

Eindimensionale Ramanspektroskopie zur Temperatur- und Konzentrationsmessung in Hydrogelen

Von der Fakultät für Maschinenwesen der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen zur Erlangung des akademischen Grades eines Doktors der Ingenieurwissenschaften genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Kai Masuch

Berichter: Universitätsprofessor Dr.-Ing. Klaus Lucas
 Universitätsprofessor Dr.-Ing. Wolfgang Marquardt

Tag der mündlichen Prüfung: 17.11.2010

Diese Dissertation ist auf den Internetseiten der Hochschulbibliothek online verfügbar.

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen. Allen Mitarbeitern dieses Lehrstuhls und des Lehrstuhls für Laser-Messverfahren in der Thermofluid-dynamik danke ich ganz herzlich für die ausgezeichnete Atmosphäre, die mir das Arbeiten außer-ordentlich angenehm machte.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr.-Ing. Klaus Lucas für die Betreuung und für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit sowie Herrn Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Marquardt für die Übernahme des Zweitberichts.

Ebenso ganz besonders möchte ich meinen exzellenten studentischen Mitarbeitern danken, die mit überwältigendem Einsatz bei der Bearbeitung dieses Projektes mitgewirkt haben: Karsten 'Knut' Röwekamp, Henning 'Messias' Jockenhöfer und Philippos 'Grieche' Mavrommatis. Ein Triumvirat ohne Konkurrenz. Für die fachlich äußerst fruchtbaren Diskussionen und die freund-schaftliche Unterstützung bedanke ich mich weiterhin bei meinen Kollegen Markus Oertker, Chri-stopth Pauls, Thorsten Brands und Hans-Jürgen Koß sowie für die Unterhaltung im Büro bei Fre-derick Buddler, der bislang in jeder Danksagung falsch geschrieben wurde.

Wissenschaftliches Arbeiten ist unmöglich ohne technisch-administrative Mitarbeiter. Einen ganz herzlichen Dank für die hervorragende Unterstützung und insbesondere dafür, dass mir die Ehre gewährt wurde, bei der allmorgendlichen Kaffeerrunde dabei sein zu dürfen. Wie es ihnen gebührt, möchte ich jene hier noch namentlich aufführen: Iris Wallraven, Renate Baki, Eva Frach, Waltraud Hostettler, Sandra Mertens, Thomas Bungert, Hartmut de Vries, Djuro Dragas, Horst Mays, Gregor Migas, Bernhard Müller, Willibert Siegers, Teunius Ritterbex, Toni Ameis und na-türlich Gökhan Giray.

Allen voran danke ich meiner Frau Christine und meiner Mutter Inge, einfach für alles.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	5
2.1. Ramanspektroskopie zur quantitativen Analyse von Konzentration und Temperatur	5
2.1.1. Ramanstreuung	5
2.1.2. Konzentrationsbestimmung durch Bandenanalyse von Ramanspektren . . .	9
2.1.3. Indirect Spectral Hard Modeling	10
2.2. Temperaturbedingte Strukturänderungen wasserstoffbrückenbildender Flüssigphasen und dessen Abbild im Ramanspektrum	12
2.2.1. Temperaturbedingte Strukturänderungen wasserstoffbrückenbildender Flüssigphasen	13
2.2.2. Temperaturmessung in Wasser	14
2.2.3. Temperaturmessung in Alkoholen	15
2.3. Hydrogele	16
2.3.1. Alginat	17
2.3.2. Verwendung von Hydrogelen	20
2.4. Stofftransport	22
2.4.1. Stofftransport in Hydrogelen	22
2.4.2. Experimentelle Methoden zur Quantifizierung von Konzentration, Diffusion und Temperatur in Hydrogelen	24
2.4.3. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen	26
3. Messtechnik und Versuchsausrüstung	29
3.1. Der Messaufbau	29
3.1.1. Optischer Aufbau	30
3.1.2. Ortsintegrierte Messung an Reinstoffen und Gemischen	32
3.1.3. Ortsaufgelöste Messungen an Hydrogelkugeln	34

3.2. Untersuchte Stoffe	36
3.2.1. Chemikalien	36
3.2.2. Herstellung der Gelkugeln	37
3.2.3. Spektralbereich	39
4. Temperaturbestimmung in Flüssigkeiten anhand der Form von Ramanbanden	41
4.1. Methoden und Modellannahmen zur Temperaturbestimmung	42
4.2. Reinstoffe	44
4.2.1. Wasser	44
4.2.2. 1-Butanol	48
4.3. Wässrige Lösungen	52
4.3.1. Einfluss von Natriumalginat	53
4.3.2. Einfluss von Calciumchlorid	55
4.3.3. Einfluss von moderaten pH-Wertschwankungen	56
4.3.4. Einfluss von 1-Butanol	57
4.4. Zusammenfassung und Diskussion zur ortsintegrierten Temperaturbestimmung . .	59
5. Ortsaufgelöste Temperaturbestimmung und deren Applikation an Gelkugeln	61
5.1. Auswertung von ortsaufgelösten Temperaturmessungen und stationärer Grenzfall .	61
5.2. Extern aufgeprägter Temperatursprung	63
5.3. Ortsaufgelöste Temperaturbestimmung an Calciumalginatkugeln	65
5.3.1. Auswirkungen von Verunreinigungen	65
5.3.2. Wärmeeintrag durch die Messtechnik und photochemische Zersetzung der Gelmatrix verunreinigter Alginat	67
5.3.3. Einfluss der Messtechnik auf hochreine Alginat und Alginat technischer Reinheit im Vergleich	69
5.4. Zusammenfassung und Diskussion zur ortsaufgelösten Temperaturbestimmung in Gelkugeln	70
6. Kalibration und Konzentrationsbestimmung in wässriger Lösung	73
6.1. Methoden zur Konzentrationsbestimmung der aquatischen Binärsysteme	74
6.1.1. Bestimmung des Alginatanteils in der Gelkugel	75
6.1.2. Spektrendeformation des 1-Butanolspektrums in wässriger Lösung	77
6.2. Konzentrationsbestimmung bei stark temperaturabhängigen Spektren	79
6.2.1. Temperaturabhängigkeit der Kalibration	81

6.3. Zusammenfassung der Kalibration und Konzentrationsbestimmung in wässriger Lösung	84
7. Bestimmung von Konzentrationsprofilen bei vollständiger Bandenüberlagerung von diffundierender und gelbildender Komponente	87
7.1. Auswirkungen der Bandenmaskierung	88
7.2. Nebenbedingung zur Auswertung bei vollständiger Bandenüberlagerung	90
7.3. Ortsaufgelöste Konzentrationsbestimmung im Gel bei sich sprunghaft ändernder Randkonzentration	92
7.4. Stoffliches Gleichgewicht im stationären Grenzfall	94
7.5. Zusammenfassung und Diskussion der Bestimmung von Konzentrationsprofilen in Gelkugeln	95
8. Zusammenfassung	99
Literatur	102
A. Anhang: Optische Eigenschaften des Messaufbaus	127
A.1. Abbildungsqualität der Abbildungseinheit	127
A.2. Zur ortsaufgelösten Temperaturbestimmung	129
A.3. Übertragungsverhalten der Detektionseinheit	130
B. Anhang: Ergänzungen zur spektralen Modellierung	131
B.1. Stokes-Antistokes	131
B.2. Temperaturbestimmung für Ethanol und Erweiterbarkeit der Methode auf nicht Wasserstoffbrücken bildende Stoffe	133
B.3. Untergrund von Alginat technischer Reinheit	135
B.4. Butanolspektren	136
B.5. Peakparameter	137
C. Anhang: Diffusion	139
D. Anhang: Konstruktive Details	141

Abbildungsverzeichnis

2.1. Termschema der Rayleigh- und Ramanstreuung	7
2.2. Molekularer Aufbau von Alginat	18
2.3. Alginatverteilung in einer Gelkugel	19
3.1. Optischer Aufbau	30
3.2. Schnittmodell der temperierten Messzelle	32
3.3. Durchströmte Zelle zur Messung an Gelkugeln	35
3.4. Verfahren der Gelkugelproduktion	38
4.1. Spektren von Wasser	45
4.2. Reinstoffkomponenten des Zweistoffmodells für Wasser	47
4.3. Temperaturkorrelation für Wasser	48
4.4. Spektren von 1-Butanol	49
4.5. Bandenparameter von 1-Butanol bei verschiedenen Temperaturen	50
4.6. Reinstoffkomponenten des Zweistoffmodells für Butanol	51
4.7. Temperaturkorrelation für Butanol	52
4.8. Spektren wässriger Natriumalginatlösung	54
4.9. Temperaturfehler durch Natriumalginat	54
4.10. Spektren wässriger Calciumchloridlösung	55
4.11. Temperaturfehler durch Calciumchlorid	55
4.12. Spektren von wässrigen 1-Butanollösungen bei verschiedenen Temperaturen und Butanolstoffmengenanteilen	57
4.13. Temperaturbestimmung bei 1,5 mol% Butanol und 20 °C	58
4.14. Fehler durch Butanol	58
5.1. Ortsaufgelöste Temperaturbestimmung homogener Proben	62
5.2. Standardabweichung bei variierender Anzahl an gebintten Zeilen	62
5.3. Temperaturprofil in einer Gelkugel bei aufgeprägtem Temperatursprung	64

5.4.	Ortsaufgelöste Ramanspektren von Gelkugeln mit und ohne Verunreinigungen	66
5.5.	Streulichtaufnahmen einer verunreinigten Gelkugel und zugehöriger Temperaturverlauf bei Variation von Laserleistung und Umpumprate	68
5.6.	Streulichtaufnahmen und zugehöriger Temperaturverlauf einer Gelkugel technischer Reinheit und einer Gelkugel aus hochreinem Alginat	69
6.1.	Reproduzierbarkeit der Konzentrationsbestimmung von Alginat in einer Gelkugel	76
6.2.	Gemischeinflüsse und quantitative Auswertung wässriger Butanollösung	78
6.3.	Fläche unter dem Spektrum von Wasser über die Temperatur bei Normierung auf den isosbestischen Punkt	80
6.4.	Temperaturabhängigkeit der spektralen Information und der Intensität von Butanol im Gemisch mit Wasser	83
7.1.	Übersicht zur Gewinnung von Konzentrationsprofilen	88
7.2.	Spektrenauswertung innerhalb einer Gelkugel mit eindiffundiertem Butanol	89
7.3.	Fließschema der Auswertung	91
7.4.	Konzentrationsprofile von in die Gelkugel diffundierendem Butanol	93
7.5.	Massen- und Stoffmengenanteile von Butanol im Gel und in der umströmenden Phase im stationären Grenzfall	94
A.1.	Abbildungsqualität der Abbildungseinheit	127
A.2.	Intensitätsverlauf einer Sprungfunktion	128
A.3.	Kantenschärfe des Aufbaus	128
A.4.	Fehler in der Temperaturbestimmung bei Verwendung eines Depolarisators nach Hanle	129
A.5.	Übertragungsfunktion der Detektionseinheit	130
B.1.	Ramanspektren von Ethanol und Toluol bei verschiedenen Temperaturen	133
B.2.	Temperaturbestimmung für Ethanol und Toluol	134
B.3.	Untergrund von Alginat technischer Reinheit	135
B.4.	Ramanspektren von 1-Butanol bei unterschiedlicher Polarisation	136
D.1.	Explosionszeichnung der kontinuierlich durchströmten Messzelle	142
D.2.	Explosionszeichnung der statischen Messzelle	143

Tabellenverzeichnis

B.1. Parameter des Natriumalginatmodells	137
B.2. Parameter des 5 °C Butanolmodells	137
B.3. Parameter des 85 °C Butanolmodells	138
B.4. Parameter des 5 °C Wassermodells	138
B.5. Parameter des 80 °C Wassermodells	138
D.1. Stücklisten	141

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Lateinische Buchstaben

A_i	integrierte Intensität der Komponente i
A	Abbildungsverhältnis
a_i	Aktivität der Komponente i
c_i	Konzentration der Komponente i
D	Detektionseffizienz
D_i	Diffusionskoeffizient der Komponente i
d	Durchmesser
E	Energie
\vec{E}	elektrischer Feldvektor
F	Kraft
f	Brennweite
G	Gaußfunktion
G	freie Enthalpie
I	Intensität
j_i''	Fluss der Komponente i
k_i	Streuungsfähigkeit der Komponente i
k_{ij}	relative Streuefähigkeit, Kalibrationsfaktor
K	Partitionskoeffizient
k	Boltzmannfaktor
L_R	Strahldichte des Ramanstreulichtes
L_n	interner Feldfaktor
L	Lorentzfunktion
M	Mobilität
M	molare Masse
m	Masse
N_i	Anzahl Moleküle der Komponente i

n	Schwingungszustand
n	Anzahl Photonen
n_i	Anzahl Mole der Komponente i
n_{ij}	Brechzahl
P	Leistung
p	Druck
q	Quellungsgrad
R	allgemeine Gaskonstante
r	Radius
r	Stokes- Antistokesverhältnis
Re	Reynolds-Zahl
S	Modellspektrum
s	Spaltbreite
s	Ramanstreulichtkoeffizient
t, T	Temperatur
t	Zeit
V	Volumen
V	Voigtfunktion
ω_k	Skalierungsfaktor
w_i	Massenanteil der Komponente i
x_i	Stoffmengenanteil der Komponente i

Griechische Buchstaben

α	Polarisierbarkeit
β	Sammelwinkel
γ	Flächenleistung
γ	Aktivitätskoeffizient
Γ	Halbwertsbreite
Γ	Thermodynamischer Faktor
Δ	Inkrement
δ	Konstriktivität
ε_t	Porosität
η	dynamische Viskosität

κ_s	f-Zahl
λ	Wellenlänge
μ	elektrisches Dipolmoment
μ_i	chemisches Potential der Komponente i
ν	Wellenzahl
ρ	Dichte
Σ	Streuquerschnitt
τ	Tortuosität

Indizes

0	Referenzzustand
A	Alginat
as	Antistokes
B	Butanol
e	effektiv
i	Komponente i
pc	pseudochemisch
s	Stokes
W	Wasser

Abkürzungen

CHM	Complemental Hard Modeling
FRAP	Fluorescence recovery after photobleaching
FT-NIR	Nahinfrarot (Fouriertransformiert)
FWHM	Full width at half maximum (Halbwertsbreite)
HPLC	High performance liquid chromatography Hochleistungsflüssigkeitschromatographie
IHM	Indirect Hard Modeling
IR	Infrarot
MRI	Magnetic resonance imaging (Magnetresonanztomographie)
newCLS	New Classical Least Squares
NMR	Nuclear magnetic resonance (Kernspinresonanzspektroskopie)
PAA	Polyacrylsäure

PEG	Polyethyleneglykol
(P)NIPAM	(Poly)-N -isopropylacrylamid
SRS	Smekal-Ramanstreuung
LOO-CV	Leave-one-out cross validation (Kreuzvalidierung)
RMSE	Root mean square error (mittlere quadratische Abweichung)

1. Einleitung

Ausgangssituation Hydrogele sind quervernetzte, in Wasser quellende, makromolekulare Netzwerke mit vielfältigen technischen Anwendungen. Sie werden z.B. als künstliches Gewebe, zur gezielten Medikamentendosierung oder zur Immobilisierung von enzymatischen Katalysatoren eingesetzt. All diesen Anwendungen gemein ist, dass einem profunden Verständnis der physikalischen Zusammenhänge eine messtechnische Quantifizierbarkeit der für den jeweiligen Vorgang relevanten Eingangsvariablen vorangehen muss. Neben der Konzentration des Gelbildners ist bei Betrachtung thermodynamischer Eigenschaften insbesondere die Temperatur und die Verteilung weiterer Komponenten innerhalb des Gels entscheidend.

Treten Wärmetönungen innerhalb der Gelmatrix auf, ist die Bestimmung lokaler Temperaturinhomogenitäten von besonderer Relevanz. Im Allgemeinen bedingen Reaktionen eine Wärmetönung, welche Gleichgewichtslage, Kinetik und Transportgrößen beeinflusst. Darüber hinaus können lokale Temperatureffekte bei Gelen, deren Quellgrad eine Funktion der Systemtemperatur ist, die Stabilität beeinflussen. Temperaturmessungen mit herkömmlichen Methoden, wie mit Thermoelementen oder Widerstandsthermometern, sind ohne Zerstörung der Gelmatrix und damit grober Beeinflussung der Probe nicht möglich. Bisherige Verfahren beschränken sich auf Messungen in der umgebenden Phase. Lokaler Temperaturphänomene in der Gelmatrix können so nicht quantifiziert werden. Wegen ihrer Trägheit und räumlichen Ausdehnung sind massengebundene Temperaturfühler nicht zu hoch orts- und zeitaufgelösten Messungen geeignet. Spektroskopische Messverfahren unterliegen den genannten Beschränkungen nicht.

Bei der Untersuchung des Einflusses der Polymerverteilung auf Stofftransporteigenschaften schließen verbreitete Methoden ebenso nur indirekt über eine Messung in der umgebenden Flüssigphase auf Vorgänge innerhalb der Matrix. Schwankungen von Form, Größe sowie Grenzschichteffekte und lokale Einflüsse durch unterschiedliche Massenanteile des Gelbildners innerhalb einer Gelstruktur sind so nicht betrachtbar. Insbesondere bei ionotrop gelierenden Gelen, wie Alginat, ist die Polymerkonzentration durch die beinahe instantane Chelatisierung an den Kontaktstellen mit Quervernetzern stark inhomogen.

Die Quantifizierung lokaler Inhomogenitäten muss unter Anwendung orts aufgelöster Messmethoden erfolgen. Bisherige Methoden sind wie bei der Sektionierungsmethode mit einer Zerstörung der Gelmatrix verbunden, benötigen einen Tracer oder betrachten große Moleküle. Letztere vereinfachen die experimentelle Beobachtung aufgrund längerer Beobachtungszeiten durch langsamen diffusiven Transport. Die lokale Beobachtung kleiner diffundierender Moleküle (z. B. Alkohole) ist aufgrund benötigter hoher örtlicher und zeitlicher Auflösung bislang nicht zufriedenstellend gelöst. Dies gilt vor allem, wenn simultan eine Quantifizierung der Trägermatrix und der Temperaturverteilung im Inneren des Gels erfolgen soll.

Die Ramanmesstechnik ermöglicht, neben der qualitativen Nutzbarkeit zur Strukturaufklärung, auch eine quantitative Bestimmung der Zusammensetzung im Streuvolumen. Kwak [145] zeigt in konfokalen Messungen die generelle Anwendbarkeit der Ramanspektroskopie zur Betrachtung instationärer Vorgänge in Gelmatrizen anhand großer Moleküle (PEG). Die eindimensionale Ramanspektroskopie hat gegenüber der konfokalen Ramanspektroskopie den entscheidenden Vorteil einer zeitlich simultanen Bestimmung von Konzentrationsprofilen entlang einer Linie und wird von Göke [89] auch zur Messung der Interdiffusion kleiner Moleküle über Diffusionsstrecken von wenigen Millimetern verwendet. In Untersuchungen von Heinemann [116] wird die 1D-Ramanspektroskopie in Kombination mit der Spektrenauswertetechnik des *Indirect Hard Modeling* (IHM) zur Bestimmung der lokalen Gelverteilung in sphärischen Hydrogelen eingesetzt. Die Zusammenführung genannter Ansätze bietet damit das Potential zur Betrachtung der Diffusion auch kleiner Moleküle in Gelen bei zusätzlicher Quantifizierung der Polymerverteilung.

Aquatische Umgebungen erlauben weiterhin die Bestimmung der Temperatur anhand der von Walrafen [250] beschriebenen Temperaturabhängigkeit der Ramanstreckschwingungsbande von Wasser. Aufbauend auf dem von Leonard [148] entwickelten Zweikomponentenmodell verwendet Karl [134] die 1D-Ramanspektroskopie zur orts aufgelösten Temperaturmessung am Reinstoff Wasser. Die Sensitivität der Konzentrationsauswertung durch IHM (siehe z. B. Alsmeyer [4]) erlaubt generell eine Übertragung auf Systeme in denen Temperaturabhängigkeiten der Spektren weniger ausgeprägt sind sowie auf Gemische, insbesondere auch auf die stark wasserhaltigen Hydrogele.

Ziel dieser Arbeit Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung eines Messsystems, das erstmalig in hoher Orts- und Zeitauflösung und nicht invasiv eine lokale Beobachtung des Stofftransportes, der Verteilung des Gelbildners und der Temperatur innerhalb des Gels sowie eine genaue Betrachtung der umgebenden Grenzschicht ermöglicht. Aufbauend auf den linearen Zusammenhang zwischen Signalintensität und im Streuvolumen enthaltenen Molekülen ermöglicht das IHM eine örtlich

und zeitlich hochaufgelöste Bestimmung von Konzentrationsprofilen mehrerer Komponenten mit hoher Genauigkeit. Durch die Nachbildung des betrachteten Bandenbereiches eines Reinstoffes durch eine Summe aus Voigtprofilen können selbst überlappende Ramanbanden aus verschiedenen Stoffen ausgewertet werden. Gemischbedingte, nichtlineare Effekte auf das Spektrum können durch die Freigabe einzelner Parameter der Profile explizit berücksichtigt werden. Diese Methode wird erstmalig in dieser Arbeit auch zur Temperaturbestimmung genutzt. Betrachtet werden temperaturabhängige Form- und Positionsparameter der Schwingungsbanden, deren Änderung sich insbesondere bei Wasserstoffbrücken ausbildenden Systemen beobachten und zur Temperaturmessung nutzen lassen. Der Transfer des IHM zur Steigerung der Genauigkeit ramanspektroskopischer Temperaturmessung an Alkoholen und wässriger Gemische stellt ein eigenständiges Teilziel dieser Arbeit dar.

Als Beispielsystem dient in Calciumalginat eindiffundierendes 1-Butanol, motiviert durch den anwendungsseitigen Einsatz des Hydrogels als Reaktionssystem zur Veresterung mit immobilisiertem Katalysator. Damit verbunden ist eine umfassende (und ebenso erstmalige) Betrachtung der Temperaturabhängigkeit der Kalibration der Ramansignale im Gemisch 1-Butanol-Wasser. Als letztendliche Auslegungsgrundlage des Messsystems dient die Alkoholverteilung unter instationären Bedingungen in der technisch relevanten, sphärischen Geometrie des festen, inhomogenen Gels Calciumalginat.

Aufbau der Arbeit Die Arbeit beginnt mit Grundlegendem zum Ramaneffekt und dessen messtechnischer Nutzbarkeit sowie zu den Besonderheiten des betrachteten Stoffsystems in Kap. 2. Dabei wird ein Überblick der Ramanspektroskopie zur quantitativen Analyse sowie zu temperaturbedingten Änderungen im Spektrum von Wasserstoffbrücken bildenden Flüssigkeiten gegeben. Die Eigenschaften und Verwendungsmöglichkeiten von Hydrogelen im Allgemeinen und von Alginat im Speziellen werden ebenso beschrieben wie bislang an Gelen eingesetzte Techniken zur Konzentrations-, Temperatur- und Diffusionsmessung.

Kap. 3 beschäftigt sich mit der messtechnischen Ausrüstung und der Probenpräparation. Neben den optischen Eigenschaften des Messsystems werden die Konzepte und die Umsetzung der verwendeten Messzellen erläutert. Zur generellen Untersuchung von Temperatur- und Konzentrationseinflüssen homogener Phasen wird ein thermostatisierter Probenraum verwendet. Die Gelkugeln werden unter vollständiger Umströmung betrachtet. Eine Beschreibung der Messparameter, der Chemikalien und der Herstellung der Gelkugelproben beenden das Kapitel.

In Kap. 4 wird die Temperaturbestimmung in Flüssigkeiten anhand der Form der Ramanbanden beschrieben. Nach Schilderung der generellen Methodik erfolgt die Anwendung an den Reinstoffen Wasser und Butanol. Anschließend werden Gemischeinflüsse auf die Genauigkeit der Temperaturmessung quantifiziert. Neben dem Gemisch Butanol/Wasser finden Einflüsse durch die Gelmatrix selbst sowie von dem als Vernetzer genutztem Calciumchlorid Beachtung.

Der Transfer zur orts aufgelösten Messung im Inneren der Gelkugel findet sich in Kap. 5. Der Einfluss der Lasermesstechnik auf die Erwärmung und Integrität von Hydrogelen wird am Fallbeispiel von Alginat technischer Reinheit und an hochreinem Alginat bestimmt.

