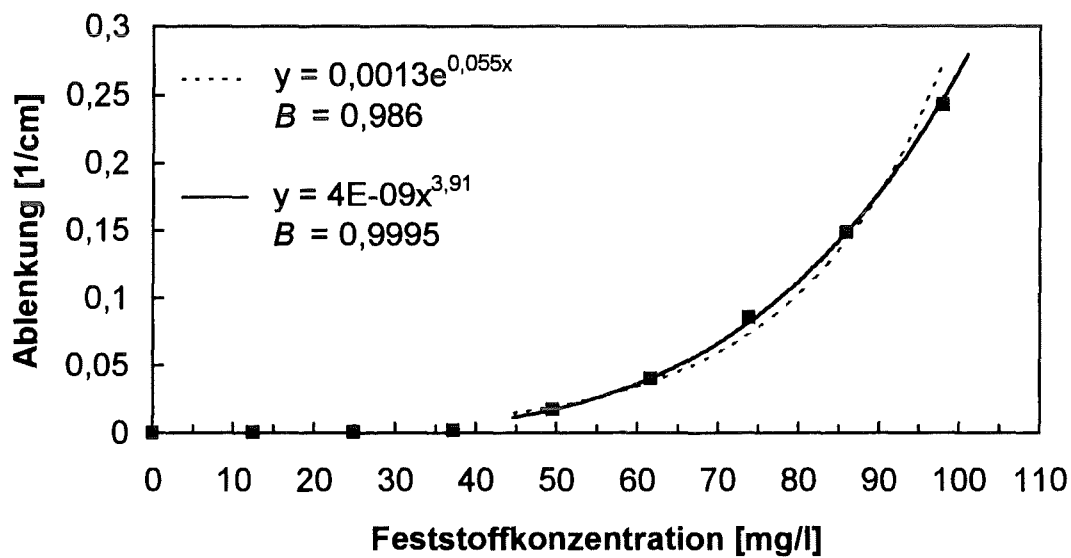


Abb. 4. 10. Konzentrationsabhängige Messung des Latex-Kolloids ($r_p = 110$ nm, $\lambda = 364$ nm) und Regressionen ($N = 5$).

Diese Beobachtung läßt sich ebenso ausgeprägt bei Abb. 4. 11. mit doppelt so großen Kolloiden machen (Radius $r_p = 240$ nm). Die exponentielle Zunahme des Signals im Vergleich zu Abb. 4. 10. ist noch stärker ausgeprägt, so daß nun statt der geometrischen die exponentielle Regression die bessere Korrelation (B) liefert.

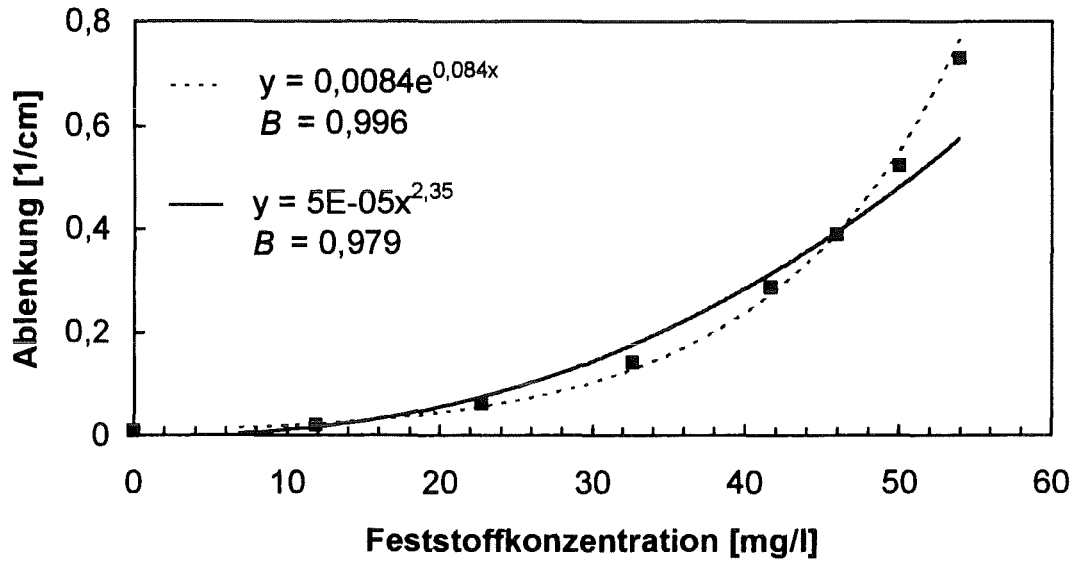


Abb. 4. 11. Konzentrationsabhängige Messung des Latex-Kolloids ($r_p = 240$ nm, $\lambda = 364$ nm), Regressionen ($N = 7$).

Zum Vergleich des Signalverhaltens in Abhängigkeit von der Konzentration für die vier verschiedenen Partikelradien werden die extrapolierten exponentiellen bzw. linearen Regressionen in einem gemeinsamen Diagramm, Abb. 4. 12. dargestellt. Dabei wird als Wertebereich die Feststoffkonzentration der größten Partikel gewählt, da hier die photothermische Ablenkung auf die geringste Partikelkonzentrationen anspricht. Das Diagramm zeigt, daß sich die Partikel vereinfacht in kleine mit linearem Ablenkungssignalverhalten ($r_p < 30$ nm), und große Partikel mit exponentiell ansteigendem Verhalten ($r_p \geq 110$ nm) unterteilen lassen. Die hier extrapolierte Überschneidung der 110 nm mit der 30 nm Kurve bei $c = 50$ mg/l läßt über die geringere Anzahl der größeren Partikel bei gleicher Konzentration erklären (s. a. gepulste Anregung).

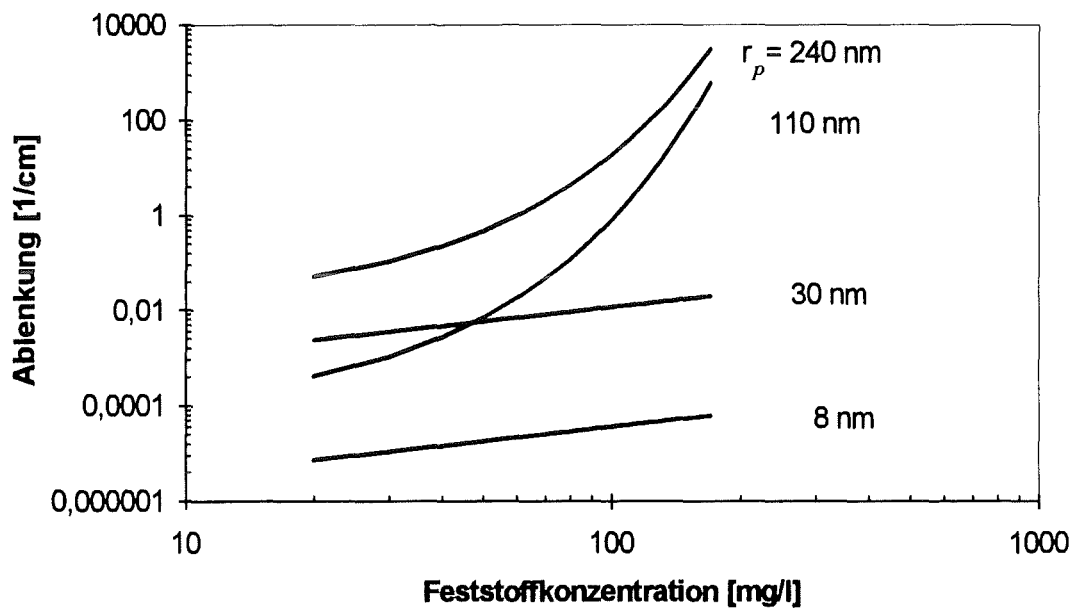


Abb. 4. 12. Vergleich der Ablenkungssignale der verschiedenen Kolloidgrößen ($\lambda = 364$ nm). Werte aus exponentieller bzw. linearer Regressionen extrapoliert.

Da mit der photothermischen Ablenkung gleichzeitig die Extinktion bzw. Trübung $\alpha_{10} = \log(E_0/E)$ gemessen werden kann (vgl. Tabelle 4. 2., S. 39), lässt sich statt der Konzentration (mg/l) die direkt gemessene Extinktion α_{10} als Abszisse in Abb. 4. 13. auftragen. Bei diesen extrapolierten Kurven zeigt sich deutlich das Verhältnis von photothermischer Ablenkung zur Absorption.

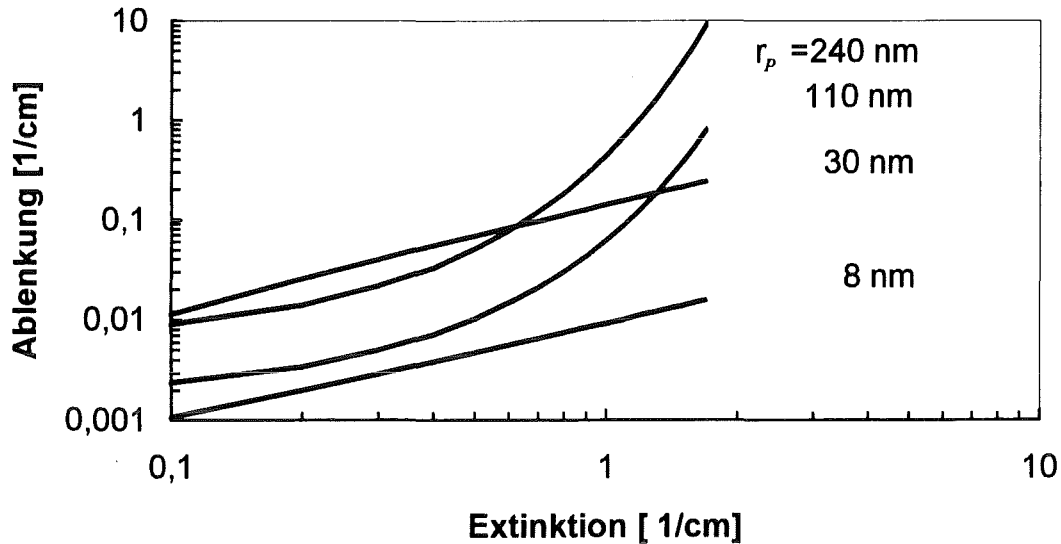


Abb. 4. 13. Vergleich der photothermischen Ablenkungssignale verschiedener Kolloidgrößen über der dek. Extinktion α_{10} aufgetragen. Werte aus exponentieller bzw. linearer Regression extrapoliert.

Bei dieser Auftragung verschieben sich die Kurven der einzelnen Kolloide relativ zueinander, die beiden größeren Kolloidpartikel ($r_p = 240$ und 110 nm) absorbieren stärker als die kleinen ($r_p = 30$ und 8 nm), bei gleicher Feststoffkonzentration. Dieses Verhältnis verringert das photothermische Ablenkungssignal der großen Kolloide bei gleicher Extinktion relativ zu den kleineren Kolloiden. Bei hohen Extinktionen überschneiden sich die Kurven wegen des exponentiellen Signalverhaltens der größeren Partikel.

4. 2. 2. cw-modulierte Anregung bei 514,5 nm

Bei den Messungen in wässriger Lösung ist bei $\lambda = 514,5$ nm ein Untergrundsignal des Wassers von $\alpha_{10} \approx 4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten [PATEL et al. 1981]. Mit der photothermischen Ablenkung wurde ein Wert von $\Phi = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ gemessen, der sich in demselben Bereich befindet. Gemessen wurde bei $\lambda = 514$ nm; $E = 34$ mJ und $\tau_p = 0,11$ s. Eine geringere Anregungsenergie konnte bei der Wellenlänge mit dem Argon-Ionenlaser nicht mehr stabil eingestellt werden.

Die folgenden Betrachtungen behandeln nur noch die beiden charakteristischen Partikelradien mit $r_p = 30$ nm und $r_p = 110$ nm. Die gleichzeitig gemessenen Extinktionskoeffizienten bei sind in folgender Tabelle zu sehen. Die Extinktionskoeffizienten der beiden Partikelradien unterscheiden sich untereinander nicht mehr so stark wie bei $\lambda = 364$ nm

Material	Radius r_p [nm]	Konzentr.- bereich c [mg/l]	Extinktions- koeffizient ϵ [$l \cdot mg^{-1} \cdot cm^{-1}$]	Standard- abweichung von ϵ σ_ϵ	Bestimmt- heitsmaß B
Polystyrol	30	< 2400	$1,48 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-3}$	0,99 ($N = 9$)
Polystyrol	240	< 1500	$4,48 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	0,99 ($N = 11$)

Tabelle 4. 4. Dekadische Extinktionskoeffizienten der Kolloide bei $\lambda = 514$ nm .

Bei den kleineren Partikeln ($r_p = 30$ nm) erhält man mit der photothermischen Ablenkung einen linearen Signalverlauf, der im Vergleich zu Abb 4. 9. ($\lambda = 364$ nm) hier in Abb. 4. 14. um eine Größenordnung schwächer ausfällt. Dieser Effekt geht einher mit einer geringeren Rayleigh-Streuung bei $\lambda = 514,5$ nm. Aufgrund starken Streuung der Meßwerte läßt sich in diesem Falle keine Korrelation feststellen.

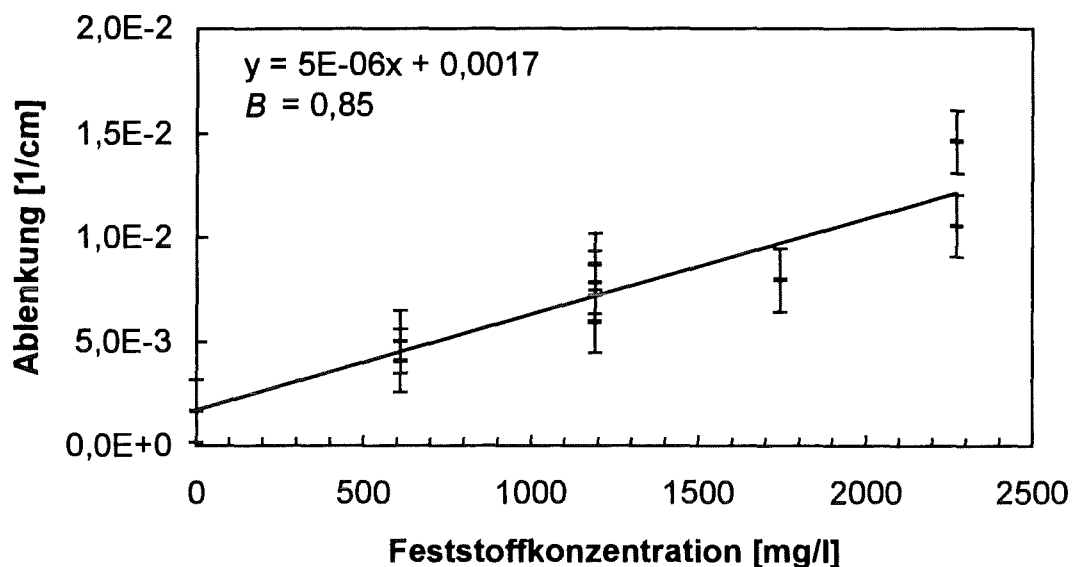


Abb. 4. 14. Konzentrationsabhängige Messung des Latex-Kolloids ($r_p = 30$ nm, $\lambda = 514,5$ nm) und lineare Regression ($N = 9$; $\sigma_{Reg} = 0,0015$ $cm^{-1} \approx 20$ %).

Bei den größeren Polystyrol-Kolloiden ($r_p = 110$ nm) ändert sich das exponentielle Signalverhalten vom Prinzip her nicht, wie die Meßwerte von Abb. 4. 15. zeigen. Es wird ein ähnlicher Signalverlauf wie in Abb. 4. 10. ($\lambda = 364$ nm) erhalten; der deutliche Anstieg der Meßwerte aus dem Grundrauschen zeigt sich jedoch hier erst ab einer $10\times$ höheren Feststoff-Konzentration von $c \approx 600$ mg/l, dann jedoch stark ansteigend.

Die beste Regression liefert hier, wie in Abb. 4. 10., die flacher verlaufende geometrische Regression.

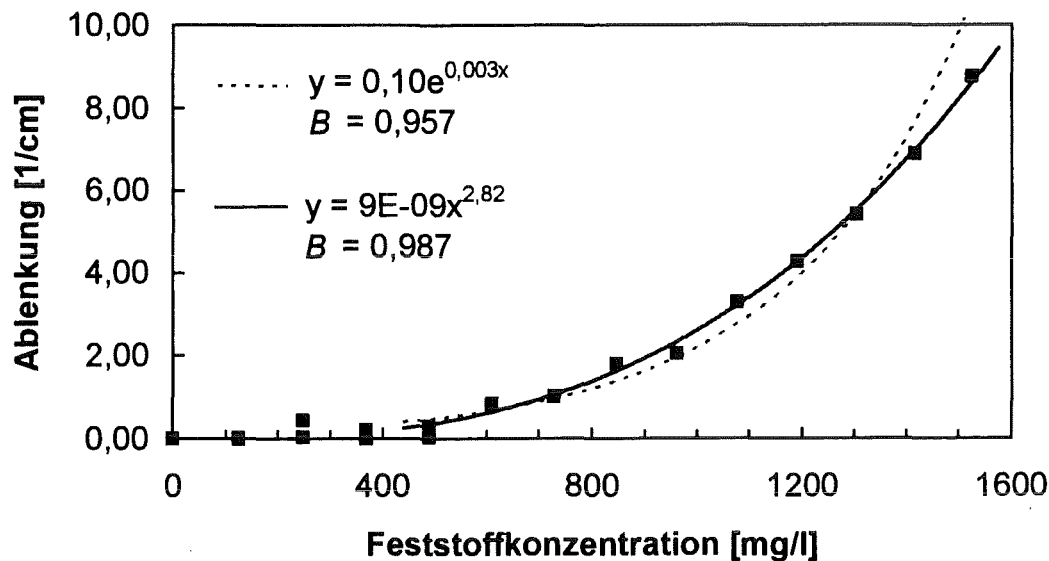


Abb. 4. 15. Konzentrationsabhängige Messung des Latex-Kolloids ($r_p = 110$ nm, $\lambda = 514,5$ nm) und Regressionen ($N = 11$).

Es zeigt sich, daß die Meßergebnisse bei einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm verrauschtere und zum Teil intensitätsärmere Ablenkungssignale zeigen. Das generelle Signalverhalten, linearer Anstieg bei den kleineren Kolloiden ($r_p = 30$ nm) und exponentieller Anstieg bei den großen Partikeln ($r_p = 110$ nm) läßt sich jedoch auch hier beobachten. Die ebenso gemessene geringere Extinktion in den Streuspektren von Abb 4. 2. ($r_p = 30$ nm) und 4. 5. ($r_p = 240$ nm) entspricht dieser Ablenkung. Diese Beobachtung kann dadurch erklärt werden, daß das Licht an den Kolloidpartikeln in Relation zum Streulichtanteil zum Teil in Wärme umgewandelt, d. h. absorbiert wird, obwohl das reine Partikelmaterial Polystyrol bei den verwendeten Wellenlängen nicht absorbiert [VIEWEG et. al. 1969], und die Kolloidlösung frei von gelösten Nebenbestandteilen sein soll [POLYSCIENCES 1989].

4. 2. 3. Gepulste Anregung bei 364 nm

Bei der mit der Excimer- Farbstofflaser Kombination gepulsten Anregung ($\lambda = 364$ nm, $E = 10$ mJ) läßt sich ein lineares Signalverhalten bei den kleinen Kolloiden mit $r_p = 30$ nm feststellen. (Abb. 4. 16.). Ab einer Grenzkonzentration $c_g \approx 1800$ mg/l fällt das photothermische Ablenkungssignal ab.

Mit den größeren Kolloiden (110 und 240 nm) läßt sich jedoch nun abweichend zu den vorherigen Ergebnissen eine lineare Konzentrationsabhängigkeit des photothermischen Ablenkungssignals feststellen. Dabei tritt bei den 110 nm Kolloiden in Abb. 4. 17 eine starke Streuung des Ablenkungssignals auf, wenn die Feststoffkonzentration $c_g \approx 80$ mg/l übersteigt. Die Konzentrationsreihe in Abb. 4. 18 ist mit den Partikeln mit $r_p = 240$ nm aufgenommen. Dort fällt das Ablenkungssignal für $c_g > 60$ mg/l ab.

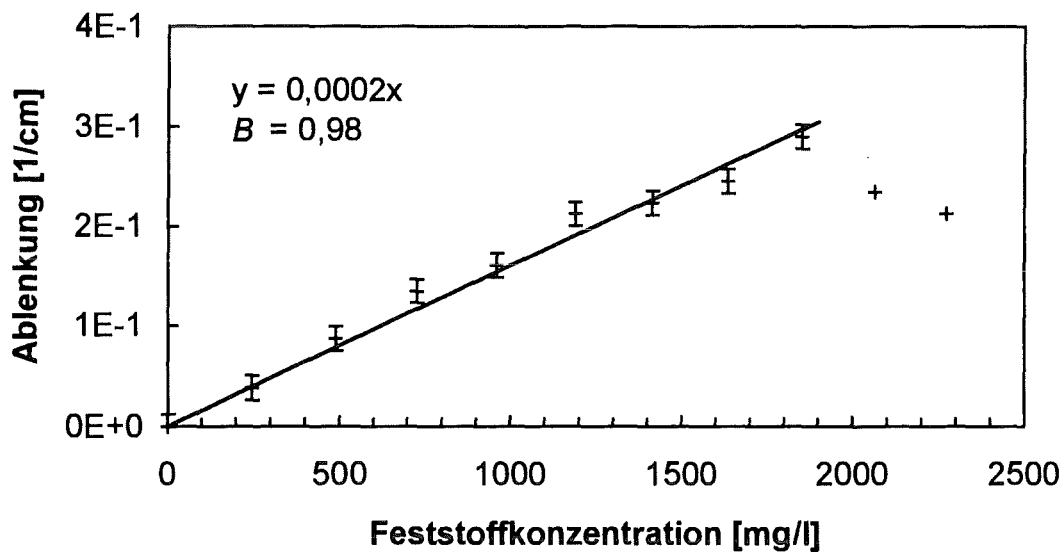


Abb. 4. 16. Konzentrationsabhängige Messung des Latex-Kolloids ($r_p = 30$ nm, Puls, $\lambda = 364$ nm, $E = 10$ mJ) und lineare Regression über den linearen Teil der Meßwerte ($N = 9$; $\sigma_{Reg} = 0,012$ cm⁻¹).

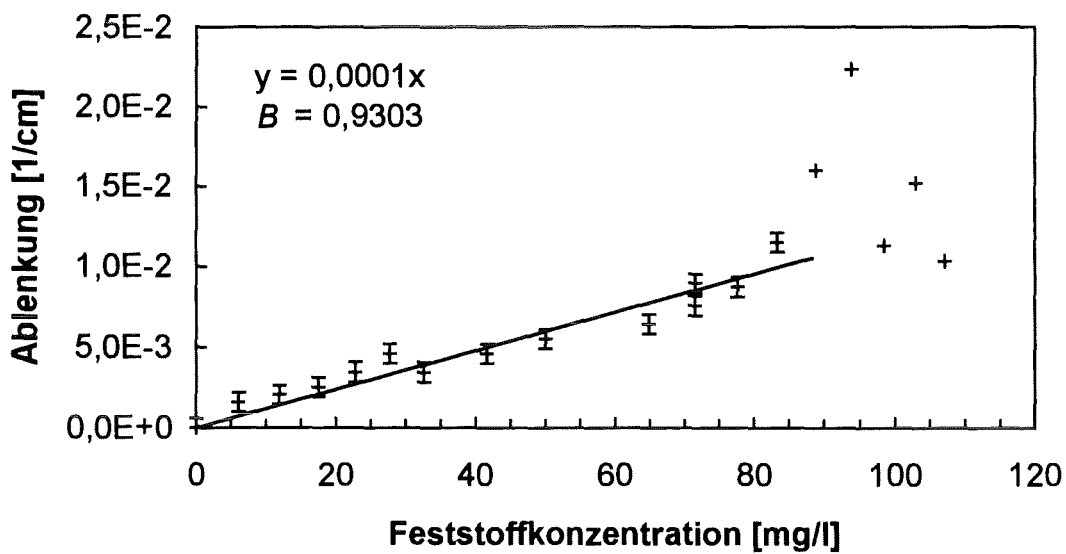


Abb. 4. 17. Konzentrationsabhängige Messung des Latex-Kolloids ($r_p = 110$ nm, Puls, $\lambda = 364$ nm, $E = 10$ mJ) und lineare Regression über den linearen Teil der Meßwerte ($N = 14$; $\sigma_{Reg} = 0,0006$ cm⁻¹).