Kap. 6 beschreibt den Einfluss veränderlicher Systemtemperatur auf die Konzentrationsauswertung und die generelle Herangehensweise der Spektrenmodellierung zur Bestimmung der Zusammensetzung. Der besondere Ansatz zur Auswertung, den die starke wechselseitige Bandenmaskierung von Wasser, Alkoholen und Alginat erfordert, wird ebenso erläutert.

Die Quantifizierung der lokalen Alginatverteilung mit einer gleichzeitigen Konzentrationsbestimmung eines diffundierenden Alkohols wird in Kap. 7 geschildert. Neben der erreichbaren Genauigkeit bezüglich Orts- und Zeitauflösung erfolgt eine Betrachtung des Phasengleichgewichts über die Grenzfläche der Gelkugel zur umgebenden Flüssigphase.

2. Grundlagen

2.1. Ramanspektroskopie zur quantitativen Analyse von Konzentration und Temperatur

2.1.1. Ramanstreuung

Die experimentelle Entdeckung des Ramaneffektes durch C. V. Raman erfolgte im Jahre 1928 [198] und wird, der grundlegenden theoretischen Vorhersage durch Smekal [225] Rechnung tragend, auch Smekal-Raman-Streuung, kurz SRS, genannt. Teils findet sich für die Abkürzung SRS auch die Bedeutung Spontane-Raman-Streuung, im Hinblick auf den instantanen Charakter der SRS. Im Folgenden wird ein Überblick über die theoretischen Grundlagen der SRS und dessen Nutzen und Nutzungsmöglichkeit zur quantitativen Spektrenauswertung gegeben. Effekte der nichtlinearen Optik und deren messtechnische Anwendung in der Ramanspektroskopie wie verschiedene Resonanzraman-Abwandlungen werden hier nicht betrachtet.

Als Ramaneffekt wird eine Frequenzverschiebung des eingestrahnten Lichtes durch Wechselwirkung mit Schwingungs- und Rotationsquanten von Molekülen bezeichnet. In Anlehnung an Begrifflichkeiten aus der klassischen Mechanik bei Stoßvorgängen mit Impulsänderung wird die SRS teils auch als inelastische Streuung bezeichnet. Die Rayleighstreuung, welche ohne Frequenzverschiebung einhergeht, wird demgegenüber als elastisch bezeichnet [99].

Nach der klassischen Elektrodynamik stellt ein Molekül einen oszillierenden Dipol dar, von dem elektromagnetische Rayleigh- als auch SRS Strahlung ausgeht. Die Fähigkeit eines Moleküls zur Ausbildung eines Dipolmomentes μ wird durch die, hier als skalare Größe angenommene, Polarisierbarkeit α beschrieben.

Bei linearer¹ Abhängigkeit gilt:

$$\vec{\mu} = \alpha \vec{E} = \alpha \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu_0 t) \quad \alpha = \alpha_0 + \alpha_1 \sin(2\pi\nu_M t) \quad (2.1)$$

Mit einer sinusförmig oszillierenden Polarisierbarkeit in Abhängigkeit der Molekülschwingungs-mode ν_M ergibt sich nach trigonometrischer Umformung:

$$\vec{\mu} = \alpha_0 \vec{E}_0 \sin(2\pi\nu_0 t) + \frac{\alpha_1 \vec{E}_0}{2} \{ \cos[2\pi(\nu_0 - \nu_M)t] - \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_M)t] \} \quad (2.2)$$

Das oszillierende Dipolmoment enthält neben der Frequenz der Rayleigh-Streuung ν_0 , welche gleich der eingestrahlten Frequenz ist, die sogenannte Stokes- ($\nu_s = \nu_0 - \nu_M$) und die Antistokesfrequenz ($\nu_{as} = \nu_0 + \nu_M$). Neben den Schwingungsübergängen verursachen Rotationsübergänge ebensolche Frequenzänderungen. Diese werden in Flüssigphasen als gehemmt angenommen und sind i. A. im Ramanspektrum nicht auflösbar² [99].

Die Polarisierbarkeit eines anisotropen Moleküls ist i. A. ein Tensor, weshalb die induzierte Polarisation zumeist nicht parallel zum Feldstärkenvektor der anregenden Strahlung ist. Das gesamte Signal ergibt sich aus einer Überlagerung von Signalen paralleler und senkrechter Polarisation, relativ zur Anregungsstrahlungspolarisation. Der parallele Anteil stellt zumeist den größten Anteil [99]. Form, Intensität und Verhältnis der unterschiedlich polarisierten Streusignale können eine deutliche Abhängigkeit von der Temperatur zeigen, insbesondere für Wasserstoffbrücken ausbildende Systeme [47]. Während mit einer starken Änderung des Dipolmomentes einhergehende asymmetrische Valenzschwingungen eher in der Infrarotabsorptionsspektroskopie hohe Intensitäten zeigen, gilt für gut im Ramanspektrum identifizierbare Schwingungen, dass diese eine Änderung der Polarisierbarkeit hervorrufen müssen, was allgemein für symmetrische Valenzschwingungen gilt.

Eine Unterscheidung in den messbar unterschiedlichen Intensitäten des Stokes- und Antistokesbereiches wird bei Betrachtung des quantenmechanischen Termschemas in vereinfachter Form

¹Im Allgemeinen ist diese lineare Abhängigkeit nicht gegeben [22, 216]. Hyperpolarisierbarkeiten werden erst bei wesentlich höheren Flächenleistungen als den hier verwendeten entscheidend, was auch an linearen Kalibrationsfunktionen abgelesen werden kann, siehe Abb. 6.2.

²Mittels (nichtlinearer) Vierphotonenspektroskopie können Rotationsübergänge für Wasser jedoch sichtbar gemacht werden [29].

möglich (siehe Abb. 2.1). Bei der Stokesramanstreuung wird das Energieniveau der Schwingung eines Moleküls von einem geringeren in ein höheres Niveau gebracht; hingegen wird bei der Antistokesramanstreuung das Energieniveau der Schwingung verringert. Bei dieser Verringerung muss sich das Molekül zuvor in einem angeregten Zustand befinden.

Bei Raumtemperatur liegen, gemäß der Boltzmannverteilung, die meisten Moleküle im Schwingungsgrundzustand vor ($n = 0$) und nur wenige in einem angeregten Zustand ($n = 1, 2, \dots$). Bei Flüssigphasenmessungen nahe der Raumtemperatur sind daher die Stokeslinien wesentlich stärker ausgeprägt als die Antistokeslinien. Erst bei Temperaturen von mehreren hundert Grad Celsius, wie sie beispielsweise bei Verbrennungsprozessen vorherrschen, führt die Stokes-Antistokesrelation zu nutzbaren Intensitätsverhältnissen.

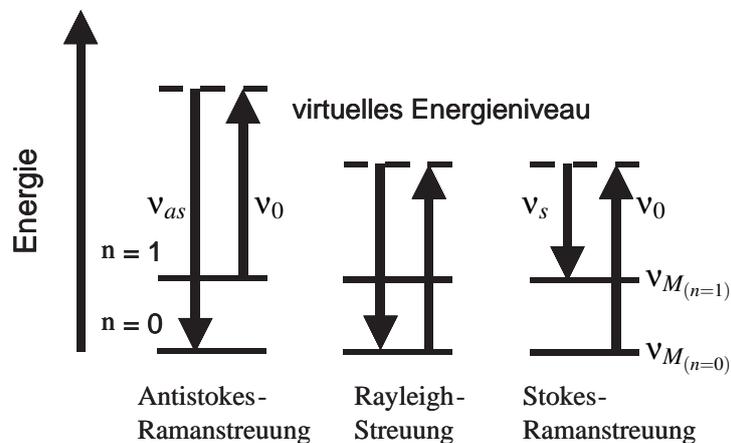


Abbildung 2.1.: Vereinfachtes Termschema der Rayleigh- und Ramanstreuung aus [161]

Die Intensität der Banden der linearen Ramanstreuung ist zur Konzentration des vermessenen Stoffes, dessen Streuquerschnitt und der Leistung des Lasers proportional. Durch den instantanen Charakter der SRS wird das Signal praktisch nicht von Quenching oder stoßinduzierten Umverteilungsprozessen beeinflusst. Weiterhin wird durch die kurze Lebensdauer und die geringen Ramanstreuquerschnitte der Grundzustand kaum entleert. Eine wichtige Konsequenz für die quantitative Nutzung der SRS ist, dass Sättigungseffekte im Allgemeinen nicht auftreten [99]. Für die detektierbare Intensität I des Ramansignals gilt:

$$I = D \cdot L_R \quad (2.3)$$

Darin steht D für die (wellenlängenabhängige) Detektionseffizienz und damit als Geräteparameter der Detektionseinheit. Dieser beinhaltet das Transmissionsverhalten, die Quanteneffizienzen und den Sammelwinkel der verwendeten Ausrüstung. Die Strahldichte des Ramanstreulichtes L_R ergibt sich nach Schrader [216] durch:

$$L_R = \gamma \cdot d \cdot s \quad (2.4)$$

Darin ist γ die flächenbezogene Leistung der Anregungsstrahlung, d die Länge der betrachteten Probe und s der Ramanstreulichtkoeffizient. Letztgenannter ergibt sich zu:

$$s = \Sigma \cdot (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4 \cdot L_n \cdot N \quad (2.5)$$

Darin ist Σ der absolute normalisierte Streuquerschnitt eines Ramanüberganges. Dieser ist eine Funktion von Moleküleigenschaften und der Temperatur. Diese Abhängigkeit wird bei moderaten Temperaturen und entsprechend niedrigen Besetzungszahlen der angeregten Schwingungen zumeist vernachlässigt.

Die Moleküleigenschaften sind eine Funktion der betrachteten Frequenz, des Polarisierbarkeitstensors und der Entartung der betrachteten Schwingung. Der Streuquerschnitt kann aus Messungen bestimmt [218] oder berechnet werden, so z. B. aus quantenmechanischen Rechnungen [234]. Der Streuquerschnitt ist zum Quadrat der Änderung der molekularen Polarisierbarkeit bei der Schwingung proportional [216]. Dies steht im Gegensatz zur komplementären IR Spektroskopie, in der die Änderung des permanenten Dipolmomentes mit der Normalkoordinate für die IR-Aktivität verantwortlich gemacht wird [53, 215].

Der Term $(\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)$ beschreibt die absolute Frequenz des ramangestreuten Lichtes und gibt die Wellenlängenabhängigkeit der Dipolstrahlung an [213]. Der interne Feldfaktor L_n berücksichtigt eine Vergrößerung des Ramanstreulichtkoeffizienten mit zunehmendem Brechungsindex und kann für eine homogene Probe als konstant angenommen werden. Voraussetzung dafür ist ein nicht zu stark unterschiedlicher Brechungsindex von Anregungs- und Streustrahlung [175].

Damit ist der Streuquerschnitt einer Schwingung vom Brechungsindex des umgebenden Mediums (und damit bei Mehrstoffsystemen von der Zusammensetzung) abhängig. So ergibt sich beispielsweise für flüssiges Wasser gegenüber der Gasphase (mit einem Verhältnis der Brechzahlen von 1,33/1 [112]) nach Nestor [175] ein um den Faktor 2,5 größerer Streuquerschnitt. Es ergibt sich für die detektierte Intensität I als Funktion der Anzahl der streuenden Moleküle N :

$$I = D \cdot \gamma \cdot \Sigma \cdot (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_k)^4 \cdot L_n \cdot d \cdot N \quad (2.6)$$

Durch Verhältnisbildung der Intensitäten von Ramanlinien zweier Komponenten, lassen sich die Geräteparameter γ und D kürzen. Unter Einführung eines in Anlehnung an Goubeau [93] Streufähigkeit genannten Faktors k ergibt sich letztendlich:

$$\frac{I_i}{I_j} = \frac{\Sigma_i \cdot (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{k,i})^4 \cdot L_{n,i} \cdot N_i}{\Sigma_j \cdot (\tilde{\nu}_0 - \tilde{\nu}_{k,j})^4 \cdot L_{n,j} \cdot N_j} = \frac{k_i N_i}{k_j N_j} \quad (2.7)$$

Was für die Intensitätsverhältnisse einzelner Linien gilt, gilt analog für das Verhältnis von Summationen mehrerer Linienintensitäten der Komponenten über einen gewählten Spektralbereich. Obige Beziehung ist nicht auf Binärsysteme beschränkt, sondern gilt für die Gesamtintensität eines Vielkomponentengemisches [34].

2.1.2. Konzentrationsbestimmung durch Bandenanalyse von Ramanspektren

Neben der in der chemischen Analyse verbreiteten qualitativen Nutzung des Ramaneffektes zur Bestimmung unbekannter Komponenten einer Mischung ist eine quantitative Nutzung zur Bestimmung von Temperatur und Konzentration einer Probe ebenso möglich. Der quantitativen Nutzung der Ramanspektren zur Konzentrationsbestimmung zugrundeliegend ist die Annahme, dass für die Verhältnisse der Intensitäten von einzelnen Ramanlinien zweier Stoffe zum Verhältnis der Stoffmengen die Gleichung 2.7 gilt. Nach Goubeau [93] muss der Quotient der Streufähigkeiten k_i/k_j eines Stoffsystems keine Konstante sein, eine Konstante ist im Sinne einer vereinfachten Auswertung lediglich wünschenswert.

Eine Abhängigkeit des Kalibrationsfaktors von den Zustandsgrößen Konzentration und Temperatur ist zunächst gegeben³, kann aber durch geeignete Versuchsführung vernachlässigbar gestaltet werden. Beispielsweise durch abschnittsweise definierte Kalibrationsfaktoren mit geringer Variation der Parameter Konzentration bzw. Temperatur während des Experimentes.

Für das Verhältnis der über einen gegebenen Spektralbereich integrierten Intensitäten A ergibt sich mit dem Kalibrationsfaktor k_{ij} und in Abhängigkeit der Stoffmengenanteile x zweier Komponenten folgender Zusammenhang:

$$\frac{A_i}{A_j} = k_{ij} \frac{x_i}{x_j} \quad (2.8)$$

³Z. B. direkt durch Beeinflussung des Brechungsindex und damit der Größe L_n .

Zur Konzentrationsbestimmung kann, abweichend von der beschriebenen Verhältnisbildung der Streulichtintensitäten verschiedener Stoffe, auch eine einfache Analyse der Höhe eines charakteristischen Peaks eines Stoffes durchgeführt werden.

Bei geeigneter Wahl von Stoffsystem und Peaks lassen sich so lineare Beziehungen zwischen Peakhöhe und Konzentration bestimmen [87]. Hier wird die absolute Peakhöhe eines Stoffes als Maß für seine Konzentration genutzt. Dies erfordert, dass alle Messparameter über die verschiedenen Messungen äußerst konstant gehalten werden. Schwankungen in Laserleistung, Justage etc. wirken sich direkt auf die Peakhöhe aus. Dementsprechend wird in [66] vorgeschlagen Ramanmessungen, analog zur molaren Absorptivität der Absorptionsspektroskopie, in Abgleich mit einer bedeutungsvollen Intensitätsskala aufzunehmen, ohne dass diese näher quantifiziert wird.

Alternativ dazu kann mit einem Vergleichswert zur Ramanstreuung gearbeitet werden. So kann beispielsweise eine Intensitätskalibrierung auf einen Referenzstrahl des Lasers selbst erfolgen [59]. Weiterhin wird zuweilen auf die Intensität eines externen Standards (Reinstoff) kalibriert (z.B. an hexachlorobuta-1,3-diene [235]).

Eine Methode, mit der gerätebedingte Einflussfaktoren weitestmöglich ausgeblendet werden, besteht in der in Gl. 2.8 beschriebenen Verhältnisbildung der Flächen unter den aufgezeichneten Spektren. Diese bietet gegenüber einem reinen Peakhöhenvergleich zusätzlich den Vorteil, dass die Kalibration keine Funktion der Spaltbreite ist, welche im praktischen, messtechnischen Einsatz zur Anpassung der Signalintensität bei verschiedenen Anwendungsfällen variiert wird.

Im Fall von geringen Signalintensitäten⁴ führt die Betrachtung der Flächen gegenüber einer Peakhöhenbetrachtung zu höheren Genauigkeiten. Durch Integration der gesamten Ramanbande verbessert sich so die Signalqualität durch Minimierung des statistischen Rauschens [186]. Diese Methode eignet sich daher insbesondere für Messungen mit hoher Orts- und Zeitauflösung, wie z. B. bei Diffusionsmessungen [89].

2.1.3. Indirect Spectral Hard Modeling

Ausgehend von den geringen zur Verfügung stehenden Signalintensitäten bei hoch orts- und zeitaufgelösten Messungen, wird ein Ansatz gewählt, bei dem die Auswertung unter Verwendung der integrierten Intensitäten der Ramanbanden durchgeführt wird. Bei der Untersuchung von stark wechselwirkenden Flüssigkeiten kommt es zu Verschiebungen und Formänderungen der Ramanbanden. Werden diese nicht berücksichtigt, ist die Quantifizierung mit hohen Fehlern behaftet.

⁴In der Literatur wird oftmals der Begriff Intensität gleichbedeutend mit der Höhe bei einer gegebenen Wellenzahl im gemessenen Spektrum verwendet, so hier im Folgenden.

Eine Methode, welche diese nichtlinearen Änderungen berücksichtigt, ist das *Indirect-Spectral-Hard-Modeling* (IHM) [4].

Darin wird angenommen, dass sich die Ramanspektren der Reinstoffe und deren gewichtete Summation im Gemisch als Superposition mehrerer symmetrischer Glockenprofile nachbilden lassen. Die Grundform einer Ramanlinie ist in der Flüssigphase nach [186] gut durch eine Lorentzfunktion⁵ beschreibbar. Zusammen mit einer eher gaußförmigen Verbreiterung durch die endliche Spaltbreite der Detektionseinheit⁶ ergibt sich als aufgezeichnetes Abbild eine Faltung der Lorentz- (L) und der Gaußfunktion (G), die Voigtfunktion (V):

$$V(I_0, \Gamma_G, \Gamma_L, \tilde{\nu}_0, \tilde{\nu}) = \frac{1}{I_0} \int_{-\infty}^{\infty} G(\tilde{\nu}) L(\tilde{\nu} - \rho) d\rho \quad (2.9)$$

mit der Lorentzfunktion (L):

$$L(I_0, \Gamma_L, \tilde{\nu}_0, \tilde{\nu}) = I_0 \frac{\Gamma_L^2}{4(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + \Gamma_L^2} \quad (2.10)$$

und der Gaußfunktion (G):

$$G(I_0, \Gamma_G, \tilde{\nu}_0, \tilde{\nu}) = I_0 \exp\left(-\frac{4 \ln 2 (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}{\Gamma_G^2}\right) \quad (2.11)$$

Darin ist $\tilde{\nu}_0$ die Position des Maximums der jeweiligen Verteilungsfunktion im Modellspektrum mit der Halbwertsbreite Γ und der Intensität I_0 . Asymmetrien im realen Spektrum, die z. B. durch Abbildungsfehler entstehen, müssen durch weitere symmetrische Funktionen angenähert werden. Ein Reinstoffmodell S_k besteht aus mehreren, für die jeweilige Komponente charakteristischen Voigtprofilen.

Die Erstellung der Reinstoffmodelle erfolgt entweder durch manuelle Anpassung an gemessene Reinstoffspektren oder durch automatisierte Methoden [5]. Durch *Complemental Hard Modeling* (CHM) [142] wird die automatisierte Reinstoffmodellierung um eine Methode erweitert, welche die Extraktion eines unbekanntes Reinstoffmodellspektrums aus einem Gemischspektrum bei Kenntnis aller weiteren Reinstoffmodellspektren erlaubt. Diese Methode stellt eine Alternative zur Modellierung aus manuell gewonnenen Differenzspektren dar. Sind alle Reinstoffmodelle bekannt, lässt sich für ein Mischungsspektrum das Verhältnis der integrierten Intensitäten der einzelnen Komponenten ermitteln und unter Verwendung von Gl. 2.8 in Beziehung zu dem Verhältnis

⁵ Stoßverbreiterungen durch Kollisionen der Flüssigkeitsmoleküle erzeugen diese Form. Die typische Größenordnung der Verbreiterung beträgt nach Chen [40] ca. 10 cm^{-1} .

⁶ Gaußförmige Doppler-Verbreiterungen sind gegenüber der Stoßverbreiterung im Normalfall vernachlässigbar [40].

der Stoffmengen setzen. Ein reales Gemischspektrum wird dazu durch ein Modellspektrum \tilde{S} angenähert.

Das Gemischmodell wird modelliert als gewichtete (ω_k) Linearkombination aus parametrisierten, nichtlinearen Reinstoffmodellen S_k und einem Term B , der Untergrundeffekte beschreibt:

$$\tilde{S} = \sum_k \omega_k \cdot S_k + B \quad (2.12)$$

Die Anpassung eines Modellspektrums an ein gemessenes Spektrum wird rechnergestützt unter Verwendung des Levenberg-Marquardt-Algorithmus vorgenommen⁷. Diese Methode des IHM hat sich in der Vergangenheit als effizientes Mittel zur Untersuchung von Phasengleichgewichten in reaktiven Systemen [3] und instationärer Mehrkomponentendiffusion erwiesen [89]. Die Freigabe einzelner Bandenparameter zur Berücksichtigung nichtlinearer, spektraler Effekte erfolgt entweder nach subjektiven Bewertungskriterien des Anwenders oder mittels eines automatisierten Algorithmus [141]. Für letztgenannte automatisierte Parameterfreigabe dient eine Sensitivitätsanalyse der Gütefunktion bezüglich einzelner Modellparameter als objektives Identifikationskriterium. Ohne Freigabe jeglicher Peakparameter nähert sich das IHM dem sog. *new Classical Least Squares* (newCLS) [67] an. Die Glockenprofile werden allein durch Gesamthöhenskalierung ohne weitere Anpassungsmöglichkeiten, unter Verwendung des Verfahrens der geringsten Fehlerquadrate, an Gemischspektren angepasst. Die Nachbildung von Mischungseffekten durch intermolekulare Wechselwirkungen ist so nicht möglich. Allerdings umgeht dieses Verfahren fehlerhafte Anpassung durch Überparametrisierung und ist daher oft robuster. Wird im Folgenden von *linearem Spektralenmodell* gesprochen, ist letztgenanntes gemeint.

2.2. Temperaturbedingte Strukturänderungen wasserstoffbrückenbildender Flüssigphasen und dessen Abbild im Ramanspektrum

Sich ändernde intra- und intermolekulare Eigenschaften von Flüssigkeiten äußern sich in einer Vielzahl von Observablen. Die im Rahmen dieser Arbeit genauer betrachtete Observable ist das Ramanstreulicht als direktes Abbild der Änderung der gequantelten Schwingungsenergieabstände

⁷Hier verwendete IHM Implementationen: Multifit [140], Peaxact [6]. Peaxact verwendet abweichend LM nur zum Fit der Reinstoffmodelle; Modellanpassungen an Mischungsspektren werden mit SQP durchgeführt.

eines Moleküls. Hier soll zunächst ein Überblick über die Modelle der Fernordnung von wasserstoffbrückenbildenden Flüssigkeiten gegeben werden. Nachfolgend wird die Nutzung der temperaturabhängigen Strukturänderungen und deren Abbild im Ramanspektrum zur Temperaturbestimmung betrachtet.

2.2.1. Temperaturbedingte Strukturänderungen wasserstoffbrückenbildender Flüssigphasen

Für Wasser im gasförmigem Zustand befinden sich die asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungen bei⁸ 3756 cm^{-1} und 3652 cm^{-1} respektive und die Deformationsschwingung bei 1545 cm^{-1} [213]. Intermolekulare Wasserstoffbrücken verschieben die Wellenzahlen zu geringeren Werten [65] [246]. Das Ausmaß dieser Verschiebung ist eine Funktion der Stärke der Wasserstoffbrücke, welche eine Funktion der Temperatur ist. Neben der Position unterliegt auch die Ramanbandenform einem Temperatureinfluss. Die Ramanbande ist also ein direktes Abbild der strukturellen Eigenschaften von flüssigem Wasser.

Flüssiges Wasser ist in der Lage, mehrere Wasserstoffbrücken pro Molekül auszubilden. In Anlehnung an die tetraedrische Struktur von Eis nennt Bjerrum [24] bevorzugt vier Bindungen. Dies ermöglicht eine in drei Raumrichtungen ausgedehnte Struktur⁹, im Gegensatz zu beispielsweise Alkoholen, welche lediglich eine Hydroxylgruppe pro Molekül aufweisen und daher eher Ketten- oder Ringstrukturen ausbilden.

Für die Struktur flüssigen Wassers entwickelte bereits Röntgen ein Modell [204] und beschreibt dieses als eine Mischung aus einer eisartigen Komponente und beweglichem Wasser. Einem ähnlichen Ansatz folgen Porenmodelle, nach denen sich bewegliches Wasser in freien Poren eines durch Wasserstoffbrücken gebildeten Netzwerkes befindet. Jede Komponente besetzt einen diskreten Energiezustand, dessen Besetzungszahl durch Änderung der Temperatur bzw. des Druckes beeinflusst wird [65]. Auch gibt es Modelle, die Wasser als gestörtes Kontinuum modellieren [23]. Die Störung besteht darin aus aufgebrochenen Wasserstoffbrücken. Zur Beschreibung von Wasser bei sich ändernder Temperatur werden teils auch Phasenübergänge höherer Ordnung als Modellvorstellung gewählt¹⁰.

⁸Die Stokesramanstreuung ist mit einer Energieerniedrigung, respektive Frequenzverringering und entsprechenden negativen Wellenzahlen, verbunden. Die Auftragung erfolgt oftmals in negativer Achsrichtung mit positiver Beschriftung der Wellenzahl. Alle folgenden Bezeichnung beziehen sich auf die Stokesstreuung.

⁹Bereits die feste Phase kann sich je nach Temperatur und Druck in mindestens neun verschiedenen Arten ausprägen [65].

¹⁰Eisartig (bis 4°C), quarzartig (4°C bis 200°C), darüber ammoniakartig.

In neuerer Zeit werden Modellierungen der Temperaturabhängigkeit nach dem Clustermodell diskutiert [234]. In diesen wird davon ausgegangen, dass Wasser eine Mischung aus Zusammenballungen von Wassermolekülen verschiedener Anzahl ist. Von Starzak [234] werden Mono- bis Hexamere als mögliche Cluster beschrieben. Deren Zusammensetzung wird als von der Temperatur abhängig beschrieben. Bei Raumtemperatur sind beispielsweise hauptsächlich Trimere, Tetramere und Pentamere in der Mischung vorhanden. Jedem Cluster wird ein eigenes Reinstoffspektrum unterstellt, aus dessen Linearkombination sich das gesamte temperaturabhängige Spektrum ergibt. Direkte Messungen von Clusterpopulationen in einem Jet finden sich bei Paul [185]. Für den Übergang Dimer zu Pentamer gibt Pershin [189] gar einen zugehörigen Shift im Ramanspektrum von 70 cm^{-1} bis 100 cm^{-1} an.

Ebenso wie bei Wasser bilden sich in Alkoholen Strukturen, die sich mit der Temperatur ändern. Basierend auf experimentellen Daten [174] der Röntgen- und der Neutronenstrahlbeugung wird von Sarkar [210] das Hexamer in Ethanol bei Raumtemperatur als dominierende Struktur beschrieben und damit ähnlich wie bei Wasser die Existenz von Clustern postuliert. Da eine Wasserstoffbrücke sich auch in Alkoholen auf die Nahordnung auswirkt, wird mit spektroskopischen Methoden zumeist lediglich der zugehörige OH-Bereich betrachtet.

2.2.2. Temperaturmessung in Wasser

Die Temperaturabhängigkeit der Ramanbande wurde anfänglich im Rahmen theoretischer Überlegungen zur Struktur flüssigen Wassers von Walrafen [251] im Jahr 1967 systematisch untersucht. Diese Untersuchungen zogen in der Vergangenheit eine Vielzahl weiterer Analysen, sowohl des OH-Valenzschwingungsbereiches im Spektralbereich von 2800 cm^{-1} bis 3800 cm^{-1} als auch des OH-Deformationsschwingungsbereiches von 1500 cm^{-1} bis 1800 cm^{-1} nach sich [11, 199, 212, 231, 252], teils bis in weit überkritische [36] oder unterkühlte Bereiche hinein [30, 113]. Neben Rückschlüssen auf thermodynamische Größen, wie der Enthalpieänderung durch Formierung einer Wasserstoffbrücke [36]¹¹, lassen die temperaturbedingten Änderungen der spektralen Information ebenso eine Anwendung zur Temperaturmessung zu.

Für ozeanografische Messungen an Meerwasser lässt Leonard beispielsweise einen mobilen Aufbau auf See anwenden [149]. Mit diesem lassen sich Genauigkeiten von 2 K erzielen, unter Laborbedingungen sind bis zu $0,5^\circ\text{C}$ möglich [148]. Wasser wird dabei als Mischung von zwei Komponenten modelliert, denen jeweils Übergänge bei einer diskreten Frequenz zugewiesen werden. Die Form (Gaußprofil) und die Position werden aus Walrafens Untersuchungen übernommen und

¹¹Führend auf $10,58\text{ kJ/mol}$.

den spektral unterschiedlichen Positionen entsprechend als *Zweifarbemethode* bezeichnet [149]. Eine Zuordnung dieser Bandenabschnitte zu einfach oder zweifach geschlossenen Wasserstoffbrücken¹² erfolgt bei Hare [113].

Von Dolenko [57] wird zur Bestimmung der Wassertemperatur unter Laborbedingungen durch Bildung einer Reihe von Bezügen zwischen einzelnen Bandenparametern ein Fehler von 0,3 K angegeben. Furić [80] wendet einen ähnlichen Ansatz der Temperaturbestimmung aus den integrierten Intensitäten zweier Profile an. Aus einem Differenzspektrum von einem, um wenige Wellenzahlen verschobenen, Spektrum von Wasser mit sich selbst, ergibt sich eine annähernd sinusförmige Funktion. Furić betrachtet die sich ergebende Amplitude gegenüber der Intensität und korreliert diesen Quotienten mit der Temperatur. Für die resultierende Korrelation wird ein mittlerer Fehler von 0,1 K angegeben, jedoch nur über ein kleines Temperaturintervall von $\Delta T = 40^\circ\text{C}$.

In Kombination mit der eindimensionalen Ramanspektroskopie nutzt Karl [90, 133, 134] einen Ansatz nach dem Zweikomponentenmodell mit einem beschreibenden Glockenprofil pro Komponente zur örtlich und zeitlich aufgelösten Temperaturbestimmung. Die Modellierung wird durch je ein Hochtemperatur- und ein Niedrigtemperaturgaußprofil vorgenommen. Im Bereich von 20°C bis 180°C kann mit diesem Ansatz die Temperatur auf 2 K genau bestimmt werden.

Entgegen aller Veränderlichkeit der Wasserbande über die Temperatur wird in einigen Arbeiten von einem temperaturkonstanten Parameter, dem *isobestischen Punkt* gesprochen [90, 205, 252]. An diesem Punkt, vorgegeben durch die spektrale Position bei 3425 cm^{-1} , ist die Signalintensität konstant. Teils als Beweis für eine Struktur des Wassers entsprechend dem Zweistoffmischungsmodell gesehen [205], ist dessen Existenz jedoch umstritten [47]. Aufgrund seiner praktischen Eignung als Normierungsfixpunkt wird dieser nichtsdestotrotz in dieser Arbeit für qualitative Betrachtungen verwendet.

2.2.3. Temperaturmessung in Alkoholen

Ganz wie die Streckschwingungsbande von Wasser unterliegt diese auch bei Alkoholen in Form, Größe und Position Temperatureinflüssen. Im Gegensatz zu Wasser ist bei Alkoholen die Möglichkeit zur Bildung einer Wasserstoffbrücke durch die die Hydroxylgruppe umgebende unpolare Alkylgruppe eingeschränkt. Als Folge lässt sich gegenüber der verbreiterten, gebundenen OH-Bande eine sehr scharfe, der ungebundenen Schwingung¹³ zugeordnete Bande beobachten [192]. Deren

¹²Die Wasserstoffbrücken sind auf die Donoren bezogen. Den Akzeptorbindungen werden vernachlässigbare Einflüsse auf die Schwingungsmodi von Wasser unterstellt.

¹³Nach Paolantoni [182] ist es unbedeutend, ob die Hydroxylgruppe des Alkohols als Akzeptor fungiert. Lediglich eine Donorfunktion beeinträchtigt die Position der Bande.

Intensität nimmt mit der Temperatur zu. Die Position der gebundenen Komponente verschiebt sich ähnlich wie bei Wasser zu höheren Wellenzahlen.

Eine Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Ramanbanden von 1-Butanol findet sich bei Sokolova [229]. Darin werden die Ramanspektren von 1-Butanol in einem Temperaturbereich von 20°C bis 375°C bei Drücken zwischen 300bar und 500bar gemessen und das Spektrum in die Bereiche der CH- (2400cm^{-1} bis 3200cm^{-1}), der gebundenen OH- (3350cm^{-1}) und der freien OH-Schwingung (3600cm^{-1}) unterteilt. Es zeigt sich mit steigender Temperatur eine Abnahme der Intensität der gebundenen OH-Streckschwingung. Gleichzeitig nimmt die Intensität der freien OH-Bande zu, was ebenso im IR-Absorptionsspektrum beobachtet werden kann [77]. Für andere einwertige Alkohole wie Methanol, Ethanol, 1-Octanol, 2-Octanol und Tert-Butanol [182] wird ein qualitativ ähnlicher Intensitätsverlauf beschrieben.

Der den gebundenen OH-Streckschwingungen zugeordnete Bereich verschiebt sich zu höheren Wellenzahlen. Ist dieser Effekt für zweiwertige Alkohole kaum größer als für einwertige¹⁴, werden hingegen für dreiwertige größere Verschiebungen beobachtet¹⁵. Temperaturbestimmungen aus der Analyse von Form und Position charakteristischer Größen von parametrisierten Ramanbanden wurden zum derzeitigen Stand für Alkohole kaum, und wenn lediglich an dem letztgenannten Positionsparameter, durchgeführt. Von Müller [171] wird die Verschiebung der Position des OH-Peaks von Ethanol und Methanol zur Temperaturbestimmung benutzt und ein linearer Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Peakposition ermittelt. Die Genauigkeit wird mit $\pm 2\text{K}$ angegeben. Ein weiterer Ansatz wird von Hopkins [122] verfolgt. In diesem wird die kavitätsverstärkte Ramanspektroskopie (Cavity Enhanced Raman Scattering) zur Temperaturbestimmung von Alkohol-Wasser Gemischen benutzt und die Spektren über die Änderung der OH-Peakbreite ausgewertet. Die erreichte Genauigkeit liegt bei $\pm 4\text{K}$.

2.3. Hydrogele

Ein Gel ist gemäß Westrin [256] definiert als ein dreidimensionales Polymernetzwerk in einem flüssigen Medium, wobei das Netzwerk durch unterschiedliche Mechanismen quervernetzt ist. Die Mechanismen der Quervernetzung haben starke Auswirkungen auf die Beschaffenheit des Netzwerkes und können, je nach Polymer, kovalente Bindungen, ionische Bindungen, Wasserstoffbrückenbindungen und van der Waals Kräfte sein. Eine geometrische Vernetzung durch Verknäulung der Moleküle tritt nahezu immer auf [125]. Die durch das Netzwerk zurückgehaltene

¹⁴Methanol: $0,63\text{cm}^{-1}/\text{K}$ [230], verschiedene Dirole: $0,73 - 0,8\text{cm}^{-1}/\text{K}$ [74] (IR).

¹⁵Glycerol: $3,4\text{cm}^{-1}/\text{K}$ [230].

Flüssigkeit und das Polymernetzwerk stabilisieren sich gegenseitig. Der Terminus Hydrogel wird benutzt, wenn als Flüssigkeit Wasser enthalten ist.

Als Beispiele für in der Natur vorkommende Hydrogele seien hier natürliche Membrane, aber auch menschliches, tierisches und pflanzliches Gewebe erwähnt. Technische Hydrogele werden entweder aus natürlich vorkommenden Stoffen wie Alginat und Chitosan oder synthetisch auf Basis von Vinylalkohol oder Acrylsäure hergestellt.

Synthetisch hergestellte Hydrogele basieren am häufigsten auf Monomeren, die in wässrigen Lösungen durch Aufspalten einer C=C Doppelbindung polymerisiert und vernetzt werden können [61, 125]. Natürliche Hydrogele lassen sich aus Algen extrahieren (Alginat, Agar, Agarose, Carrageenane), aus Überlandpflanzen gewinnen (Cellulosegele), durch Bakterien produzieren (Dextrangel) oder können tierischen Ursprungs sein (Gelatine).

Für Beschreibungen von Stofftransportprozessen werden Gele teils als homogen bzw. heterogen klassifiziert. Als homogen werden Gele bezeichnet, deren Polymerketten einen hohen Grad an Mobilität aufweisen, wie z. B. Polyethylenglykol, Polyacrylamid und Polyvinylalkohol. Als heterogen werden Gele bezeichnet, die aufgrund starker interpolymerer Wechselwirkung keine freie Anordnungsmöglichkeit haben und damit auf molekularer Ebene als immobil bezeichnet werden können, so z. B. Agarose, κ -Carrageenan und Calciumalginat [7].

2.3.1. Alginat

Alginat ist ein natürlich vorkommendes Polysaccharid, das sich als extrazelluläres Produkt von Bakterien¹⁶ bildet, bzw. zur technischen Nutzung aus Braunalgen¹⁷ [60] gewonnen wird. Natriumalginat, als Salz der Alginsäure, ist ein Polymer der Uronsäure $[(C_6H_8O_6)_n]$ mit typischen Molmassen von 50.000 g/mol bis 190.000 g/mol, bestehend aus wechselnden Anteilen von β -D-Mannuronsäure (M) und α -L-Guluronsäure (G). Die Monomere sind durch eine 1-4 glycosidische Bindung verknüpft (siehe Abb. 2.2(a)).

In Verbindung mit Wasser bildet Natriumalginat eine kolloidale Lösung mit dispersen Agglomeraten in der Größenordnung mehrerer zehn bis mehrerer hundert Nanometer. In Gegenwart zweiwertiger Kationen werden die Natriumionen verdrängt und die negativ geladenen Alginatketten werden in der Folge zu einem stark hydrophilen Gel quervernetzt [81].

Im Allgemeinen können verschiedene höherwertige Ionen eingesetzt werden [181], zu Anwendungszwecken hat sich allerdings eine Quervernetzung durch Calciumionen durchgesetzt. An den

¹⁶Z. B. *Pseudomonas aeruginosa* [97].

¹⁷Zumeist *Phaeophyceae* [70].

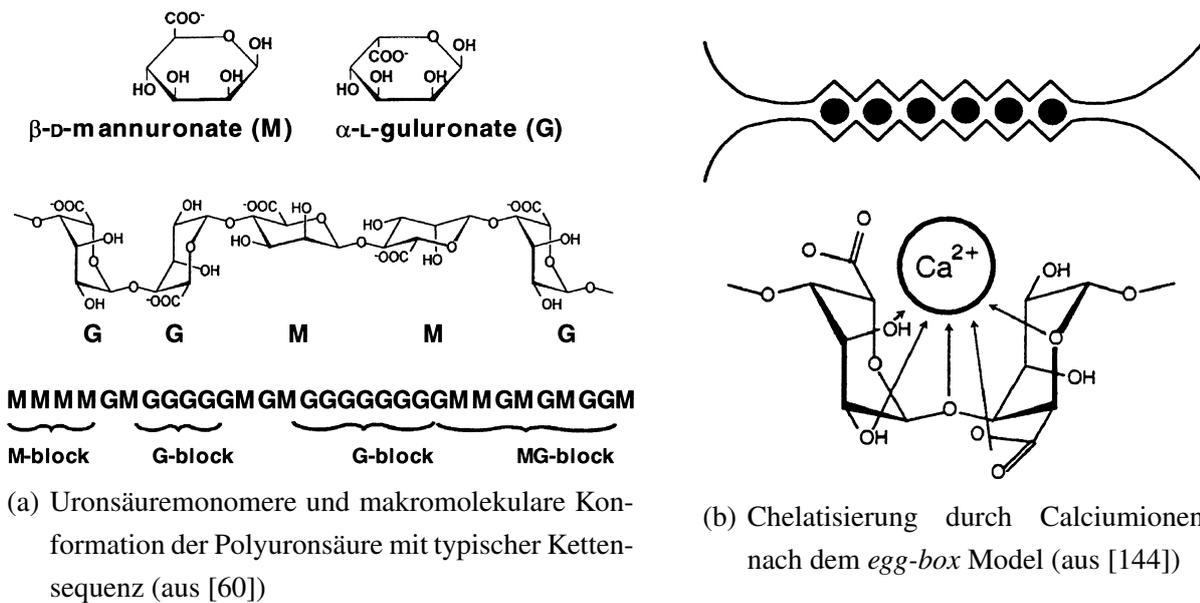


Abbildung 2.2.: Molekularer Aufbau von Alginat

Kontaktstellen der Calciumionen zum Natriumalginat findet unmittelbar die Gelbildung zu Calciumalginat statt. Die Gelbildung, genannt Chelatisierung nach dem griechischem *Cheli* - Krebszange, entsteht durch ein zangenartiges, kontraktives Umschließen der Guluronblöcke um das zweiwertige Ion, siehe Abb. 2.2(b). [158].

Die sich zwischen den Guluronblöcken ausbildende Zickzackstruktur wird wegen der optischen Nähe zur Draufsicht auf ein in einem Eierkarton (Guluronblöcke) fixiertes Ei (Ion), nach Grant, *Egg-Box* [94] genannt. Vermehrte Guluronblöcke führen zu einer erhöhten Selektivität von zweiwertigen Ionen [237] gegenüber einwertigen Ionen [51]. Ein hohes G/M-Verhältnis lässt ein festeres Gel entstehen als dies bei einem niedrigen G/M-Verhältnis der Fall ist [224]. Das G/M-Verhältnis hängt von der Quelle des Alginates ab. Wird dieses aus Palmentang gewonnen, ist G/M ca. 2,2, bei Riesentang ca. 0,6. Auch die Monomersequenzen sind vom Rohstoff abhängig, aus dem die Alginsäure extrahiert wird. Neben homopolymeren Bereichen aus reinem Mannuron (MM), bzw. aus reinem Guluron (GG) sind ebenso heteropolymere Bereiche (GM) möglich [60]. Als Konsequenz ergeben sich durch stärkere Vernetzungen der Guluronsäuresequenzen Inhomogenitäten im Skalenbereich von einigen Nanometern.

Während zur Beschreibung von Stofftransportphänomenen in Hydrogelen teils davon ausgegangen werden kann, dass das betrachtete Gel in makroskopischen Größenskalen (einige Millimeter) homogen ist [239], gilt bei Alginat, dass hier die Struktur stark inhomogen ist [116, 159, 224].

Durch die hohe Reaktionsrate der Formierung von Calciumalginat aus Natriumalginat und Calciumchlorid ist es vielmehr so, dass selbst bei starkem Rühren der Lösung die Quervernetzung längst stattgefunden hat, bevor Mischungsprozesse Wirkung zeigen können¹⁸ [167]. Diffundiert ein Quervernetzer von Außen in einen Natriumalginatropfen ein, entsteht über den Radius eine vom Mittelpunkt bis zum Kugelrand zunehmende Alginatverteilung [224], siehe Abb. 2.3.

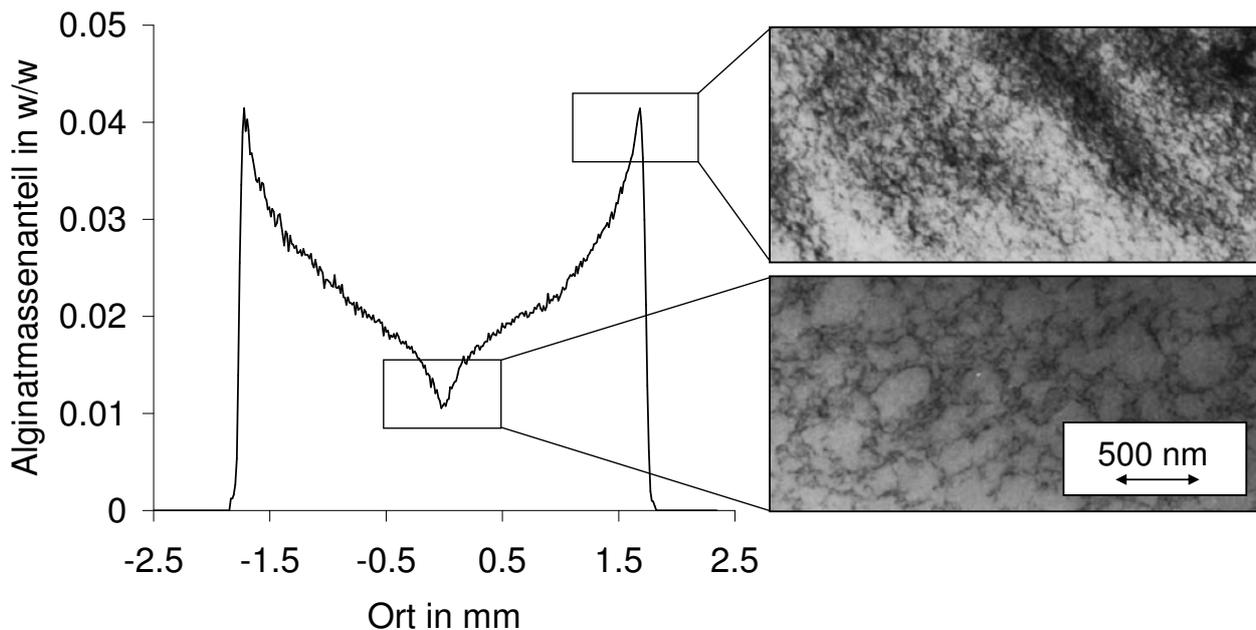


Abbildung 2.3.: Alginatverteilung in einer Gelkugel (Konzentrationsprofil aus eigenen Messungen, elektronenmikroskopische Aufnahmen aus [159])

Eine eigene Messung der Konzentration (links) ist darin elektronenmikroskopischen Aufnahmen von typischen Alginatstrukturen im Inneren und in den Randbereichen nach Martinsen [159] gegenübergestellt. Die radiale Verteilung ist qualitativ durch ein Polynom sechsten Grades gut beschreibbar [116] und wird durch chelatisierungsbedingte Kontraktion der Randbereiche und durch (elektrochemisch-)potentialgetriebene Diffusion des unvernetzten, beweglichen Alginates aus dem Zentrum verursacht.

Je nach Prozessführung variiert die Struktur des Alginates im Produkt [153]. Ebenso wie bei Alginatzylindern [224] kommt es bei der Formung von Alginatkugeln zu einer sich radial ändernden Konzentration.

¹⁸Gesetzt den Fall, dass Alginat nicht unterhalb der kritischen Konzentration vorliegt, welche die Bildung eines Gels möglich macht.

Der Vernetzer kann alternativ als Calciumcarbonat gebunden in Natriumalginat vorgelegt werden [120]. Die eigentliche Vernetzung findet nachfolgend durch eindiffundierende Essigsäure statt. Durch dieses Verfahren lässt sich die Inhomogenität von so produzierten Gelkugeln gegenüber aus einer externen Phase eindiffundierenden Calciumionen verringern. Die resultierende Struktur ist jedoch so grobporös, dass der Rückhalt für sehr große Moleküle, welche es zu immobilisieren gilt, signifikant verschlechtert wird. Die höhere Kompaktheit im Bereich der Grenzfläche wird für anwendungsorientierte Zwecke nicht nur in Kauf genommen, sondern erfüllt eine explizite Funktion zur Immobilisierung.

Zur massenhaften Produktion von Gelkugeln werden Natriumalginatlösungstropfen schlicht in eine gerührte, wässrige Calciumchloridlösung eingetroppt. Zur Tropfengenerierung kommen verschiedene Methoden zum Einsatz, so z. B. Eintropfen unter Oszillationen [25], Strahlzerfall durch Rotationsscheiben [20] und mechanisches Zerschneiden eines Polymerstrahls [197]. Gemeinsam ist all diesen Methoden die Zielsetzung einer uniformen Größenverteilung auf Kosten der Rundheit [32].