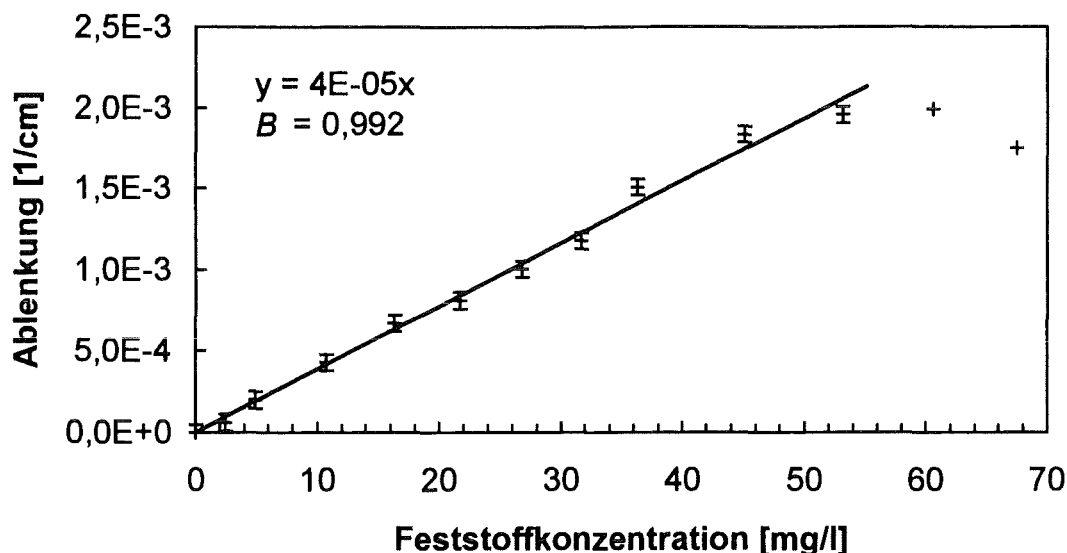


Abb. 4. 18. Konzentrationsabhängige Messung des Latex-Kolloids ($r_p = 240$ nm, Puls: $\lambda = 364$ nm, $E = 10$ mJ) und lineare Regression über den linearen Teil der Meßwerte ($N = 11$; $\sigma_{Reg} = 5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$)

Das Auftreten einer Grenzkonzentration c_g ab der nicht mehr korrekt gemessen werden kann, kann so erklärt werden, daß die Intensitätsverteilung des Anregungslaser-Strahles zu sehr durch unregelmäßige Streuung gestört und aufgeweitet wird. Dieses wird anhand des Ablenkungsprofils im nächsten Kapitel gezeigt. Bei der cw-modulierten Anregung konnte ein solches Verhalten des Ablenkungssignals nicht beobachtet werden.

Generell ist nun eine Abnahme der Steigung m der Regressionsgeraden ($y = mx + b$) bei zunehmendem Kolloidradius festzustellen, in Einklang mit der Abnahme der Gesamtoberfläche F_V bei gleicher Partikelkonzentration (Tabelle 4. 3.). Die Steigungen der Regressionsgeraden verhalten sich zueinander wie in Tabelle 4. 5. angegeben. Die Abweichung gegenüber dem Oberflächenverhältnis $F_V/F_{V,30}$ zeigt, daß über diese einfache Annahme nur der allgemeine Trend beschrieben werden kann; bei größeren Partikeln zeigt die photothermische Ablenkung für diesen Korrelationsversuch ein zu hohes Signal.

Material	Radius r [nm]	Steigung m [$\text{l mg}^{-1} \text{ cm}^{-1}$]	Steigungsverhältnis m/m_{30}	Oberflächenverhältnis bei $F_V/F_{V,30}$	Abweichung:
Polystyrol	30	$1,54 \cdot 10^{-4}$	1	1	
Polystyrol	110	$1,01 \cdot 10^{-4}$	0,64	0,27	0,37
Polystyrol	240	$0,40 \cdot 10^{-4}$	0,26	0,13	0,134

Tabelle 4. 5. Vergleich des Steigungsverhältnisses m/m_{30} des konzentrationsabhängigen Ablenkungssignals und des Oberflächenverhältnisses $F_V/F_{V,30}$ bei $\lambda = 364$ nm und gepulster Anregung ($\tau_p = 10$ ns, $E = 10$ mJ)

4. 2. 4. Das Kolloid- Signalprofil bei der gepulsten Anregung

Aufgrund der konzentrationsabhängigen Ergebnisse mit einer Grenzkonzentration, ab der das photothermische Ablenkungssignal wieder sinkt, wird das gepulst angeregte Ablenkungsprofil $\Phi(y)$ hier gesondert dargestellt ($\lambda = 364 \text{ nm}$). Der Partikelradius beträgt $r_p = 240 \text{ nm}$, die zugehörige konzentrationsabhängige Meßreihe ist in Abb. 4. 18. dargestellt. Obwohl das Ablenkungssignal nur schwach ist, zeigt der lineare Bereich bis $c = 55 \text{ mg/l}$ eine gute Korrelation mit der linearen Regression ($B = 0,99$).

Beim Ablenkungsprofil in Abb. 4. 19. ist die Feststoffkonzentration mit $c = 27 \text{ mg/l}$ noch im linear ansteigenden Bereich von Abb. 4. 18.. Das maximale Ablenkungssignal ist mit $\max 1 \text{ } \mu\text{rad}$ gering; es liegt etwa eine Größenordnung über der Nachweisgrenze.

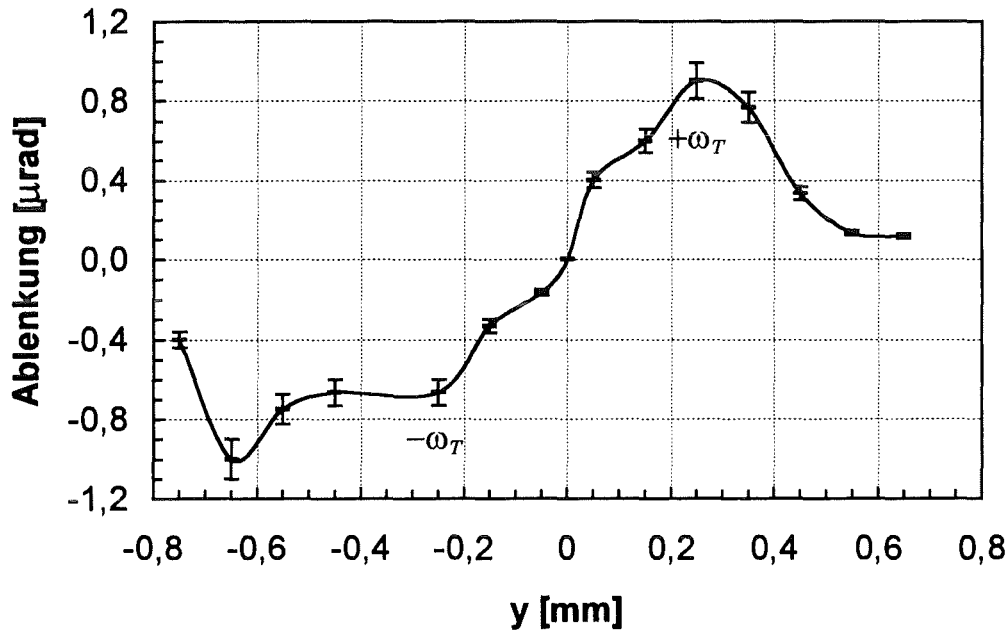


Abb. 4. 19. Photothermisches Ablenkungsprofil beim Latex-Kolloid mit $r_p = 240 \text{ nm}$ und $c = 27 \text{ mg/l}$. Gepulste Anregung, $\lambda = 364 \text{ nm}$. Kurve interpoliert.

Der Radius ω_T der thermischen Linse beträgt ca. $\omega_T \approx 0,3 \text{ mm}^2$, was um 26 % größer ist gegenüber dem Ergebnis aus Abb. 3. 7. (S. 16) mit $\omega_T = 0,18 \text{ mm}$. Der weitere Verlauf des Signals in der unteren Hälfte ($y < 0,5 \text{ mm}$) liefert Signale, die nicht mehr auswertbar sind. Das untere Maximum des Ablenkungsprofils zeigt bei ω_T ein um relativ 27 % zum oberen Maximum verringertes Ablenkungssignal. Dies ist ein dreimal so großer Unterschied wie der bei dem gelösten Analyten gemessene von 8 %, obwohl das photothermische Ablenkungssignal bei dieser Messung um 2 Größenordnungen geringer ist. Bei den in Kap. 3. 2. referierten Messungen ist das obere Maximum stets größer als das untere Maximum.

Bei einer etwa doppelt so großen Feststoffkonzentration ($c = 62 \text{ mg/l}$) ist die obere Grenze c_g des linear ansteigenden Bereichs von Abb. 4. 18. überschritten. Hier wird das Ablenkungsprofil immer undeutlicher und wieder kleiner, da der gepulste Anregungslaserstrahl durch das Streulicht zu stark defokussiert wird. Der Radius bei der

² Die konzentrationsabhängigen Meßreihen wurden stets auf das ortsabhängige obere Ablenkungsmaximum $\Phi(y)$ von DNOC bzw. Reaktivrot am Anfang der Messung fest eingestellt.

folgenden Abb. 4. 20. beträgt nun $\omega_T \approx 0,5$ mm, berechnet anhand des unteren Maximums ($\Phi(y) \approx -1,1$ μ rad).

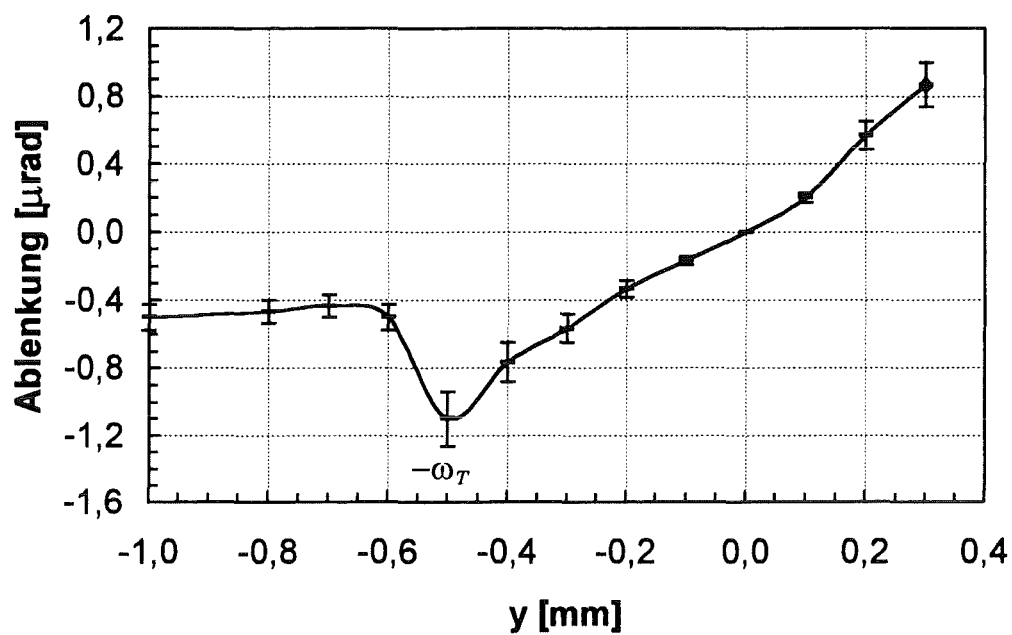


Abb. 4. 20. Photothermisches Ablenkungsprofil beim Latex-Kolloid mit $r_p = 240$ nm und $c = 62$ mg/l ($\approx c_g$). Gepulste Anregung, $\lambda = 364$ nm, $E = 10$ mJ. Kurve interpoliert.

4. 3. Untersuchungen von Suspensionen

4. 3. 1. Farbiges Kolloid

In der Textilindustrie werden neben den sog. Reaktiv-Farbstoffen auch gelöste Farbstoff-Suspensionen verwendet, die einen Partikelradius von $r_p < 500 \text{ nm}$ ³ besitzen. Der hier verwendete Farbstoff Marineblau AS zeigt seine stärkste Extinktion bei $\lambda = 600 \text{ nm}$ (Abb. 4. 21.).

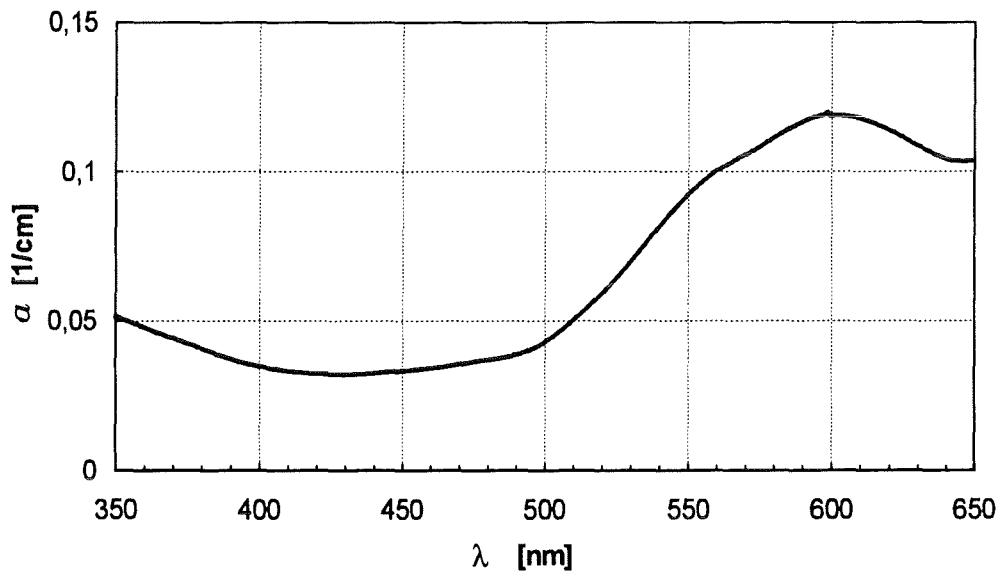


Abb. 4. 21. Absorptionsspektrum der Farbstoffsuspension Marineblau AS, $c = 100 \text{ mg/l}$,
 $r_p < 500 \text{ nm}$,

³ lt. Herstellerangaben

Die Extinktion a_{10} in Abb. 4. 22., gemessen im Spektralphotometer zeigt lineares Verhalten gegenüber der Konzentration, da aufgrund der intensiven Färbung der Partikel nur sehr wenig gestreutes Licht auftreten kann. Der Extinktionskoeffizient lautet: $\varepsilon = 1,5 \cdot 10^3 \text{ l} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

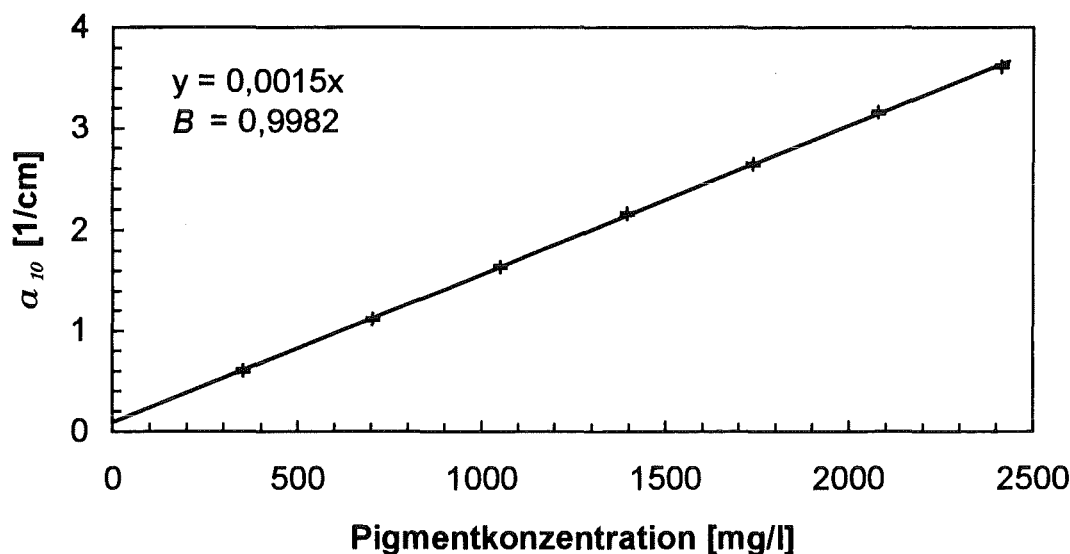


Abb. 4. 22. Konzentrationsabhängige Messung des *Marineblau AS* ($\lambda = 600 \text{ nm}$) im Spektralphotometer und lineare Regression ($B = 0,99$; $N = 7$).

Messungen mit der photothermischen Ablenkung schwanken auch hier bei der Anregung $\lambda = 600 \text{ nm}$, wie es besonders bei den kleinen Latex-Partikeln ($r_p = 30 \text{ nm}$) und $\lambda = 514,5 \text{ nm}$ beobachtet wurde. Die Erzeugung der thermischen Linse erfolgt in diesem Fall mit dem cw-modulierten Farbstofflaserstrahl ($E = 17 \text{ mJ}$). Die Messung zeigt in Abb. 4. 23. einen deutlicheren Anstieg, wie für exponentielles Verhalten erwartet.

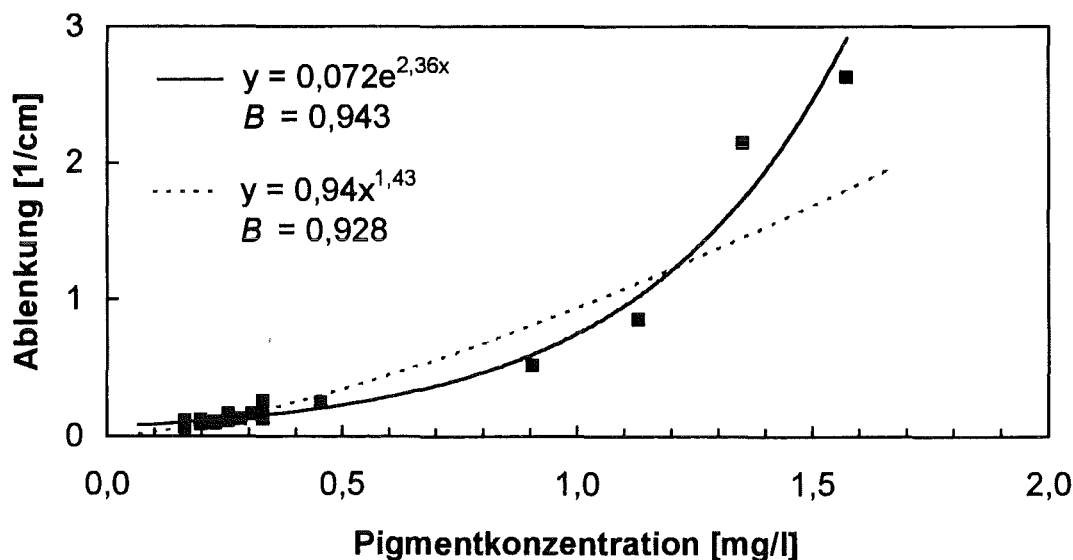


Abb. 4. 23. Konzentrationsabhängige Messung des *Marineblau AS* mit der thermischen Ablenkung und Regressionen ($N = 15$; $\sigma_{Reg} = 0,38 \text{ cm}^{-1}$).

Zusammenfassend zeigt sich bei dem Pigment ein exponentielles Signalverhalten über der Konzentration, wie bei den großen Latex-Partikeln, jedoch mit starken Schwankungen und daher schwacher Korrelation gegenüber einer der Regressionen.

4. 3. 2. Milch

Als kleineres Nebenexperiment zur Veranschaulichung wurde eine verdünnte Lösung von homogenisierter Kuhmilch mit der gepulsten Anregung bei $\lambda = 364 \text{ nm}$ untersucht (*Südmilch*, Stuttgart). Der Radius der enthaltenen Fettröpfchen beträgt ca. $r_p \approx 10 \text{ }\mu\text{m}$ [HEIMANN 1976], der Fettgehalt 3,7 %. Dabei bezeichnet die Konzentrationsangabe der Abszisse von Abb. 4. 24. nun die Milch- und nicht mehr die Feststoffkonzentration. Da die photothermische Ablenkung relativ empfindlich reagiert, bleibt der lineare Meßbereich auf eine starken Verdünnung begrenzt. Die Streuung, und das Abfallen der Meßwerte bei $c > 7 \text{ mg/l}$ ähnelt dem Verhalten der großen Latex-Kolloide bei gepulster Anregung (Abb. 4. 18.).

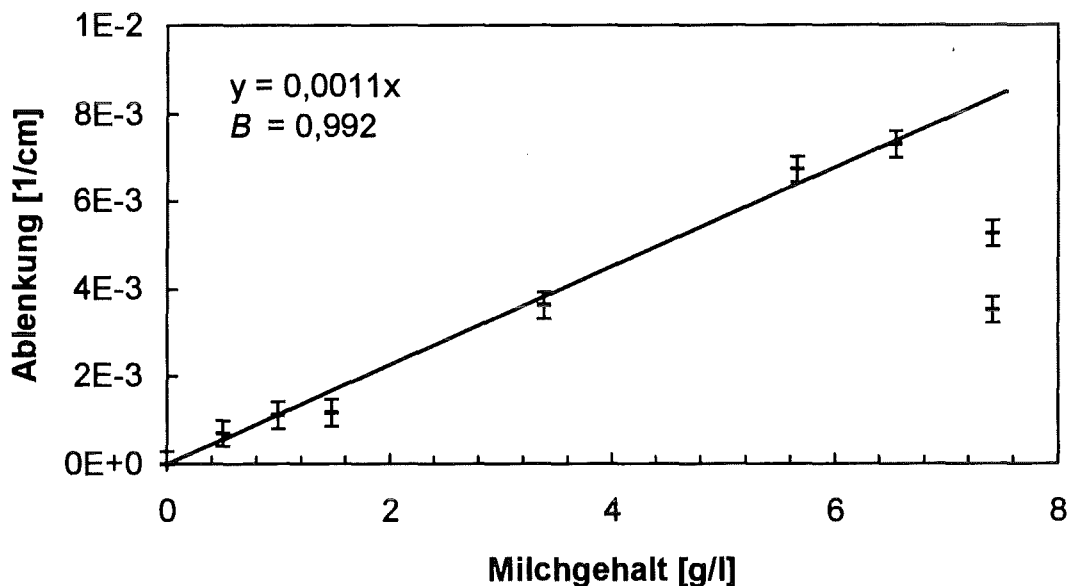


Abb. 4. 24. Konzentrationsabhängige Messung von *Milch* mit der gepulsten thermischen Ablenkung bei $\lambda = 364 \text{ nm}$ (Punkte) sowie lineare Regression über den linearen Teil der Meßwerte ($N = 7$; $\sigma_{Reg} = 0,0003 \text{ cm}^{-1}$).

4. 4. Nachweisgrenze mit Kolloiden als Untergrund

Das Verhalten der $3\sigma_r$ -Nachweisgrenze (a_g) des Pestizids *DNOC* bei $\lambda = 364$ nm mit in der Analytlösung enthaltenen Latex-Kolloiden ist sowohl mit der cw-modulierten photothermische Ablenkung als auch mit dem *CARY 2400* Spektrometer bestimmt worden. Die folgende Tabelle 4. 6. faßt die Ergebnisse für zwei Partikelradien von $r_p = 30$ und 240 nm zusammen:

Radien der Partikel	30 nm		240 nm	
	NG. ($\mu\text{g/l}$) des <i>DNOC</i> , mit P. A.	NG. ($\mu\text{g/l}$) des <i>DNOC</i> , CARY 2400	NG. ($\mu\text{g/l}$) des <i>DNOC</i> , P. A.	NG. ($\mu\text{g/l}$) des <i>DNOC</i> , CARY 2400
0,0	1,1	17,0	1,1	17,0
0,0012	-	-	7,5	21
0,0023	-	-	14,7	24
0,003	1,3	18,0	21,2	34
0,006	0,77	19,3	-	-
0,009	0,9	21,0	-	-
0,011	2,6	22,3	-	-
0,012	5,0	23,1	-	-
0,5	33,3	-	-	-

Tabelle 4. 6. Nachweisgrenze von *DNOC* bei zwei verschiedenen Kolloidgrößen und Konzentrationen als Untergrund. ($\lambda = 364$ nm, $E = 17$ mJ), Ablenkungsstrecke: $x_d = 150$ mm.

Zusammengefaßt folgt:

- Mit den kleinen Partikeln ($r_p = 30$ nm) bleibt die Nachweisgrenze relativ stabil bis zu einem bestimmten Konzentrationsbereich (0,009 Gew.-%: $c_g = 0,9$ $\mu\text{g/l}$.) Bei höheren Feststoffkonzentrationen steigt die Nachweisgrenze wegen der Inhomogenität der Kolloidverteilung in der Lösung an (0,011 Gew.-%: $c_g = 2,6$ $\mu\text{g/l}$).
- Größere Kolloid-Partikel ($r_p = 240$ nm) bedingen ein nahezu lineares Ansteigen der Nachweisgrenze, die fast eine Größenordnung höher liegt als bei den kleinen Partikeln. (0,0012 Gew.-%: $c_g = 7,5$ $\mu\text{g/l}$; 0,023 Gew.-%: $c_g = 14,7$ $\mu\text{g/l}$).
- Die Zunahme der Nachweisgrenze beim Spektrometer ist durch das Streulicht zu erklären [EIFLER et al. 1984; KAGE 1981]. Besonders bei den kleinen Kolloid-Partikeln ($r_p = 30$ nm) zeigt sich hier die photothermische Ablenkung dem Spektrometer überlegen.

4. 5. Interpretation der Meßergebnisse

4. 5. 1. Lichtstreuung

In den Kolloiden wurden Partikelgrößen verwendet, bei denen sowohl näherungsweise „Rayleigh“-Streuung bei den kleinen Partikeln ($r_p = 8$ und 30 nm) oder „Mie“-Streuung bei den größeren Partikeln ($r_p = 110$ und 240 nm) erwartet werden kann. [PERKAMPUS 1993]. Obwohl die phototermische Ablenkung nicht direkt von Streulicht betroffen ist, ist bei den beiden größeren Partikelradien und cw-modulierter Anregung ein exponentieller konzentrationsabhängiger Kurvenverlauf feststellbar. Die anderen Kurvenverläufe verhalten sich linear. Daher soll an dieser Stelle kurz auf Rayleigh und Mie-Streuung eingegangen werden.