2.3.2. Verwendung von Hydrogelen

Hydrogele finden vielfältige technische Anwendungsmöglichkeiten, so beispielsweise als künstliches Gewebe [61] zur gezielten Medikamentendosierung [62, 220], als Absorbens für chromatografische Trennsäulen [243] oder als formgebendes Element für weiche Kontaktlinsen [78].

Eines der Hauptanwendungsgebiete, in dem die Konzentrationen von in Hydrogelstrukturen eingelagerten Stoffen von entscheidender Bedeutung sind, stellt die Anwendung der Gelmatrix zum Zwecke der Immobilisierung eines Reaktionskatalysators dar [183]. Antransport von Edukten und Abtransport von Produkten sind, aufgrund der konvektive Flüsse unterdrückenden Gelmatrix, rein diffusiv. Im Folgenden wird ein Überblick über Anwendungsfälle zur Immobilisierung von zumeist verwendeten Biokatalysatoren gegeben.

Die Trägermatrix einer Immobilisierung soll durchlässig für Edukte und Produkte sein, muss aber den Katalysator selbst fest einschließen. Nach [28] werden als Richtwert 30 nm bis 60 nm Porengröße genannt, um Enzyme effektiv zurückzuhalten. Die Form der immobilisierenden Gebilde ist frei gestaltbar. Gegenüber der Zylinder-, Faser- oder Folienform wird zumeist die Kugelform verwendet.

Die Immobilisierung lebender Zellen in Hydrogelen wird, teils in Zusammenhang mit alternativen Kraftstoffquellen [177], oftmals zur Ethanolproduktion mittels Fermentation, durch Hefezellen oder durch Bakterien untersucht [86]. Als Träger von immobilisierten Zellen werden oft Alginat

und Carrageen [39,88,156,163,173,263], teilweise auch Agarose [177], verwendet. Die Produktion kann mit Hilfe der Hydrogelstabilisierung in einem kontinuierlichen Reaktor mit Produktionszeiten von bis zu 120 Tagen [177] ohne Erneuerung des Katalysators durchgeführt werden.

Eine Immobilisierung von Myzel ist ebenso möglich. So wird Alginat gar eine erhöhte Produktivität für Alkaloide mit steigendem Alginatanteil (bis zu 8%) zugeschrieben [139]. In Alginat gekapselte Glucosidasen können bei der Depolymerisation von Cellulose verwendet werden, um kleinere Cellulosepolymere wie Cellobiose zu Glucose zu zersetzen [129]. Bei derartigen enzymkatalysierten Reaktionen im technischen Maßstab stellen die Enzyme selbst einen wesentlichen Kostenfaktor des gesamten Produktionsprozesses dar. Die Abtrennung der Enzyme wird wesentlich erleichtert, wenn die Enzyme in makroskopischen Gebilden wie Hydrogelstrukturen eingeschlossen werden. Damit wird eine erneute Verwendung der Enzyme ermöglicht, wodurch eine drastische Senkung der Produktionskosten erreicht wird [242].

Calciumalginatkugeln können in einem zweiphasigen System aus Wasser (Hydrogel) in einem hydrophoben organischen Lösungsmittel zur Veresterung von Buttersäure mit n-Butanol angewendet werden [41, 119]. Die Edukte derartiger Veresterungen werden in einer organischen Trägerphase, z. B. Hexan [115], gelöst. Das Ausdiffundieren der Enzyme ist bei solchen Zweiphasensystemen um so geringer, je hydrophober das Lösungsmittel ist. Die Enzymimmobilisierung in der stabilisierten Wasserphase beeinträchtigt die Enzymaktivität und bietet darüber hinaus einen Schutzmechanismus gegenüber Denaturierung durch das organische Lösungsmittel [118]. Die erhöhte Löslichkeit des als Produkt gebildeten Esters in der organischen Bulkphase erhöht weiterhin die Ausbeute [119].

Außerhalb der Katalysatorimmobilisierung werden mit Magnetit beladene Alginatgelkugeln in der Chromatographie und zu Separationszwecken [241] verwendet. Weitere eher exotische Anwendungsfälle sind Einschlüsse von Milchsäurebakterien (*Lactobacillus*) zur Anwendung im Magen-Darm-Trakt in Calciumalginat [38, 236], die Kapselung von Geschmacksstoffen [135], Haifischleberöl [54], Hämoglobin [126] und Sprossenspitzen zu Lagerungszwecken [178]. Neben oben genannten Anwendungen finden sog. *intelligente* Hydrogele durch ihre besonderen Eigenschaften weitergehende Einsatzfelder. Diese Gele weisen ein stark von Temperatur [37], pH-Wert [17], chemischer Umgebung oder elektrischer Spannung abhängiges Quellverhalten auf. Teilweise verändern sich auch ihre optische Eigenschaften [107].

2.4. Stofftransport

Konzentrationsbestimmungen in Hydrogelen sind oftmals eng mit Untersuchungen zu diffusivem Stofftransport verbunden. Einerseits geschieht dies zum Zwecke einer generellen Strukturaufklärung und weitergehendem Erkenntnisgewinn zu physikalischen Phänomenen der Wechselwirkung der stabilisierten und der stabilisierenden Phase, andererseits in Ermangelung von Messtechniken, die eine direkte Konzentrationsbestimmung ohne indirekte Modellierung des Stofftransportes ermöglichen. Im Hinblick auf diese enge Verbindung und eine zukünftige Anwendung der hier entwickelten Messtechnik zum Verständnis der Besonderheiten des nicht konvektiven Stofftransportes durch die gequollene Polymerumgebung wird im Folgenden ein Überblick über bisherige Arbeiten auf diesem Gebiet gegeben.

2.4.1. Stofftransport in Hydrogelen

Gegenüber der Diffusion in der freien Lösung unterliegen diffundierende Substanzen in einer porösen Matrix einem erhöhten Transportwiderstand. Nach Grathwohl [95] gilt für den Quotienten des effektiven Diffusionskoeffizienten D_e in einer porösen Matrix zu dem in freier Lösung D_0 :

$$\frac{D_e}{D_0} = \frac{\varepsilon_t \delta}{\tau} = F \quad (2.13)$$

mit der Porosität ε_t des Mediums, der Konstriktivität δ für die Änderung der Viskosität der Fluide in Wandnähe, und der Tortuosität τ als Umwegfaktor. Für Gele sind die dem jeweiligen Faktor zuordenbare Theorie die *freie Volumen Theorie* (ε_t), die *hydrodynamische Theorie* (δ) und, bis hin zur sterischen Hinderung, die *Obstruktionstheorie* (τ).

Des Weiteren ist in Abgleich mit Gl. C.3 mit einer Änderung des thermodynamischen Faktors¹⁹ in direkter Wandnähe bis hin zur Chemisorption zu rechnen. Ob ein solcher Effekt zu berücksichtigen ist, kann mit einer Bestimmung des Partitionskoeffizienten geprüft werden [166]. Thermodynamische Nichtidealitäten werden nur vereinzelt explizit berücksichtigt, so z. B. in Verbindung mit verdunstungsbedingten Quellungsprozessen [78]²⁰.

Bedingt durch die Beweglichkeit der Polymerketten kann der Quellungsgrad je nach thermodynamischen Randbedingungen gegenüber starren Netzwerken variieren. Der Flux ist gemäß Vieth [247] für quellende Flüssigkeiten um zwei bis drei Größenordnungen höher als für nicht quellende

¹⁹Der thermodynamische Faktor betrachtet gemischbedingte Nichtidealitäten der Diffusion. Eine nähere Beschreibung findet sich im Anhang C.

²⁰Modellierung der Nichtidealitäten nach Flory-Rehner [75].

und steigt exponentiell mit der Aufweitung des Netzwerkes. Auch ein weit gequollenes Polymer wie ein Hydrogel behindert die freie Diffusion. Die Polymerkonzentration wird dabei als wichtigster Einflussparameter gesehen [170]. Nach Amsden [7] kann dieses mit variierender Mobilität durch die sterische Hinderung zwischen Polymerketten und durch die Interaktionen des Diffusanten mit geladenen Gruppen des Polymers begründet werden.

Je nach System variiert die zur Beschreibung geeignete Theorie, teils wird auch nach Anwendbarkeit auf homogene oder heterogene Gele unterschieden [7]. Vergleichende Übersichten über die Modelle finden sich in [7, 160, 170, 256]. Ebenso existieren Beschreibungen der Diffusionsbehinderung durch mit einem Katalysator beladene Gele [257]. Als Ansatz zur Beschreibung und Modellierung dient zumeist der Ansatz nach Fick. Westrin [256] vermutet, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusion im Gel qualitativ derer in der freien Lösung folgt. Eventuelle Konzentrationsabhängigkeiten seien eher auf Änderungen des Quellungszustandes durch Wechselwirkung der Gelmatrix mit der diffundierenden Substanz zurückzuführen.

Cussler [48] sieht das durch die Gelmatrix eingeschränkte Volumen als maßgeblich an²¹, nach Westrin [257] ist eine Kombination aus Hohlraumanteil und Umwegfaktor sinnvoll. Auch Größeneffekte sind entscheidend. Bei gegenüber den lichten Weiten der Polymeröffnungen großen Molekülen, wie Proteinen, werden hydrodynamische und elektrostatische Effekte als vernachlässigbar beschrieben [267]. In einer vergleichenden Studie für kleinere Moleküle, namentlich Mono- bis zu Trisacchariden in PEG/PAA²²-Gel, kommt Waters [255] ebenso auf eine bessere Anwendbarkeit des Obstruktionsmodells gegenüber einem rein hydrodynamischen Modell.

Ein Obstruktionsmodell für homogene Gele als Funktion des Radius der hydratisierten Polymerketten [132] und dem mittleren Radius der Öffnungen zwischen den Polymerketten findet sich bei Amsden [8], erweitert um einen Wechselwirkungsparameter²³. Auf heterogene, elektrolytische Gele wie Alginate lässt sich dieses Modell ebenfalls anwenden [9], auch für Wasser als Diffusant [264]²⁴.

Von Hendrickx [117] wird zur Beschreibung von Glucosediffusion in Carrageenan und Gelatine mittels der Obstruktionstheorie eine lineare Abhängigkeit vom Massenanteil des Gelbildners w angegeben²⁵: $F = 1 - a \cdot w$. Diese lineare Abhängigkeit könne allgemein bei geringen Anteilen

²¹Unterstützt wird dies durch Ergebnisse aus MD-Rechnungen für wechselwirkungsfreie Gelbildner [12].

²²poly(ethylene-glycol)/poly(acrylic-acid).

²³Nach Flory-Huggins [75, 127].

²⁴Heißt darin: übereinstimmend mit MD-Simulation.

²⁵Darin ist a eine materialabhängige Konstante.

des Gelbildners angenommen werden. Unterschiedliche Konzentrationsabhängigkeiten von Gelatine und Carrageenan werden dort zurückgeführt auf eine unterschiedliche Hydratisierung des Gelbildners.

Sind Viskositätseinflüsse maßgeblich²⁶, lässt sich nach Cukier [45] die Diffusion abhängig von der volumenbezogenen Polymermasse c , dem Radius der diffundierenden Komponente r_s und einem systemabhängigen Parameter²⁷ B durch $D_e \propto \exp(-B \cdot r_s \cdot c^{1/2})$ beschreiben. Diesem exponentiellen Abfall entgegen wird in Hydrogelen der gemessene Gesamteinfluss von der Solutgröße eher als gaußförmig beschrieben [10].

Oben beschriebene Modellierungen schließen eine Temperaturabhängigkeit zunächst nur implizit über den temperaturabhängigen Diffusionskoeffizienten in freier Lösung ein. Brown fand für die Diffusion verschiedener Stoffe in Polyacrylamid- und Cellulosegel keine Temperaturabhängigkeit [26]. Zhang fand für große Moleküle (Proteine) ebenso keinen Einfluss der Kettenbeweglichkeit [267], welche mit der Temperatur zunimmt.

In neuerer Zeit können grundsätzliche Überlegungen durch molekulardynamische Simulationen unterstützt werden [12, 222, 264]. Zur prädiktiven Anwendung muss die Gelstruktur gut bekannt sein [12]. Demnach kann zum Erkenntnisgewinn in absehbarer Zeit nicht auf messtechnische Untersuchungen der Diffusion in Gelen verzichtet werden und gerade in diesem Bereich bietet sich Entwicklungspotenzial. Eine Übersicht über gängige Messverfahren findet sich im folgenden Abschnitt.

2.4.2. Experimentelle Methoden zur Quantifizierung von Konzentration, Diffusion und Temperatur in Hydrogelen

Die Konzentration in Gelen wird zumeist indirekt über eine Stoffmengenbilanz aus der zeitlichen oder örtlichen Konzentrationsänderung der die Gelstruktur umgebenden Flüssigphase bestimmt. Eine Beachtung örtlicher Inhomogenitäten ist so nicht möglich. Auch bei als inhomogen bekannten Gelen wird oft als Näherung ein homogenes Gel angenommen [239].

²⁶Modellsystem von Brown'schen Sphären in halbverdünnten, schwammartigen Polymerlösungen.

²⁷ B wird dabei in Relation zur Viskosität aus der Debye-Bueche-Brinkman Gleichung [52] zur Bestimmung von Flüssen in porösen Medien gesetzt.

Derartige Messungen werden an Diafragmazellen durchgeführt [13, 72, 109, 110, 240, 260], in welchen zwei Lösungen verschiedener Konzentration durch ein Geldiaphragma voneinander getrennt sind. Gerade für Messungen an der technisch relevanten Kugelgeometrie mit deren produktionsprozessbedingten, eigenen Inhomogenität wird auf integrale Messungen an dispersen Geltropfen in Rührkesseln zurückgegriffen [68, 104, 162, 194, 209, 260].

Prinzipbedingt können bei diesen Methoden Grenzschichteffekte ebensowenig quantifiziert werden wie andere lokale Effekte und müssen daher vernachlässigt [162, 187], bzw. nachträglich abgeschätzt werden [103, 150, 187]. Weiterhin muss das System aus sphärischen und monodispersen Gelkugeln bestehen, um aussagekräftige Ergebnisse zu liefern. Die damit verbundenen Messfehler werden als hoch eingeschätzt [128]. Westrin [259] kommt zu dem Ergebnis, dass diese Methoden für präzise Messungen ungeeignet sind.

Einen Einblick in das Innere des Gels kann durch verschiedene Methoden zur direkten Messung von Selbstdiffusion gewonnen werden. Dafür wird die NMR-Spektroskopie [27, 43, 154, 179, 201, 254, 267] und für große Moleküle auch die dynamische Lichtstreuung eingesetzt [69, 219]. Kleine Moleküle in Polymersystemen sind mit letzterer kaum betrachtbar [258]. Der Selbstdiffusionskoeffizient kann in den Interdiffusionskoeffizienten umgerechnet werden [44, 160], jedoch muss der thermodynamische Faktor bekannt sein. Da die Gelmatrix das chemische Potenzial des Diffusanten beeinträchtigen kann, ist dieses zunächst unbekannt. In FRAP²⁸ Messungen zeigt sich für den Selbstdiffusionskoeffizienten in inhomogenen Matrizen weiterhin eine Abhängigkeit der betrachteten Längenskala [155], die mit berücksichtigt werden muss.

Als erstes orts aufgelöstes Verfahren zur Betrachtung von Konzentrationsprofilen durch Interdiffusion ist die Sektionierungsmethode zu nennen [117, 131, 164]. In dieser wird ein Gelblock nach einer definierten Diffusionszeit in Teile geschnitten und deren mittlere Konzentration bestimmt. So lässt sich zu einem gegebenen Zeitpunkt ein Konzentrationsprofil im Gelblock annähern. Das zerstörende Verfahren begrenzt die Möglichkeit von Wiederholungsmessungen. Mikroskopische Untersuchungen ermöglichen durch sequentielles Anfahren von Orten die Erstellung eines Konzentrationsprofils bei langsamen Prozessen (alle 30 min bei Lewus [150]), benötigen jedoch einen Tracer. Auch mit MRI²⁹ können Konzentrationsprofile gemessen werden, es wird jedoch ebenfalls ein Tracer benötigt und die Scanzeiten sind mit ca. einer Minute hoch [92]. Ohne Tracer, aber mit geringer Orts- und Zeitauflösung von 10 Ortspunkten mit einer Wiederholrate von 24h, wird von Frazier [79] die Absorptionsspektroskopie in Form der FT-NIR an Glutamin in Agarose betrieben. Ein vielversprechender Ansatz zur Bestimmung der Konzentrationsverteilung kleinerer

²⁸fluorescence recovery after photobleaching

²⁹magnetic resonance imaging

Moleküle innerhalb des Gels stellt die holographische Interferometrie [102,223] dar. Hiermit kann beispielsweise die Diffusion von Ethanol in Gel untersucht [207] werden. Eine Betrachtung mehrerer Komponenten (z. B. zuzügliche Bestimmung der Polymerverteilung) ist mit dieser Methode nicht möglich.

Erste Anwendungen der Ramanspektroskopie an Hydrogelen finden sich bei Kwak und Lafleur [145]. Betrachtet wird abermals die Diffusion großer Moleküle, in diesem Fall Polyethylenglykol, in einen zylindrischen Alginatblock ohne lokale Alginatbestimmung. Mit einem abbildenden Ramanmikroskop werden dort Belichtungszeiten einer Einzelmessung von ca. einer Stunde pro Spektrum erzielt. All diesen Verfahren ist gemein, dass eine Quantifizierung von lokalen Gelverteilungen nicht vorgenommen wird. Ebenfalls orts aufgelöste, sequentielle, konfokale Ramankonzentrationsmessungen in Gelen finden sich bei Maeda [157] zur Untersuchung des Phasentrennverhaltens von 2-Propanol in NIPAM-Gelkugeln bei gleichzeitiger Bestimmung des Polymeranteils. Um eine spektrale Trennung der CH Valenzschwingung des Alkohols von der Valenzschwingung des Polymers zu erzielen, wird dort auf deuteriertes Propanol zurückgegriffen.

Entgegen der technischen Relevanz werden orts- und zeitaufgelöste Messungen in als inhomogen bekannten Alginaten in Kugelform bislang kaum durchgeführt. Ein erster Ansatz mittels laser-scanning Fluoreszenzmikroskopie findet sich bei Spiess [233]. Diese sind nicht simultane, sondern wie bei der Ramanmikroskopie punktweise Messungen. Weiterhin benötigt diese Methode einen (ph-Wert abhängigen) Tracer. Eine Betrachtung der lokalen Polymerverteilung wird auch hier nicht vorgenommen.

Die Systemtemperatur beeinflusst neben dem Stofftransport bei einigen Gelen auch Quellungs- und Gelierungsprozesse [137]. Die Bestimmung bzw. Kontrolle der Temperatur in der Gelkugel erfolgt bei den genannten Messungen über die Bestimmung der Temperatur in der umgebenden Phase und der Annahme eines thermischen Gleichgewichts mit der Umgebung. Orts aufgelöste Temperaturbestimmungen innerhalb von Gelkugeln wurden nach Kenntnisstand des Autors bisher nicht durchgeführt.

2.4.3. Zusammenfassung und Schlussfolgerungen

Die Bestimmung von instationären Konzentrationsprofilen innerhalb von Hydrogelen ist im derzeitigen Stand groben Einschränkungen unterworfen, insbesondere bezüglich der diffundierenden Komponenten. Die bisher betrachteten Stoffe bewegen sich aufgrund ihrer Größe entsprechend langsam oder es werden spezielle Tracer verwendet. Eine simultane Bestimmung der Gelverteilung erfolgt meist nicht. Erste Verfahren existieren, schränken jedoch durch aufwändige Aufbereitung

(z. B. Deuterierung) die Erweiterbarkeit auf weitere Stoffe ein. Die Verwendung der linearen Ramanspektroskopie in Kombination mit der Spektrenauswertetechnik des *Indirect Hard Modeling* (IHM) ermöglicht hingegen eine prinzipiell allgemeingültige Erweiterbarkeit auf beliebige Stoffe. Die Komponenten-identifizierung mittels IHM ist nicht auf spektral getrennte Banden beschränkt sondern eignet sich auch zur quantitativen Auswertung bei starker Bandenüberlagerung der beteiligten Stoffe. Die generelle Anwendbarkeit der Ramanspektroskopie zur Quantifizierung instationärer Vorgänge in Gelmatrizen von Kwak [145] dient in dieser Arbeit als Ausgangspunkt. In Kombination mit der Anwendung des IHM zur Bestimmung lokaler Gelverteilung in sphärischen Hydrogelen nach Heinemann [116] kann so erstmalig die Betrachtung der Polymerverteilung und der diffundierender Komponente zusammen erfolgen. Göke [89] verwendet die 1-D Ramanspektroskopie zur Messung der Interdiffusion kleiner Moleküle³⁰ über Diffusionsstrecken von wenigen Millimetern. Die dabei erzielte Zeitauflösung in der Größenordnung von Sekunden, lässt eine prinzipielle Betrachtung diffundierender Alkohole in Gelkugeln typischer Größe (ca. 1-5 mm) möglich erscheinen. Neben zuvor genannter Simultanbetrachtung der Komponenten fällt mit dem hier entwickelten Messsystem die Beschränkung bisheriger ramanspektroskopischer Messungen an Gelen auf große Moleküle weg.

Neben den Konzentrationen ist die Temperaturverteilung innerhalb von Gelen ein wichtiger Parameter, der sowohl kinetische als auch Gleichgewichtsgrößen des Gels beeinflusst. Bei Hydrogelen wird trotz der hohen Relevanz der Temperatur bislang nur aus Messungen in der umgebenden Phase auf Vorgänge im Inneren geschlossen, obgleich mit der Ramanmesstechnik auch ortsaufgelöste Messungen in transparenten Strukturen möglich sind. In Reinstwasser ermöglicht eine umfassende Formanalyse der OH-Streckschwingungsbande Genauigkeiten von wenigen Zehntel Kelvin. Die von Heinemann [116], Alsmeyer [4] und Göke [89] gezeigte hohe Sensitivität der Konzentrationsauswertung durch IHM erlaubt generell eine Übertragung des von Walrafen [250], bzw. Leonard [148] für Wasser entwickelten Zweikomponentenmodells auf weitere Systeme, in denen Temperaturabhängigkeiten der Spektren weniger ausgeprägt sind. In Alkoholen werden beispielsweise bislang nur einzelne temperaturabhängige Bandenparameter betrachtet, was zu geringeren Genauigkeiten im Bereich einiger Kelvin führt. Der Transfer des IHM zur Steigerung der Genauigkeit ramanspektroskopischer Temperaturmessung an Alkoholen sowie an wässrigen Gemischen stellt ein eigenständiges Teilziel dieser Arbeit dar. Aufbauend auf ersten Anwendungen zur ortsaufgelösten Temperaturbestimmung von Karl [134] am Reinstoff Wasser wird in dieser Arbeit ebenso erstmalig ein Messsystem zur berührungslosen und orts- und zeitaufgelösten Temperaturmessung innerhalb chelatisierter Gemische vorgestellt.

³⁰z. B. Cyclohexan/Ethylacetat.

3. Messtechnik und Versuchsausrüstung

3.1. Der Messaufbau

Zur quantitativen Messung durch Ramanspektroskopie wird gewöhnlich eine konfokale Anordnung in Rückstreuung gewählt [216]. Eine solche Anordnung ist zwingend erforderlich bei diffus streuenden Proben, wie beispielsweise Feststoffen in Pulverform. Mit dieser Anordnung lassen sich durch eine der Fokussierung vorhergehende Strahlaufweitung Fokusdurchmesser der Laserstrahlung in der Größenordnung der Anregungswellenlänge erzielen [216]. Ein sinkender Durchmesser der anregenden Laserstrahlung geht quadratisch in die Signalintensität ein. So lassen sich auch bei kurzen Belichtungszeiten und niedrigen absoluten Leistungen gute Signal zu Rausch Verhältnisse erzielen. Messungen an mehreren verschiedenen Ortspunkten erfordern jedoch ein sequentielles Anfahren der Messpunkte. Die Eignung zur Quantifizierung instationärer Prozesse ist damit begrenzt, da in dieser Anordnung messungsbedingt eine Änderung der Messposition mit zeitlichen Unterschieden gekoppelt ist. Für Prozesse hoher Geschwindigkeit, wie der Stofftransport kleiner Moleküle sowie bei noch schnelleren Temperaturleitungsvorgängen ist zur Quantifizierung eine höhere Zeitauflösung bei idealerweise zeitgleicher Messung an mehreren Ortspunkten wünschenswert. Die sequentielle Aufnahme ist daher ungeeignet.