Es lassen sich generell drei Arten der Lichtstreuung unterscheiden, die von der Partikelgröße r_p abhängt [GERTHSEN 1976]: die Streuung durch Polarisationsänderung bei Partikeln, die unabhängig voneinander und kleiner als die Lichtwellenlänge sind, die Beugung bei Partikeln, die etwa die Größe der Lichtwellenlänge haben, und die Streuung für größere Partikel durch Brechung, Reflexion und Interferenz (erweiterte Theorie von Gustav Mie, 1908) [HULST 1957].

Mit dem schwingenden Dipol als Antenne läßt sich über den *Hertzchen Dipol* eine Beziehung für die gestreute Intensität $I(\theta)$ eines isotropen Partikels berechnen [HULST 1957 Kap. 6.]. Ist N die Partikelzahl pro cm^3 , so folgt für die Streustrahlung $I_s(\theta)$ [PERKAMPUS 1993, KORTÜM 1969 Kap. III]:

$$I_s(\theta) = \left(\frac{2\pi}{\lambda}\right)^4 \frac{(1 + \cos^2 \theta) N \alpha^2}{2d^2} I_0 \quad (4.1.)$$

Hierbei ist I_0 die einfallende Intensität, d der Beobachtungsabstand, α die Polarisierbarkeit des Partikelmaterials und θ der Beobachtungswinkel zum einfallenden Lichtstrahl. In der Klammer $(1 + \cos^2 \theta)$ kommt der Term 1 von dem Vektor senkrecht zur Streuebene, und der $\cos^2 \theta$ -Term kommt vom Vektor parallel zur Streuebene. Mit diesen Formeln läßt sich das bekannte Streudiagramm berechnen, gültig für unpolarisiertes Licht und isotrope Partikel.

Bei Partikeln, die größer als die Lichtwellenlänge sind, wird ein auftreffender Lichtstrahl teilweise reflektiert an der Oberfläche und teilweise gebrochen, Abb. 4. 25. Im Partikel findet unter Umständen wieder mehrmalige Reflexion statt, bevor der Lichtstrahl das Partikel wieder verläßt. Dabei kann ein Anteil des Lichtes im Partikel absorbiert werden. Weiterhin findet im Partikel selbst wiederum Rayleigh-Streuung durch Streuzentren statt.

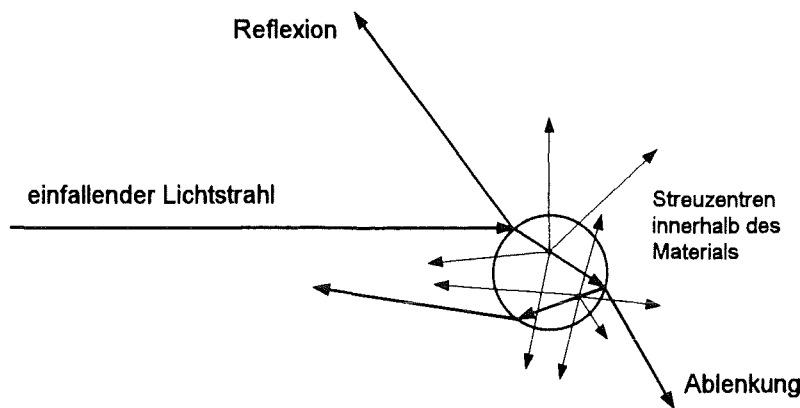


Abb. 4. 25. „Mie“-Streuung am kugelförmigen Partikel, hier Reflexion, Brechung und zwei Streuzentren innerhalb des Partikels [HULST 1957, Kap 12.].

Die Theorie hierfür wurde 1908 von G. Mie für den Fall sphärischer Partikel entwickelt [HULST 1957, Kap. 9, 12, 13]. Die gestreuten Lichtwellen innerhalb der Partikels sind interferenzfähig und löschen sich daher je nach Streurichtung verschieden stark aus. Die Gesamt-Streuintensität verringert sich daher gegenüber der Rayleigh-Streuung und die Winkelverteilung der Streustrahlung weicht gegenüber einer symmetrischen Verteilung ab: Die Vorwärtsstreuung tritt verstärkt auf, und das Polarisationsmaximum verschiebt sich nach $\theta > 90^\circ$. Mie berechnete diese Winkelverteilung, indem er Beiträge einer Reihe von Dipolen in der Mitte einer Kugel additiv zusammensetzte.

Für kleine Partikel mit einer Verhältnisvariablen $x_s = 2\pi r_p / \lambda < 0,8$ als Größenmaß folgt für eine reine Dipolstrahlung:

$$I_s(\theta) = \frac{\lambda^2 x_s^6 (1 + \cos^2 \theta)}{8 \pi^2 d^2} \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right)^2 I_0 \quad (4.2.)$$

Dabei ist $m = n/n_0$ der relative Brechungsindex; n ist der Brechungsindex der streuenden Partikel, n_0 der für die Umgebung.

Allgemeiner läßt sich die Streuintensität $I_s(\theta)$ eines dielektrischen nicht absorbierenden großen Partikels ($x_s > 0,8$) in Abstand d berechnen nach [HULST 1957, Kap. 9.4]:

$$I_s(\theta) = \left(\frac{\lambda}{2\pi} \right)^2 \frac{(i_1 + i_2)}{2 d^2} I_0 \quad (4.3.)$$

Hierin sind i_1 und i_2 die Intensitäten zweier voneinander unabhängigen Komponenten der Streustrahlung, deren elektrischer Vektor parallel bzw. senkrecht zu der durch Einfall- und Beobachtungsrichtung festgelegten Ebene schwingt. i_1 und i_2 lassen sich durch eine Reihenentwicklung berechnen; die Funktionen sind für eine Reihe von x_s , m - und θ -Werten tabelliert. Die Streuintensität von N identischen Partikeln im Vakuum läßt sich durch Multiplikation der Gl. 4. 3. mit N berechnen.

Die Winkelverteilungen $I_s(\theta)/I_0$ für die Mie- und Rayleigh-Streuung sind in Abb 4. 26. für 3 verschiedene Werte des Parameters $x = 2\pi r_p / \lambda$ dargestellt [PERKAMPUS 1993]:

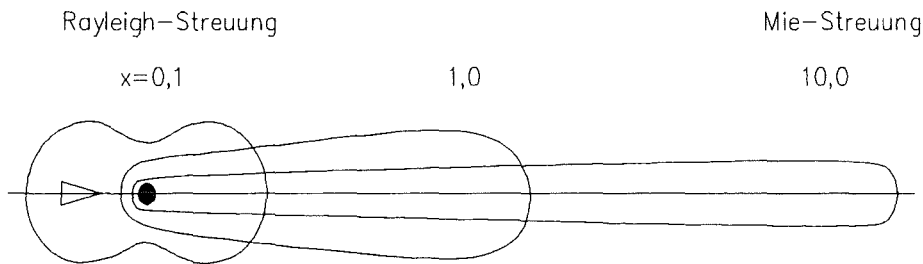


Abb. 4. 26. Abstrahlungsformen $I_s(\theta)/I_0$ der Mie- und Rayleigh-Streuung bei 3 verschiedenen Partikelumfang zu Wellenlänge Verhältnissen x_s [PERKAMPUS 1993]

Aus diesen charakteristischen Abstrahlungsfiguren kann auf die Struktur und die Abmessungen der streuenden Partikel rückgeschlossen werden. Mit einem komplexen Laseranalysegerät können so Partikelradien von 40 nm bis 2 mm unterschieden werden⁴ (Laserpartikelanalyse LS 230, Fa. Coulter, Krefeld).

Für die Mie-Streuung mit absorbierenden Partikeln muß der komplexe Brechungsindex eingeführt werden. Es sind hierfür eine Reihe von Näherungsformeln entwickelt worden, die hier nicht behandelt werden.

Die Tabelle 4. 7. listet die bei den Messungen verwendeten Kolloide mit den zugehörigen Parametern x_s auf:

Material	Radius [nm]	$x_s = 2\pi r_p / \lambda$, $\lambda = 364 \text{ nm}$	$x_s = 2\pi r_p / \lambda$, $\lambda = 514 \text{ nm}$
Zirkoniumsilikat	8	0,1	0,1
Polystyrol	30	0,5	0,4
Polystyrol	110	1,9	1,3
Polystyrol	240	4,1	2,9

Tabelle 4. 7. Kolloidpartikel mit Werten von x_s berechnet für die beiden Anregungswellenlängen $\lambda = 364$ und $\lambda = 514,5 \text{ nm}$.

Die berechneten Werte für x_s zeigen, daß für die beiden größeren sphärischen Kolloidpartikel mit $r_p = 110$ und 240 nm Mie-Streuverhalten angenommen werden kann, während die kleineren Partikel mit $r_p = 8$ und 30 nm sich wie einzelne Streuzentren nach Rayleigh verhalten sollten.

4. 5. 2. Bewegung der Kolloid-Partikel

Die Position der Kolloidpartikel ist während der Meßzeit nicht konstant, sondern kann durch Sedimentation und die Brownsche Molekularbewegung beeinflusst werden. Die Berechnung der Sedimentation ergibt für die verwendeten Partikelgrößen mit der *Stokesschen* Gleichung zu geringe Wege während der Pulsdauer (cw-moduliert, $r_p = 8 \text{ nm}$), so daß eine Veränderung des photothermischen Signalprofils nicht zu erwarten ist.

Die *Brownsche* Bewegung kann dagegen besonders für die kleinen Kolloidpartikel in Betracht. Nach dem Gesetz der Gleichverteilung der Energie für jeden Freiheitsgrad

⁴ lt. Herstellerprospekt, Achema, Frankfurt 1994

der Bewegung besitzen alle Partikel im Mittel die gleiche Translationsenergie. Für Gase ohne weitere Viskosität lautet beispielsweise die Näherung:

$$\frac{1}{2} m \bar{v}_B^2 = \frac{3}{2} kT \quad (4.4.)$$

mit der Boltzmannkonstante k , der Partikelmasse m und der mittleren quadratischen Translationsgeschwindigkeit v_B^2 .

Bei dieser Bewegung handelt es sich um eine Art Zitterbewegung; daher läßt sich diese Geschwindigkeit nicht direkt mikroskopisch beobachten. Für das kleinste Kolloidpartikel aus Zirkoniumsilikat ($r_p = 8 \text{ nm}$, $\rho_p = 4,56 \text{ g/cm}^3$) läßt sich ein theoretisches $v_B = 300 \text{ mm/s}$ abschätzen, wenn keine weiteren Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel vorliegen.

Experimentell beobachtete Werte, die in der Literatur referiert werden, sind allerdings um das Tausendfache geringer, da das Kolloidpartikel durch Wechselwirkung mit den Lösungsmittelmolekülen beeinflusst wird [SONNTAG 1977].

4. 5. 3. Partikelzahl und Wärmeleitung im Kolloid

Zur genaueren Erklärung des beobachteten exponentiellen Kurvenverlaufs bei den größeren Partikeln ($r_p = 110$ und 240 nm) soll nun eine kurze Betrachtung der Temperaturverhältnisse in und um die Partikel anhand der Temperaturleitfähigkeit durchgeführt werden.

Der Anregungslaserstrahl erzeugt mittels der Lichtabsorption im Partikel einen Temperaturunterschied zwischen Partikelinnenraum (T_p) und dem umgebenden Wasser (T_w). Ist die Temperaturleitfähigkeit im Inneren des Partikels kleiner als die des umgebenden Wassers ($D_T = 0,143 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$), so kann angenommen werden, daß allein die Temperaturleitfähigkeit D_T^{Part} des Partikelmaterials den Abkühlungsverlauf bestimmt. Wird die Abkühlung wie eine Reaktion 1. Ordnung behandelt, so kann die Zeitkonstante $k \text{ (s}^{-1}\text{)}$ für die Abkühlung der Partikels über folgende Gleichung mit dem Partikelradius r_p und der Temperaturleitfähigkeit im Inneren des Partikels D_T^{Part} berechnet werden, nach [MEGEN et al. 1986, KESAVAMOORTHY et al. 1992]:

$$k \approx \frac{6 D_T^{\text{Part.}}}{r_p^2} \quad (4.5.)$$

Legt man ein Latex-Partikeln mit $r_p = 240 \text{ nm}$ und $D_T^{\text{Part}} = 0,107 \text{ mm}^2 \text{ s}^{-1}$ zugrunde, so folgt ein $k = 1 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$. Daraus resultiert eine Halbwertszeit von $t_{1/2} = 6,7 \cdot 10^{-8} \text{ s}$.

Zum Meßzeitpunkt von $\tau = 1 \cdot 10^{-4} \text{ s}$ (Abb. 3. 15., S. 22) bei den gepulsten Messungen hat damit der gesamte Temporaustausch zwischen Partikel und Umgebung stattgefunden. Dieses gilt ebenso für die kleineren Partikel als auch für die cw-modulierte Anregung. Da die weitere Temporausbreitung hauptsächlich im Wasser erfolgt, wird der Meßzeitpunkt τ und der davon abhängige Radius ω_T der gepulst angeregten thermischen Linse nicht weiter beeinflusst.

Eine Abschätzung der thermischen Überlagerungen der einzelnen Temperaturprofile zwischen den Partikeln kann am einfachsten über eine „Diffusionslänge“ geschehen. Diese bezeichnet den mittleren Diffusionsabstand x , den ein Stoff in einem Umgebungsmedium in einer gewissen Zeitdifferenz τ zurücklegt [MOORE et al. 1976].

Auf den Wärmetransport läßt sich die „Diffusionslänge“ von mengenartigen Partikeln zunächst nicht ohne weiteres übertragen, da die Wärme selbst nicht mengenartig ist. Dieses ist jedoch bei der *Entropie* (Wärme/Temperatur) der Fall, so daß folgende weitere Überlegung angestellt werden kann:

Für den Wärmetransport läßt diese Größe sich nun verwenden, wenn die Wärme durch die mengenartige Größe Entropie ersetzt wird [HERMANN 1988, FALK et al. 1976 S. 247ff]. Aus Wärmekapazität c_p [$\text{J}^*\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$] und -leitfähigkeit λ_w [$\text{J}^*\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}\text{m}^{-1}$] werden dann die entsprechenden, auf die *Entropie* S [nach *Carnot*, „ Ct^* “ = J/K] bezogenen Größen c_p^s [$\text{Ct}^*\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$] und λ^s [$\text{Ct}^*\text{s}^{-1}\text{K}^{-1}\text{m}^{-1}$]. Die Temperaturleitfähigkeit D_T [m^2/s] berechnet sich daher wie folgt:

$$D_T = \frac{\lambda^s}{\rho c_p^s} = \frac{\lambda_w/T}{\rho c_p/T} = \frac{\lambda_w}{\rho c_p} \quad (4.6.)$$

Die Dichte ρ und die Wärmekapazität c_p seien Temperaturunabhängig.

Für die Diffusionslänge für eine von einem Partikel sich ausbreitende Wärme(Entropie-)menge folgt nach [WU et al. 1991]:

$$\bar{x} = \sqrt{\frac{D_T \tau}{\pi}} \quad (4.7.)$$

Da sich die Wärme(Entropie-)Diffusion, von einem Partikel ausgehend, in alle Richtungen erstreckt, läßt sich ein „mittleres Diffusionsvolumen“ aus obiger Gleichung berechnen, in das die von einem Partikel ausgehende Entropie diffundiert. Für die gegenseitige Beeinflussung der Entropiemengen ist interessant, wieviele Partikel sich nun in diesem kugelförmigen Volumen V_D befinden. Dieses Volumen berechnet sich mit der Temperaturleitfähigkeit D_T und der Pulsdauer τ nach:

$$V_D = \frac{4\pi}{3} \left(\sqrt{\frac{D_T \tau}{\pi}} \right)^3 \quad (4.8.)$$

Die Anzahl N der Partikel, die mit der Konzentration c (g/ml) vorliegen, läßt sich in diesem Volumen V_D (ml) berechnen nach:

$$N_D = V_D \cdot N_V = \frac{3c}{4\pi \rho_p r_p^3} V_D \quad (4.9.)$$

mit dem Partikelradius r_p (cm) und seiner Dichte ρ^p ($1,05 \text{ g}/\text{ml}$ für Polystyrol).

Bei der eigentlich gepulsten Anregung ist die Pulsdauer des Excimerlasers $\tau_p = 10 \cdot 10^{-9} \text{ s}$. Für diese Pulsdauer folgt eine Partikelzahl von $N_D = 2 \cdot 10^5$, d. h. die Entropiediffusion erstreckt sich in diesem Zeitraum nur bis in den allerengsten Partikel-Umraum.

Da nach Abb. 3. 15. das photothermische Ablenkungssignal sein Maximum erst nach $\tau_m = 0,1 \cdot 10^{-3} \text{ s}$ erreicht, berechnet man für diesen Zeitraum ein $N = 20$ Partikeln im „Diffusionsvolumen“. Beide Werte für N zeigen, daß eine starke gegenseitige Beeinflussung durch Wärmeleitung bei der eigentlich gepulsten Anregungsart unwahr-

scheinlich ist. Das gepulst angeregte photothermische Ablenkungssignal sollte somit linear von der Teilchenzahl abhängen. Diese einfache Berechnung wird durch die erhaltenen Meßergebnisse bestätigt.

Bei der cw-modulierten Anregung lautet die Größe für V_D bei einer Pulslänge $\tau = 0,23$ s für die kontinuierliche Anregung: $V_{CW} = 3,6 \cdot 10^{-6}$ cm³. Für einen Partikelradius $r_p = 240 \cdot 10^{-7}$ cm (240 nm) und einer Partikelkonzentration von $c = 40 \cdot 10^6$ g/ml (40 mg/l) kämen nach dieser Abschätzung $N = 1900$ andere Partikel auf das Diffusionsvolumen eines einzelnen Partikels. Nun ist jedoch zu beachten, daß der Laserpuls über den gesamten Zeitraum auf die Partikel einwirkt, d.h. es findet kein Ausgleich mit dem umgebenden Medium statt. Es bildet sich daher ein hyperbolischer Temperaturverlauf um jedes einzelne kugelförmige Partikel aus [ELSNER et al. 1993].

4. 5. 4. Formaler Ansatz über die Energiebilanz

Zur weiteren Charakterisierung wird näherungsweise eine Energiebilanz ausgeführt. Diese Bilanz kann anhand eines thermischen Modells ansatzweise eine qualitative Erklärung für den exponentiellen Kurvenverlauf liefern. Eine numerische Simulation ist mit diesen einfachen Modell jedoch ausgeschlossen.

Die Energiebilanz betrifft Volumen ΔV_p , das mit N Körpern im Energieaustausch in Form von Wärme steht. Dabei wird die Position der Körper als statisch angenommen. Ebenso wird angenommen, daß die Temperatur T_p der einzelnen Partikel gleich ist, d. h. das Profil des Anregungslaserstrahls bzw. dT/dx wird in dem betrachteten Gesamtbereich nicht berücksichtigt.

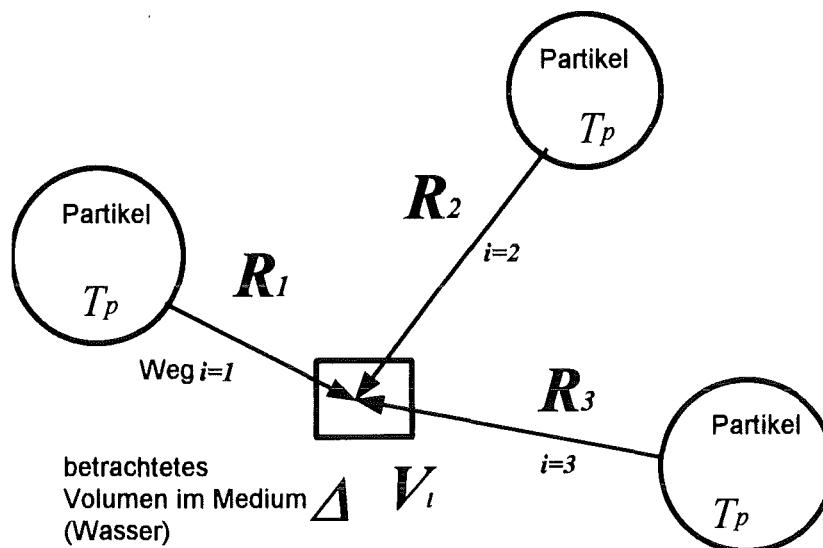


Abb. 4. 27. Thermisches Modell mit Beobachtungsvolumen ΔV , Partikeln und Wärmewiderständen R_i , s. Text [nach ELSNER 1993]:.

Für die Temperaturentwicklung für ein System von N Körpern (Partikeln) in der Umgebung läßt sich angeben [ELSNER 1993]:

$$\rho c_p \frac{dT_i}{dt} = \sum_{i=1}^N \frac{T_p - T_i}{R_i \Delta V_i} \quad (4. 10.)$$

Dabei ist ρ die Dichte, c_p die Wärmekapazität, ΔV_i ist das Beobachtungsvolumen und R_i ist der Wärmewiderstand.

Da sich die Wärme von den Partikeln kugelförmig nach allen Seiten hin ausbreitet, lassen sich die Wärmewiderstände R_i mit einem hyperbolischen Temperaturverlauf über eine Kugelschale wie folgt definieren:

$$R_i = \frac{\frac{1}{r_p} - \frac{1}{r_i}}{4\pi\lambda_w} = \frac{r_i - r_p}{4\pi\lambda_w r_p r_i} \quad (4.11.)$$

mit dem konstanten Partikelradius r_p und dem Abstand Partikelmittelpunkt - Punkt r_i . Daraus folgt, unter Berücksichtigung, daß der Temperaturunterschied Partikel - Punkt l , d.h. $\Delta T_{l,p} = T_p - T_l$ selbst konstant ist:

$$\frac{dT_l}{dt} = \frac{4\pi\lambda_w r_p \Delta T_{l,p}}{\rho c_p \Delta V_l} \sum_{i=1}^N \frac{r_i}{r_i - r_p} \quad (4.12.)$$

Die Temperaturdifferenz ΔT läßt sich mit der Energieaufnahme des Feststoffpartikels während der Laserpulsdauer τ_p berechnen nach:

$$\Delta T_{l,p} = \frac{Q_p \tau_p}{\rho^p c_p^p} \quad (4.13.)$$

mit der aufgenommenen Energie pro Volumen pro Zeit $Q_p(\tau)$. c_p^p und ρ^p sind nun die Wärmekapazität und Dichte des Partikelmaterials (Polystyrol). Weiterhin gilt: $D_T = \lambda/\rho c_p$. Daraus folgt:

$$\frac{dT_l}{dt} = \frac{4\pi D_T Q_p \tau_p r_p}{\Delta V_l \rho^p c_p^p} \sum_{i=1}^N \frac{r_i}{r_i - r_p} \quad (4.14.)$$

Der zeitabhängige Temperaturanstieg wird daher auf zweifache Weise von der Konzentration beeinflusst:

- Einmal ändert sich das Temperaturverhalten über die Partikelkonzentration. Diese äußert sich durch die variable Partikelzahl $N = N(c)$, so daß die Zahl der Summanden in Gl. 4. 14. mit der Konzentration variiert. Dieser Effekt tritt natürlich bei allen Partikelgrößen auf.
- Weiterhin beeinflusst der konzentrationsabhängige Abstand r_j , die Temperaturänderung was durch den hyperbolischen Temperaturverlauf von Gl. 4. 11. begründet ist. Dieser gegenseitige zusätzliche Effekt tritt nur bei den größeren Partikeln ($r_p = 110$ und 240 nm) auf, wo das Licht innerhalb des Partikels mehrfach gebrochen und gestreut wird. Weiterhin ist eine genügend lange Pulsdauer erforderlich, wie bei der cw-modulierter Anregung. Als Resultat kann ein exponentieller Anstieg der photothermischen Meßkurve in den Abb. 4. 10 und 4. 11 beobachtet werden, die bei $\lambda = 364$ nm angeregt wurden. Entsprechende Meßergebnisse wurden bei der Anregungswellenlänge $\lambda = 514$ nm erhalten, die in Abb. 4. 15 dargestellt ist ($r_p = 110$ nm).

Einfache Modelle reichen zur Klärung dieses Sachverhaltes nicht aus. Eine genauere Berechnung müßte daher numerisch mit weiteren Parametern erfolgen, was den Rahmen dieser experimentell- analytischen Arbeit übersteigt.

4. 6. Abschließender Vergleich der Kolloidergebnisse

Ein Vergleich der Steigung der photothermischen Ablenkung für die verschiedenen Partikelgrößen und Anregungsarten läßt sich anhand der Tabelle 4. 8. durchführen, die die Koeffizienten der linearen Regressionen ($y = mx + b$) darstellt. Weiterhin sind die Bestimmtheitsmaße der ausgeführten Regressionskurven dargestellt: für die lineare Regression und einige Werte für exponentielle ($y = be^{mx}$) und geometrische ($y = bx^m$) Regressionen. Regressionskoeffizienten, wo die Zuordnung zum Verlauf der Meßpunkte am besten ist, sind fett dargestellt.