Bei transmittiven Proben, wie den hier betrachteten wässrigen Systemen, ist der Detektionswinkel weitestgehend frei wählbar¹. Eine Möglichkeit zur Gewinnung von zeitlich simultaner Information an mehreren Orten bietet die eindimensionale Ramanspektroskopie. Deren namensgebende Eindimensionalität bezieht sich auf die zu einer Linie vorgeformte Laserstrahlung und deren ortstreue Abbildung auf eine Detektionsapparatur.

¹Bei stark polarisierter Anregungsstrahlung sollte der Detektionswinkel so gewählt werden, dass dieser im Maximalbereich der Streustrahlung liegt. Diese bildet nach der Rayleigh-Gleichung eine \sin^2 -förmige Verteilung in der Ebene, deren Normalenvektor zum Schwingungsvektor parallel ist, siehe beispielsweise [213].

3.1.1. Optischer Aufbau

Die aus kollimierter Laserstrahlung gebildete Messstrecke wird, nach spektraler Zerlegung, unter Beibehaltung der Ortsinformation abgebildet. Die so erhaltene Abbildung trägt damit in der ersten Dimension die Ortsinformation und in der zweiten Dimension die spektrale Information. Orts- und Spektralachse stehen rechtwinklig aufeinander. Zur Signalaufzeichnung wird ein CCD-Chip verwendet. Gemessen wird hier in der im Folgenden genauer beschriebenen 90° Anordnung.

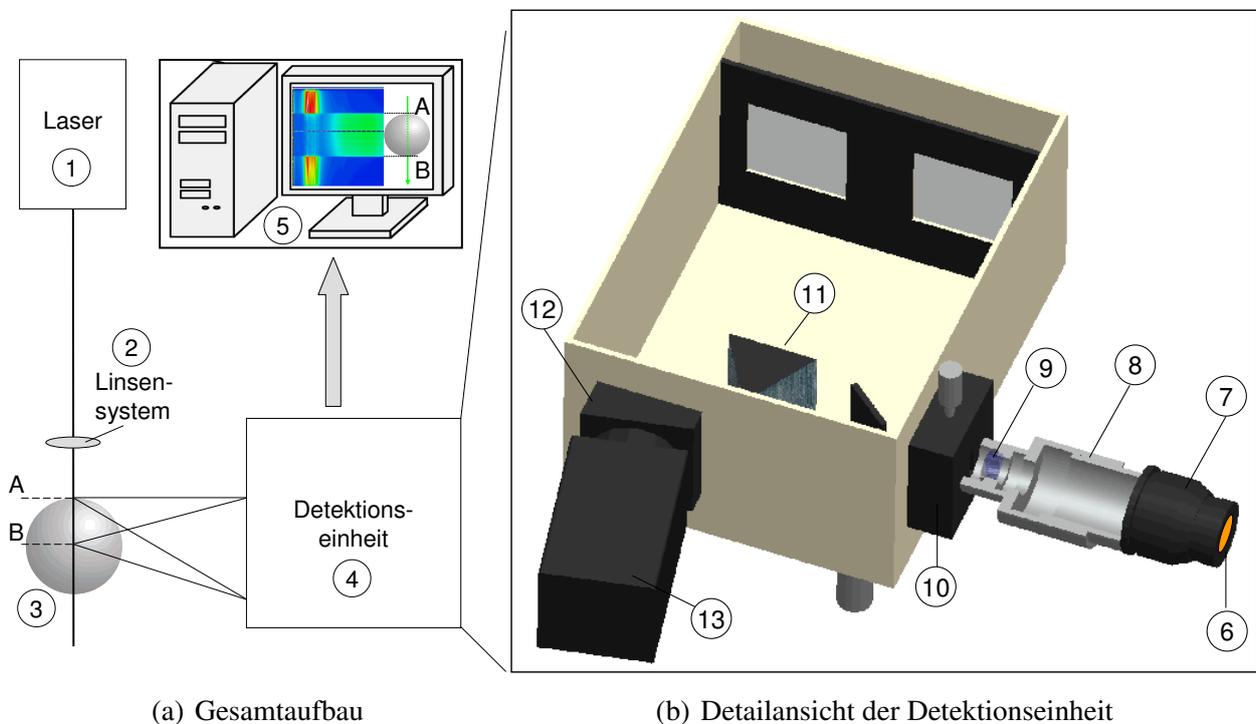


Abbildung 3.1.: Optischer Aufbau

Der optische Gesamtaufbau ist in Abb. 3.1(a) dargestellt. Die von einem Argon-Ionen Dauerstrichlaser (Spectra-Physics Beamlock 2080 / (514,5 nm)) ① emittierte Laserstrahlung wird nach Formung durch ein Linsensystem ② über Umlenkspiegel durch das Messobjekt ③ (Gelkugel oder Messküvette) geleitet. Für ortsintegrierte Messungen wird die Laserstrahlung auf 0,3 mm FWHM

kollimiert². Zur Erhöhung der Signalintensität und zur Verbesserung der Auflösung bei orts aufgelösten Messungen (siehe Kap. A.1) wird ein schleifender Fokus von 0,1 mm mit einer Rayleighlänge von ca. 15 mm gebildet. Die Streustrahlung wird von einer Detektionseinheit ④ aufgenommen. Ein Messrechner ⑤ dient zur Datenaufbereitung.

Die Detektionseinheit besteht aus den in Abb. 3.1(b) dargestellten Komponenten. Die vom Messobjekt emittierte Streustrahlung tritt nach Unterdrückung der Anregungswellenlänge mittels eines Langpassfilters³ ⑥ (OG 530, Schott, Dicke 3 mm) in die Abbildungsoptik ⑦ (Zeiss Planar T* 1,2/85) ein. Das Objektiv ist zur Verbesserung der Abbildungsqualität und zur f-Zahl Anpassung an das Spektrometer in Retrostellung eingebaut.

Das Abbildungsverhältnis⁴ ist zu 1 : 1,57 gewählt ⑧. Dies entspricht einer Messstrecke von 5,1 mm, um eine Gelkugel von ca. 4 mm Durchmesser vollständig abzubilden. Zusätzlich erfolgt eine Betrachtung der Grenzschicht oberhalb und unterhalb der Kugel von jeweils 0,55 mm zur Kontrolle der Randbedingungen. Die Streustrahlung der Messstrecke wird nach Depolarisierung ⑨ (Depolarisator nach Hanle [108], PDH 25, Bernhard Halle Nachfl. GmbH) auf den Eintrittsspalt ⑩ des Spektrometers ⑪ (SpectraPro 2300i, Acton Research; Gitter: 1200 1/mm, 500 nm Blaze, geritzt) abgebildet. Der Spalt wird zwischen den Messungen mit einem mechanischen Shutter verschlossen.

Zur Signalerfassung wird ein rückseitig beleuchteter CCD-Chip (Auflösung: 1340 × 400, Abmaße: 26,8 mm × 8 mm) verwendet, welcher zur Verminderung von thermischem Rauschen in der Kamera ⑬ (Princeton Instruments Spec-10:400, 400B) thermoelektrisch auf -40°C gekühlt wird. Bei gegebenem Abbildungsverhältnis lässt sich so eine theoretische Ortsauflösung von 12,75 μm

²Angegebene Halbwertsbreite der Laserstrahlung ist anhand der Abbildung auf den CCD Chip der Kamera bestimmt. Linienverbreiterungen durch den Aufbau sind dem gegenüber vernachlässigbar.

³Oftmals wird in ähnlichen Aufbauten mit einem Notchfilter gearbeitet [89]. Bedingt durch die winkelabhängige Abschwächung ist bei Abbildung einer Laserlinie keine optimale Auslöschung möglich. Wesentlich unanfälliger ist ein einfaches Kantenfilter, das keinerlei Kollimation zur Filterung benötigt. Bei großer spektraler Entfernung des Messbereiches von der Anregungswellenlänge (hier ca. 100 nm) und Beschränkung auf den Stokes-Anteil der Ramanstreuung ist die beidseitige Kantenschärfe eines Notchfilters nicht nötig. Weiterhin können so optische Verzerrungen reduziert werden.

⁴Für den Sammelwinkel β gilt, abhängig von der gewählten Vergrößerung A und der f-Zahl des Spektrometers κ_s , folgende Beziehung: $\beta = 2 \arctan \frac{A}{2\kappa_s}$. Im hier vorliegenden Fall ohne Begrenzung durch eine Blende ergibt sich: $\beta \approx 22^{\circ}$, bzw. beim Übergang in Wasser unter Berücksichtigung des Brechungsgesetzes nach Snellius: $\beta \approx 17^{\circ}$. Die faktische Begrenzung des Öffnungswinkels ist hingegen vielmehr ein Optimierungsparameter, bei welchem die Signalintensität auf Kosten der Ortsauflösung verbessert wird. Ein optimaler Sammelwinkel wird daher durch geeignete Blendenstellung gewählt, näheres dazu in Kap. A.1.

erzielen. Über einen um 16° gewinkelten Flansch ⑫ wird die Kamera zur Verbesserung der Ortsauflösung in die Sagittalebene des Spektrometers gedreht⁵. Um eine mögliche Probenerwärmung zu minimieren, ist die Kamera mit einem verfahrbaren Strahlblocker verbunden, wodurch eine Probenbelichtung nur während der Aufnahmezeit der Kamera erfolgt. Zeitgleich zur Spektrenaufnahme wird eine Temperaturbestimmung der Probe mittels Platinwiderstandsthermometern durchgeführt.

3.1.2. Ortsintegrierte Messung an Reinstoffen und Gemischen

Zur Untersuchung des Temperatureinflusses auf die Ramanspektren der Reinstoffe Wasser und Butanol sowie wässriger Butanol- und Alginatlösungen muss der Probenraum eine homogene Temperierung aufweisen. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, muss neben Unterdrückung örtlicher und zeitlicher Schwankungen ebenso die absolute Temperatur bekannt sein. Dazu muss, aufgrund von temperaturabhängigen Kalibrationsfaktoren (s. Kap. 6.2.1), die einem Versuch zugehörigen Kalibrationsmessung bei identischer Temperatur durchgeführt werden. Dafür ist eine genaue Einstellbarkeit der Temperatur notwendig.

Zur Durchführung von Messungen an temperierten Reinstoffen und Gemischen wird eine statische Messzelle (s. Abb. 3.2) verwendet⁶. Um eine homogene Temperatur der Probe zu erreichen, wird der Probenraum von allen Seiten (ausgenommen der durch Befestigungselemente bedeckten Bereiche) umspült. Damit ist eine Auskopplung der Streustrahlung durch das

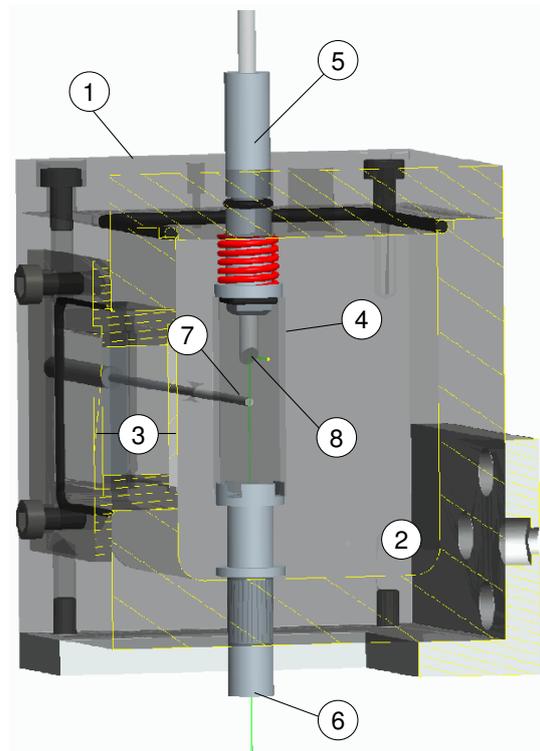


Abbildung 3.2.: Schnittmodell der temperierten Messzelle

⁵Im Spektrometer herrscht prinzipbedingt ein Winkelversatz zwischen Sagittal- und Meridionalebene. Eine Positionierung der Kamera in der Meridionalebene des Spektrometers führt zu einer hohen spektralen Auflösung, Positionierung in der Sagittalebene zu hoher Ortsauflösung (Spektralzerlegung in Richtung der langen Achse des Chips vorausgesetzt). Ziel ist hier letzteres.

⁶Explosionszeichnung in Anhang D, Abb. D.2.

temperierende Wasserbad verbunden. Generell kann es durch erhöhte Weglängen der Streustrahlung durch ein absorbierendes Medium zu einer Beeinträchtigung der zur Spektrenauswertung genutzten Beziehungen kommen [186]. Absorptive Effekte des Wärmeträgers (Wasser) auf das Spektrum sind im hier betrachteten Spektralbereich jedoch vernachlässigbar⁷.

Das Temperierbecken ① wird mit dem Wärmeträger ② durchströmt. Eine Doppelverglasung ③ vermindert den Wärmedurchgang entlang des Strahlengangs der Streustrahlung. Das Probenvolumen wird in einer Glasküvette ④ (101.150-OS, Hellma) eingeschlossen. Die Probe wird durch eine (verschließbare) Bohrung eingebracht⁸ ⑤. Die Laserstrahlung wird durch Bohrungen in den Befestigungselementen des Probengefäßes ⑥ eingekoppelt.

Ein Widerstandsthermometer ⑦ befindet sich in direkter Nähe des Probenvolumens. Die Standardabweichung der Temperaturbestimmung gegenüber einem in den Probenraum eingebrachten Thermometers ist kleiner als $\pm 0,06$ K. Die verwendeten Thermometer (PT100 Toleranzklasse A, Thermosensor, angeschlossen an Keithley Multimeter 2000 über eine Scannerkarte Keithley 2000-SCAN) werden gegen ein Präzisionsthermometer (Microtemp TT 7200, SIKA; Toleranzbereich $\pm 0,03$ K) kalibriert. Zur Messzellentemperierung wird ein Kältethermostat benutzt (Haake P1-C41P; Temperaturkonstanz $\pm 0,01$ K, gemessene $\pm 0,02$ K an der Messzelle). Zeitliche Schwankungen betragen $\pm 0,02$ K. Zusammen mit dem Toleranzbereich des Kalibrationsmessgerätes und dem Digitalisierungsfehler ergibt sich ein Gesamtfehler, inklusive Absolutabweichung der Temperaturbestimmung, von $\pm 0,1$ K. Ein Temperaturgleichgewicht (Temperaturdifferenz zwischen Probe und Temperiermedium kleiner als $0,1$ K) stellt sich nach der Befüllung in weniger als 5 Minuten ein. Die Messungen erfolgen frühestens nach dieser Einschwingzeit⁹.

⁷Bei einer gewählten Anregungswellenlänge von $514,5$ nm befinden sich die auszuwertenden CH- und OH-Banden in einem Wellenlängenbereich von 600 nm bis 640 nm. Gemäß Buitveld [35] befindet sich in diesem Bereich eine verhältnismäßig geringe Änderung des Absorptionskoeffizienten über die Wellenlänge von ca. 10% bei einem Medianwert von ca. $0,25 \text{ m}^{-1}$. Mit einer Dicke der Auskopplung durch Wasser von ca. 15 mm ergibt sich nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz eine relative Abschwächung über den Spektralbereich von ca. $0,2\%$. Dies ist gegenüber typischem Messrauschen in sehr guter Näherung vernachlässigbar. Eine Prüfung durch Ermittlung einer Transmissionsfunktion bestätigt dies.

⁸Ausgenommen Hydrogele. Die hohe Viskosität erschwert eine blasenfreie Befüllung, welche für die Ramanmessung unabdingbar ist. Für derartige Messungen wird das Probengefäß erst nach Befüllung in das Temperiergefäß eingesetzt.

⁹Im laserdurchstrahlten Volumen kommt es messungsbedingt zu einem lokalen Energieeintrag. Adiabatisch und konvektionsfrei abgeschätzt ergibt sich durch Absorption [35, 138, 195, 228] für das Probenmedium Wasser ca. $0,3 \frac{\text{K}}{\text{W}\cdot\text{s}}$. Laserstrahlung tritt nur während der Belichtungszeit der Kamera in die Probe ein. Bei hier typischen Messparametern folgt im Mittel über die Zeit einer Einzelmessung eine maximale Erwärmung von $0,04$ K [161].

Die Laserstrahlung wird über einen Spiegel am unteren Ende des Verschlussstiftes ⑧ aus dem Probenvolumen ausgekoppelt. Die obere Bohrung wird während der Messung mit diesem Stift verschlossen; eine Konzentrationsänderung von Gemischen durch Verdunstung wird damit kinetisch gehemmt. Zum Druckausgleich mit der Umgebung bleibt ein Ringspalt zwischen Stift und Bohrung bestehen.

Für nicht orts aufgelöste Messungen gelten, falls nicht explizit anders angegeben, folgende Messparameter: Mittelung über 50 Aufnahmen bei 0,5 W Laserleistung an der Messzelle, kollimiert auf 0,3 mm Durchmesser (FWHM), Belichtungszeit 0,5 s unterbrochen durch Pausen von 10 s. Die spektrale Auflösung wird durch den Eintrittsspalt auf $2,5 \text{ cm}^{-1}$ begrenzt. Die Streustrahlung wird depolarisiert mit einer Blende $f/4$ in Polarisationsanordnung $Y(Z, Y+Z)X$ ¹⁰ aufgezeichnet.

3.1.3. Ortsaufgelöste Messungen an Hydrogelkugeln

Sowohl zur Validierung der Messung als auch für eine auf den Messungen aufbauende Modellierung sind gut definierbare Randbedingungen entscheidend. Diese können in einer Messzelle mit einer statischen, strömungsfreien Umgebung nicht ohne Weiteres sichergestellt werden. Eine Umgebung ohne konvektiven Stofftransport verstärkt beispielsweise die Ausbildung von Grenzschichten. Notwendige Auflageflächen durch mechanische Halterung der Gelkugel erzeugen bei reinen Leitungsvorgängen Symmetriebrüche, deren Einfluss signifikant über denen bei vollständiger Umströmung liegt. Auch gut definierte Startbedingungen sind ohne erzwungene Umströmung kaum zu erzielen. Temperaturänderungen sind durch langwierige Temperierungen der Gelkugel und der umgebenden Bulkphase umständlich und i. A. mehrdimensional. Lageänderungen der Kugel während einer Lasermessung sind ebenfalls zu vermeiden, da eine erneute Justage zeitaufwendig ist und gleichzeitige Messungen verbietet. Hier wird ein Aufbau gewählt, der sowohl gut definierte Start- und Randbedingungen und eine mechanische¹¹ Fixierung der Gelkugel ermöglicht.

¹⁰In der Schreibweise der Polarisationsrichtung $A(B,C)D$ stehen die Variablen für Orientierungen der Richtungsvektoren im kartesischen Koordinatensystem: $A \equiv$ Laserstrahlung, $B \equiv$ E-Feld der Laserstrahlung, $C \equiv$ E-Feld Streustrahlung, $D \equiv$ Beobachtungsrichtung.

¹¹Größe und Umströmung verbieten die bei Tropfen in der Größenordnung von Mikrometern [121] verbreitete Fixierung in einer optischen Falle.

Die zur Messung an Gelkugeln verwendete kontinuierlich durchströmte Messzelle¹² ist dargestellt in Abb. 3.3(a). Die Gelkugel ① wird durch schwarz verzinkte Halteelemente ② im umströmenden Medium ③ platziert. Die Zustellung der Halteelemente wird mittels Mikrometerschrauben ④ vorgenommen. Ein Glastubus, in den ein Quarzglaszylinder eingesetzt ist (Herasil 1, Heraeus), dient zur Laserstrahleinkopplung ⑤, sowie zur Streustrahlungsauskopplung ⑥. Zur Vermeidung von optischen Verzerrungen der Anregungsstrahlung und der Abbildung der Messstrecke ist dieser beidseitig plangeschliffen. Zur Temperaturmessung sind, koaxial zur Zu- und Ableitung, beidseitig Platinwiderstandsthermometer ⑦ in einer Entfernung von ca. 10 mm zur Gelkugel eingebracht.

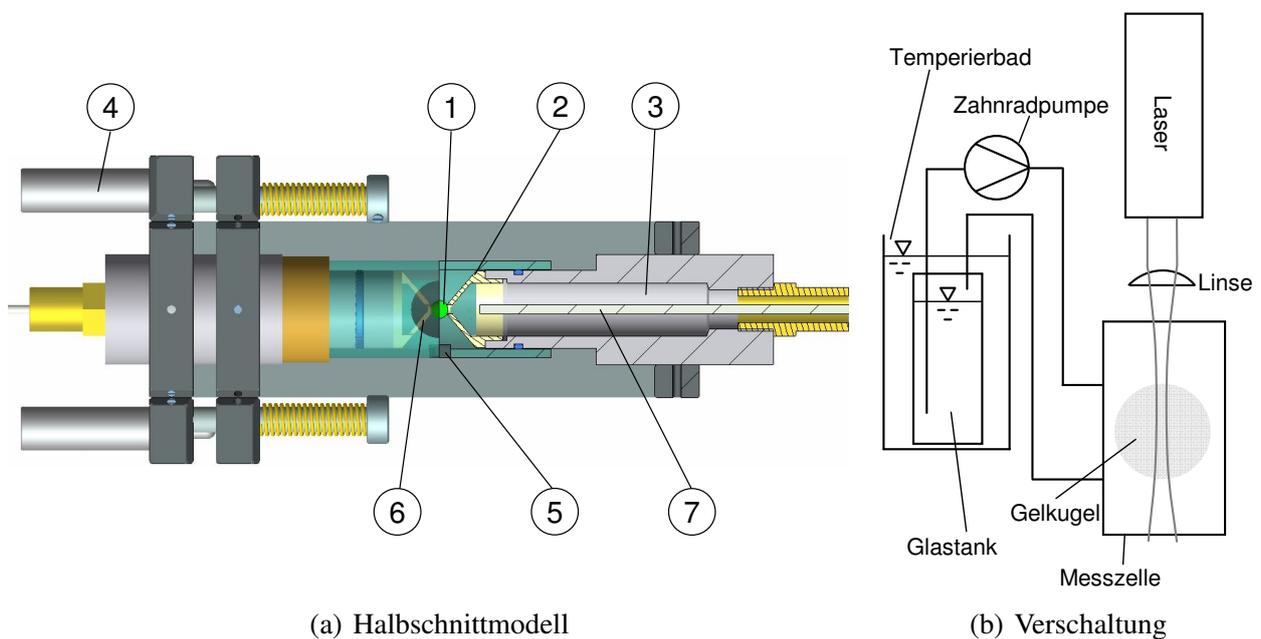


Abbildung 3.3.: Durchströmte Zelle zur Messung an Gelkugeln

Das Verschaltungsprinzip der durchströmten Messzelle ist in Abb. 3.3(b) dargestellt. Die Detektion des Ramanstreulichtes erfolgt aus Blickrichtung mit der Detektionseinheit aus Abb. 3.1. Die Laserstrahlung wird von unten in die Zelle eingekoppelt. Die Bildung von Gasblasen und die damit verbundene Ablenkung der Laserstrahlung im oberen Teil der Zelle ist damit für die Messung unbedeutend. Mit dieser Anordnung kann auf einen Blasenfänger im Umwälzkreislauf verzichtet werden, wodurch die Trägheit des Systems bei Probenzugabe verringert wird. Als Umwälzpumpe kommt eine Zahnradpumpe (Reglo-Z/Z-140 Ismatec) zum Einsatz, welche eine pulsfreie

¹²Eine Explosionszeichnung finden sich im Anhang D.

Umströmung ermöglicht. Bei gewählter Geometrie sind damit Reynoldszahlen von $Re = 40$ bis $Re = 4000$, bezogen auf freien Querschnitt des Messröhrchens in Höhe der Kugeleinspannung (bzw. ca. $Re = 8$ bis $Re = 800$ bezogen auf 4 mm Gelkugel), einstellbar¹³. Aus herkömmlichen Dichtungen lösen sich in Kontakt mit Butanol fluoreszenzverursachende Verunreinigungen. Alle Schläuche, Dichtungsmaterialien sowie Zahnräder sind daher aus ungefärbtem Teflon gefertigt. Die Temperaturschwankungen in der Messzelle betragen im eingeschwungenen Zustand weniger als $\pm 0,2$ K.

Messparameter wie Belichtungszeit, Strahlungsleistung, etc. variieren bei den unterschiedlichen, orts aufgelösten Messungen und sind an den jeweiligen Zweck angepasst. Falls nicht anders angegeben, beträgt der Laserstrahlungsdurchmesser 0,1 mm FWHM und die spektrale Auflösung $2,5 \text{ cm}^{-1}$. Die Blendenstellung ist $f/2,8$, eine Depolarisation der Streustrahlung in $Y(Z, Y+Z)X$ Polarisationsanordnung wird nicht vorgenommen¹⁴.

3.2. Untersuchte Stoffe

3.2.1. Chemikalien

Zur Abschätzung des Einflusses von Verunreinigungen auf laserbedingte Temperaturerhöhung und photochemische Zersetzung werden Alginat verschiedener Reinheiten verwendet. Einerseits ein bereits in trockener Pulverform blass gelblich bis bräunliches Alginat (Fargon, 178560, > 85% Trockemasse, DP: 180 – 900, Mannuron- Guluronsäureanteil nicht quantifiziert), andererseits ein hochreines Alginat (Novamatrix/FMC Biopolymer AS, Pronova ultra pure LVG, M_w : 75 – 300kDa, ca. 85% Trockemasse¹⁵, mittleres Guluron- Mannuronsäureverhältnis ca. 1,5). Das trockene Pulver des gereinigten Alginates hat eine weiße Grundfärbung und führt bei Gelierung zu transparenten, in aquatischer Umgebung mit dem bloßen Auge kaum erkennbaren Gelkugeln. Als Vernetzer dient in beiden Fällen Calciumchlorid (Reinheit: 99,5%, Fluka). Weitere Chemikalien

¹³Stoffwerte für 25°C.

¹⁴Depolarisatoren nach Hanle zeigen ein ortsabhängiges Übertragungsverhalten und sind für orts aufgelöste Messungen ungeeignet, siehe Kap. A.2.

¹⁵Soweit nicht anders angegeben, verstehen sich folgende Angaben der Alginatmassenanteile inklusive Restfeuchte.

sind Wasser¹⁶ (Merck LiChrosolv / Fluka HPLC-Wasser Leitfähigkeit < 1 $\mu\text{S}/\text{cm}$) und 1-Butanol (Reinheit 99,8%, Merck).

3.2.2. Herstellung der Gelkugeln

Zur Chelatisierung und der damit verbundenen Immobilisierung des gelbildenden Polymeres sind die Natriumionen des Alginatsalzes durch Calciumionen zu ersetzen. Dazu werden Kugeln aus wässriger Natriumalginatlösung in ein Bad aus wässriger Calciumchloridlösung getropft [28]. Teilweise existieren vollautomatisierte Kugelgeneratoren. Für systematische Untersuchungen sind einfache Eintropfverfahren aufgrund großer Schwankung in der Formgebung ungeeignet. Durch den Aufprall der Natriumalginatlösung auf die Phasengrenze der Calciumchloridlösung werden die Tropfen unweigerlich linsenförmig deformiert. Durch die Calciumionen kommt es zu einer Stabilisierung der so deformierten Tropfen. Eine zu Modellierungszwecken vorteilhafte (vollständige) Radialsymmetrie kann so schon bei der Kugelproduktion nicht erzielt werden.

Eine gegenüber herkömmlichen Methoden um 5% verbesserte Rundheit lässt sich mit einem Verfahren zur externen Gelierung nach Buthe [32, 33] erreichen (siehe Abb. 3.4). Zur Produktion werden die Tropfen über eine nicht vernetzende Fallstrecke vorgeformt und nach und nach über Umgebungen mit zunehmenden Vernetzeranteil gehärtet. In überschichtete Lösungen unterschiedlicher Zusammensetzung, bzw. unterschiedlicher Funktion, wird aus einer Pipettierhilfe mit abgeschnittener Spitze eine wässrige Vorlagelösung mit zwei Massenprozent Alginat eingetropt. Das eingetropfte Volumen beträgt ca. 140% des gewünschten Kugelvolumens, entsprechend beispielsweise ca. 45 μl für eine Gelkugel von 4 mm Durchmesser. Über dem eigentlichen, mit einem Rührer durchmischten Härtingsbad mit einem Calciumchloridanteil von 2% (w/w) befindet sich eine Butanollösung mit 1% (w/w) Calciumchlorid zur Vorhärtung der äußeren Kugelschale. Darüber befindet sich reines Butanol, darüber eine Schicht aus Hexan¹⁷. Diese beiden Schichten dienen als Formungsstrecke des Tropfens zur Kugel. Durch die Überschichtung von Flüssigkeiten verschiedener Dichten wird die Deformation beim Aufprall auf die einzelnen, kaskadierten Grenzflächen minimiert. Die Gelkugeln verbleiben anschließend zur Aushärtung weitere 60 Minuten in einem wässrigen Härtingsbad mit 2% (w/w) Calciumchlorid. Die Lagerung erfolgt bis zur Messung in

¹⁶Eine zusätzliche Entgasung wird nicht vorgenommen. Zum einen lässt sich selbst bei der ramanspektroskopischen Bestimmung der intermolekularen Schwingung kein Einfluss bei unter Umgebungsbedingungen gelösten Gasen feststellen [168], zum anderen ist die Lösung von Gasen beim Vermischen mit Natriumalginat nur unter erheblichem Aufwand vermeidbar. Ein nachträgliches Entgasen der hochviskosen Lösung ist nahezu unmöglich.

¹⁷Teils wird als Vorhärtungsbad Olivenöl vorgeschlagen [165]. Dabei bleiben die Tropfen eine kurze Zeit an der Grenzfläche zum Härtingsbad hängen [33], was zu Deformationen führt.

Hexan. Die Gelkugeln werden ca. zwei Stunden vor der Messung abfiltriert und zur Entfernung von restlichem Butanol und Salzresten mit destilliertem Wasser gewaschen und bis zur Messung in destilliertem Wasser gelagert.

Perfekt runde Geltröpfchen lassen sich auch mit diesem Verfahren nicht erreichen, gemäß Buthe [32] liegen letztendlich erzielbare Rundheiten für 4 mm große Gelkugeln bei Elongationen¹⁸ von ca. 90 Prozent¹⁹, was sich mit eigenen Erfahrungen deckt.

Eine Erhöhung der Viskosität der Vorlagelösung durch einen größeren Polymeranteil (bis zu vier Massenprozent) kann sich nach Ouwerx [181] positiv auf die erzielbare Rundheit auswirken. Die Vorlagelösung ist aus zweierlei Gründen zu zwei Massenprozent Alginat gewählt. Zum einen wegen der Nähe zu Lösungen, die praktischen Einsatz finden, Vorlagelösungen mit mehr als zwei Prozent Alginat sind selten. Zum anderen ergeben sich in den produzierten Kugeln aus Vorlagelösungen mit zwei Massenprozent Alginat Randmassenanteile bis zu ca. 4,5%. Für raman-spektroskopische Quantitätsmessungen ist eine vorhergehende Kalibrationsmessung unerlässlich. Zwischen diesen sollte nach Möglichkeit in der nachfolgenden Messung nur interpoliert werden, um Extrapolationsfehler²⁰ zu vermeiden oder der Extrapolationsbereich sollte möglichst klein sein, um Fehler zu minimieren. In der Praxis erwiesen sich Lösungen von mehr als vier Massenprozent aufgrund unvermeidbarer Einschlüsse von Luft bei der Befüllung der Kalibrierküvette als nicht vermessbar. An diesen Einschlüssen wird die Laserstrahlung im besten Fall gestreut und führt zu Signalverlust, im schlechteren Fall führt die lokale Erhöhung zur Absorption, bzw. zur Bildung eines Zwischenfokus. Letztgenanntes führt zur photochemischen Zersetzung der Probe.

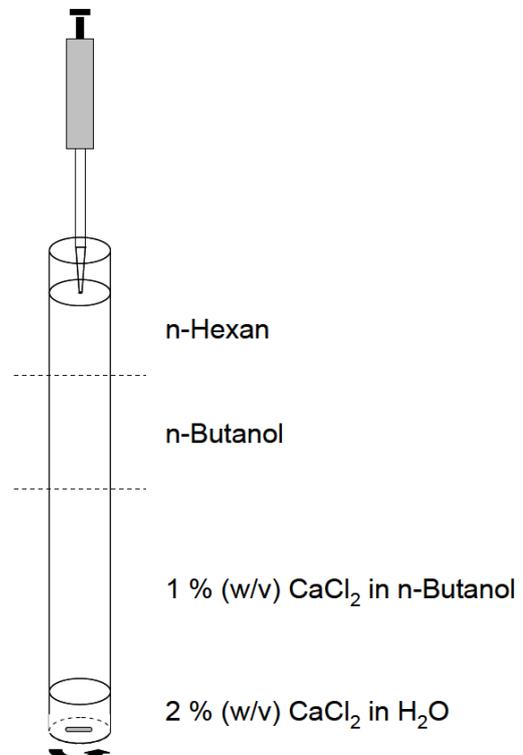


Abbildung 3.4.: Verfahren der Gelkugelproduktion entnommen aus [33]

¹⁸Die Elongation entspricht hier dem Verhältnis der Längen der kürzesten Achse zur längsten Achse.

¹⁹Genauer werden folgende Elongationen als Funktion des mittleren Durchmessers genannt: $0,93 \pm 2,2\%$ für 3,66 mm Durchmesser und $0,85 \pm 8,2\%$ für 5,49 mm Durchmesser.

²⁰i. A. ergibt sich bei den Kalibrationsmessungen ein linearer Zusammenhang. Extrapolationsfehler sind daher zu meist klein. So eine Aussage sollte jedoch nicht a priori getroffen werden. Für Stoffe, die im VIS nicht transparent sind, können sich signifikant konzentrationsabhängige Kalibrationsfaktoren ergeben.

Die gewählte Einwaage stellt damit einen Kompromiss aus Rundheit und Interpolierbarkeit zur Konzentrationsbestimmung dar.

3.2.3. Spektralbereich

Schwingungsübergänge erster Ordnung eignen sich im Allgemeinen durch ausreichende Signalintensitäten zur quantitativen Auswertung. Für Anwendungen an organischen und aquatischen Systemen beschränken sich relevante Streckschwingungsübergänge auf ein Intervall beginnend bei der Rayleighlinie bis hin zu ca. 4000cm^{-1} . Sollen beispielsweise C-C Gruppenschwingungen untersucht werden, befinden sich die Banden in Bereichen von ca. 670cm^{-1} bis 1100cm^{-1} , für C=C Gruppenschwingungen eher von 1620cm^{-1} bis 1680cm^{-1} , für C-H Schwingungen von 2800cm^{-1} bis 3000cm^{-1} (aliphatisch) oder von 3200cm^{-1} (aromatisch) bis hin zu den O-H Streckschwingungen von ca. 3150cm^{-1} bis 3640cm^{-1} [232]. Je nach Bandenverbreiterung ist der betrachtete Bereich zu vergrößern, um die Bandenausläufer mit zu quantifizieren.

Betrachtbare, intramolekulare Gruppenschwingungen beschränken sich im vorliegenden System auf C-C, C-O, und O-H für Butanol (zzgl. C-H) und Alginsäure (zzgl. C=O) und O-H für Wasser.

Maßgeblich bei ramanspektroskopischen Untersuchungen an alkoholischen Lösungen in wässrigen Systemen sind die Wasserbanden selbst. Diese haben im Vergleich zu Alkoholen eine wesentlich geringere Bandenintensität. Der Streuquerschnitt der O-H Gruppen ist im Ramanspektrum wesentlich geringer als im IR-Spektrum [214]. Die Intensität der Deformationsschwingung bei ca. 1600cm^{-1} ist noch geringer als jene der Valenzschwingung.

Gemäß der Zielstellung der Überwachung und Quantifizierungsmöglichkeit von lokalen Erwärmungseffekten ist eine weitere, einschränkende Bedingung, eine gute Identifizierbarkeit von Temperaturänderungen im System. Die Deformationsschwingung zeigt in ihrer Intensität [250] sowie in ihrer Position kaum Temperaturabhängigkeit [199]²¹ und eignet sich damit nicht zur Temperaturbestimmung. Diese Abhängigkeit ist bei der Valenzschwingung hingegen hoch (siehe Kap. 2.2.2). Zur Erzielung von guten Genauigkeiten muss diese jedoch spektral hoch aufgelöst werden.

²¹Als sich drastisch mit der Temperatur frequenzvermindernd wird hingegen die Kombinationsmode aus Deformations- und Librationsschwingung beschrieben [199], niedrige Intensitäten verbieten eine Verwendung für vorliegenden Fall.

Der untersuchte Bereich wird damit zu 2600cm^{-1} bis 4000cm^{-1} gewählt. In diesem befinden sich die Valenzschwingungsbande von Wasser (2800cm^{-1} bis 3800cm^{-1}) und die CH- Valenzschwingungsbande von Butanol und Alginat (2700cm^{-1} bis 3000cm^{-1}). Die zur Temperaturbestimmung nötige spektrale Auflösung wird mit Verkleinerung der Breite des Spektralbereiches erkaufte. Im betrachteten Bereich sind beispielsweise die oft zur Komponentenidentifizierung genutzten C-C Schwingungen nicht enthalten. Die Unterscheidung von Alginat und Butanol kann hier nur anhand der C-H Valenzschwingungssignale erfolgen. Die starke Überlagerung der C-H Signale von Butanol und Alginat erfordert eine besondere Herangehensweise an die Spektrenauswertung (siehe Kap. 6).

4. Temperaturbestimmung in Flüssigkeiten anhand der Form von Ramanbanden

Wärmetönungen durch gelinterne Quellfelder haben einen nicht zu vernachlässigenden Effekt auf die Stoffeigenschaften innerhalb der Gelphase wie das Quellverhalten, den Stofftransport, die Stabilität der Matrix, die Kinetik von Reaktionen etc.. Eine invasive Temperaturmessung mit Berührungsthermometern verbietet sich wegen der messungsbeeinträchtigenden, irreversiblen Beschädigung der Gelstruktur. Temperaturmessungen sind bei klassischen Verfahren auf das die Gelmatrix umgebende Medium beschränkt. Ein Temperaturprofil zwischen Gel und Bulkphase kann mit diesen nicht festgestellt werden. Ebenso ist die Identifikation lokaler Wärmequellen/-senken in der Gelmatrix so nicht möglich. Spektroskopische Methoden bieten die Möglichkeit zur berührungslosen, lokalen Temperaturmessung ohne mechanische Schädigungen der Probe. Hier soll eine Messtechnik zur Verfügung gestellt werden, die eine Temperaturbestimmung im Inneren der Gelkugel anhand der spektralen Information der gelstabilisierten Flüssigphase erlaubt.

Zur Bestimmung der Temperatur werden Formänderungen der Ramanspektren genutzt, welche sich aus der mit der Temperatur ändernden Struktur der Flüssigkeit ergeben. Nach der Schilderung der generellen Herangehensweise in Kap. 4.1 erfolgt in Kap. 4.2 eine Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der beteiligten Reinstoffe und der Grenzen der Temperaturbestimmung an diesen. Im Hinblick auf die Randbedingungen im Hydrogel und in der das Hydrogel umgebenden freien, binären wässrigen Butanollösung wird anschließend, in Kap. 4.3, der Einfluss von Natriumalginat, von moderaten Änderungen des pH-Wertes, des als Vernetzer dienenden Calciumchlorids sowie von Butanol variabler Konzentration auf die Temperaturbestimmungsmethode quantifiziert.

4.1. Methoden und Modellannahmen zur Temperaturbestimmung

Mit ramanspektroskopischer Temperaturmessung wird i. A. direkt eine Bestimmung des Stokes-Antistokesverhältnisses in Verbindung gebracht [136, 146]. Im vorliegenden Fall ist dies aus verschiedenen Gründen, die im Anhang B.1 näher erläutert werden, nicht zweckmäßig.

In aquatischen Systemen bietet sich zusätzlich die Möglichkeit einer Analyse der Bandenparameter der OH-Streckschwingungen (siehe Kap. 2.2.2). Dazu wird die Grundannahme getroffen, ein Reinstoff habe eine temperaturabhängige Zusammensetzung aus mehreren Strukturelementen mit einer jeweiligen charakteristischen und individuellen spektralen Repräsentation, bzw. mit einem eigenen „Reinstoff“-Spektrum. Weiterhin sei hier die Annahme getroffen, dass diese Reinstoffspektren sich, verbunden mit individueller Identifizierbarkeit, zum Gesamtspektrum überlagern. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit aus diesen Pseudo-reinstoffen sei eine Funktion der Temperatur. Ist diese Annahme erfüllt, ermöglicht dies die Anwendung von Spektrenauswertetechniken, die ursprünglich nicht zur Temperaturbestimmung, sondern zur Konzentrationsbestimmung auf Grundlage von Gl. 2.8 entwickelt wurden. Zunächst müssen dafür geeignete Komponentenmodellspektren vorliegen.

Zur Bestimmung von solchen Modellspektren haben Starzak und Mathlouti, auf Grundlage des Clustermodells für Wasser, erste Versuche unternommen, aus Frequenzrechnungen dieser Cluster in der Gasphase Reinstoffspektren der (angenommenen) Flüssigphasencluster zu berechnen. Nicht experimentell nachweisbare Frequenzen mussten ignoriert werden. Es bleibt zu vermuten, dass die ein Cluster umgebenden Wassermoleküle einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss auf die Schwingungsübergänge haben. Demnach eignen sich die so bestimmten Spektren nur bedingt zur Modellierung. Des Weiteren zeigen beobachtete Abhängigkeiten der Form der Wasserbande von der Anregungswellenlänge [184] der theoretischen Berechenbarkeit von experimentellen Raman-spektren enge Grenzen auf. Doch auch bei Kenntnis aller jeweiligen Reinstoffspektren sind diese mit bislang verfügbaren Spektrenauswertemethoden kaum eindeutig im Gemisch zu identifizieren. Das IHM beispielsweise ist eine Methode, mit der sich in Stoffsystemen mit mehreren Komponenten gute Erfolge erzielen lassen [15, 89]. Die Grenze liegt momentan bei der Auswertung von quaternären [16] und quinternären Gemischen [180]. Allerdings gilt dies nicht für Stoffe, deren Banden sich vollständig überlagern, wie dies bei Wasserclustern der Fall ist, sondern mit für einzelne Stoffe charakteristischen Peaks. Zusätzlich zur starken Überlagerung werden im Rahmen des Clustermodells für Wasser ca. zehn Komponenten genannt. In der Literatur wird hingegen von einer sehr guten Beschreibbarkeit der Wasserbande durch maximal fünf (bei hohen Temperaturen

eher drei) Gaußfunktionen gesprochen. Die Gefahr eines fehlerhaften Fits durch eine über dem Informationsgehalt des Spektrums liegende Reinstoffspektrenanzahl ist daher hoch und erfordert weitere Nebenbedingungen.

Über die bestmögliche modellgestützte Beschreibungsform von flüssigem Wasser wird also nach wie vor diskutiert. Smith [226] kommt zu dem Schluss, dass selbst nach 40 Dekaden extensiven, experimentellen und theoretischen Untersuchungen eine kohärente Modellierung von flüssigem Wasser und damit dessen Ramanspektrum nicht vorhanden ist. Diesem Mangel an Erkenntnis steht eine reine messtechnische Nutzung der Temperatureinflüsse zur Bestimmung der Temperatur nicht entgegen. Ebenso in der Diskussion wie das komplexe Clustermodell befindet sich das weitaus einfachere Zweistoffmodell, das in seiner Grundannahme auf Röntgen [204] zurückgeht. Aufgrund der wesentlich geringeren Anzahl vorhandener Freiheitsgrade eignet sich diese Annahme gut für eine eher zweckmäßig orientierte Temperaturmessung. Gerade im Hinblick auf die letztendliche Zielsetzung einer Temperaturbestimmung in natürlichen Gelen ist eine robuste Methode vorzuziehen. Nicht selten verursachen biologische Verunreinigung starke Artefakte im Spektrum. Ein nicht optimales Signal zu Rausch verhältnis, verursacht durch die hier gewünschte hohe Orts- und Zeitauflösung, erfordert ebenso ein wenig anfälliges Modell.

Im Folgenden wird einem Zweistoffansatz die notwendige Robustheit unterstellt und in Anlehnung an das von Karl [133, 134], bzw. Leonard [149] verwendeten Modell postuliert: Es gibt (zumindest spektral) eine Hochtemperatur- und eine Niedrigtemperaturkomponente entsprechend dem Spektrum der minimalen und der maximalen Temperatur im betrachteten Intervall. Die Spektren in dem so definierten Temperaturbereich lassen sich vollständig und eindeutig durch deren gewichtete Intensitäten beschreiben. Als Folge dieser Modellierung lassen sich Methoden zur Konzentrationsauswertung aus spektralen Daten wie IHM direkt zur Temperaturbestimmung verwenden. Eine weitere, größtenteils automatisierte Methode, die eine Erweiterung des Anwendungsbereichs des IHM zur Temperaturbestimmung auf weitere Stoffe unterstützt, steht durch eine automatisierte Peakfreigabe nach Kriesten [141] zur Verfügung. Diese basiert auf einer Sensitivitätsanalyse der Gütefunktion der Modellanpassung an gemessene Spektren in Bezug auf einzelne Modellparameter. Im Folgenden werden die Möglichkeiten und Grenzen des IHM im Hinblick auf die Temperaturbestimmung an den in dieser Arbeit betrachteten Reinstoffen und Gemischen betrachtet.

4.2. Reinstoffe

Temperaturbedingte Einflüsse auf Ramanspektren werden im Folgenden für die Reinstoffe Wasser und 1-Butanol näher betrachtet¹. Zur Minimierung des Wärmeeintrags durch damit erzielbare kurze Zeiten der Lasereinstrahlung erfolgen generelle Untersuchungen zum Temperatureinfluss auf Ramanspektren ohne Ortsauflösung. Die Lasereinstrahlung wird aus gleichem Grund zwischen den Belichtungen unterbrochen. Die Messungen werden in der in Kap. 3.1.2 dargestellten, statischen Messzelle und mit den dort angegebenen Messparametern durchgeführt.

4.2.1. Wasser

Wasser wird im Temperaturbereich von 5°C bis 80°C mit einer Schrittweite von 5 K betrachtet. Die Normierung der in Abb. 4.1(a) dargestellten Spektren erfolgt, nach Abzug eines konstanten Untergrundes, auf den isosbestischen Punkt (bei 3425 cm⁻¹ in Y(Z,Y+Z)X Polarisation).

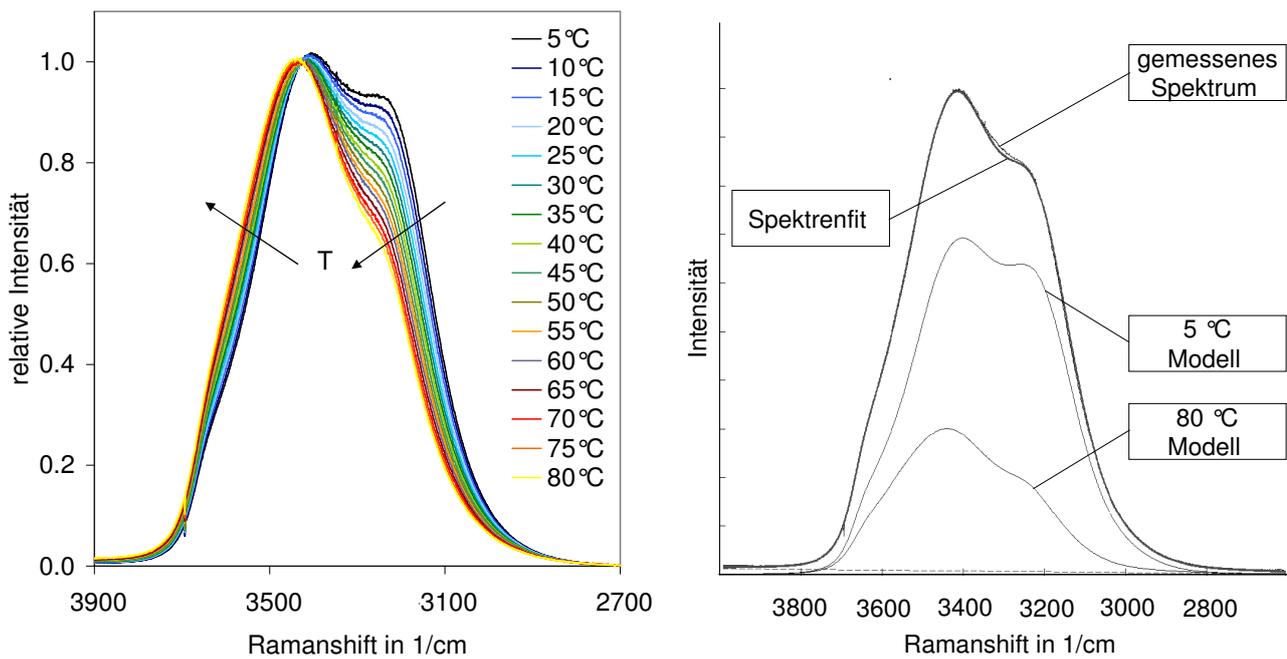
Neben der Formänderung ändert sich weiterhin das Depolarisationsverhältnis mit der Temperatur über die Wellenzahl, wobei sich die Signale in Abhängigkeit der Polarisation stark unterscheiden [47, 113, 161, 199]. Eine Detektion der gemeinsamen, parallel und senkrecht polarisierten Streustrahlung ist hinsichtlich einer maximalen Signalausbeute und wegen des hohen Informationsgehaltes bezüglich der Temperaturänderung zweckmäßig.