Abb. Nr.	Anreg. Laser, Art	Laser λ [nm]	Partikel-Radius r_p [nm]	Verh Zahl x_s	lineare Regress. m [l/mg·cm]	$B_{lin.}$	Exp. Regr. B_{exp}	Geo. Regr. $B_{geom.}$
4. 8	mod, 4,5 Hz	364	8	0,1	$3,6 \cdot 10^{-7}$	0,99		
4. 9	-"-	-"-	30	0,5	$1,1 \cdot 10^{-4}$	0,999		
4. 10	-"-	-"-	110	1,9	$(2,2 \cdot 10^{-3})$	0,75	0,99	0,99
4. 11	-"-	-"-	240	4,1	$(2,6 \cdot 10^{-2})$	0,69	0,99	0,98
4. 14	mod, 4,5 Hz	514,5	30	0,4	$4,3 \cdot 10^{-6}$	0,86		
4. 15	-"-	-"-	110	1,3	$(7,8 \cdot 10^{-3})$	0,93	0,96	0,99
4. 16	Puls, 2 Hz	364	30	0,5	$1,54 \cdot 10^{-4}$	0,99		
4. 17.	-"-	-"-	110	1,9	$1,01 \cdot 10^{-4}$	0,95	(0,94)	
4. 18	-"-	-"-	240	4,1	$4,03 \cdot 10^{-5}$	0,99		
4. 23	mod, 4,5 Hz	600	<i>Marinebl. <500</i>	>1	(1,75)		0,94	0,93
4. 24.	Puls, 2 Hz	364	<i>Milch</i>		$1 \cdot 10^{-2}$	0,99		
3. 22.	generell ⁵	-"-	<i>DNOC</i>	-	$8 \cdot 10^{-2}$	0,999		

Tabelle 4. 8. Zusammenfassung der Messungen: Koeffizienten der linearen Regression und Bestimmtheitsmaße B_{lin} , B_{exp} und B_{geom} .

⁵ Grundlage der Kalibration .

Die Meßergebnisse lassen sich abschließend zu folgenden wesentlichen Punkten zusammenfassen:

- Kleine Partikel mit $r_p = 8$ und 30 nm geben stets einen linearen konzentrationsabhängigen Signalverlauf ($x_s < 1$), wie bei einem gelösten Analyten.
- Bei der cw-modulierten Anregung mit $\lambda = 364$ und 514 nm ist der Unterschied zwischen den kleinen und großen Partikeln durch einen exponentiellen Meßkurvenverlauf der großen Kolloidpartikel ($r_p = 110$ und 240 nm) charakterisiert ($x_s > 1$). Dabei liefert die etwas flacher verlaufende geometrische Regression bei einigen Messungen bessere Resultate. Dieser generelle Kurvenverlauf kann über den hyperbolischen Temperaturverlauf im Partikelumraum erklärt werden.
- Die cw-modulierte Anregung bei $\lambda = 514,5$ nm erzeugt generell um $1 - 2$ Größenordnungen schwächere Meßsignale als bei $\lambda = 364$ nm. Der Signalverlauf der kleinen Partikel mit $r_p = 30$ nm korreliert hierbei relativ schlecht ($B = 0,86$). Diese geringere Ablenkung geht einher mit geringerem Streulicht bei dieser Wellenlänge. Weiterhin macht sich der Wasseruntergrund bemerkbar.
- Mit der gepulsten Anregung in Zusammenhang mit einer kurzen Anregungsdauer ergibt sich ein linearer Zusammenhang der Meßwerte für kleine und große Partikel; hier für $r_p = 30, 110$ und 240 nm. Ab einer bestimmten Grenzkonzentration bricht der Meßwerteverlauf ab bzw. streut stark (110 nm). Die Steigung der Regressionsgeraden nimmt ab bei zunehmendem Partikelradius. Bei der gepulsten Anregung liegen andere Zeitverhältnisse vor als bei der cw-modulierten Anregung. Daher kommt es zu einer geringeren Wärmeausbreitung im umgebenden Lösungsmittel und zu weniger Überlagerung. Bei den größeren Partikeln besteht ein geringeres Oberfläche- zu Konzentrationsverhältnis, was bei dieser kurzen Anregungsdauer die Verringerung des Ablenkungssignals erklären kann (Tabelle 4. 5.).
- Bei dem gelösten Pigment mit $r_p < 500$ nm deutet sich stark ansteigendes exponentielles Signalverhalten an ($\lambda = 600$ nm), mit geringem Bestimmtheitsmaß von $B \approx 0,7$. Die Signalintensität ist jedoch um 2 bis 3 Größenordnungen höher als bei den cw-moduliert angeregten Latexkolloid Messungen mit den größeren Partikeln.

Kapitel 5

Durchflußmessungen

5. 1. Vorversuch mit nichtlaminarer Strömung

Als Vorversuch für den Einfluß von Verwirbelungen auf das photothermische Meßsignal wurde die Analytlösung in der Küvette während der Messung mit einem kleinen Magnetrührer (Hellma, Müllheim) gerührt. Zunächst traten keine Änderungen des photothermischen Ablenkungssignals Φ bzw. das Lock-In Signal R auf, bis ab einer Rührergeschwindigkeit ($RG = 400$ U/min) das Ablenkungssignal abrupt zusammenbrach und starke Schwankungen auftraten:

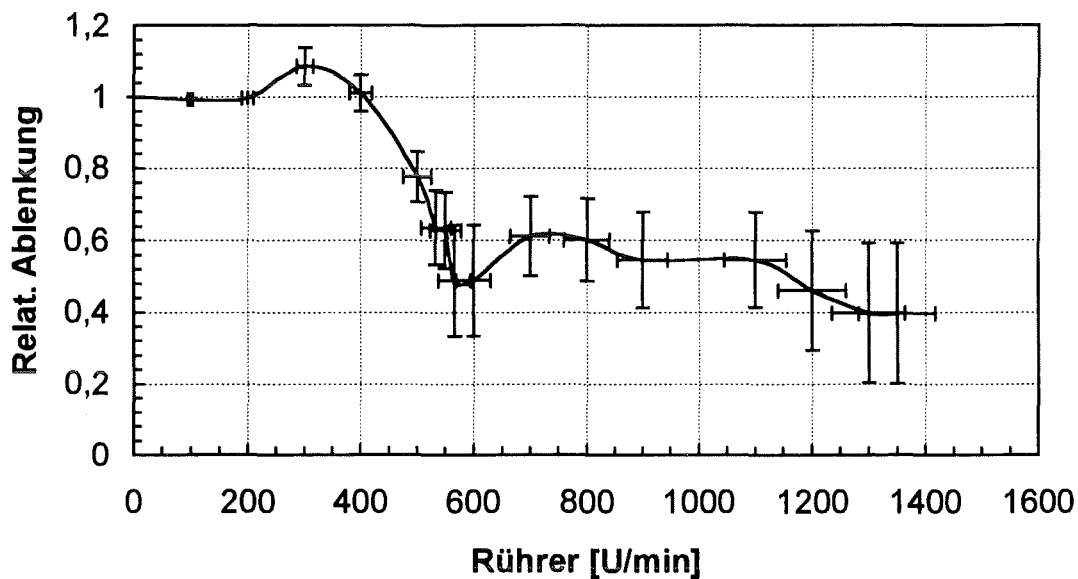


Abb. 5. 1. Photothermisches Ablenkungssignal Φ bei verschiedenen Rührergeschwindigkeiten. $c_{DNOC} = 4750 \mu\text{g/l}$, $f = 4,5$ Hz, $P = 150$ mW. Kurve interpoliert.

Schaut man sich die Lösung in der Küvette während des Rührens an, wobei die Bewegung der Lösung mit groben Teilchen sichtbar gemacht wird, so beobachtet man deutlich einen Verwirbelungsbereich, der sich mit zunehmender Rührergeschwindigkeit nach oben ausdehnt, bis er bei der maximalen $RG = 400$ U/min gerade die Höhe der Detektionsvolumens erreicht. Das Zusammenbrechen des photothermischen Ablenkungssignals beim Rühren ist daher auf diese Verwirbelung im Detektionsvolumen zurückzuführen. Daher kann bei stetiger Änderung des photothermischen Ablenkungssignals auf laminare Strömung geschlossen werden.

Der eigentliche Strömungsvorgang läßt sich über die Ähnlichkeitstheorie mit der *Reynoldszahl* Re näher charakterisieren. Diese stellt das Verhältnis der Trägheitskraft zur Reibungskraft dar und ist wie folgt definiert [ELSNER et al. 1993]:

$$Re = \frac{v_y l_y}{\nu} = \frac{\rho v_y l_y}{\eta} \quad (5. 1.)$$

mit der Geschwindigkeit v_y , der Länge einer angeströmten Platte oder eines Rohrs l_y und der kinematischen Viskosität $\nu = \eta/\rho$ (η dynam. Visk.). Die kritische Reynoldszahl Re_{kr} gibt den Umschlagsbereich von laminarer zu turbulenter Strömung an. Bei $Re < Re_{kr}$ soll eine laminare Strömung und bei $Re > Re_{kr}$ soll eine turbulente Strömung vorliegen. Je größer die Reynoldszahl ist, desto steiler ist der Geschwindigkeitsgradient an der Wand.

Die kritische Reynoldszahl für eine laminare Rohrströmung ist $Re_{kr} = 2300$ [BAERNS et al. 1987]. Bei einer kinematischen Viskosität $\nu = 1,004 \text{ mm}^2/\text{s}$ für Wasser und einer Küvettenlänge von $l_{y/2} = 15 \text{ mm}$ bis zur Detektion folgt so eine maximale Durchflußgeschwindigkeit von $v_y = 150 \text{ mm/s}$.

Bei den kleinen Abmessungen der unten verwendeten Durchflußküvette spielen jedoch Turbulenzen am Ein- und Ausgangsbereich der Küvette eine Rolle, so daß diese Berechnung über die Reynoldszahl nur eine Abschätzung geben kann und experimentell bestätigt werden muß. Die Durchflußmessungen wurden bis zu einer maximalen Geschwindigkeit von $v_y = 80 \text{ mm/s}$ ($2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m/s}$) durchgeführt und sollten somit nach der Reynoldszahl noch im laminaren Strömungsbereich liegen. Das wird dadurch bestätigt, daß sich bei der maximalen Strömungsgeschwindigkeit das Profil der thermischen Linse zwar verformt, aber erhalten bleibt.

5. 2. Die Apparatur für laminare Durchflußmessungen

Für laminare Durchflußmessungen wurde die photothermische Ablenkungsapparatur mit einer Durchflußküvette versehen (Abb. 5. 2.). Die rechteckige Fläche in der Küvette betrug bei kontinuierlichen Messungen im Durchflußbereich $F = 1 \times 10 \text{ mm}$ (Breite $z \times$ Länge x), während bei den gepulsten Messungen noch mit einer Fläche von $F = 4 \times 10 \text{ mm}$ gearbeitet wurde. Die transversal zu beiden Laserstrahlen angeordnete Durchfluß-Strecke der beiden Küvetten betrug $l_y = 30 \text{ mm}$; das Detektionsvolumen ist auf halber Höhe der Küvette angeordnet.

Als Pumpe wurde eine Schlauchpumpe (*ISMATEC*) verwendet. Um die Pulsationen der Pumpe zu dämpfen, wurde ein hydrostatischer Pulsationsdämpfer zwischengeschaltet, der aus einem nach oben führenden, offenem Schlauchende bestand. Dieses diente gleichzeitig zur optischen Kontrolle des Gesamtdrucks. Die folgenden Messungen wurden bei einem mittleren Druck von $p \approx 1200 \text{ pa}$ über Atmosphärendruck durchgeführt

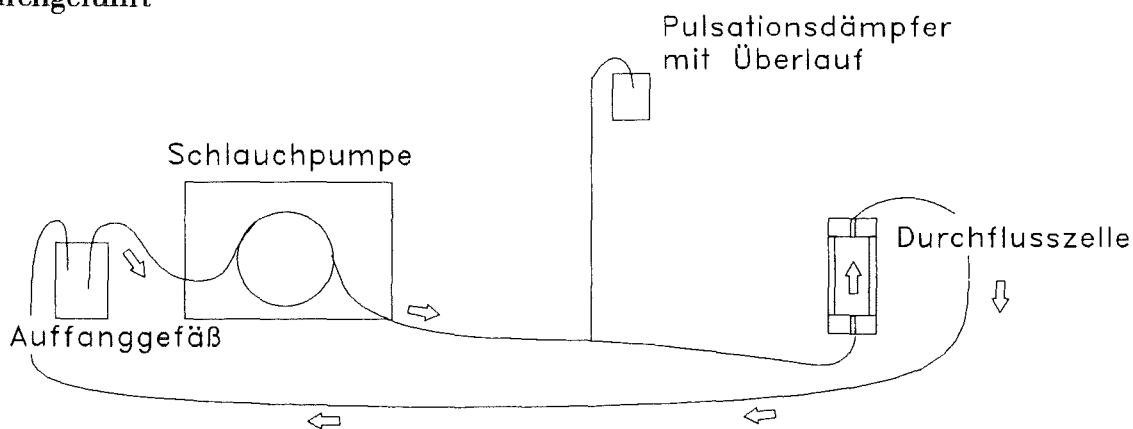


Abb. 5. 2. Anordnung für Durchflußmessungen mit der photothermischen Ablenkung.

5. 3. Gepulste Anregung

Zunächst werden Durchflußmessungen mit gepulster Anregung vorgestellt: In Abb. 5. 3. sind die Meßwerte der Signalextrrema oberes und unteres Maximum aufgetragen. Bei dieser Meßreihe wird die Position des Sondenlasers jeweils auf die sich verschiebende Position der beiden Maxima nachjustiert. Die Maxima verhalten sich, wie erwartet, relativ stabil bis zum Endwert von $v_y = 0,8$ mm/s, wobei eine leichte Zunahme des Ablenkungssignals bei $v_y = 0,1$ mm/s zu beobachten ist. Die Parameter dieser Messung sind: Pulsenergie: $E = 10$ mJ ($\tau_p = 1 \cdot 10^{-8}$ s), Anregungswellenlänge: $\lambda = 364$ nm, Extinktion des verwendeten Analyten Reaktivgelb: $a_{10} = 0,04$ cm $^{-1}$ ($c = 833$ mg/l):

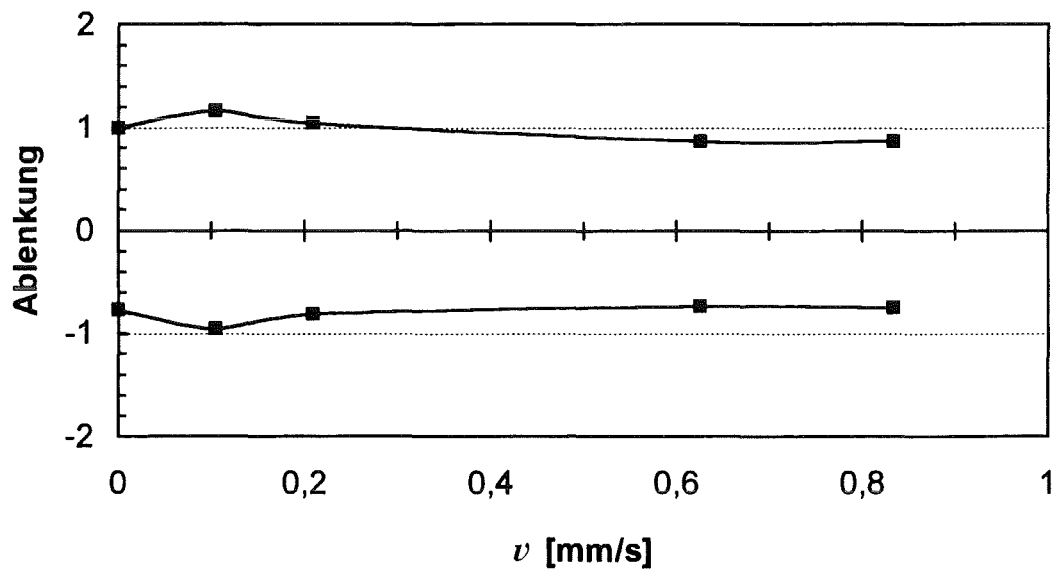


Abb. 5. 3. Relatives Ablenkungssignal von *Reaktivgelb* ($a_{10} = 0,04$ cm $^{-1}$) bei variabler Durchflußgeschwindigkeit v_y . Oberes Maximum bei $v_y = 0$ mm/s ist 1 gesetzt (bei $\Phi = 4,18$ mV), andere Werte relativ darauf bezogen. Anregungsparameter: $E = 10$ mJ ($\tau_p = 1 \cdot 10^{-8}$ s); $\lambda = 364$ nm.

Berücksichtigt man das gesamte Ablenkungsprofil, $\Phi(y, v_y)$ in Abhängigkeit von der Durchflußgeschwindigkeit v_y , so zeigt sich eine geringe Verformung des Profils zum Meßzeitpunkt bei zunehmender Strömung in Abb.5. 4.

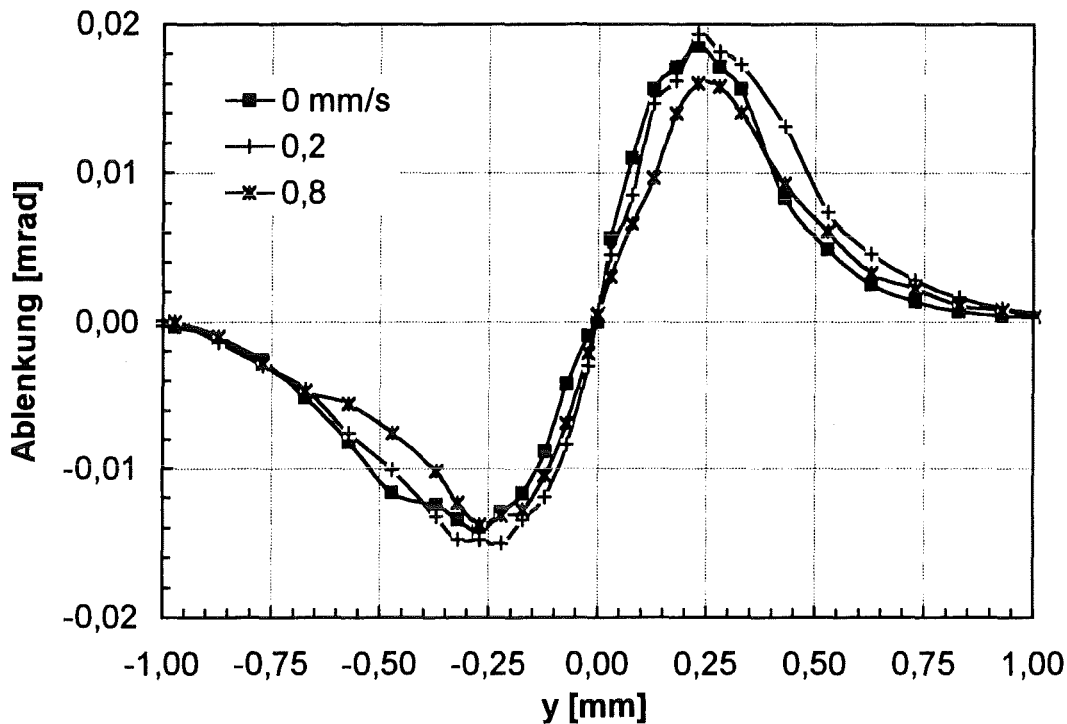


Abb. 5. 4. Gemessene Ablenkungsprofile $\Phi(y, v_y)$ für drei verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten ($v_y = 0; 0,2$ und $0,8$ mm/s). Gepulste Anregung bei $\lambda = 364$ nm; Analyt *Reaktivgelb*, $a_{10} = 0,04$ cm⁻¹.

Es zeigen sich zusammenfassend folgende Auswirkungen der Strömung:

- Die Position ω_T der beiden Maxima liegt mit $y = -0,25$ bzw. $+0,21-30$ mm über den Werten, die mit dem gewöhnlichen Aufbau gemessen wurden (Abb. 3. 7., S. 16)
- * Das in Strömungsrichtung zweite (obere) Maximum der thermische Linse wandert etwas in Strömungsrichtung (um $\approx 0,1$ mm), wobei der Mittelpunkt bei $y = 0$ mm stabil bleibt.
- * Es ist eine Abnahme der Signals bei $v_y = 0,8$ mm/s zu sehen, während bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten ($v_y = 0,2$ mm/s) das Signal leicht zunimmt.
- * Die Asymmetrie des Signals ist bei diesen Messungen im Vgl. zu Abb 3. 7. auf Seite 16 besonders stark vorhanden (28 %) und bleibt bei Durchfluß der Lösung bestehen.

Genauere, u. a. zeitabhängige Untersuchungen der photothermischen Ablenkung lassen sich wegen der Schwankungen des Farbstofflasers und der kurzen Pulsdauer nur schwierig mit dem gepulsten System durchführen. Um eine deutlich sichtbare Verschiebung der thermischen Linse zu beobachten, müßten daher relativ hohe Strömungsgeschwindigkeiten angewendet werden. Hierfür ist die beeinflussbarere cw-modulierte Anregung geeigneter.

5. 4. cw-modulierte Anregung

5. 4. 1. Durchfluß-Messung, phasenunabhängiger Lock-In

Durchflußmessungen mit größerer Geschwindigkeit wurden mit der cw-modulierten Anregung durchgeführt, da sich hier wegen der längeren Meßzeit pro Einzelpunkt eine Wanderung und Verformung der thermischen Linse deutlicher beobachten läßt.

Bei der phasenunabhängigen Einstellung des Lock-In Verstärkers kann ein photothermisches Ablenkungssignal R_{Lock} erhalten werden, beeinflusst von der Durchflußgeschwindigkeit v_y (Abb. 5. 5.). Die Position des Sondenlasers ist auf das obere Maximum des Ablenkungsprofils bei $y = \omega_T = 0,27$ mm eingestellt, und wird während der Meßreihe nicht verändert. Als Analyt dient bei dieser Voruntersuchung DNOC mit einer dekadischen Extinktion von $a_{10} = 0,04$ cm⁻¹ (475 µg/l) bei $\lambda = 364$ nm. Die Modulationsfrequenz beträgt 4,5 Hz.

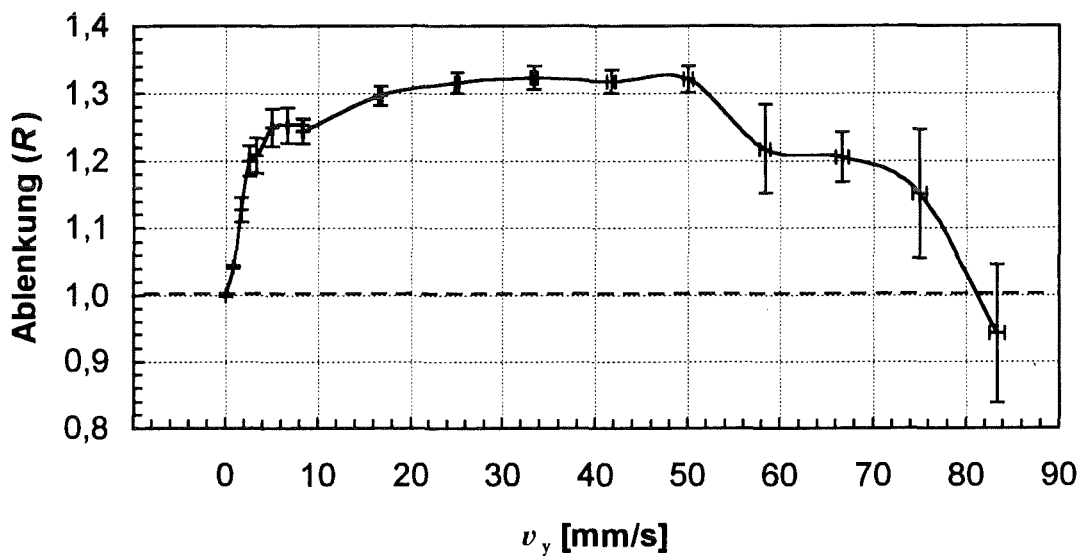


Abb. 5. 5. Phasenunabhängiges relatives photothermisches Ablenkungssignal im oberen Maximum ($y = 0,27$ mm), Modulation: 4,5 Hz, Anregung bei $\lambda = 364$ nm, $E = 17$ mJ; DNOC ($a_{10} = 0,04$ cm⁻¹). Relatives Signal für $v_y = 0$ mm/s auf 1 normiert. Kurve interpoliert.

Der geschwindigkeitsabhängige Signalverlauf steigt bis $v_y = 40$ mm/s asymptotisch um bis zu 30 % an, um anschließend ab $v_y = 50$ mm/s stark abzufallen. Die relative Standardabweichung, bezogen auf eine Meßwerterfassung über 60 Punkte, verhält sich bis zu $v_y = 50$ mm/s stabil bei 2 %, um bei $v_y > 50$ mm/s auf 6-10% anzusteigen. Eine Erklärung für den Anstieg der photothermischen Ablenkung zu Beginn der Meßkurve findet sich am Ende des Kapitels (und s. a. Anhang).

5. 4. 2. Zeitabhängiges Signal bei laminarer Strömung

Die weiteren cw-modulierten Messungen wurden mit der Hauptlinie des Argonionen-Lasers bei $\lambda = 514,5$ nm durchgeführt, bei einer höheren Laserleistung von $P = 300$ mW. Diese höhere Leistung ist durch die gleichzeitige Erhöhung der Modulationsfrequenz auf 10 Hz ausgeglichen, so das eine Pulsenergie von $E = 15$ mJ mit einer

Pulsdauer $\tau_p = 0,05$ s resultiert. Als Analyt diente der Textilfarbstoff *Reaktivrot* mit einer dekadischen Extinktion von $a_{10} = 0,04 \text{ cm}^{-1}$ ($c = 1,3 \text{ mg/l}$).

Zur genaueren Charakterisierung des Signalverhaltens sind im weiteren zeitabhängige Messungen über die Pulsdauer $\tau_p = 0,05$ s, bzw. 50 ms erforderlich. Ohne Strömung zeigt sich während der Hellphase der typische Signalaufbau, wie er schon in Kap 3. 3. beschrieben wurde. Für die in Abb. 5. 6. dargestellten Meßkurven wurde der Sondenlaserstrahl stationär auf das obere Ablenkungsmaximum nun bei $y = +0,32 \text{ mm} \approx +\omega_T$ eingestellt; die Strömung durchfließt die Küvette von unten nach oben. Dargestellt ist der Signalverlauf während der Hellphase; der Signalverlauf während der Dunkelphase ist invers.

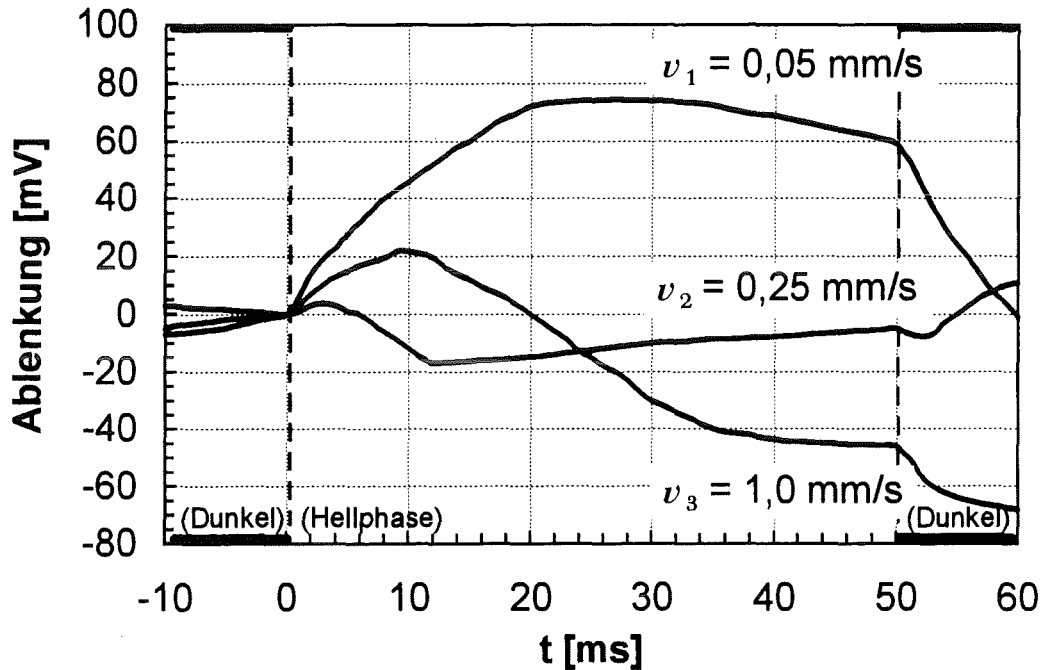


Abb. 5. 6. Zeitabhängige photothermische Ablenkungssignale $\Phi(t)$ im oberen Maximum ($\omega_T = 0,27 \text{ mm}$), Der Chopper öffnet bei $t = 0 \text{ ms}$. (Hell) und schließt bei $t = 50 \text{ ms}$ (Dunkel). $v_y = 0,05; 0,25$ und 1 mm/s , Anregung bei $\lambda = 514,5 \text{ nm}$, $E = 15 \text{ mJ}$, Farbstoff *Reaktivrot* ($a_{10} = 0,04 \text{ cm}^{-1}$, $1,3 \text{ mg/l}$).

Es lassen sich folgende Beobachtungen an den 3 Meßkurven in Abb. 5. 6. beschreiben:

- Für alle drei Meßkurven gilt, daß das photothermische Ablenkungssignal sofort bei Beginn des Laserpulses anspricht. Ebenso ist das Ende der Hellphase bei $t_p = 50 \text{ ms}$ mit dem abknickenden Signalverlauf klar erkennbar.
- Bei geringer Strömung mit $v_y = 0,05 \text{ mm/s}$ zeigt sich ein klares positives Ablenkungssignal $\Phi(t)$. Nach einer Zeitspanne von $t_{max} = 26 \text{ ms}$ nach Beginn der Hellphase wird ein breites Signalmaximum erreicht; anschließend baut sich das Signal noch während der Hellphase wieder etwas ab, was mit der geringen Strömung erklärt werden kann. Der Signalverlauf während der Dunkelphase zeigt invers denselben Verlauf wie während der Hellphase.

- Bei zunehmender Strömung ($v_y = 0,25 \text{ mm/s}$) erreicht das Signal $\Phi(t)$ das Maximum nach $t_{max} = 9 \text{ ms}$, um dann während der Hellphase durch die mit der Strömung verbundene Weiterwanderung der thermischen Linse schneller abgebaut zu werden. Das Signal schlägt dadurch noch während der Dauer der Hellphase bei $t = 20 \text{ ms}$ ins Negative um. Dieser Ablauf kann dadurch erklärt werden, daß nach einer gewissen Zeit der stark aufgeweitete Brechungsindex-Gradient des negativen, unteren Maximums das Detektionsvolumen durchläuft. Das Ende der Hellphase ist auch hier durch den abknickenden Signalverlauf erkennbar
- Noch weiter zunehmende Geschwindigkeit ($v_y = 1,0 \text{ mm/s}$) verkleinert dieses zeitabhängige Signalmaximum, sein Zeitpunkt verschiebt sich nach vorne auf $t_{max} = 3 \text{ ms}$.

Die für die drei Meßkurven erhaltenen phasenabhängigen Lock-In Werte $S[0^\circ]$ sind in den ersten drei Zeilen der Tabelle 5. 1. dargestellt, hier zeigt sich die Wanderung in einem Abnehmen und Vorzeichenwechsel dieses Wertes. Der Zeitpunkt des positiven Signalmaximums wird, wie in der Abb. 5. 6. erkennbar, nach vorne geschoben.

Position y [mm]	Geschw. v_y [mm/s]	Lock-In Wert $S[0^\circ]$ [mV]	Zeitpunkt t_{max} des Signalmaximums [ms] (mit Peakhöhe)	Bis zum Zeitp. t_{max} zurückgelegte Strecke des Mediums [mm]
+0,27	0,05	34,6	26 (74 mV)	0,0013
+0,27	0,25	17	9 (22mV)	0,0023
+0,27	1,0	-9,5	3 (3 mV)	0,003
-0,27	12	3,5	25 (11 mV)	0,30
+2,8	17	-9,3	27 (-14 mV)	0,46

Tabelle 5. 1. Phasenabhängige Lock-In Werte $S[0^\circ]$ sowie Zeitpunkt und Wert des positiven Signalmaximums für verschiedene Durchflußgeschwindigkeiten v_y . t_m ist Zeitspanne zwischen Pulsbeginn und Ablenkungssignal- Maximum. Zeitkonstante des Lock-In: 1 s

Erhöht man die Durchflussgeschwindigkeit weiter, so baut sich das Signal im oberen Maximum noch schneller ab; der gesamte Signalverlauf wird flacher.

Betrachtet man nun bei einer hohen Geschwindigkeit $v_y = 12 \text{ mm/s}$ das photothermische Ablenkungssignal im unteren Maximum ($y = -0,27 \text{ mm}$), so lassen sich anhand von Abb. 5. 7. generell folgende drei Punkte beschreiben:

- Der Beginn der Hellphase bei $t_p = 0 \text{ ms}$ und das Ende bei $t_p = 50 \text{ ms}$ ist im Signalverlauf nun nicht mehr erkennbar.
- Man erhält einen abgeschnittenen Signalverlauf $\Phi(t)$, ähnlich einer schiefen Rechteckfunktion. Statt eines zu erwartenden negativen Verlaufes bei Beginn der Hellphase tritt bei $t = 17 \text{ ms}$ ein positiver Ausschlag des Signals auf, der bei $t_{max} = 25 \text{ ms}$ ein Maximum erreicht. Der zunehmende negative Ausschlag tritt erst während der folgenden Dunkelphase bei $t = 65 \text{ ms}$ auf, das negative Maximum liegt bei $t_{min} = 77 \text{ ms}$ auf.

- Es resultiert bei dieser Position ein positives Lock-In Signal mit $S [0^\circ] = 3,5 \text{ mV}$.
(s. Tabelle 5. 1.)

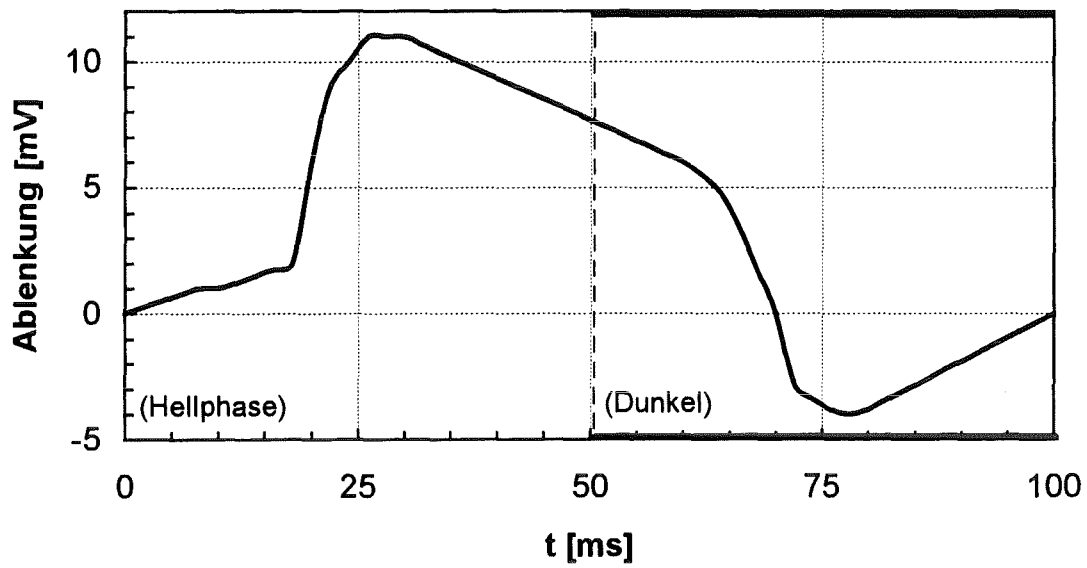


Abb. 5. 7. Verschobenes, zeitabhängiges photothermisches Ablenkungssignal im ursprünglich unteren Maximum (bei $y = -\omega_T = -0,27 \text{ mm}$), eine Periode bei cw-modulierter Anregung (10 Hz), $v_y = 12 \text{ mm/s}$, *Reaktivrot*, s.o.

Verschiebt man den Sondenlaserstrahl in y -Richtung nach oben, bis der nach oben gewanderte Wert des unteren Maximums $S(0^\circ)$ des Lock-In im Ablenkungsquerschnitt erreicht ist, so folgt ein Signalverlauf wie in der folgenden Abb. 5. 8.. Die beiden Parameter y , v_y lauten nun: $y = +0,6$ mm und $v_y = 17$ mm/s.

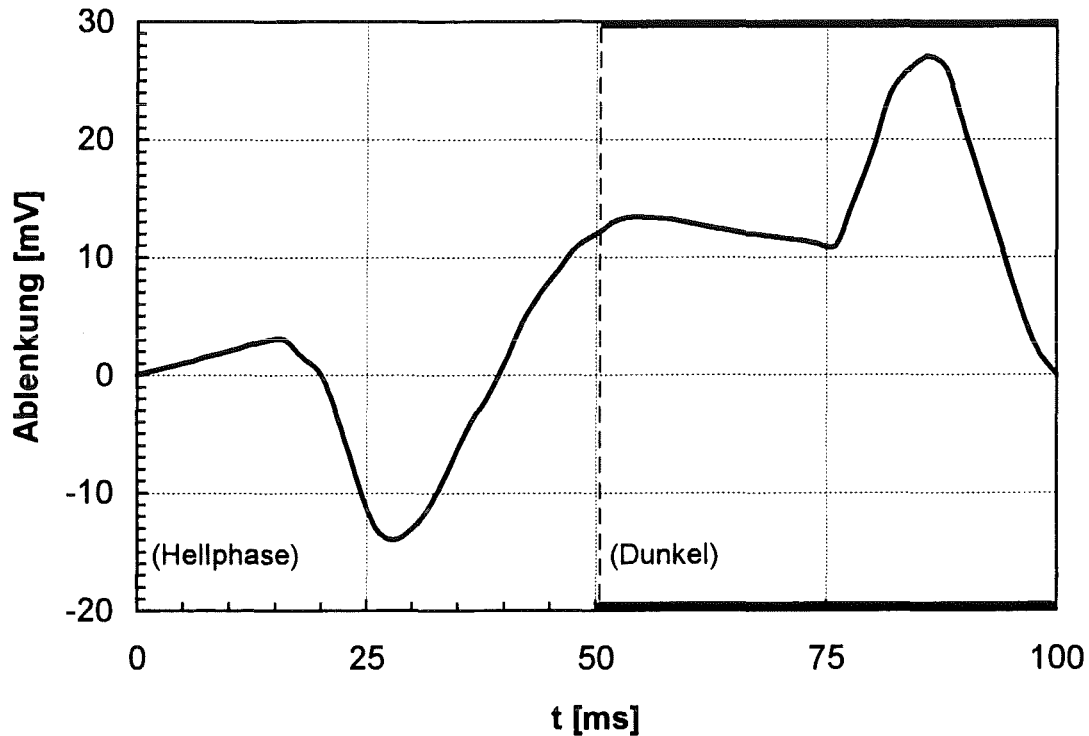


Abb. 5. 8. Zeitabhängiges photothermisches Ablenkungssignal im gemessenen unteren Maximum (bei $y = 2,8$ mm), eine Periode bei cw-modulierter Anregung, ($f = 10$ Hz), $v_y = 17$ mm/s, *Reaktiurot*, s.o.

Folgende Punkte lassen sich anhand dieses Meßergebnisses von Abb. 5. 8. beschreiben:

- Es fällt sofort auf, daß der Signalverlauf $\Phi(t)$ gegenüber der Periodendauer zeitlich zusammengeschoben ist. Es tritt ein negativer „Ablenkungspuls“ mit seinem Minimum bei $t = 27$ ms in der Mitte der Hellphase auf. In der Dunkelphase ist der Signalverlauf invers.
- Beginn und Ende der Hellphase ist auch bei diesem Signalverlauf nicht direkt zu sehen.
- Das erhaltene Lock-In Signal lautet $S(0^\circ) = -9,3$ mV bzw. $-0,15$ mrad (s. Tabelle 5. 1.).

[SONTAG et al. 1985] zeigen, daß bei photothermischen Ablenkungs-Messungen im Gasstrom das zeitabhängige Ablenkungsprofil erhalten bleibt und das zeitabhängige Durchwandern der Signalmaxima durch das Detektionsvolumen deutlich beobachtbar

ist. Für größere Strömungsgeschwindigkeiten verringern sich die Signalextrema. Gasmessungen sind somit weniger durch Störeinflüsse beeinflusst als in den hier gemessenen Lösungen und lassen sich leichter theoretisch nachvollziehen, z.B. bei konstantem v_x mit Gl. 8. 34. (S. 94).

5. 4. 3. Durchfluß-Messung, phasenabhängiger Lock-In

Die phasenabhängigen Lock-In Messungen zeigten eine größere Abhängigkeit von der Durchflußgeschwindigkeit als die phasenunabhängigen Meßwerte. Daher läßt sich mit der phasenabhängigen Lock-In Einstellung das Ablenkungsprofil $\Phi(\gamma)$ schärfer darstellen: Im oberen bzw. unteren Maximum findet der maximale Signalausschlag in Phase mit der Referenz statt. An den Rändern fällt das Ablenkungssignal aufgrund der Phasenverschiebung schneller ab als bei phasenunabhängigen Messungen. In der Mitte des Wärmeprofils mit $S(0^\circ) = 0$ hebt sich das zeitabhängige Signal zu Null heraus.

Zunächst werden die phasenabhängigen Lock-In Werte $S(0^\circ)$ im oberen und unteren Maximalpunkt untersucht, analog zur Abb. 5. 3. der gepulsten Meßreihen. Dabei wird in Abb. 5. 9 die vertikale γ -Position des Sondenlasers auf den Maximalwert des Lock-In Signals optimiert für die jeweilige Geschwindigkeit v_y .

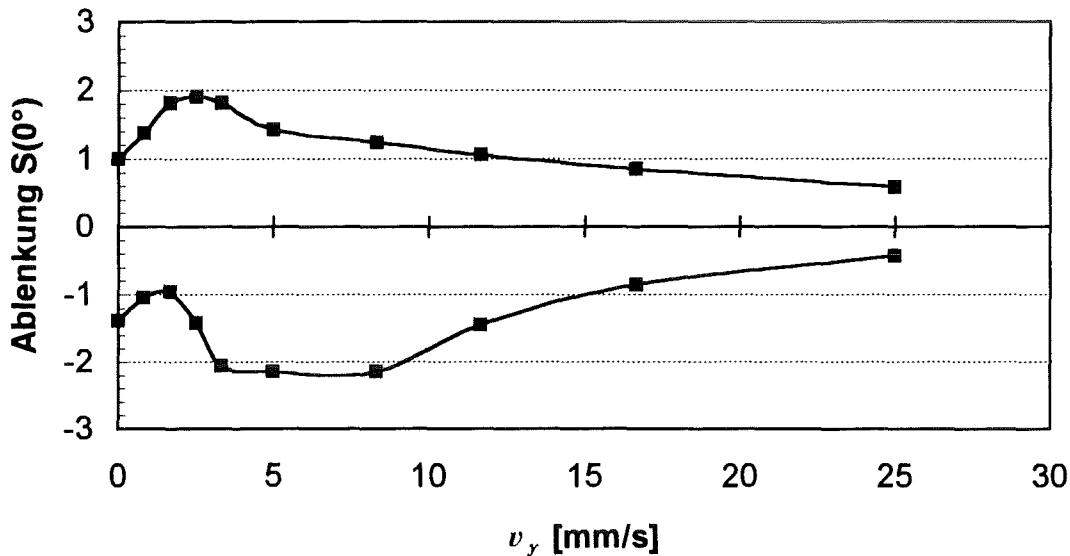


Abb. 5. 9. Ablenkungsmessung von *Reaktivrot* ($\alpha_{10} = 0,04 \text{ cm}^{-1}$, $1,3 \text{ mg/l}$) bei variablem Durchfluß. Maximum bei $v = 0 \text{ mm/s}$ ist 1 (bei $S(0^\circ) = 10,9 \text{ mV}$), andere Werte relativ darauf bezogen. Anregung bei $\lambda = 514,5 \text{ nm}$; $E = 15 \text{ mJ}$ ($\tau_p = 0,05 \text{ s}$)

Im Unterschied zu den gepulst angeregten Ablenkungsprofilen von Abb. 5. 4. ist bei den moduliert angeregten Durchflußmessungen die Wanderung der thermischen Linse in Strömungsrichtung klar in Abb. 5. 10. zu beobachten. Bei hohem Durchsatz ($v_y = 12; 17$ und 25 mm/s) lassen sich in Abb. 5. 11. stark verschobene Ablenkungsprofile feststellen. Dabei fällt das durch die Verschiebung bedingte nun positive Signal bei $\gamma \approx -0,2 \text{ mm}$ ins Auge (vgl. auch zeitabhängige Abb. 5. 7., S. 73).

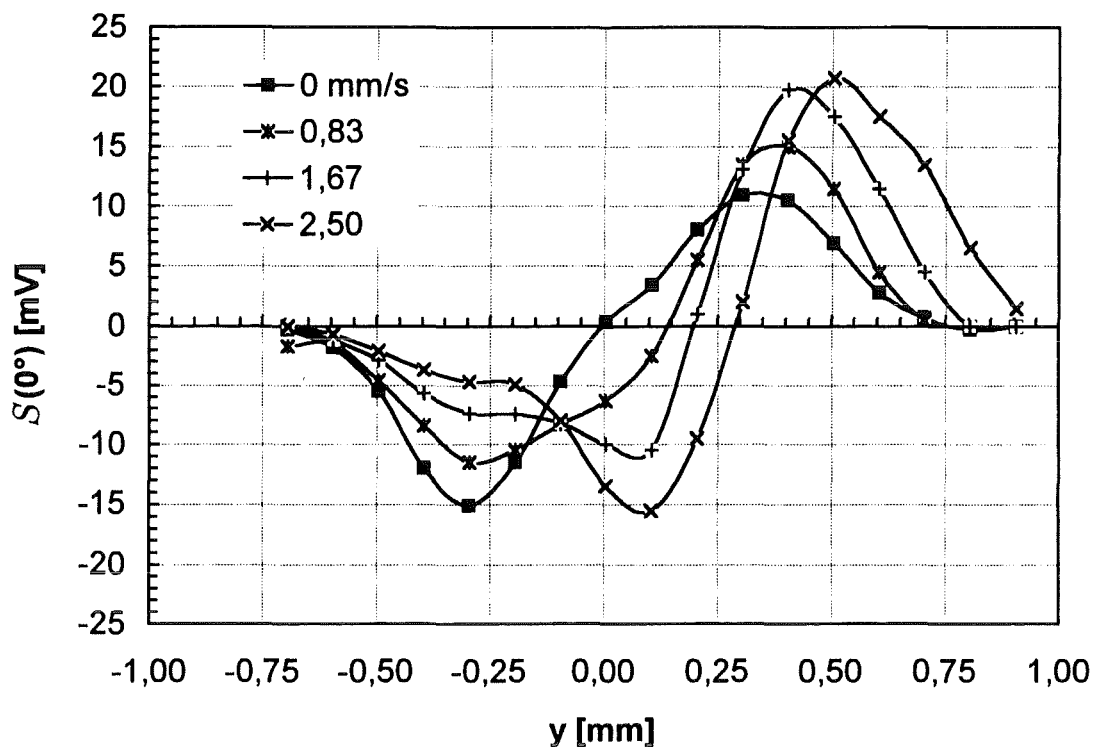


Abb. 5. 10. Phasenabhängig gemessene Ablenkungsprofile $S(0^\circ)$ für vier verschiedene Strömungsgeschwindigkeiten ($v_y = 0; 0,8; 1,6$ und $2,5$ mm/s). $\lambda = 514,5$ nm, $E = 15$ mJ ($\tau = 0,05$ s); *Reaktivrot* ($a_{10} = 0,04$ cm $^{-1}$, 1,3 mg/l).

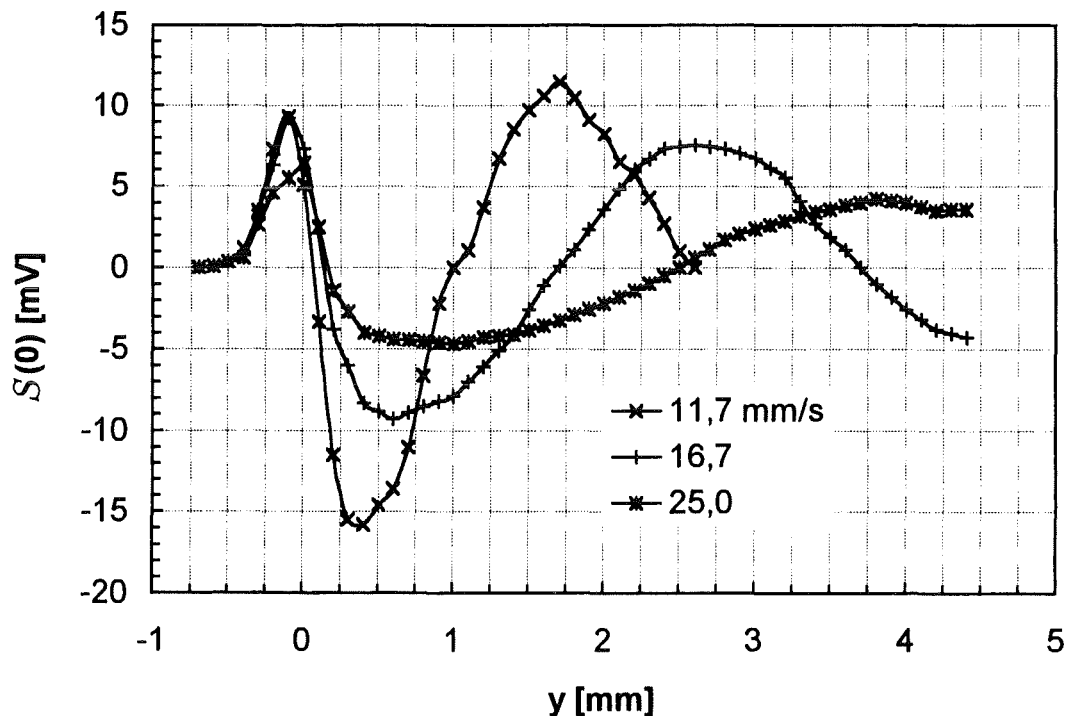


Abb. 5. 11. Gemessene Ablenkungsprofile $S(0^\circ)$ bei hohem Analytdurchsatz ($v_y = 12; 17; 25$ mm/s), *Reaktivrot*, s.o.

Zusammenfassend verhalten sich die gemessenen Werte der beiden Abb. 5. 10. und 5. 11. wie folgt:

- Ohne Strömung ($v_y = 0$ mm/s) zeigt der Ablenkungsquerschnitt ein um 25 % größeres unteres Maximum, was durch die oben und unten offene Durchflusskuvette erklärt werden kann. Durch diesen Aufbau kann kein vollständiger Stillstand der Lösung gewährleistet werden. Die Position ω_T der beiden Maxima liegt mit $y = -0,3$ bzw. $+0,32$ mm etwas über den Werten, die mit dem gewöhnlichen Aufbau gemessen wurden (Abb. 3. 9., S. 18). Dabei sind jedoch die veränderten Anregungs-Parameter zu berücksichtigen ($E = 15$ mJ, $\tau = 50$ ms).
- * Die Zunahme eines Teilsignals bei kleinen Strömungsgeschwindigkeiten ($v_y = 0,2$ mm/s) ist ausgeprägt: das in Strömungsrichtung hintere (obere) Signalmaximum nimmt zunächst kontinuierlich zu. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten kehrt sich dieser Effekt jedoch um ($v_y > 3$ mm/s).
- * Es findet eine deutliche Verschiebung des Nullpunktes in Strömungsrichtung statt.
- * Bei hohen Strömungsgeschwindigkeiten ändert das phasenabhängige Lock-In Signal unterhalb des ursprünglichen Anregungslaser-Mittelpunktes sein Vorzeichen (s. Abb. 5. 8.). Dabei bildet sich in Abb. 5. 11 ein positives Maximum bei $y = -0,1$ mm aus, welches sich mit zunehmendem v_y kaum verschiebt.