Qualitativ zeigt sich im Ramanspektrum über den betrachteten Temperaturbereich von 5°C bis 80°C eine Verschiebung der gesamten Bande hin zu ansteigenden Wellenzahlen. Die Verschiebung der Position des Bandenmaximums von 3404 cm⁻¹ auf 3440 cm⁻¹ geht einher mit einer gleichgerichteten Verschiebung des Schwerpunktes um ca. 1 cm⁻¹/K [188]. Die Flanke zu kleineren Wellenzahlen hin verliert zu hohen Temperaturen mehr und mehr die Charakteristik der schulterartigen Erhöhung bei 3100 cm⁻¹ bis 3400 cm⁻¹. Dieses wird zumeist in Verbindung gebracht mit einer Abnahme der diesem Bereich zugeordneten gebundenen Komponente [149, 251]. Im Gegensatz zu der in der zur Ramanmessung komplementären IR- Absorptionsspektroskopie sichtbaren Bande [246] wird diese im Ramanspektrum größtenteils der symmetrischen Streckschwingung zugeordnet² [172]. Symmetrische und asymmetrische Moden sind jedoch stark gekoppelt [199].

Unter der Annahme zweier dominierender Bandenabschnitte, wird deren Relation in verschiedenen Arbeiten genutzt [113, 250], um zum Zweck der Strukturaufklärung ein Stoffmengenverhältnis

¹Eine Analyse für den pulverförmig vorliegenden Feststoff Alginat ist für Flüssigphasenanalysen nicht repräsentativ und wird hier nicht durchgeführt.

²Die asymmetrische Schwingung ist, zumindest in der Gasphase, nur unter hohen Leistungen überhaupt nachweisbar [253], angegeben sind 9W bei 488 nm⁻¹.



(a) Gemessene Spektren bei verschiedenen Temperaturen (b) 25 °C Spektrum modelliert aus 5 °C und 80 °C Pseudokomponenten

Abbildung 4.1.: Spektren von Wasser

einer gebunden zu einer ungebunden Komponente über die Temperatur zu bilden. Eine scharfe Unterscheidung in die jeweiligen Bereiche mit momentaner Ausbildung einer Wasserstoffbrücke zum Nachbarmolekül und einen Anteil frei von jeglicher intermolekularer Bindung ist im Gegensatz zur guten Unterscheidbarkeit bei Alkoholen [171, 182, 229] in Wasser nicht möglich.

Die OH-Streckschwingungsbande von Wasser wird zum Ziel der Temperaturbestimmung durch eine Überlagerung von Glockenprofilen beschrieben. Diese werden in zwei integrale Anteile zerlegt, und deren anteilige Zusammensetzung zur Gesamtbande mit der Temperatur korreliert, wie in Abb. 4.1(b) beispielhaft für 25 °C dargestellt.

Bei der Modellierung nach einem Zweistoffansatz ist zu betrachten, wie die einzelnen Komponenten grundsätzlich nachzubilden sind. Die Anzahl der zur Beschreibung der gesamten OH-Bande verwendeten Glockenprofile³ unterscheiden sich je nach Literaturquelle. Erwähnt werden

³Als Profilform wird zumeist eine Normalverteilungskurve nach Gauß verwendet [36, 80, 250], teils eine Voigtfunktion [172]. Da die Voigtfunktion mit geringer werdendem Lorentzanteil in eine Gaußfunktion übergeht, diese also als Sonderfall vollständig nachbilden kann, wird hier als Ansatz die Voigtfunktion gewählt.

Modelle, die jeweils fünf [36, 80], vier [172, 250] oder zwei Gaußprofile⁴ [18, 19, 149] verwenden. Neben der simplen Zuordnung in gebundene und ungebundene Banden wird gerade der Modellierung durch fünf Glockenprofile eine physikalisch profunde Bedeutung zugesprochen. Zusätzlich zu den typischen, signifikant ramanaktiven, symmetrischen Streckschwingungen, sind bei gewinkelten Molekülen die asymmetrischen Streckschwingungen ebenfalls aktiv [99] und bei Wasser verstärkt durch Wasserstoffbrücken intermolekular gekoppelt [113]. Die sich ergebenden vier Schwingungsmoden koppeln weiterhin mit dem ersten Oberton der Deformationsschwingung, woraus sich die fünfte Komponente ergibt [80]. Diese Anzahl deckt sich mit eigenen Beobachtungen für eine gute Beschreibung der Wasserbande und wird hier bei niedrigen Temperaturen verwendet.

Die einer Anzahl von Peaks zuzuordnenden Peakparameter sind nicht eindeutig und variieren zwischen einzelnen Literaturquellen grundlegend [80]⁵. Diese Auswahl obliegt also in großen Teilen der Intention und Intuition des Modellierers. Insbesondere beobachtete Einflüsse der Anregungswellenlänge auf die Form und die Position der Wasserbande erschweren eine physikalisch fundierte Auswahl der relevanten Peakparameter. Dieser Einfluss führt bis hin zu einer Umkehr der dominierenden Bandenaufteilung durch Resonanzeffekte bei langwelligerer Anregung [184].

Um die Parameterauswahl weitestgehend zu objektivieren, wird eine automatisierte Identifikation charakteristischer Peakpositionen und der zugehörigen Formparameter nach Alsmeyer [5] vorgenommen. Für eine rein empirische Beschreibung werden damit auf verwendete Messbedingungen optimal abgestimmte Parameter bereitgestellt.

Das Resultat der Ermittlung der Position, Amplitude, Halbwertsbreite und des Gauß-, bzw. Lorentzanteils der fünf vorgegebenen Voigtprofile zur Modellierung des Wasserspektrums bei 5 °C (Niedrigtemperaturkomponente⁶) ist in Abb. 4.2(a) gezeigt. Untergrundeffekte werden mit einer zusätzlichen linearen Funktion beschrieben.

Steigende Temperatur geht nach Ratcliffe [199] einher mit einer abnehmenden Komplexität durch verringerten Überlapp mit dem Deformationsoberton und geringerer intermolekularer Kopplung. Eine Verringerung der Glockenprofile auf vier ist ausreichend zur Beschreibung der Hochtemperaturkomponente⁷ bei 80 °C, siehe Abb. 4.2(b).

⁴Unter hohen Drücken (256 bar) und Temperaturen (150 °C – 250 °C) werden sechs Profile vorgeschlagen [36].

⁵Furić [80] positioniert den dominierenden Peak beispielsweise im Bereich der kleinen Schulter bei 3100 cm⁻¹ bis 3400 cm⁻¹.

⁶genaue Parameter in Kap. B.3, Tab. B.4.

⁷genaue Parameter in Kap. B.3, Tab. B.5.

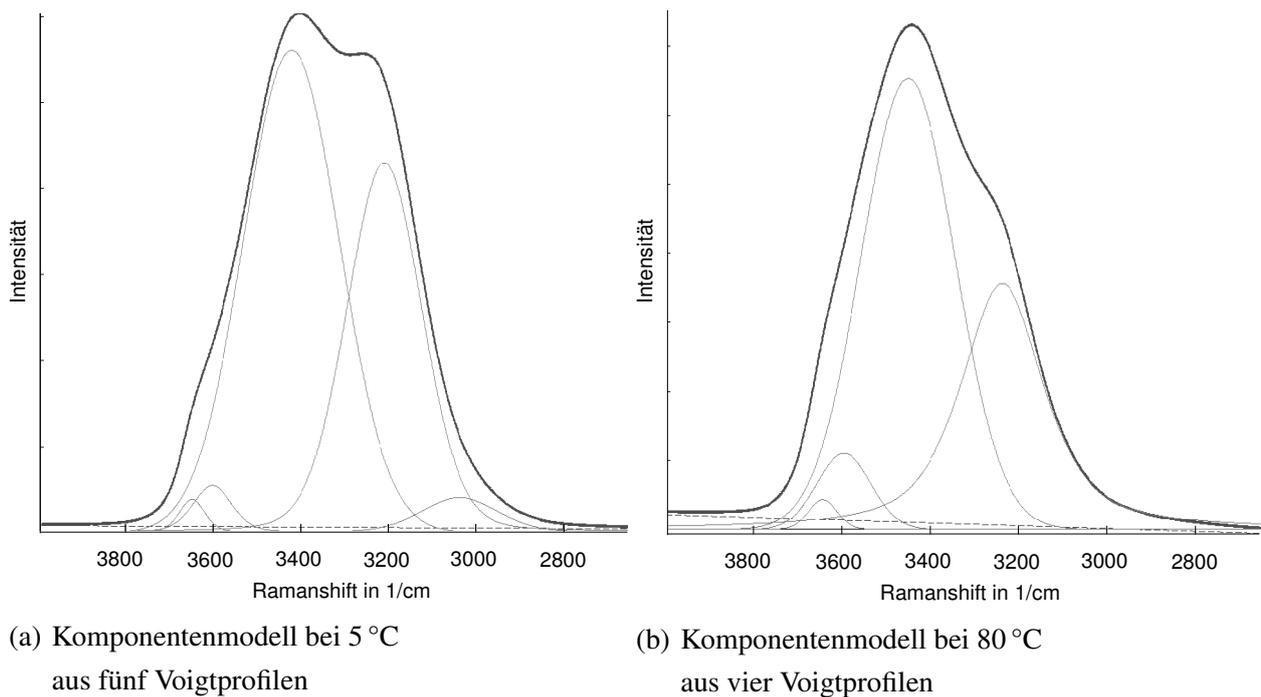


Abbildung 4.2.: Reinstoffkomponenten des Zweistoffmodells für Wasser

Werden die so erstellten Komponentenmodelle und das sich daraus ergebende superponierte Gesamtspektrenmodell an die gemessenen Spektren von Wasser bei sechzehn verschiedenen Temperaturen angepasst, ergibt sich ein für jede Temperatur charakteristisches Verhältnis der integrierten Intensitäten der Hoch- und Niedertemperaturkomponente. Die große Breite der Bande von 3500 cm^{-1} bis 4000 cm^{-1} verbunden mit dem hohen Überlapp der Modelle führt dazu, dass eine signifikante Korrelation der Temperatur zum Anteil der hochtemperatur Pseudokomponente am Gesamtmodell nur bei minimaler Parameterfreigabe erzielt werden kann. Bei alleiniger Freigabe der Gesamthöhe der beiden Komponenten entspricht dies damit dem Grenzfall eines linearen Spektrenmodells.

Der Anteil der hochtemperatur Pseudokomponente am Gesamtmodell und die zugehörige mittels Widerstandsthermometern gemessene Temperatur der Probe sind in Abb. 4.3 aufgetragen. Zur Ermittlung eines funktionellen Zusammenhangs wird ein Polynom an die 16 Messpunkte der einzelnen Temperaturen mittels (multi-)linearer Regressionsrechnung angepasst. Auf Grundlage der von Walrafen [250] gemachten Untersuchungen bietet sich ein linearer Verlauf an. Darin werden

sowohl Änderungen von Konturhöhen der Valenzbande als auch die Änderung der zur Nachbildung benutzten Gaußprofile als linear beschrieben. Gegenüber der linearen Korrelation verbessert sich die Übereinstimmung bei Wahl einer Anpassungsfunktion höherer Ordnung.

Motiviert durch die hier beobachtete, näherungsweise quadratisch verlaufende Flächenänderung als Funktion der Temperatur bei Normierung auf den isosbestischen Punkt (siehe Abb. 6.3), wird die Güte einer quadratischen Ausgleichsfunktion ebenso überprüft. Bei unveränderten Messparametern und Messaufbau werden so in beiden Fällen sehr hohe Genauigkeiten der Temperaturkorrelation erzielt.

Der mittlere Fehler liegt für die lineare Ausgleichsfunktion unter 0,7 K (RMSE of LOOCV)⁸ und absolut unter 1,4 K (bei 5°C). Für die quadratische Ausgleichsfunktion liegt der mittlere Fehler unter 0,4 K (RMSE of LOOCV) und absolut unter 0,5 K (bei 70°C). Für nachstehende Auswertungen zur Temperaturbestimmung wird der letztgenannte, quadratische Zusammenhang verwendet.

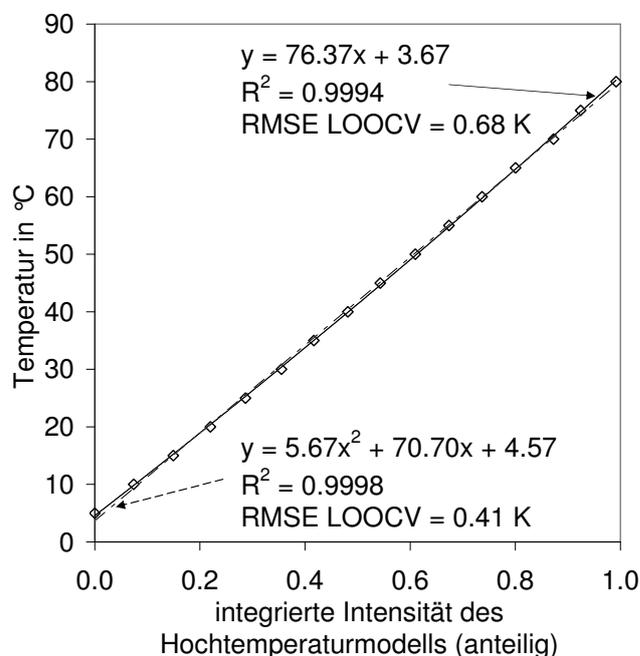
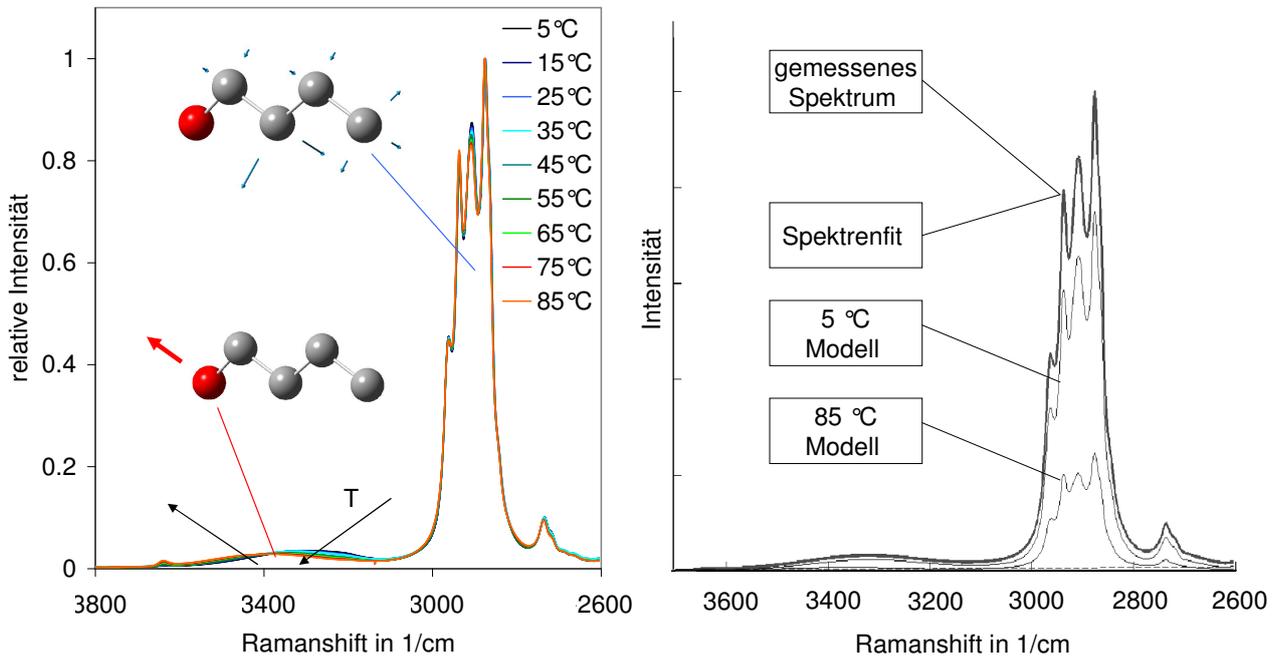


Abbildung 4.3.: Ausgleichsfunktion für Wasser

4.2.2. 1-Butanol

Wie für Wasser wird auch anderen Wasserstoffbrücken ausbildenden Systemen wie Butanol eine Änderung der intermolekularen Struktur mit der Temperatur zugesprochen (Kap. 2.2.3). Das ist folgerichtig im Ramanspektrum erkennbar [229] (Abb. 4.4(a)). Analog zur oben beschriebenen Modellierung für Wasser wird ein funktionaler Zusammenhang der Änderung des Butanolspektrums über die Temperatur gebildet, über den sich letztendlich die Temperatur einer unbekannt Probe ermitteln lässt. Als Modellierungsgrundlage kann die Betrachtung einzelner Bandenparameter dienen oder die Zusammensetzung des Gesamtspektrums aus einer Hoch- und einer Niedrigtemperaturkomponente wie in Abb. 4.4(b) dargestellt.

⁸root mean square error of leave one out cross validation



(a) Gemessene Spektren bei verschiedenen Temperaturen (b) 25 °C Spektrum modelliert aus 5 °C und 85 °C Pseudokomponenten

Abbildung 4.4.: Spektren von 1-Butanol

1-Butanol wird dazu im Bereich der Valenzschwingungen in $Y(Z, Y+Z)X$ Polarisation über einen Temperaturbereich von 5 °C bis 85 °C in 5 K Schritten betrachtet. Die Normierung der dargestellten Spektren erfolgt, nach Abzug eines konstanten Untergrundes, auf den Streckschwingungspeak der intensitätsmaximalen, OH-fernen CH-Gruppe bei 2876cm^{-1} . Die neun ramanaktiven CH-Gruppenschwingungen⁹ können nicht vollständig aufgelöst werden, bedingt durch die Bandenverbreiterung in der Flüssigphase. Diese Schwingungen zerfallen in zwei Profilgruppen von vier intensiven Peaks bei 2780cm^{-1} bis 3000cm^{-1} und ein bis zwei Peaks wesentlich geringerer Intensität bei 2700cm^{-1} bis 2780cm^{-1} . Bei Detektion beider Polarisationsrichtungen teilt sich die OH-Bande oberhalb 3000cm^{-1} , je nach Bindungszustand, in ein der ungebundenen OH-Schwingung entsprechendes Signal bei ca. 3640cm^{-1} , sowie in ein der gebundenen OH-Schwingung entsprechendes, verbreitertes Signal bei ca. 3100cm^{-1} bis 3600cm^{-1} auf¹⁰.

⁹Darstellung einer Gruppenschwingung anhand der Pfeile in Abb. 4.4(a).

¹⁰Je nach Polarisation des Streulichtes variiert die Position der gebundenen OH-Bande, auch *noncoincidence effect* genannt [182], siehe im Anhang B.4 dargestellte Spektren getrennter Polarisationsrichtung.

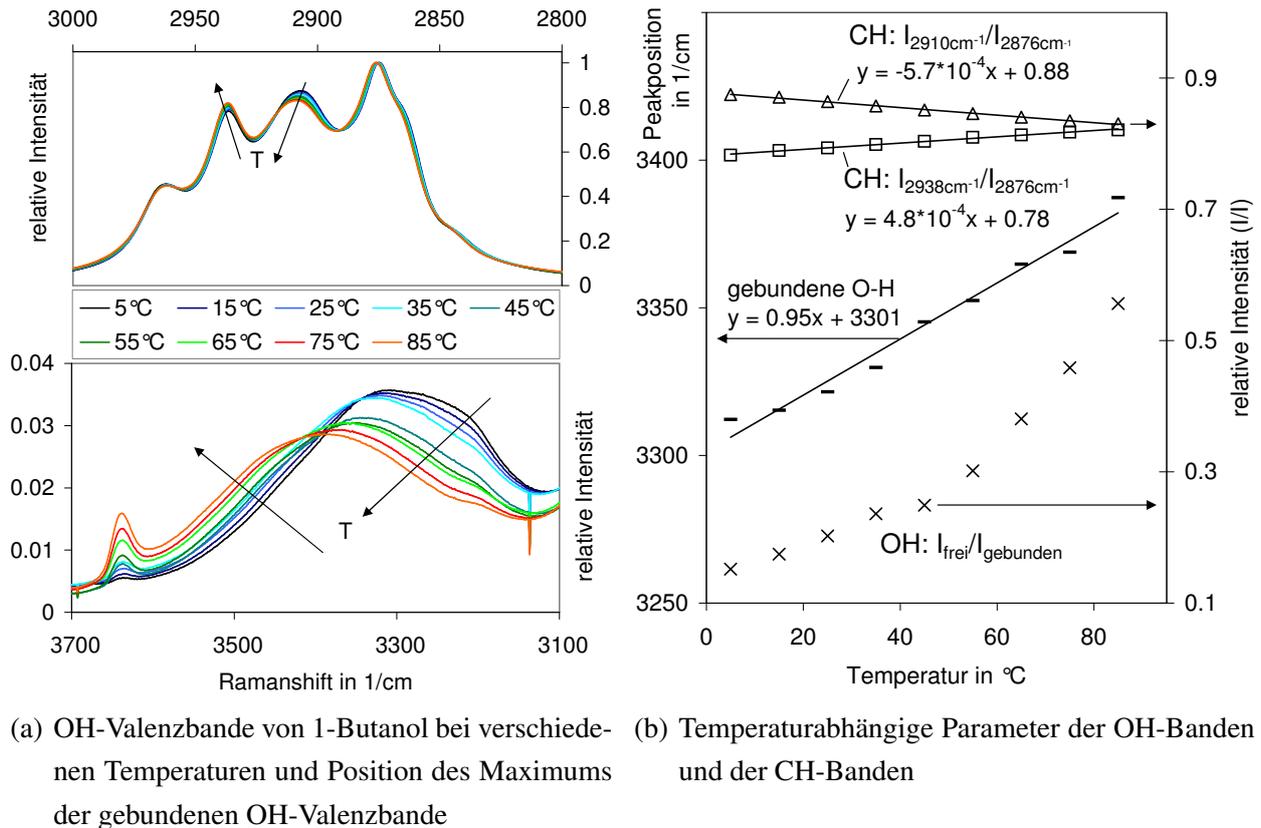


Abbildung 4.5.: Bandenparameter von 1-Butanol bei verschiedenen Temperaturen

Eine Herangehensweise analog zu Müller [171], in der die Peakposition der als gebunden betrachteten OH-Valenzschwingung von Methanol und Ethanol zur Temperaturbestimmung verwendet wird, kann prinzipiell auch für 1-Butanol angewendet werden. Eine alleinige Betrachtung der Änderung dieser Peakposition reicht im Falle von Butanol jedoch nur für eine grobe Temperaturbestimmung im Bereich von mehreren Kelvin¹¹ aus, bedingt durch einen gegenüber Methanol und Ethanol geringeren Anteil der OH-Schwingungen. Mit einem Wechsel der Temperatur ändern sich neben der allgemein viel beachteten OH-Bande jedoch weitere Bandenparameter, u. a. im CH-Streckschwingungsbereich. Zunächst erfolgt eine kurze Betrachtung einzelner temperaturabhängiger Peakparameter.