Die Erklärung der Zunahme des Ablenkungssignals $S(0^\circ)$ und R bei zunehmender Strömung v_y im oberen Maximum kann so gedacht werden, daß die Strömungsgeschwindigkeit v_y selbst durch die Temperatur über Dichte ρ und dynamischer Viskosität η beeinflusst wird. Die thermische Linse wirkt aufgrund des temperaturabhängigen Dichtegradienten $d\rho/dy$ als Strömungshindernis, siehe Abb. 5. 12.. Mit diesem $d\rho/dy$ geht einher ein Gradient für die dynamische Viskosität, $d\eta/dy$. Im unteren Teil der thermischen Linse beschleunigt die Strömung, um dann am oberen Ende aufgrund der Dichtezunahme wieder „abgebremst“ zu werden. Dieser Abbremsvorgang äußert sich nun wiederum in einem höheren Temperatur- und Brechungsindex-Gradienten, während sich die Beschleunigung abschwächend auf das Signalverhalten in der unteren Hälfte auswirkt. Als Berechnungsansatz für dieses Problem kann das parabolische Geschwindigkeitsprofil in Gl. 8. 37. (Anhang, S. 95) genommen werden. Für kleine Strömungsgeschwindigkeiten lassen sich mit dieser Berechnung recht gut übereinstimmende Ergebnisse erhalten.

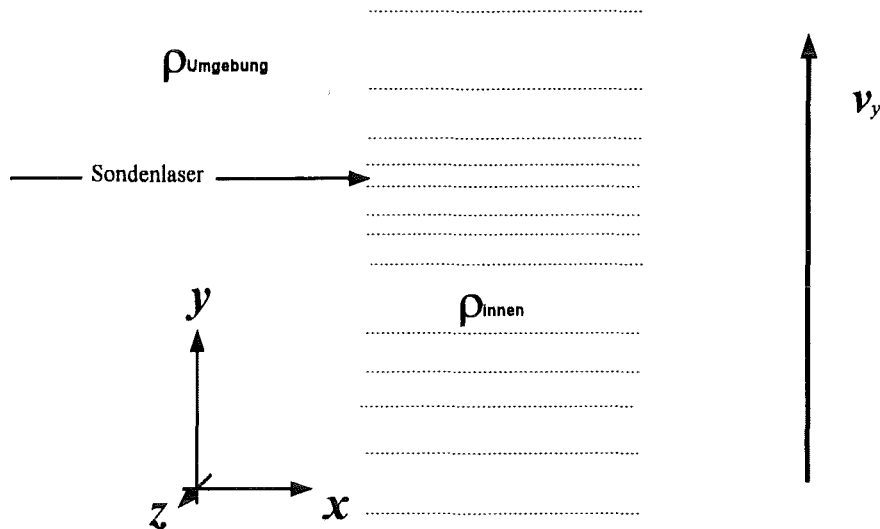


Abb. 5. 12. Zylindrisch fokussierte Thermische Linse (Isothermen) im fließenden Medium mit Geschwindigkeit v_y , Dichteverhältnis: $\rho_{Umgebung} > \rho_{Innen}$

Ein weiteres Phänomen ist die unterschiedliche Größe des positiven und negativen Maximums bei stationärer Messung, wie in Abb. 3. 7. und 3. 9. (Seiten 16 und 18) zu sehen. Die Ergebnisse der Durchflußmessungen weisen darauf hin, daß dieser Effekt durch freie Konvektion hervorgerufen werden kann, die in Richtung der Strömung wirkt, so daß sich die thermische Linse ähnlich wie in Abb. 5. 12. ausbildet. Diese kommt jedoch im Unterschied zur Strömung erst innerhalb und über dem Anregungslaserstrahlzentrum zum Tragen.

Kapitel 6

Temperaturabhängigkeit der Messungen

6. 1. Allgemeine Betrachtung der Temperaturabhängigkeit

Bei der in diesem Kapitel angewendeten Betrachtungsweise soll zunächst von der vereinfachten Berechnung des photothermischen Ablenkungssignals Φ ausgegangen werden. Über eine Betrachtung von temperaturabhängigen physikalischen Funktionen, wie des Brechungsindexgradienten dn/dT , der Dichte ρ usw. kann dann deren Einfluß auf das $\Phi(T)$ abgeschätzt werden. Der Vergleich der gemessenen Ablenkungswerten zeigt sowohl Übereinstimmung aber auch signifikante Abweichungen bei größeren Analytkonzentrationen mit den berechneten $\Phi(T)$. Bei dieser vereinfachten Betrachtung wird die freie Konvektion außer Acht gelassen. Konvektion führt zu einer asymmetrischen Verformung des Ablenkungsprofils (vgl. Abb. 3. 9., (S. 18).

Die Berechnung des photothermischen Signals zeigt eine Proportionalität zu folgenden Größen nach Gl. 6. 1. (Anhang s. S. 91), die hier mit den auftretenden Temperaturabhängigkeiten dargestellt ist :

$$\Phi(y,t) = - \frac{1}{n(T)} \left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_p (T) \cdot \frac{\alpha(T) E}{\rho(T) \cdot c_p(T) \cdot \sqrt{2\pi}} \frac{2 y}{\sqrt{(\omega^2 + 2D_T(T) \cdot t)}} \cdot e^{-\frac{y^2}{2(\omega^2 + 2D_T(T) \cdot t)}} \quad (6. 1.)$$

Hierbei ist $\partial n / \partial T |_p$ die temperaturabhängige Brechungsindexänderung mit der Temperatur, $\alpha(T)$ die über die Dichte temperaturabhängige Extinktion, $n(T)$ der Brechungsindex, $\rho(T)$ die Dichte, $c_p(T)$ die Wärmekapazität und der Ausdruck $(\omega^2 + 2D_T(T) \cdot t)$ steht für den effektiven Radius ω_T der thermischen Linse. Der Radius ω_T der thermischen Linse ist somit abhängig vom Zeitpunkt t und von der Temperaturleitfähigkeit $D_T(T)^{1/2}$ abhängig, welche sich im gemessenen Temperaturbereich von 5-90 °C um etwa 8% ändert. Der Zeitpunkt t bleibt konstant (τ_p bzw. τ_m).

Unter der Annahme, daß die Extinktion $\alpha(\rho)$ hauptsächlich direkt linear abhängig von der Dichte ρ ist, kürzen sich diese beiden Abhängigkeiten heraus. Da die beiden Abhängigkeiten von $\omega(T)$ im Nenner bzw. Exponenten gegenläufig sind, ist kein großer Einfluß zu erwarten, auch beträgt die Änderung von ρ im Temperaturbereich von 5-90 °C nur 2%. Die Wärmekapazität c_p von Wasser ändert sich nicht linear um maximal 1-2%. Dieselbe geringe Abhängigkeit gilt in größerem Maße für den Brechungsindex n_0 [WEAST 1974, SPEAR et al. 1993].

Die photothermischen Ablenkung ist somit direkt abhängig von dem Brechungsindex-Gradienten $dn/dT = f(T)$, der den Haupteinfluß auf die Temperaturabhängigkeit des Signals ausübt. Hier liegt in Relation zu den anderen Größen die stärkste Temperaturabhängigkeit vor; dn/dT steigt im Temperaturbereich von 20 bis

60 °C nicht linear c.a. auf das 2,7-fache an. Aufschluß darüber bringt ein Vergleich mit der *Lorentz-Lorenz* Theorie, und mit Literaturwerten [ABBATE et al. 1976, 1978].

Bringt man die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex nur in Relation zur Dichteänderung $d\rho/dT$, bedeutet dieses, daß allein die thermische Ausdehnung für dn/dT bestimmend ist. Für diesen Fall läßt sich die *Lorentz-Lorenz* bzw. *Clausius-Mosotti* Beziehung verwenden [HIRSCHFELDER et al. 1964, S. 858; BORN 1933]:

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = P_s, \quad (6.2.)$$

mit der spezifischen Refraktion P_s . Diese ist für die meisten Flüssigkeiten unabhängig von Druck und Temperatur [BORN 1933, §76]. Bildet man daher die 1. Ableitung dieser Funktion nach der Temperatur T mit $P_s = \text{const.}$, so folgt die Beziehung:

$$-\frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dT} (n^2 - 1) + \frac{6n}{(n^2 + 2)} \frac{dn}{dT} = 0 \quad (6.3.)$$

Wird eine Lösung oder ein Gas verwendet, so kann man den thermischen Ausdehnungskoeffizienten β verwenden, nach $\beta = -(1/\rho)(d\rho/dT)$ und erhält dann aus Gl. 6. 3.:

$$-\frac{dn}{dT} = \frac{\beta}{6n} \cdot (n^2 - 1) \cdot (n^2 + 2), \quad (6.4.)$$

wobei $\beta = \beta(T)$. Es lassen sich jedoch mit der Lorentz-Lorenz Formel z. B. interferometrische Ergebnisse nicht sehr genau beschreiben, nach [BEYSENS et al. 1977]. Diese experimentellen Ergebnisse liegen dort etwa 5%-10% unter den berechneten Werten.

[ABBATE et al. 1978] setzen für ihre interferometrischen Meßergebnisse für zweifach destilliertes Wasser die folgende empirische Gleichung ein:

$$-\frac{dn}{dT} = B \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{T - T_0}{T_k}\right) \right] \quad (6.5.)$$

mit $B = 26,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $T_0 = 2,0 \text{ °C}$ und $T_k = 48,5 \text{ °C}$ als beste Näherung ihrer Meßpunkte. Sie erhalten eine mittlere Standardabweichung σ ihrer experimentellen Daten von $\sigma = 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Der Wert von T_0 mit $dn/dT = 0$ liegt tiefer als $d\rho/dT$ und kann mittels einer genaueren Ableitung der Lorentz-Lorenz Gleichung erklärt werden [FRANKO et al. 1991]. Leitet man Gl. 6. 2. unter Berücksichtigung der spezifischen Refraktion $P_s(T)$ ab, so folgt:

$$\frac{6n}{(n^2 + 2)^2} \frac{\partial n}{\partial T} = \frac{\partial P_s}{\partial T} \rho + \frac{\partial \rho}{\partial T} P_s \quad (6.6.)$$

Die Werte für P_s und ρ sind positiv und dP_s/dT ist negativ. Daher geht dn/dT durch den Nullpunkt, wenn $d\rho/dT$ noch positive Werte zeigt, d. h. für Wasser unterhalb von 4 °C.

6. 2. Aufbau der thermostatisierbaren Küvettenhalterung

Alle temperaturabhängigen Messungen mit der photothermischen Ablenkung sind im UV bei der voreingestellten Anregungswellenlänge $\lambda = 364 \text{ nm}$ und $E = 17 \text{ mJ}$ ($\tau_p = 0,11 \text{ s}$, cw-moduliert) durchgeführt worden. Da reines Wasser bei dieser Wellenlänge kaum absorbiert, wurde eine wässrige Lösung Analyten *DNOC* verwendet. Für die temperaturabhängigen Messungen ist die Halterung der Meßküvette modifiziert, wie in Abb 6. 1. dargestellt wird.

Eine thermostatisierbare Küvettenhalterung sorgt für eine Temperatureinstellung des Mediums. Zur gleichmäßigen Temperaturverteilung um die Küvette dient ein massiver Aufbau aus Messing; um eine schnellere Übertragung der Wärme auf die Lösung in der Küvette zu erreichen, ist diese mit einem Magnetrührer versehen. Der Messingblock kann mit einem Wasser-Glykollgemisch temperiert werden, welches von einem externen Thermostaten stammt, wobei eine Temperatur zwischen $0-90 \text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden kann. Um Kondenzwasserbildung an den Küvettenfenstern im unteren Temperaturbereich ($T < 20 \text{ }^\circ\text{C}$) zu vermeiden, können diese von außen mit getrockneter Luft umspült werden.

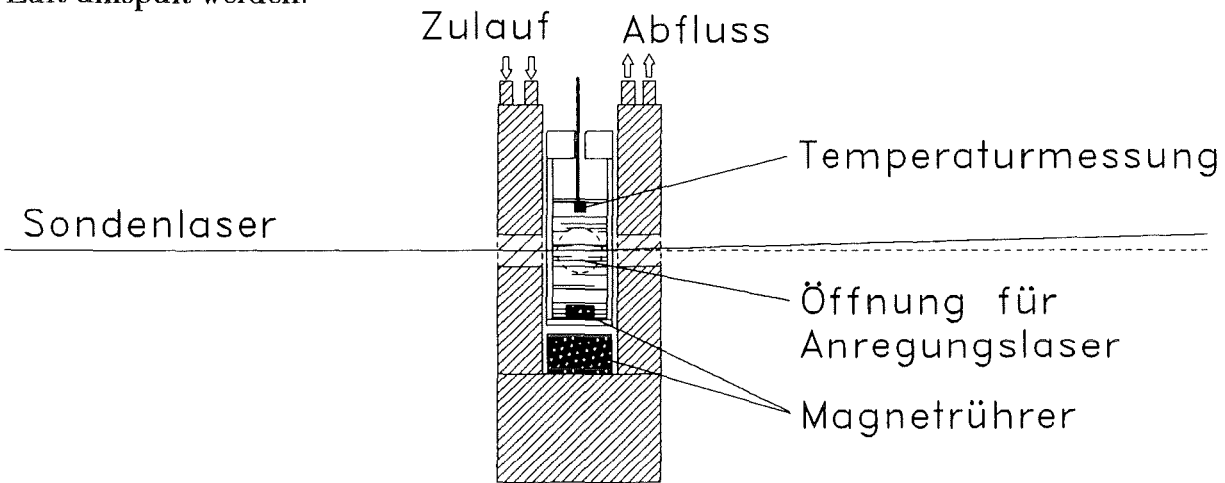


Abb. 6. 1. Schnitt durch die x,y -Fläche der thermostatisierbaren Meßzellenhalterung mit Temperaturmessung. Anregungslaserstrahl senkrecht zur Bildebene. Thermische Isolierung gegenüber übrigen Aufbau nicht eingezeichnet.

Für Referenzmessungen mit konzentrierten Lösungen diente ein gewöhnliches Refraktometer, mit einer maximalen Ablesegenauigkeit von bis zu vier Stellen hinter dem Komma (*Leitz, Oberkochem*).

6. 3. Ergebnisse der photothermischen Ablenkung

6. 3. 1. Messungen mit DNOC

Um die Meßkurve sowohl mit der Regression von [ABBATE et al. 1976] als auch der Lorenz-Lorentz-Theorie vergleichen zu können, ist der Anfangspunkt der theoretischen Kurven auf den gemessenen Ablenkungswert bei T_0 kalibriert, nach:

$$\Phi(T)_{theor.} = \frac{\Phi(T_0)}{\left. \frac{dn}{dT}(T_0) \right|_{theor.}} \cdot \left. \frac{dn}{dT}(T) \right|_{theor.} \quad (6.7.)$$

So läßt sich so auch $dn/dT(T)$ aus $\Phi(T)$ berechnen, was weiter unten angewendet wird.

Als Vergleichsmaß für den Verlauf der Meßwerte mit der theoretischen Kurve dient nun der *Standardschätzfehler* σ_{reg} , der die Genauigkeit der photothermischen Ablenkung, d.h. die Dispersion mit berücksichtigt.

Zunächst wurde eine wäßrige Lösung des Pestizids *DNOC* verwendet, bei geringer Konzentration ($c_{DNOC} = 47,5 \mu\text{g/l}$ mit $a_{10} = 0,004 \text{ cm}^{-1}$). Das Refraktometer zeigte bei dieser Konzentration unverändert das n_0 von reinem Wasser an: $n_{0(25^\circ\text{C})} = 1,3325$. Die photothermischen Messungen in Abb. 6. 2. wurden in einem Temperaturbereich von 20 - 60 °C erhalten.

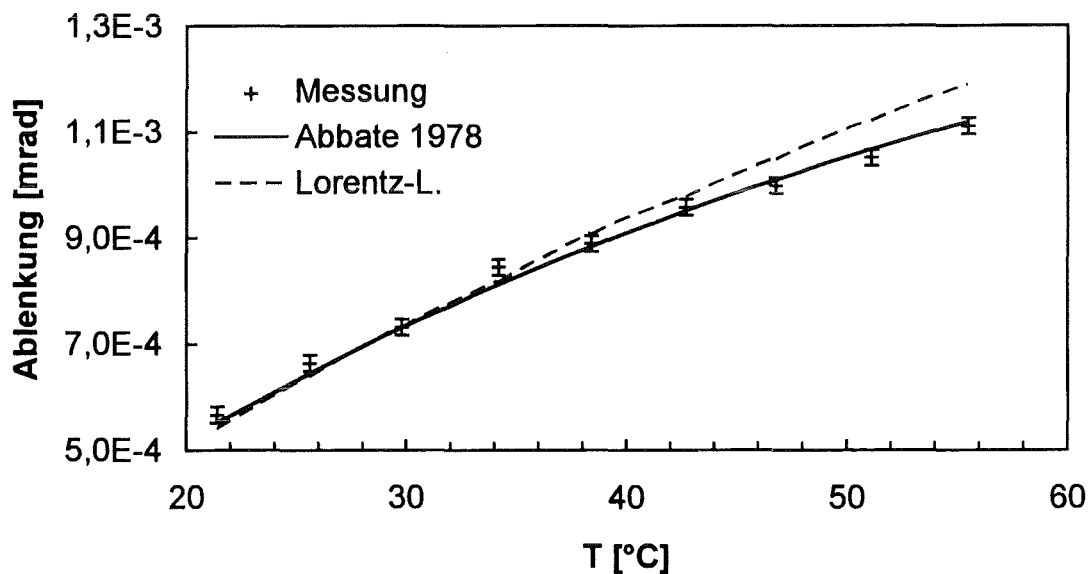


Abb. 6. 2. Das Verhalten von Φ in Abh. von der Temperatur (°C), selbst erhaltene Meßpunkte [Messung], nach Gl. 6. 5. [ABBATE] und Gl. 6. 4. [LORENTZ-L.]. Referenzpunkt $T_0 = 30 \text{ °C}$ (*DNOC*: $a_{10} = 0,004 \text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 364 \text{ nm}$; $E = 17 \text{ mJ}$; $\tau = 0,11 \text{ s}$).

Der Vergleich ergibt einen *Standardschätzfehler* der gemessenen Werte von Abbate's Regression (Gl. 6. 5.) $\sigma_{Reg} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mrad}$, bezogen auf Φ . Bezieht man den *Standardschätzfehler* auf dn/dT , so erhält man ein $\sigma_{Reg} = 0,27 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Der nun mögliche Vergleich mit dem $\sigma_{Reg} = 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ aus ABBATE's Meßreihe und seiner Regression zeigt, daß die photothermische Ablenkung eine ähnliche Übereinstimmung erreicht. Die Standardabweichung zur Berechnung nach Lorentz-Lorenz beträgt das Dreifache: $\sigma_{Reg} = 4,3 \cdot 10^{-5} \text{ mrad}^{-1}$, bezogen auf Φ , bzw. $\sigma_{Reg} = 0,6 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Bei tiefen Temperaturen setzt sich der Trend für denselben Analyten fort (Abb. 6. 3.). Um noch meßbare Signale zu erhalten wurde jedoch bei dieser Meßreihe die Konzentration des *DNOC* auf das 100-fache, auf $4750 \mu\text{g/l}$ ($a_{10} = 0,4 \text{ cm}^{-1}$) erhöht. Eine Messung im Refraktometer ergab $n_0 = 1,3326$, bei 25 °C , d. h. es konnte mit diesem Gerät ein Unterschied von $\Delta n = 0,0001$ gegenüber Wasser festgestellt werden. Es zeigte sich jedoch bei der Ablenkungsmessung keine Umkehr des Vorzeichens von Φ bei

$T = 2\text{ °C}$, wie für reines Wasser nach [ABBATE 1978] oder [FRANKO et al. 1989] erwartet, was mit der Veränderung der Lösung durch das DNOC erklärt werden kann.

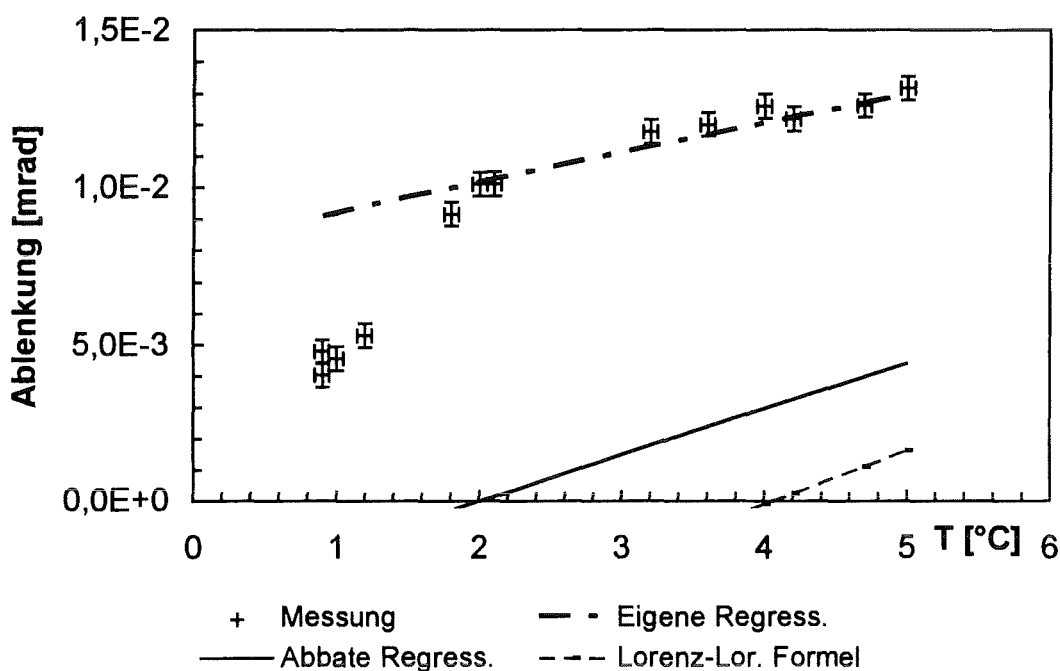


Abb. 6. 3. Das Abknicken des Ablenkungssignals bei tiefen Temperaturen bei 2 °C. berechnung nach Gl. 6. 4 Lorenz-Lorentz; Gl. 6. 5. [ABBATE et al. 1978] und mit eigenen Parametern (siehe Text, DNOC: $a_{10} = 0,4\text{ cm}^{-1}$; $\lambda = 364\text{ nm}$, s.o.)

Das Abknicken des Meßwerteverlaufs bei 2 °C in Abb. 6. 3 deutet auf eine Veränderung des Analyten in der Lösung hin und kann durch Veränderungen der Löslichkeit bei der eingesetzten rel. hohen Konzentration erklärt werden. Die Regressionskurve von Abbate liegt unter den Meßwerten. Eine selbst erstellte Regression nach Gl. 6. 5. mit dem einzigen veränderten Parameter $T_0 = -7,6\text{ °C}$ (Verschiebung) ergibt ein $\sigma_{Reg} = 0,43 \cdot 10^{-5}\text{ K}^{-1}$, bezogen auf dn/dT . Dabei wurden von der Regression die vier Meßwerte im unteren Temperaturbereich ausgenommen.

Andere Ergebnisse für DNOC können jedoch bei der gepulst angeregten photothermischen Ablenkung in Abb. 6. 4. beobachtet werden. Als Parameter gelten: $c_{DNOC} = 475\text{ µg/l}$ mit $a_{10} = 0,04\text{ cm}^{-1}$, $E = 10\text{ mJ}$ bei $\lambda = 364\text{ nm}$, Pulsfrequenz $f = 2\text{ Hz}$.

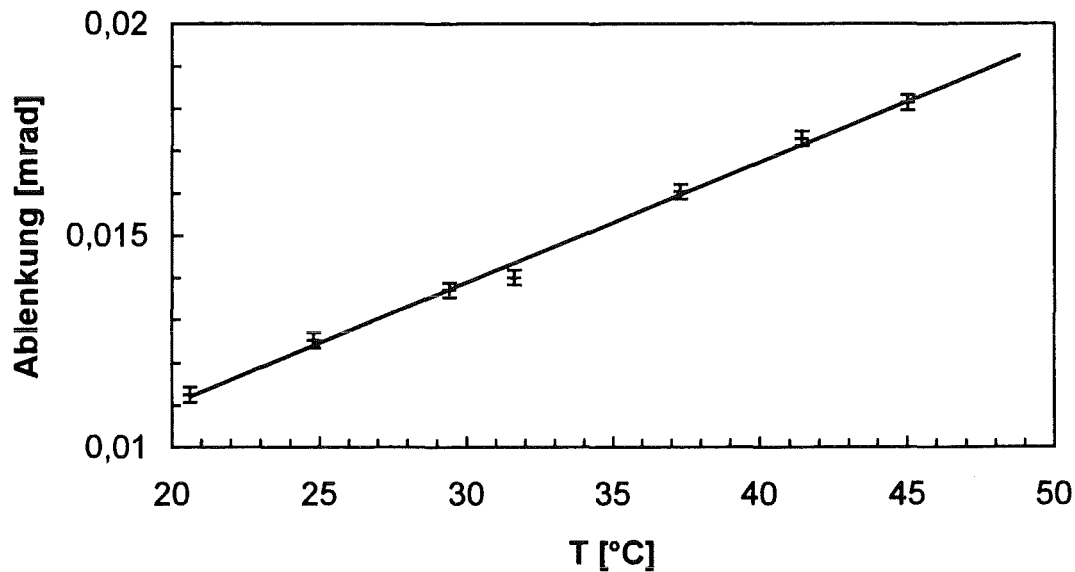


Abb. 6. 4. Das Verhalten des Ablenkungssignals in Abhängigkeit von der Temperatur (°C), gepulste Anregung. DNOC: $a_{10} = 0,04 \text{ cm}^{-1}$; $E = 10 \text{ mJ}$ bei $\lambda = 364 \text{ nm}$.

Das photothermische Ablenkungssignal verläuft nun linear, die Regression für reines Wasser nach Abbate lässt sich daher nicht mehr anwenden. Für eine lineare Regression lautet der mittlere Standardschätzfehler: $\sigma_{Reg} = 0,14 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, mit Abbates Regression folgt: $\sigma_{Reg} = 0,76 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, bezogen auf dn/dT .

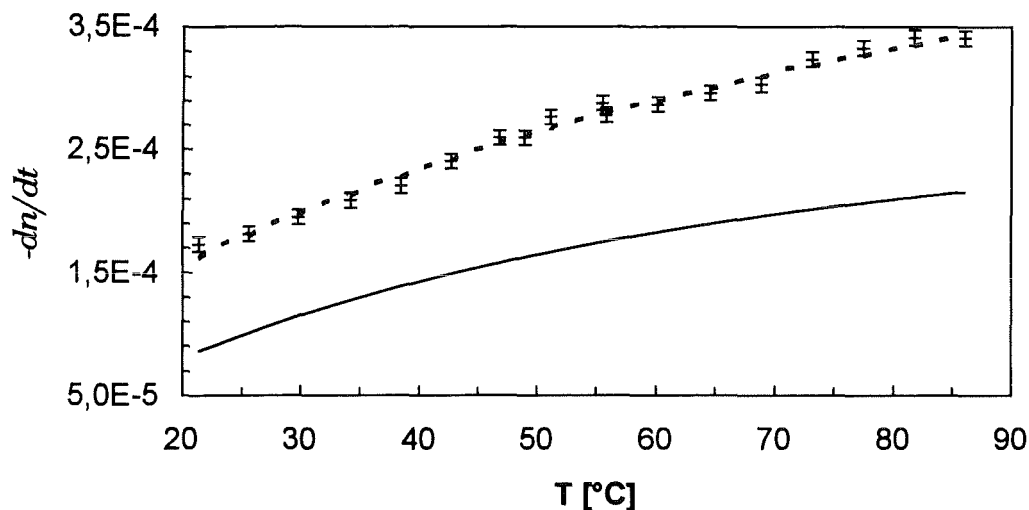
Die temperaturabhängigen Ablenkungssignale zeigen, daß bei der photothermischen Ablenkung durchaus auf die Einhaltung einer konstanten Temperatur geachtet werden muß. Darin liegt gleichzeitig eine Schwierigkeit für Durchfluß und Onlinemessungen. Für diesen Fall ist bei exakten Konzentrationsmessungen eine gleichzeitige Temperaturmessung und Kalibration notwendig.

6. 3. 2. Messung einer Erbiumlösung

Mit einer externen Kalibrierung mit einem Refraktometer kann, wie die Messung von Abb. 6. 2. zeigte, dn/dT mittels der cw-modulierten photothermischen Ablenkung gemessen werden. Eine Wellenlängenabhängigkeit des Brechungsindex wird bei den photothermischen Ablenkungsmessungen über eine Kalibration berücksichtigt, da mit dieser Methode nur Relativmessungen möglich sind. Nimmt man dabei einen Analyten, der die Lösungseigenschaften stärker verändert, so wirkt sich das auf den Kurvenverlauf von $dn/dT = f(T)$ deutlich aus. Die in Abb. 6. 5. dargestellte Messung enthält Erbium als Absorbens, welches u. a. eine schmale Absorptionslinie bei genau $\lambda = 364 \text{ nm}$ besitzt.

Die Erbiumlösung liegt bei einer Konzentration von $c = 0,16 \text{ mg/l}$, ($a_{10} = 5,3 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$) in 1-N Perchlorsäure vor. Aufgrund des Säuregehaltes ist eine starke Änderung von n_0 und dn/dT zu erwarten, was Messungen mit dem Refraktometer bestätigen: $n_0(25^\circ\text{C}) = 1,3398$. Dieses ist eine Änderung gegenüber Wasser von $\Delta n = +0,0074$, mit dem Refraktometer durchaus meßbar. Für dn/dT läßt sich mit dem Refraktometer ein $dn/dT(25^\circ\text{C}) = -1,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ermitteln. Auf die Temperaturabhän-

gigkeit des Brechungsindex kalibriert, wurde die Messung der Abb. 6. 5. im Temperaturbereich von 20 bis 90°C durchgeführt.



+ Messung — Abbate Regress. - - - Eigene Regress.

Abb. 6. 5. Das Verhalten von dn/dT in Abh. von der Temperatur ($^{\circ}\text{C}$), selbst erhaltene Meßpunkte [Messung] nach Gl. 6. 5. mit eigenen Parametern [Eigeme Regress.] und nach [ABBATE] (siehe Text, Erbium, $\lambda = 364 \text{ nm}$)

Die erhaltenen Meßwerte liegen deutlich über denen für reines Wasser, wie der Vergleich mit der unveränderten Regressionskurve von Gl. 6. 5. zeigt. Eine Anpassung dieser Regression erfolgt mit den Parametern: $B = 46,1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $T_0 = -9,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ und $T_k = 70,1 \text{ }^{\circ}\text{C}$ als beste Näherung an die Meßpunkte; der Standardschätzwert lautet: $\sigma_{\text{Reg}} = 0,59 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Diese Werte unterscheiden sich deutlich von denen die [ABBATE et al. 1976] erhielten (s.o., $B = 26,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, $T_0 = 2,0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $T_k = 48,5 \text{ }^{\circ}\text{C}$ mit $\sigma = 0,2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$).

[FRANKO et al. 1991, 1989, 1989+] berichten in mehreren Artikeln über die Möglichkeit, präzise Messungen des Temperaturverhaltens von dn/dT von Wasser mittels des kollinearen „thermal-lensing“ Verfahrens.

Kapitel 7

Schlußbetrachtung

An dieser Stelle werden die in dieser Arbeit beobachteten Eigenschaften der photothermischen Ablenkung zusammenfassend aufgeführt und diskutiert.

Das wichtigste Charakteristikum der transversalen photothermischen Ablenkung ist die Detektionsmethode, die keine Intensitätsänderung, sondern die Ortsänderung Δs des Lichtflecks des Sondenlasers auf dem positionsempfindlichen Detektor mißt. Die Ortsänderung wird durch einen Temperaturgradienten dT/dy in der Meßlösung hervorgerufen, der über den Brechungsindex-Gradienten dn/dT bzw. dn/dy den Sondenlaserstrahl ablenkt. Die Gradienten wiederum entstehen durch die Absorption des Anregungslaserlichtes bzw. der in Wärme umgewandelten Lichtenergie. Die eigentliche Detektion erfolgt auf kleinstem Raum in der Meßlösung, wobei die Dimension der Küvette keine Rolle spielt; beeinflussend ist vielmehr die radiale Ausdehnung und Energieverteilung dE/dy des Anregungslichtstrahls. Das sog. „Detektionsvolumen“ V_{det} im Kreuzungspunkt von Sonden- und Anregungslaserstrahl ist daher klein ($V_{det} \approx 0,2 \text{ mm}^3$). Ebenso klein kann der Spalt zwischen Glaswand, wo der Anregungslaserstrahl eintritt, und dem Detektionsvolumen gehalten werden ($d = 0,1 \text{ mm}$). Dies ist für die Messung von Farbstoffen hoher Extinktion wichtig; da bei zu großem Abstand die Anregungsenergie beim Erreichen des Detektionsvolumen zu sehr abgeschwächt ist, was zu nichtlinearen Meßreihen führt. Weiterhin bedeutet das kleine Detektionsvolumen, daß mit der photothermischen Ablenkung kleinste Mengen nachgewiesen werden können.

Für die Konzentrationsabhängigkeit der photothermischen Ablenkung von einem Absorbens (*DNOC*) in Lösung kann in dieser Arbeit bestätigt werden, daß dieses Verfahren ein konventionelles Gitterspektrometer bezüglich der Nachweisgrenze im UV-Bereich ($\lambda = 364 \text{ nm}$) um eine Größenordnung überragt ($\alpha_{PTA} = 1 \cdot 10^{-4}$ bzw. $\alpha_{SPC} = 15 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$). Die Nachweisgrenze wurde bei einer Ablenkungsstrecke von $x_d = 150 \text{ mm}$ gemessen. Messungen mit zehnfachem Abstand x_d (1500 mm) wurden von [BOHNERT et. al. 1990] durchgeführt ($\lambda = 364 \text{ nm}$) und ergaben für *DNOC* eine um den Faktor 3 verkleinerte Nachweisgrenze von $\alpha_{10} = 0,3 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ bzw. $0,4 \text{ µg/l}$. Damit stehen die Messungen des verkleinerten Aufbaus in Relation besser da.

In der Trinkwasserverordnung wird für ein einzelnes Pestizid eine Nachweisgrenze von $0,1 \text{ µg/l}$ gefordert [TRINKWASSERVERORDNUNG 1986]. Dieser Wert kann erreicht werden durch weitere Verbesserungen der transversalen photothermische Ablenkung, wie die Mehrfachspiegelung (Multipassing) von Anregungs- und Sondenlaserstrahl durch die Küvette.

Bei Experimenten kann ein großer Linearitätsbereich der konzentrationsabhängigen Signale über fünf Größenordnungen festgestellt werden ($\alpha_{10} = 1 \cdot 10^{-4}$ bis $\alpha_{10} = 10 \text{ cm}^{-1}$), ohne daß eine Änderung der Meßanordnung vorgenommen werden muß (Schichtdicke etc.). Darüber hinaus läßt sich bei nichtlinearem Signalverlauf bei noch höheren Extinktionen messen. Das Gitterspektrometer zeigt demgegenüber einen maximalen Meßbereich von drei Größenordnungen ($\alpha_{10} = 1,5 \cdot 10^{-3}$ bis $\alpha_{10} = 4 \text{ cm}^{-1}$).

Bei den Untersuchungen von eigentlich nicht absorbierenden Polystyrol Kolloiden mit verschiedener Partikelgröße können anhand des thermischen Verhaltens bei cw-modulierter Anregung zwei Typen unterschieden werden: Kolloide mit kleinem Partikelradius ($r_p = 8$ und $r_p = 30 \text{ nm}$) zeigen lineare Konzentrationsabhängigkeiten mit der

photothermischen Ablenkung, während Kolloide mit großem Partikelradius ($r_p = 110$ und $r_p = 240$ nm) exponentiell zunehmende Konzentrationsmeßreihen liefern, bei wesentlich gesteigerter Empfindlichkeit. Dabei liegen die Größenverhältnisse der kleinen Partikel so, daß Rayleigh-Streuverhalten angenommen werden kann (Parameter $x_s = 2\pi r/\lambda < 0,8$); bei den großen Partikeln ist Mie-Streuung anzunehmen ($x_s > 0,8$). Das photothermische Ablenkungssignal kleiner Partikel in Lösung verhält sich so wie das eines „echt“ gelösten absorbierenden Analyten; eine Näherung für das Verhalten der großen Partikel kann über eine Lösung der Fourierschen Differentialgleichung für diskontinuierliche Systeme erhalten werden. Der erwähnte Unterschied zwischen großen und kleinen Partikeln tritt jedoch nicht so ausgeprägt bei gepulster Anregung auf, da hier die Zeitverhältnisse (Pulsdauer) für die Wärmeausbreitung und nichtlineare Überlagerung zu kurz sind. Somit läßt sich gerade die photothermische Ablenkung zur Untersuchung von Farbstoffsuspensionen weiterentwickeln, da das „thermal lensing“ oder alle anderen Meßmethoden, die eine Lichtintensität messen, durch das Streulicht stark gestört werden.

Die gepulste photothermische Ablenkung bietet sich aufgrund ihres Meßbereiches bei gleichzeitiger Nachweisempfindlichkeit für Messungen in fließenden Systemen an, so z. B. als Detektionssystem für die Chromatografie. Hierbei ist das geringe benötigte Volumen von Vorteil, wie bei der *Hochdruck-Flüssigkeits Chromatografie (HPLC)* zur Trennung von Pestiziden oder der *Kapillar-Elektrophorese*.

Die Messungen der moduliert angeregten photothermischen Ablenkung im fließendem Medium zeigen eine Wanderung und Verformung des mit einem Lock-In Verstärkers phasenabhängig gemessenen Temperaturgradienten. Ebenso ändert sich deutlich der Verlauf des zeitabhängigen Signals. Eine asymmetrische Änderung des Ablenkungsprofils, die durch freie Konvektion erklärt werden kann, ist schon bei stationären Messungen zu beobachten. Eine phasenunabhängige Messung zeigt demgegenüber eine wesentlich geringere Abhängigkeit von der Durchflußgeschwindigkeit v_p , was auch schon für die gepulste Anregung wegen der kurzen Pulsdauer gilt.

Temperaturabhängige Messungen zeigen einen Anstieg des photothermischen Ablenkungssignals bei zunehmender Gesamttemperatur des Mediums, die bei der moduliert angeregten Ablenkung fast ausschließlich mit der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex-Gradienten $dn/dT = F(T)$ erklärt werden kann. Meßreihen mit einer schwachen Analytkonzentration und cw-modulierter Anregung liefern eine gute Übereinstimmung mit den interferometrisch erhaltenen Werten für dn/dT für Wasser von anderen Autoren. Aber auch in diesem Falle zeigt die gepulst angeregte Ablenkung abweichendes, lineares Verhalten.

Somit behauptet die transversale photothermische Ablenkung als einzigartige Methode für Kolloidlösungen, wie sie in realen Lösungen aus der Umwelt vorkommen, ihren Platz. Die Durchflußmessungen zeigten, daß auch „Echtzeit“ oder „Online“ Messungen, wie sie besonders bei laufenden industriellen Prozessen erforderlich sind, möglich sind. Hierbei können auch große Konzentrationsunterschiede erfaßt werden. Mikrosystemtechnische Lösungen wie die Verwendung von Diodenlasern, Gradientenindexlinsen, Lichtleitern oder mikromechanischen Komponenten (Pumpen, Durchflußzellen) können diese Methode vervollkommen.

Anhang

8. 1. Thermische Ablenkung

Zum erweiterten Verständnis und zur Interpretation einiger Experimente wird im folgenden ein einfaches Modell der thermischen Linse dargestellt. Dabei wird wieder von der orthogonalen Versuchsanordnung, hier Abb. 8. 1., ausgegangen.

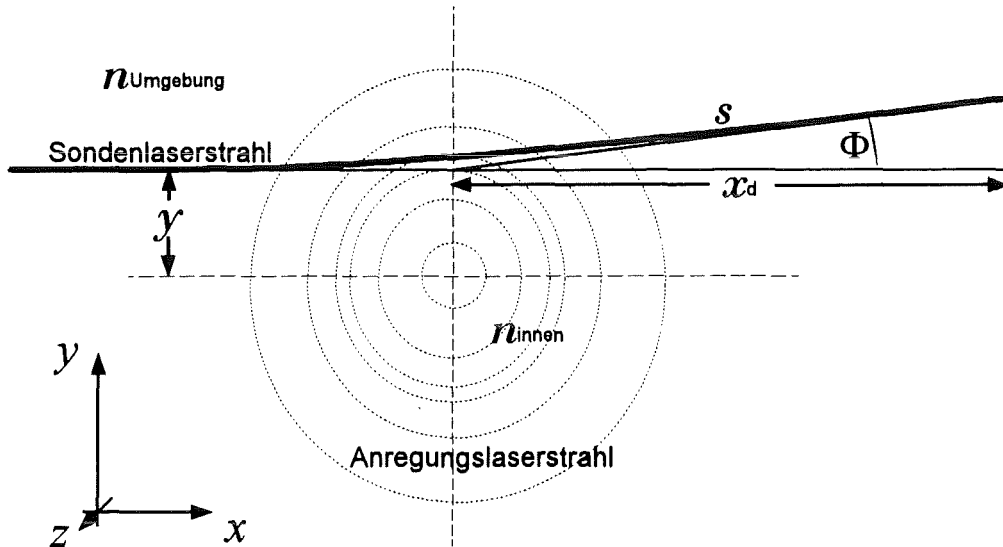


Abb. 8. 1. Ablenkung Φ eines Lichtstrahls s am Rand der thermischen Linse. Anregungslaserstrahl auf der z -Achse senkrecht zur Bildebene.

Der hier rund dargestellte Anregungslaserstrahl verläuft senkrecht zur Bildebene und legt die Richtung der z -Achse fest. Der Sondenlaserstrahl breitet sich parallel zur x -Richtung aus und definiert die x,y -Ebene. Gemessen wird der Ablenkungswinkel $\Phi(y)$ in Abhängigkeit vom Abstand y zwischen Anregungslaserstrahl und Sondenlaserstrahl.

Als Flüssigkeit möge ein optisch nicht absorbierendes Medium dienen. Wärmezufuhr aufgrund von Rayleigh- und Ramaneffekt wird vernachlässigt. Unter diesen Umständen wird praktisch keine Ablenkung beobachtet. In einer absorbierenden Lösung wird durch die ortsabhängige Ablenkung $\Phi(y)$ die thermische Linse beobachtet. Die Größe des Ablenkungswinkels $\Phi(y)$ bei einer festen Position y , bzw. die Brennweite der thermischen Linse ist im linearen Bereich der Konzentration proportional. Diese Abhängigkeit des Ablenkungswinkels von der Konzentration bedingt die Bedeutung dieser Methode für die Analytik.

Im folgenden wird zunächst Φ als Funktion des Brechungsindex-Gradienten dn/dy ermittelt, der durch die Temperaturabhängigkeit von n entsteht. In Anlehnung an die Literatur wird dabei angestrebt, ein analytisches (formelmäßiges) Resultat und keine numerische Lösung zu erhalten, auch wenn das Resultat nur näherungsweise für kleine Winkel Φ gilt.

Anschließend wird das Kurzzeittemperaturprofil bestimmt, das durch die Absorption von Strahlungsenergie entsteht. Durch Wärmeleitung entsteht aus dem Anregungsprofil die thermische Linse. Dabei wird angenommen, daß es sich um einen Energietransport in Richtung des Temperaturgefälles handelt. Konvektion verzerrt die thermische Linse bzw. zerstört diese, wie man durch kräftiges Rühren zeigen kann. Bei laminarer Strömung wird die Linse mit der Strömung transportiert (Verschiebung des Ursprungs) und gleichzeitig aufgrund des Geschwindigkeitsgradienten verzerrt. Durch Messung des positionsabhängigen Ablenkungswinkels $\Phi(y)$ läßt sich die genaue Form der thermischen Linse experimentell feststellen.

Der Lösungsansatz über das *Fermatsche Gesetz*, unter Anwendung der Methode der Variationsrechnung lautet: Tritt eine ortsabhängige Änderung des Brechungsindex auf, so ändert sich die optische Weglänge, und es gilt für die Ausbreitung eines Lichtstrahls: Ein Lichtstrahl mit Geschwindigkeit v nimmt zwischen zwei Punkten A und B den Weg s , für den er die kürzeste Zeit t benötigt [z. B. KLEIN 1988, S.7ff, BAULE 1969, S. 4].

$$t = \int_A^B \frac{ds}{v}, \quad \delta t = 0 \quad (8.1.)$$

Mit dem Brechungsindex $n = c/v$ folgt für den optischen Weg η :

$$\eta = c \cdot t = \int_A^B n ds \quad (8.2.)$$

Da das Problem Zylindersymmetrie besitzt, kann man sich auf die x,y -Ebene beschränken, mit $y' = dy/dx$:

$$nds = f(x, y, y') dx = n(x, y) \cdot \sqrt{1 + y'^2} dx \quad (8.3.)$$

Aus dem Variationsprinzip folgt die *Eulersche Gleichung* [MARGENAU et al. 1965, Kap. 6]:

$$\frac{\partial f}{\partial y} - \frac{d}{dx} \frac{\partial f}{\partial y'} = 0 \quad (8.4.)$$

$$\frac{\partial f}{\partial y'} = n \frac{y'}{\sqrt{1 + y'^2}} = n \frac{dy}{ds} \quad (8.5.)$$

wobei $\sqrt{1 + y'^2} = \frac{ds}{dx}$ ist. Als zweites folgt:

$$\frac{\partial f}{\partial y} = \frac{\partial n}{\partial y} \cdot \sqrt{1 + y'^2} = \frac{\partial n}{\partial y} \frac{ds}{dx} \quad (8.6.)$$

Daraus erhält man mit Gl. 8. 4.:

$$\frac{\partial n}{\partial y} \cdot \frac{ds}{dx} = \frac{d}{dx} n \frac{dy}{ds} \quad (8.7.)$$

und weiter die Gleichung von [ROSE et al. 1986, Gl. 15; GUPTA 1988, Kap. 3]:

$$\frac{\partial n}{\partial y} = \frac{d}{ds} \left(n \frac{dy}{ds} \right), \quad (8.8.)$$

man erhält dann:

$$\frac{\partial n}{\partial y} \cdot ds = d \left(n \frac{dy}{ds} \right) \quad (8.9.)$$

und nach Integration entlang des Lichtpfades s :

$$\int \frac{\partial n}{\partial y} ds = n \frac{dy}{ds} \quad (8.10.)$$

und für die Ablenkungswinkel $dy/ds = \sin \Phi$ folgt,

$$\sin \Phi(y, t) = \frac{dy}{ds} = \frac{1}{n} \int \frac{\partial n}{\partial y} ds \quad (8.11.)$$

Im transversalen Fall ist $\sin \Phi$ somit proportional zum Brechungsindex-Gradienten dn/dy , integriert über den Weg ds des Sondenlasers. Sei $\sin \Phi = \Phi$:

$$\Phi(y, t) = \frac{1}{n} \int \frac{\partial n(x, y, t)}{\partial y} ds \quad (8.12.)$$

Mit $ds = \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2} dx$ folgt:

$$\Phi = \frac{1}{n} \int \frac{\partial n}{\partial y} \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{dy}{dx} \right)^2} dx \quad (8.13.)$$

Für kleine Φ ist dy/dx bzw. $(dy/dx)^2 \ll 1$, d. h.:

$$\Phi \approx \frac{1}{n} \int \frac{\partial n(x, y, t)}{\partial y} dx \quad (8.14.)$$

Die Ortsabhängigkeit von $n(x, y)$ wird nun alleine durch das Temperaturprofil des Anregungslasers bestimmt. Hierfür wird n um die Gleichgewichtstemperatur entwickelt:

$$n = n_0 + \left. \frac{\partial n}{\partial T} \right|_0 \Delta T(x, y), \quad (8.15.)$$

wobei dn/dT nach der Lorenz-Lorentz Gleichung berechnet werden kann (s. Kap. 6, Temperaturabhängigkeit).

Ersetzt man den räumlichen Brechungsindex-Gradienten dn/dy durch den Temperaturgradienten nach

$$\frac{dn(x, y, t)}{dx} = \frac{dn}{dT} \cdot \frac{dT(x, y, t)}{dy}, \quad (8.16.)$$

so läßt sich der Ablenkungswinkel Φ als Funktion des Temperaturgradienten berechnen:

$$\Phi = \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \int_x \frac{\partial T(x, y, t)}{\partial y} dx \quad (8.17.)$$

Dabei ist zu beachten, daß die Größe dn/dT vor dem Integral selbst sowohl von Temperatur als auch von der Konzentration abhängig ist. Die Temperaturabhängigkeit der photothermischen Ablenkung bzw. über dn/dT wurde in Kap. 6 untersucht. Bei diesen formalen Berechnungen sind diese Abhängigkeiten jedoch zunächst vernachlässigt.

8. 2. Das laserangeregte Temperaturprofil

Für die absorbierte Leistung ΔP in z -Richtung eines Mediums gilt nach *Lambert Beer*:

$$\begin{aligned} P &= P_0 e^{-\varepsilon c \Delta z} \\ P &= P_0 (1 - \varepsilon c \Delta z) \end{aligned} \quad (8.18.)$$

mit dem Extinktionskoeffizienten¹ ε , der Konzentration c und der Weglänge Δz durch das Medium. Für die aufgenommene Strahlungsleistung ΔP läßt sich für ein optisch dünnes Medium in der Lösung nähern:

$$P - P_0 = \Delta P = \varepsilon c P_0 \Delta z \quad (8.19.)$$

Arbeitet der anregende Laser im TEM_{00} -Mode (TEM: transversale elektromagnetischen Welle), so läßt sich die radiale Energieverteilung $P(r)$ des Laserstrahls als gaußförmige Verteilung beschreiben, die Zylindersymmetrie in x, y -Richtung besitzt.

$$\Delta P(x, y) = \frac{\varepsilon c P_0}{2\pi \omega^2} e^{-\frac{x^2+y^2}{2\omega^2}} dV \quad (8.20.)$$

mit dem Radius ω des Laserstrahls. Wird die absorbierte Energie $\Delta P dz$ vollständig in Wärme umgewandelt, wobei die Relaxationsvorgänge sehr viel schneller stattfinden als die Wärmeleitung, so gilt:

¹ Oft wird der dekadische Extinktionskoeffizient verwendet: $\varepsilon_{10} = \varepsilon / \ln(10)$

$$\dot{Q}(x, y) = \frac{\Delta P(x, y)}{dV}, \quad (8.21.)$$

wobei $\dot{Q}(x, y)$ die aufgenommene Wärme pro Zeit und Volumen ist.

Gefragt ist die Temperaturänderung, die während einer Laserpulsdauer τ_p durch den Energiepuls E erzeugt wird, $E = P \cdot \tau_p$:

$$\Delta T(x, y) = \frac{\varepsilon c E}{\rho c_p} \frac{1}{2\pi \omega^2} e^{-\frac{x^2+y^2}{2\omega^2}} \quad (8.22.)$$

Dieses Temperaturprofil beschreibt einen Zustand, bei dem die Moleküle ihre aufgenommene Strahlungsenergie als Wärmeenergie nur an die direkte Umgebung abgeben und der Transport in die weitere Umgebung noch nicht stattgefunden hat. Das Temperaturprofil entspricht einem Photo des Laserpulses.

Eine Veränderung des Temperaturprofils erfolgt jedoch, da Wärme infolge des Temperaturgradienten in Richtung des stärksten Gefälles transportiert wird, nach:

$$\dot{q} = -\lambda \text{grad}(T), \quad (8.23.)$$

mit dem Wärmeleitkoeffizienten λ . Damit gilt auch:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho c_p} \nabla^2 T \quad (8.24.)$$

mit der Temperaturleitfähigkeit $\lambda/\rho c_p$. Diese Erscheinung führt zu einer Aufweitung des -Radius ω in der x, y -Ebene.

Die Wärmeausbreitung wird jedoch zweitens durch die Druckwelle des auftretenden photoakustischen Effektes beschleunigt, was sich darin auswirkt, daß der Durchmesser der gemessenen thermischen Linse, ω_T , stets größer ist als der berechnete, ω .

Als drittes Transportphänomen ist die freie Konvektion zu berücksichtigen, die sich, als Schwerkrafteffekt, durch eine assymetrische Verformung der thermischen Linse bemerkbar macht, und über das Ablenkungsprofil $\Phi(y)$ festgestellt werden kann.

Hier wird nur die Wärmeleitung berücksichtigt. Die Lösung für Gl. 8. 24. läßt sich als Faltung zwischen der Anfangswärmeverteilung zur Zeit $t=0$ und der Zeitentwicklungsfunktion der Temperatur schreiben. Die Gleichung für die zweidimensionale Faltung lautet [BAULE 1969], mit der Temperaturleitfähigkeit $D_T = \lambda/\rho c_p$:

$$\Delta T = \frac{1}{4\pi D_T c_p \rho} \iint \frac{\dot{Q}_0(x', y')}{T} \cdot e^{-\frac{(x-x')^2+(y-y')^2}{4D_T t}} dx' dy', \quad (8.25.)$$

mit der Anfangswärmeverteilung $\dot{Q}_0(x, y)$. Nun ist die Faltung zweier Gaußfunktionen $g(x, y)$, $h(x, y)$ wieder eine Gaußfunktion:

$$f(x, y) = g(x, y) \otimes h(x, y) \quad (8.26.)$$

$$f(x, y) = \frac{1}{2\pi(\omega_1^2 + \omega_2^2)} \cdot e^{-\frac{x^2+y^2}{2(\omega_1^2+\omega_2^2)}} \quad (8.27.)$$

Entsprechend folgt mit Gl. 8. 25. und Gl. 8. 23.:

$$\Delta T(x, y, t) = \frac{\varepsilon c E}{\rho c_p} \frac{1}{2\pi(\omega^2 + 2D_T t)} \cdot e^{-\frac{x^2+y^2}{2(\omega^2+2D_T t)}} \quad (8.28.)$$

Für den Ablenkungswinkel $\Phi(y, t)$ erhalten wir damit durch Einsetzen in Gl. 8. 17.:

$$\Phi(y, t) = - \frac{1}{n} \frac{dn}{dT} \frac{\varepsilon c E}{\pi \rho c_p (\omega^2 + 2D_T t)} \int_x y \cdot e^{-\frac{y^2+x^2}{2(\omega^2+2D_T t)}} dx \quad (8.29.)$$

Da der Sondenlaserstrahl nur im relativ begrenzten Bereich der thermischen Linse abgelenkt wird, kann die Integration von $-*$ bis $+*$ durchgeführt werden:

$$\Phi(y, t) = - \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{2 \varepsilon c E}{\rho c_p \sqrt{2\pi (\omega^2 + 2D_T t)}} y \cdot e^{-\frac{y^2}{2(\omega^2+2D_T t)}} \quad (8.30.)$$

Mißt man kurz nach dem Anregungslaserpuls ($\omega^2 \gg 2D_T t$) oder bezeichnet man mit $\omega = \omega_T$ den bereits aufgeweiteten Radius der thermischen Linse, so vereinfacht sich der Ausdruck zu:

$$\Phi(y) = - \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{2 \varepsilon c E}{\rho c_p} \frac{y}{\sqrt{2\pi} \omega_T} \cdot e^{-\frac{y^2}{2\omega_T^2}} \quad (8.31.)$$

Der Radius der thermischen Linse zum Zeitpunkt t , $\omega_T = \omega + (2D_T t)^{1/2}$, läßt sich aus den Abständen der beiden Maxima des Ablenkungsprofils $\Phi(y)$ experimentell bestimmen.

Diese Funktion $\Phi(y)$ gibt das vertikale Ablenkungsprofil der photothermischen Ablenkung wieder, wenn der Sondenlaserstrahl in y -Richtung über die thermische Linse bewegt wird. Es stellt sich eine antisymmetrische Funktion wie folgt in Abb. 8. 2 dar, bei einem Radius von $\omega_T = 0,25$ mm:

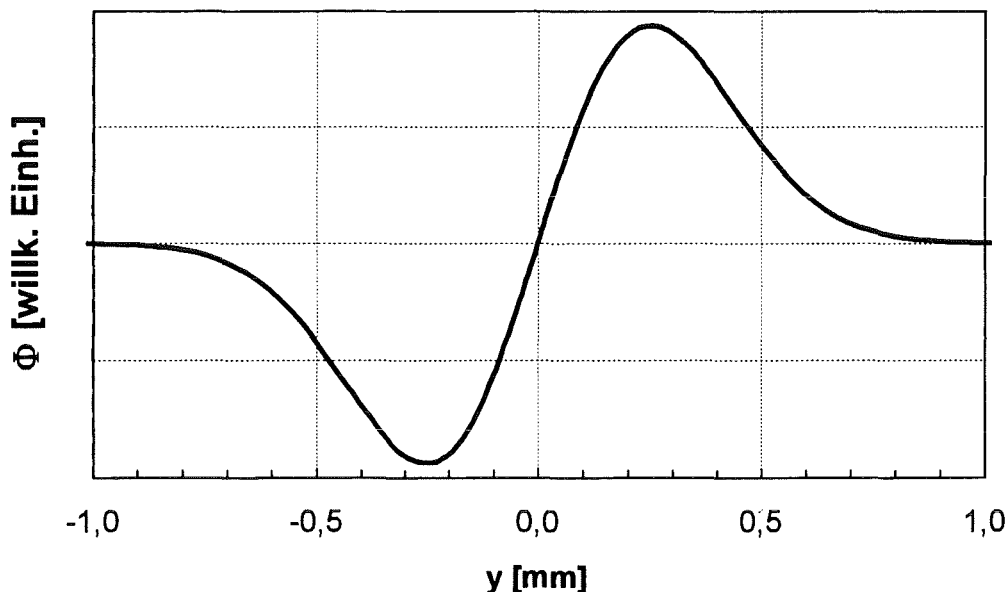


Abb. 8. 2. Berechnetes ideales Ablenkungsprofil $\Phi(y)$ mit oberem und unterem Maximum. Radius $\omega_T = 0,3$ mm.

Konzentrationsabhängige Messungen mit der photothermischen Ablenkung werden sinnvollerweise beim Abstand $y = \omega_T$ zwischen Sonden- und Anregungslaserstrahl vorgenommen.

Schließlich kann die Verzerrung der thermischen Linse durch eine laminare Strömung berücksichtigt werden. Liegt z. B. ein konstantes Geschwindigkeitsprofil v_y vor, so folgt:

$$v_y = \text{const.} = b \quad (8. 32.)$$

v_y ist die y -Komponente des Geschwindigkeitsvektors.

$$\Delta T(x, y, t) = \frac{\varepsilon c E}{\rho c_p} \frac{1}{2\pi(\omega^2 + 2D_T t)} \cdot e^{-\frac{x^2 + (y-bt)^2}{2(\omega^2 + 2D_T t)}} \quad (8. 33.)$$

$$\Phi(y, t) = - \frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{2 \varepsilon c E}{\rho c_p \sqrt{2\pi(\omega^2 + 2D_T t)}} (y - b t) \cdot e^{-\frac{(y-bt)^2}{2(\omega^2 + 2D_T t)}} \quad (8. 34.)$$

Es wird dabei angenommen, daß sich Wärmeprofil und laminare Strömung einfach überlagern. Diese Näherungsberechnung wurde für die Messung von gasförmigen Proben im Durchfluß verwendet [VYAS et al. 1988]. Die Ergebnisse von Kap. 5., Durchflußmessungen zeigten, daß für Flüssigkeiten kompliziertere Verhältnisse vorliegen, da hier die Geschwindigkeit v_y der Analytlösung temperaturabhängig ist. Die quer zur

Strömung in x -Richtung liegende thermischen Linse $\Delta T(y)$ beeinflusst durch den Dichtegradienten $d\rho(y)/dy$ die Strömungsgeschwindigkeit. Versucht man dieses z. B. mit einem parabolischen Geschwindigkeitsprofil innerhalb der thermischen Linse zu beschreiben, so folgt:

$$v_y = a - b \cdot y^2 \quad (8.35.)$$

$$\Delta T(x, y, t) = \frac{\varepsilon c E}{\rho c_p} \frac{1}{2\pi(\omega^2 + 2D_T t)} \cdot e^{-\frac{x^2 + (y - (a - by^2)t)^2}{2(\omega^2 + 2D_T t)}} \quad (8.36.)$$

$$\Phi(y, t) = -\frac{1}{n} \frac{\partial n}{\partial T} \frac{2 \varepsilon c E}{\rho c_p \sqrt{2\pi(\omega^2 + 2D_T t)}} (y - (a - by^2)t)(1 + 2by) \cdot e^{-\frac{(y - (a - by^2)t)^2}{2(\omega^2 + 2D_T t)}} \quad (8.37.)$$

Für verschiedene Geschwindigkeiten v_y lassen sich mit Gl. 8.37 in Abb. 8.3 folgende Ablenkungsprofile erhalten ($\omega_T = 0,32$ mm). Dabei wurden für den Parameter a dieselben Geschwindigkeiten v_y wie bei den Ablenkungsprofilen von Abb. 5.10. (S. 76) gewählt. Für den Parameter b ergab sich die beste Übereinstimmung mit den Meßreihen wenn $b = a \cdot 0,5$ gewählt wurde.

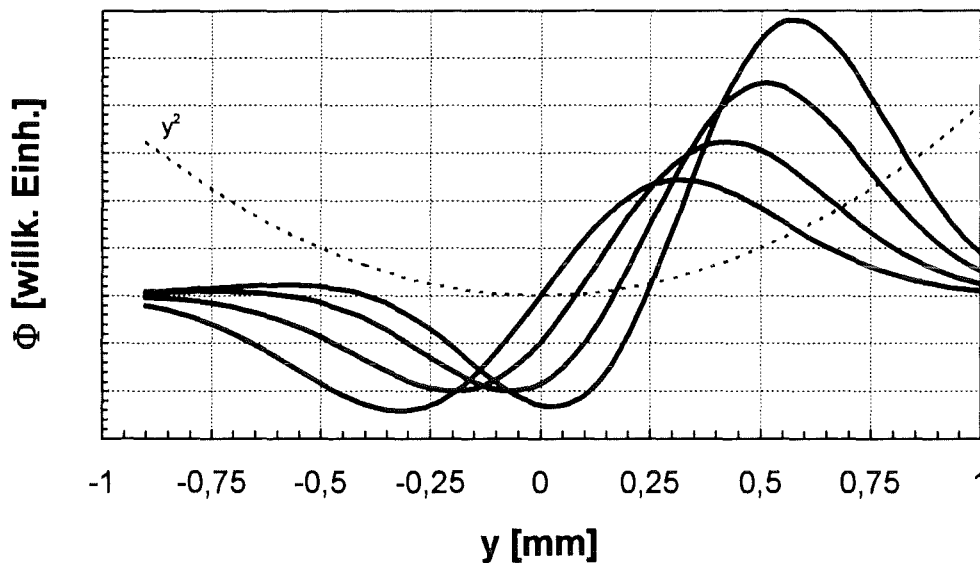


Abb. 8.3. Mit Gl. 8.37 berechnete Ablenkungsprofile $\Phi(y)$ bei verschiedenen Durchflußgeschwindigkeiten: 0; 0,8; 1,7; und 2,5 mm/s, hier mit den angepassten Parametern $v_y = a = b \cdot 0,5$. Radius $\omega_T = 0,32$ mm.

Der Vergleich mit Abb. 5.10. zeigt qualitativ eine recht gute Übereinstimmung für $v_y < 2$ mm/s. Bei $v_y = 2,5$ mm/s verläuft das Ablenkungsprofil flacher als die berechnete Kurve. Noch größere Geschwindigkeiten verstärken den Unterschied zwischen Messung und Berechnung. An den äußeren Rändern verläuft das berechnete Ablenkungsprofil im Unterschied zur phasenabhängigen Messung asymptotisch zur y -Achse.

Literaturverzeichnis

- AAMODT, L. C., MURPHY, J. C., *J. Appl. Phys.* **52**(8) (1982), 4903
- AAMODT, L. C., MURPHY, J. C., *J. Appl. Phys.* **49**(6) (1978), 3036
- ABBATE, G., ATTANASIO, A., BERNINI, U., RAGOZZINO, E., SOMMA, F., *J. Phys. Appl. D* **9** (1976), 1945
- ABBATE, G., BERNINI, U., RAGOZZINO, E., SOMMA, F., *J. Phys. D.: Appl. Phys.* **11**(8) (1978), 1167
- ADELHELM, K., Doktorarbeit, Univ. Karlsruhe (TH) 1992
- ADELHELM, K., FAUBEL, W., ACHE, H. J., in *Photoacoustic and photothermal Phenomena III*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1992
- ADELHELM, K., FAUBEL, W., ACHE, H. J., *Fres.J. Anal. Chem.* **338** (1990), 259
- ATKINS, P. W., *Physikalische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1987
- AURAND, K., HÄSSELBARTH, U., *Die Trinkwasserverordnung*, E. Schmidt Verlag, Berlin 1976
- BAERNS, M., HOFFMANN, H., RENKEN, A., *Chemische Reaktionstechnik*, Thieme Verlag, Stuttgart 1987
- BARTEL, H., *Statistik I*, Fischer Verlag, Stuttgart 1978
- BAULE, B., *Die Mathematik des Naturforschers und Ingenieurs*, Harry Deutsch Verlag, Frankfurt 1969
- BELL, A. G., *Am. J. Sci.* **20** (1880), 305
- BERGMANN, SCHÄFER, *Optik*, De Gruyter & Co, Berlin 1993
- BEYSENS, D., CALMETTES, P., *J. Chem. Phys.* **66**(2) (1977), 766
- BIALKOWSKI, S. E., *Spec.* **1**(10) (1986), 26
- BICANIC, D., *Photoacoustic and photothermal Phenomena III*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1992
- BOHNERT, B., Doktorarbeit, Univ. Karlsruhe (TH) 1992
- BOHNERT, B., FAUBEL, W., ACHE, H. J., *Fres. J. Anal. Chem.* **338** (1990), 695
- BOHNERT, B., FAUBEL, W., ACHE, H. J., *Fres. J. Anal. Chem.* **343** (1992), 513
- BORN, M., *Optik*, Springer Verlag, Berlin 1933

- BRASLAVSKY, S. E., *CRC-Handbook of Photochemistry S. 327*, CRC Press, Cleveland 1989
- CARBONNIER, F., FOURNIER, D., *Appl. Phys. A* **50** (1990), 503
- CESSNA, A. J., GROVER, R., *J. Agric. Food Chem.* **26**(1) (1978), 289
- COOK, R. B., JANKOW, R., *J. Chem. Ed.* **49**(6) (1972), 405
- COUFAL, H., *Fres. J. Anal. Chem.* **337** (1990), 835
- DEBYE, P., *J. Phys. Coll. Chem.* **51** (1947), 18
- DEMTRÖDER, W., *Laserspektroskopie*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1993
- DOERFFEL, K., GEYER, R., MÜLLER, H., *Analytikum*, Deutscher Verlag der Grundstoff-industrie, Leipzig, Stuttgart 1994
- DOLGOV-SAVEL'EV, G. G., KNYAZEV, B. A., FOKIN, E. P., *Zh. Prikl. Spektrosk.* **20**(5) (1974), 805
- DOVICI, N. J., *CRC Crit. Rev. Anal. Chem.* **17**(4) (1987), 357
- DÜBEL, O., FAUBEL, W., ACHE, H. J., KfK-Bericht 5202, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH (ISSN 0303-4003), 1993
- EIFLER, K. J., SHARPE, M. R., *Lab. Prax.* Nr. **1084** (1984), 1178
- FALK, G., RUPPEL, W., *Energie und Entropie*, Springer Verlag, Heidelberg 1976
- FANG, H. L., SWAFFORT, R. L., *The thermal lens in absorption spectroscopy*, in *Ultrasensitive laser spectroscopy*, Ed.: D. S. Klieger, Academic Press, New York, London 1983
- FAUBEL, W., SCHULZ, T., SEIDEL, B. S., STEINLE, E., ACHE, H. J., *J. de Physique IV*, in print (1994)
- FIESER, L. F., FIESER, M., *Lehrbuch der organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1960
- FRANKO, M., TRAN, C. D., *Anal. Chem.* **61** (1989), 1660
- FRANKO, M., TRAN, C. D., *Chem. Phys. Lett.* **158** (1989), 31
- FRANKO, M., TRAN, C. D., *J. Phys. Chem.* **95** (1991), 6688
- GILLIES, G. T., *Rev. Sci. Instrum.* **57**(2) (1986), 268
- GORDON, J. P., LEITE, R. C. C., MOORE, R. S., PORTO, S. P. S., WHINNERY, J. R.,
J. Appl. Phys. **36**(1) (1965), 3

- GUALTERI, D. M., *Rev. Sci. Instrum.* **58**(2) (1987), 299
- GUPTA, R., *Photothermal investigations of solids and fluids*, Academic press, New York 1988
- HECHT, E., *Optik*, Addison Wesley Verlag, Bonn, München 1991
- HEIMANN, W., *Lebensmittelchemie*, Steinkopf Verlag, Darmstadt 1976
- HERRMANN, F., *Thermodynamik* (Physik V.), Skriptum des Institutes für Didaktik der Physik, Universität Karlsruhe 1988
- HESSE, M., MEIER, H., ZEEH, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1991
- HIRSCHFELDER, J. O., CURTISS, C. F., BIRD, R. B., *Molecular theorie of gases and liquids*, WILEY & SONS INC, New York 1964
- HU, C., WHINNERY, J. R., *Appl. Opt.* **12** (1973), 72
- HULST, H. C., *Light scattering by small Particles*, Wiley, New York 1957
- ISRAEL, H., *Funkschau* **8**(1981), 67
- JACKSON, W. B., AMER, N. M., BOCCARA, FOURNIER, *Appl. Opt.* **20**(8) (1981), 1333
- KAGE, W., *Anal Chem* **53** (1981), 2201
- KAISER, H., *Z. analyt. Chem.* **209** (1965), 1
- KAYE, W., *Appl. Opt.* **14** (1975), 1977
- KELLY, B. O., *Laser Focus* **12** (1976), 38
- KESAVAMOORTY, R., SUPER, M. S., *Appl. Phys.* **71**(3) (1992), 1116
- KHUEN, E. Q., FAUBEL, W., ACHE, H. J., *Fres. J. Anal. Chem.* **348** (1994), 533
- KHUEN, E. Q., FAUBEL, W., ACHE, H. J., *J. de Physique IV*, in print (1994)
- KHUEN, E. Q., FAUBEL, W., ACHE, H. J., KfK Bericht 4915, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH (ISSN 0303-4003) 1991
- KLEIN, M. V., FURTAK, T. E., *Optik*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1988
- KNEUBÜHL, F. K., SIGRIST, M. W., *Laser*, Teubner Verlag, Stuttgart 1989
- KORTÜM, G., *Reflexionsspektroskopie*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1969,
- LANDAU, L. D., LIFSCHITZ E. M., *Lehrbuch der theoretischen Physik*, Bd. VI: *Hydrodynamik*, Akademie-Verlag, Berlin 1966

- LIGHT, B., *Lasers and Appl.* 5(4) (1986), 75
- MARGENAU, H., MURPHY, *Die Mathematik für Physik und Chemie*, Harry Deutsch Verlag, Frankfurt 1965
- MARR, I. L., CRESSER, M. S., OTTENDORFER, L. J., *Umweltanalytik*, Thieme Verlag, Stuttgart 1988
- MEADE, M. L., *J. Phys. E.: Sci. Instrum.* 15 (1982), 395
- MEADE, M. L., *Lock-in amplifiers: principles and applications*, Peter Perigrinus Ltd., London 1983
- MEGEN, W., UNDERWOOD, S. M., SNOOK, I., *J. Chem. Phys* 85 (1986), 4065
- MONSON, B., VYAS, R., GUPTA, R., *Appl. Opt.* 28(13) (1989), 2554
- MOORE, W. J., HUMMEL, D. O., *Physikalische Chemie* De Gruyter & Co, Berlin 1976
- MÜLLER, K., *Analytik von Styrolpolymerisation*, in Vieweg/Daumiller (Hrsg.), Polystyrol, HanserVerlag, München 1969
- MURPHY, J. C., AAMODT, L. C., *J. Appl. Phys.* 51 (1980), 4580
- MURPHY, J. C., MACLAIN, J. W., SPICER, AAMODT, L. C., ROYCE, B. S. H., *Photoacoustic and photothermal Phenomena II*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1990
- PERKAMPUS, H. H., *Spektroskopie*, Verlag Chemie, Weinheim 1993
- POLYSCIENCES, Data sheet Nr. #239, USA 1989
- POSTON, P. E., HARRIS, J. M., *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990), 644
- REIF, F., *Physikalische Statistik und Physik der Wärme*, De Gruyter Verlag, Berlin 1976
- ROSE, A., VYAS, R., GUPTA, R., *Appl. Opt.* 25 (24) (1986), 4626
- ROSENZWEIG, A., *Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy*, Wiley, New York 1980
- SAWADA, T., ODA, S., *Anal. Chem.* 53 (1981), 471
- SCHIKARSKY, A., Diplomarbeit, Univ. Karlsruhe (TH) 1991
- SCHULZ, T., Doktorarbeit, Univ. Karlsruhe (TH) 1994
- SCHWEDT, G., *Taschenatlas der Analytik*, Thieme Verlag, Stuttgart 1992
- SEIDEL, B. S., FAUBEL, W., ACHE, H. J., KfK-Bericht 5182, Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH (ISSN 0303-4003), 1993

- SONNTAG, H., *Lehrbuch der Kolloidwissenschaft*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977
- SONTAG, H., TAM, A. C., *Chem Phys Lett* **120** (1985), 280
- SONTAG, H., TAM, A. C., *Opt. Lett.* **10**(9) (1985+), 436
- SPEAR, J. D., RUSSO, R., SILVA, R. J., *Appl. Opt.* **29**(28) (1990), 4225
- SPEAR, J. D., RUSSO, R., SILVA, R. J., *Appl. Spec.* **47**(10) (1993), 1580
- STAHR, B., Doktorarbeit, Univ. Karlsruhe (TH) 1992
- STANGE, K., *Angewandte Statistik*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1971
- TAM, A. C., *Overview of photothermal spectroscopy*, in *Photothermal investigations*, Ed.: J. A. Sell, Academic Press, Boston, 1987
- TAYLOR, J. R., *Fehleranalyse*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1987,
- THIER, H. P., FREHSE, H., *Rückstandsanalytik von Pflanzenschutzmitteln*, Thieme Verlag, Stuttgart 1986
- TRAN, C. D., in *Photoacoustic and photothermal Phenomena III*, Ed.: D. Bicanic, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1992
- TRINKWASSERVERORDNUNG vom 22.5.1986, BGBl I., 760
- VIEWEG, R., DAUMILLER, G., *Polystyrol*, Kunststoffhandbuch Bd. IV, Hanser Verlag, München 1969
- VYAS, R., MONSON, B., NIE, Y. X., GUPTA, R., *Appl. Opt.* **27**(18) (1988), 3914
- WEAST, R. C., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Cleveland 1975
- WEDLER, G., *Lehrbuch der physikalischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1985
- WEGLER, R., EUE, L., *Chemie der Pflanzenschutz- und Schädlingsbekämpfungsmittel*, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg 1970
- WILLIAMS, R. A., DE JAEGER, N. C., *Advances in measurement and control of colloidal processes*, Butterworth Heinemann Ltd., Oxford, London, 1991
- WONNACOTT, T. H., WONNACOTT, R. J., *Introductory Statistics*, Wiley, New York 1977
- WU, J., KITAMORI, T., SAWADA, T., *Anal. Chem.* **63** (1991) 217
- ZACHMANN, H. G., *Mathematik für Chemiker*, Verlag Chemie, Weinheim 1972