Der sich am auffälligsten ändernde OH-Bereich ist in Abb. 4.5(a) (unten) dargestellt. Die Position der gebundenen OH-Valenzschwingung verschiebt sich, qualitativ gleich zur Valenzbande von

¹¹ ±4 K nach Hopkins [122].

Wasser, mit steigender Temperatur zu größeren Wellenzahlen. Quantitativ liegt der hier ermittelte Shift von $0,95 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ bei ähnlichen Werten anderer einwertiger Alkohole¹² und Butandiol¹³.

Im Gegensatz zum IR-Spektrum, in dem die freie OH-Gruppenschwingung weitestgehend von dem Signal der gebundenen OH-Schwingung verdeckt wird [229], ist diese im Ramanspektrum gut identifizierbar¹⁴. Deren Position variiert im betrachteten Bereich nur gering¹⁵ um ca. $4 \text{ cm}^{-1}/80^\circ\text{C}$. Die Intensität lässt jedoch, genauso wie bei den CH-Peaks, eine deutlichere Temperaturabhängigkeit erkennen, siehe Abb. 4.5(a) (oben). Eine zusammenfassende Darstellung sich ändernder Parameter über der Temperatur findet sich in Abb. 4.5(b).

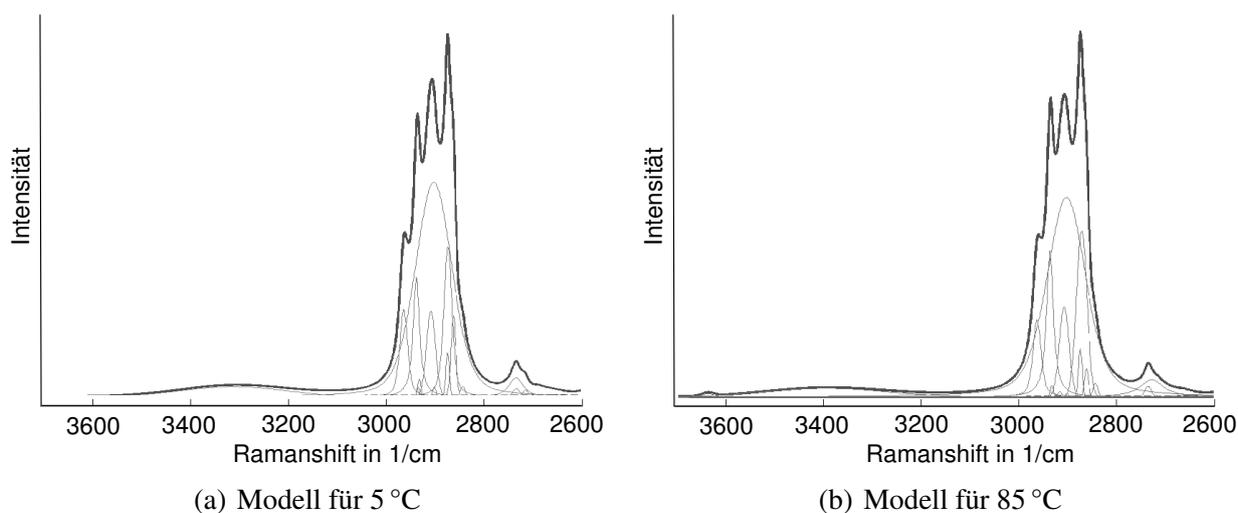


Abbildung 4.6.: Reinstoffkomponenten des Zweistoffmodells für Butanol

Zur Temperaturbestimmung wird hier nicht nur, wie bei bisherigen Ansätzen ein isolierter Parameter genutzt, sondern deren Gesamtheit. Analog zur Modellierung der Wasserspektren wird je eine Profilgruppe anhand der Spektren von Butanol bei der niedrigsten (5°C) und höchsten gemessenen Temperatur (85°C) erstellt (Abb. 4.6). Die Beschreibung des Butanolspektrums in der Literatur steht ganz im Gegensatz zu den umfassenden Quellen zur Modellierung der Wasserbande. Finden sich zum OH-Bereich von Alkoholen noch einzelne Angaben zur Beschreibung durch zwei oder drei Peaks [229], existieren zum CH-Bereich keine Angaben. Es bietet sich ein rein pragmatischer, phänomenologischer Ansatz zur Temperaturbestimmung an.

¹²Methanol: $0,63 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ [230].

¹³ $0,73 - 0,8 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$ [74] (IR).

¹⁴Die relative Änderung der integrierten Intensität beim Eingehen einer Wasserstoffbrücke ist im IR-Spektrum um das 20-fache größer [229].

¹⁵Beginnend mit 5°C bei 3635 cm^{-1} .

Grundlegend sind im CH-Bereich neun Gruppenschwingungen untergebracht; über Obertonkopplung oder inter-, bzw. intramolekulare Kopplungen ist nichts bekannt. Des Weiteren machen sich bei derart schmalen Peaks Asymmetrien, bedingt durch optische Verzerrungen, stärker bemerkbar als bei breit abgebildeten Banden. Asymmetrien müssen durch eine erhöhte Anzahl symmetrischer Peaks angenähert werden. Die Identifizierung der letztendlichen Peakparameter wird hier objektiviert nach der automatisierten Methode nach Alsmeyer [5] durchgeführt, mit einer Festlegung der Peakanzahl auf Basis von Expertenwissen (man könnte auch sagen: Nach Gefühl). Die so erhaltenen Modelle der Hoch- und Niedrigtemperaturkomponente sind in Abb. 4.6 dargestellt, eine detaillierte Auflistung der Peakparameter findet sich im Anhang B.5.

In der bestmöglichen Methodik zur Auswertung des Gesamtspektrums aus den Modellen zeigen sich für Butanol andere Tendenzen als für Wasser. Eine Auswertung mit einem linearen Spektrenmodell, also ohne Freigabe von Peakparametern außer der Gesamtintensität, identifiziert die Temperaturabhängigkeit nur auf¹⁶ ca. 5 K genau. Wesentlich bessere Ergebnisse lassen sich hier mit einem IH-Modell unter Verwendung der automatisierten Peakfreigabe nach Kriesten [141] erzielen.

Eine Auftragung der Temperatur über den Anteil der integrierten Intensitäten der Temperaturmodelle findet sich in Abb. 4.7. Zur Beschreibung des funktionellen Zusammenhangs eignet sich eine Geradengleichung. Die mittlere Abweichung der Messungen zum Funktionswert liegt wie bei Wasser unter 0,3 K¹⁷ (RMSE of LOO-CV) und generell unter 0,48 K (35°C). Sie liegt damit eine Größenordnung unter den Abweichungen gängiger Temperaturkorrelationen [122, 171] mit ausschließlicher Betrachtung nur eines Peakparameters.

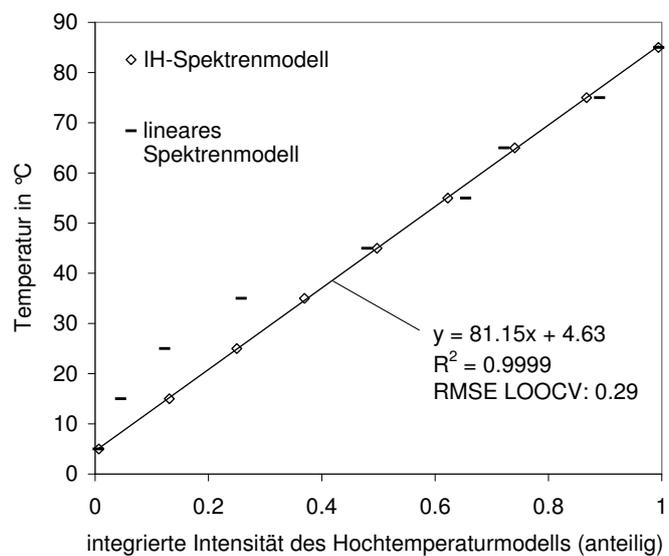


Abbildung 4.7.: Temperaturkorrelation für Butanol

4.3. Wässrige Lösungen

Die in der vorherigen Ausführung entwickelte Methode soll neben ihrer allgemeinen Eignung für Reinstofftemperaturmessungen dazu dienen, die Bestimmung der Temperatur in wässrigen Lösungen und letztendlich orts aufgelöst in einer Gelmatrix zu ermöglichen. Die Übertragbarkeit und

¹⁶4,6 K RMSE of LOO-CV in linearer Regression.

¹⁷Genauer 0,29 K, eine quadratische Regression vermindert den RMSE of LOO-CV nur unwesentlich auf 0,24 K.

Grenzen dieser Methode, bzw. deren Modifikation zur Anwendung an Gemischen, wird im Folgenden beschrieben. Zunächst wird der Einfluss des gelösten Polymers Natriumalginat betrachtet, nachfolgend der Einfluss des als Vernetzer eingesetzten Calciumchlorids. Letztlich wird beschrieben, in wie weit sich die Temperatur in wässriger Butanollösung variabler Zusammensetzung bestimmen lässt. Alle in diesem Kapitel folgenden Messungen werden ebenso wie die Untersuchung der Reinstoffe, in der in Abb. 3.2 dargestellten statischen Messzelle und mit den dort in Kap. 3.1.2 angegebenen Messparametern durchgeführt.

4.3.1. Einfluss von Natriumalginat

Die durch das Alginat gebildete Matrix beschränkt das freie Volumen, in dem sich die Wassermoleküle ungehindert bewegen können. Bei Vorhandensein einer solchen Makrostruktur wird von einer Veränderung der intermolekularen Struktur des Wassers berichtet [130]. Für die OH-Streckschwingungsbande des Ramanspektrums von Wasser wird in Agarosegel eine Abhängigkeit von der Polymerkonzentration beobachtet [82]. Diese Abhängigkeit wird auf eine Kapselung des Wassers in einer durch Agarose geformten Helix zurückgeführt. Eine Koexistenz von Wasser niedriger Dichte im freien Volumen des Gels und Wasser hoher Dichte in direkter Nähe der Polymere wird ebenso diskutiert [261]. Bei Gelen, die ionische Anteile enthalten (wie bei Natriumalginat) ist allein durch den Salzeinfluss eine Auswirkung auf das Wasserspektrum möglich [57, 80, 208]. Eine Änderung in der Struktur von Wasser hat direkte Auswirkung auf die Bindungslänge der Wasserstoffbrücken und damit auf die Schwingungsübergänge und das Ramanspektrum.

Ein weiterer zu beachtender Einfluss kann durch den Überlapp der Alginat OH-Bande mit der von Wasser entstehen. Der Bindungsanzahl folgend ist für deren integrierte Intensität grob zwei Fünftel der Intensität der Alginat-CH-Bande anzusetzen. Wegen der vollständigen Maskierung durch das Wassersignal ist weder eine genaue Quantifizierung der Position noch der Intensität möglich (siehe dazu Kap. 6.1.1). Dementsprechend wird die Übertragbarkeit der an Reinwasser entwickelten Methode an wässriger, zwei massenprozentiger Natriumalginatlösung bei ausgewählten Temperaturen im Intervall von 5 °C bis 80 °C geprüft, um durch Alginatsalz bedingte Abweichungen abzuschätzen (Abb. 4.8).

Die Temperaturbestimmung wird am Spektrenanteil des Reinstoffes Wasser vorgenommen. Die Spektrenmodellierung erfolgt analog zu der in Kap. 4.2.1 beschriebenen Methode, unter Hinzunahme eines temperaturunabhängigen Komponentenmodells für Alginat. Für das Modellspektrum von

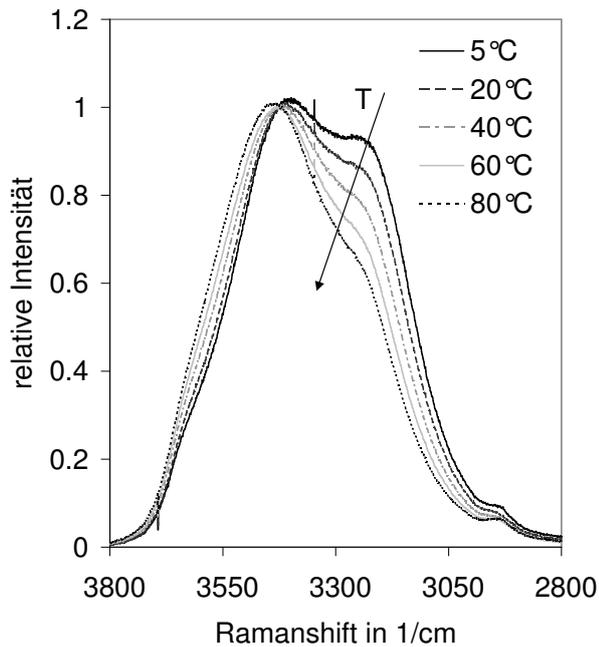


Abbildung 4.8.: Spektren wässriger Natriumalginatlösung

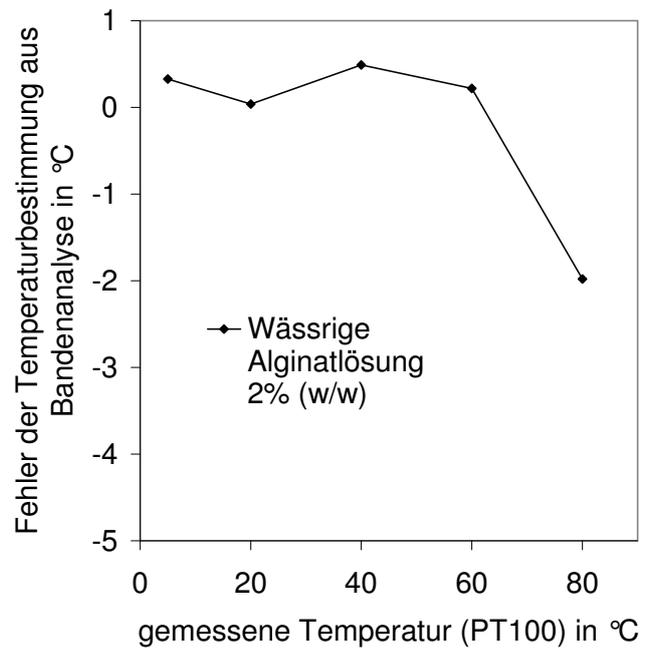


Abbildung 4.9.: Temperaturfehler durch Natriumalginat

Alginat ist ein einzelnes Glockenprofil¹⁸, zentriert bei 2939cm^{-1} , zur Beschreibung der pro Monomereinheit fünf CH-Gruppenschwingungen ausreichend [116]. Der Fit erfolgt auch hier durch ein lineares Spektrenmodell, ohne Freigabe anderer Parameter als der Gesamtintensität der Modellspektren. Anhand der quadratischen Korrelation für Reinwasser gemäß Abb. 4.3 wird aus dem Spektrenanteil (exklusive Alginat) der integrierten Intensität des Hochtemperaturmodells für Wasser auf die Temperatur geschlossen. Der Fehler in der so bestimmten Temperatur¹⁹ ist in Abb. 4.9 dargestellt. Damit ergibt sich, unter Ausschluss des Wertes bei 80°C in dem die Temperatur um 2°C unterschätzt wird, eine mittlere Abweichung zur gemessenen Temperatur von $0,3\text{K}$ ($0,6\text{K}$ inklusive „Ausreißer“), was im Bereich des RMSE des in Kap. 4.2.1 geschilderten Wassermodells liegt.

¹⁸Genaue Parameter im Anhang B.5.

¹⁹Referenz: PT 100, siehe Abb. 3.2

4.3.2. Einfluss von Calciumchlorid

Der Chelatisierungsprozess von Natriumalginat ist mit der Zugabe von Calciumchlorid zur Polymerlösung verbunden. Die erhöhte Ionenstärke bewirkt Änderungen in der Nahordnung der wässrigen Lösung. Dem als Zentralatom des Hydratkomplexes fungierenden zweiwertigen Calcium wird beispielsweise bei 20 °C eine durchschnittliche Hydratationszahl von 9,5 zugesprochen [266]. Salzbedingte, strukturelle Änderungen und deren Auswirkungen auf Schwingungsübergänge sind im Ramanspektrum von Wasser zu erkennen [57, 80, 208].

Zur Quantifizierung des Einflusses des Vernetzersalzes auf die Temperaturbestimmung durch die Bandenanalyse werden isotherme Messungen (20 °C) wässriger Lösungen mit variablem Salzgehalt (7,5/15,1/30,2 g_{CaCl}/l_{H₂O}) durchgeführt. In Abb. 4.10 ist mit steigendem Salzgehalt das Absinken der bei 3100 cm⁻¹ bis 3400 cm⁻¹ befindlichen Schulter der OH-Bande zu erkennen.

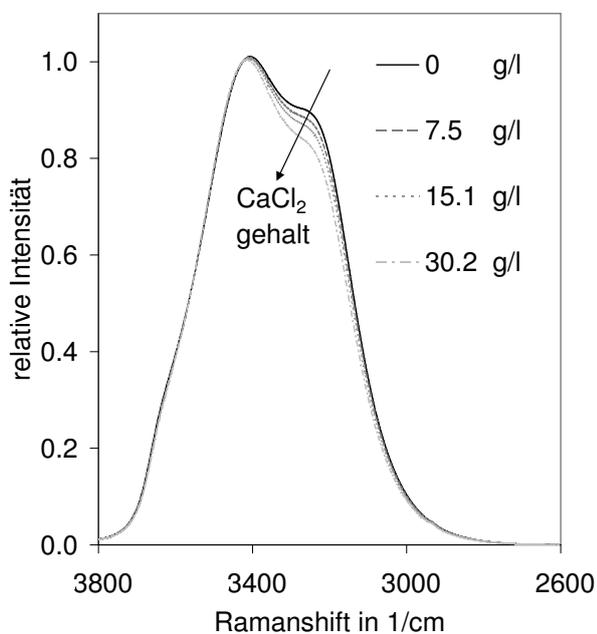


Abbildung 4.10.: Spektren wässriger Calciumchloridlösung

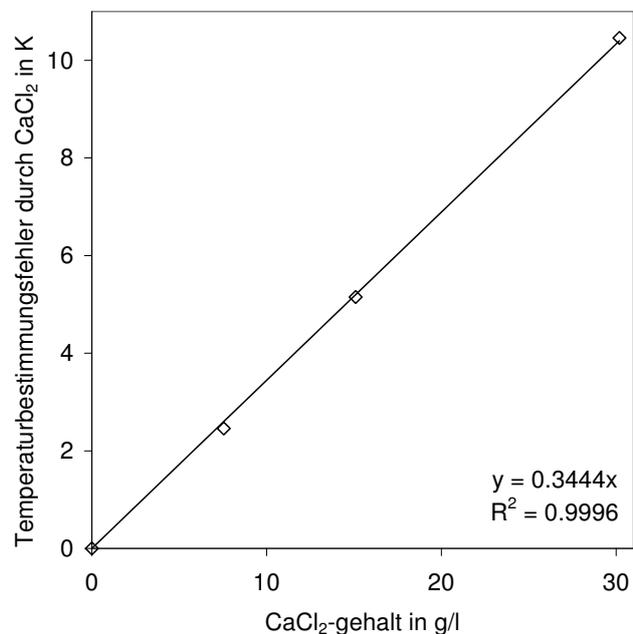


Abbildung 4.11.: Temperaturfehler durch Calciumchlorid

Qualitativ entspricht die Änderung der Bandenform damit derer bei steigender Temperatur (vgl. Abb. 4.1). Ein ebensolches Verhalten in Leonards Zweifarbenmethode wird von Beccuci als typischer Fehler²⁰ bei der Übertragung von unter Laborbedingungen an Reinwasser kalibrierten Funktionen auf Messungen an Seewasser angegeben [19].

²⁰Neben Fehlern durch Nichtlinearitäten bei hohen Leistungen typischer Puls laser.

Diese Abweichungen sind linear mit zunehmenden Gehalt eines für Meerwasser üblichen Salzgemisches mit Na^+ , Ca^{2+} und Cl^- und weiteren Ionen wie K^+ , Mg^{2+} und SO_4^{2-} . Formeinflüsse von Natriumchlorid werden darin als sehr ähnlich den Temperatureinflüssen beschrieben²¹ [80]. Bei Anwesenheit geladener Moleküle muss allgemein mit einer Überschätzung der Temperatur durch Wasser-OH-Bandenanalyse gerechnet werden. Unter Verwendung des in Kap. 4.2.1 beschriebenen Modells zur Temperaturbestimmung ergibt sich die in Abb. 4.11 gezeigte, scheinbare Temperaturerhöhung mit zunehmendem Salzgehalt. Funktionell lässt sich zwischen der fehlbestimmten Temperatur und dem eingewogenen Salzgehalt ein linearer Zusammenhang finden. Dieser führt auf einen um $0,34 \text{ K}/(\text{g}_{\text{CaCl}_2}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}})$ ansteigenden, systematischen Temperaturfehler mit erhöhtem Calciumchloridanteil. Entsprechend der mit der Ligandenfunktion des Hydratkomplexes geringeren Entfernung zum Donor der Wasserstoffbrückenbindung wird der Einfluss des Anions auf die Ramanbande als dominierend gegenüber dem des Kations beschrieben [57, 208]. Untersuchungen an wässriger Natriumchloridlösung von Furić [80] sind damit mit den hiesigen Untersuchungen vergleichbar. Für die Intensität der Ramanbande²² wird dort sowohl über die Temperatur als auch über einen steigenden Natriumchloridanteil ein qualitativ gleicher und im Speziellen linearer Zusammenhang gefunden. Unter Annahme gleicher Calciumchloridgehalte in der Vernetzerlösung und in der chelatisierten Gelkugel von zwei Massenprozent kann für vorliegenden Anwendungsfall die Temperatur bedingt durch Salz um bis zu ca. 7 K überschätzt werden. Mit den in der Praxis beobachteten Temperatursprüngen über die Phasengrenze vom Gel in die freie Lösung von ca. 0,5 K bis ca. 1,5 K kann im Umkehrschluss auf Salzgehalte von nicht mehr als $1,5 \text{ g}_{\text{CaCl}_2}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}$ bis $4,4 \text{ g}_{\text{CaCl}_2}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}$ im Inneren des Calciumalginates geschlossen werden.

4.3.3. Einfluss von moderaten pH-Wertschwankungen

Durch Reste von Alginsäure [55] und weiteren unbekanntem Komponenten im Alginat sind nach Herstellerangabe [196] Schwankungen des pH-Wertes im Bereich von 5,5 bis 8,5 möglich. Eine Prüfung des Einflusses des pH-Wertes auf die Spektrenform mit pH-Werten von pH 4 und pH 9, eingestellt mit Salzsäure bzw. Natriumhydroxid, ergibt keine erkennbaren Einflüsse. Unter Anwendung der in Kap. 4.2.1 geschilderten Methode ergeben sich im Bereich des RMSE befindliche Abweichungen von ca. 0,2 K. Nach vorliegenden Erkenntnissen fallen pH-Wert bedingte Änderungen für den betrachteten Bereich wesentlich geringer aus als Temperatur- und Salzeinflüsse.

²¹Eigenen Untersuchungen an wässriger Kupfersulfatlösung folgend, hat das Sulfatanion gegenüber dem Chloridanion kaum Einfluss auf die OH-Bande.

²²Nach einer Verschiebung um 60 cm^{-1} wird dort die Intensität mit der ursprünglichen Intensität ins Verhältnis gesetzt.

4.3.4. Einfluss von 1-Butanol

Abschließend zur ortsintegrierten Temperaturbestimmung durch Bandenanalyse wird die Übertragbarkeit auf die stark nichtideale, butanolhaltige, wässrige Lösung betrachtet. Durch die Hydroxylgruppe ist Butanol in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen mit Wasser einzugehen. Der Alkylrest stört hingegen Donor- wie Akzeptorfunktion von direkt benachbarten Wassermolekülen bis hin zur Entmischung [249]. Ein Einfluss auf die ramanaktiven Schwingungsübergänge und deren Temperatureigenschaften ist damit zu erwarten und zumindest für das entmischende System Wasser/1-Octanol wird über eine verstärkte Intensität des ungebundenen Wasserbandenbereichs berichtet [211]. Die Auswirkung auf die hiesige Temperaturewertung ist daher zu prüfen. Bei ausgewählten Temperaturen im Bereich von 5°C bis 80°C und Stoffmengenanteilen von 0,005, 0,01 und 0,015 werden Messungen am Stoffsystem Wasser/Butanol vorgenommen²³. Die resultierenden Spektren verschiedener Temperaturen und Einwaagen sind in Abb. 4.12 dargestellt²⁴.

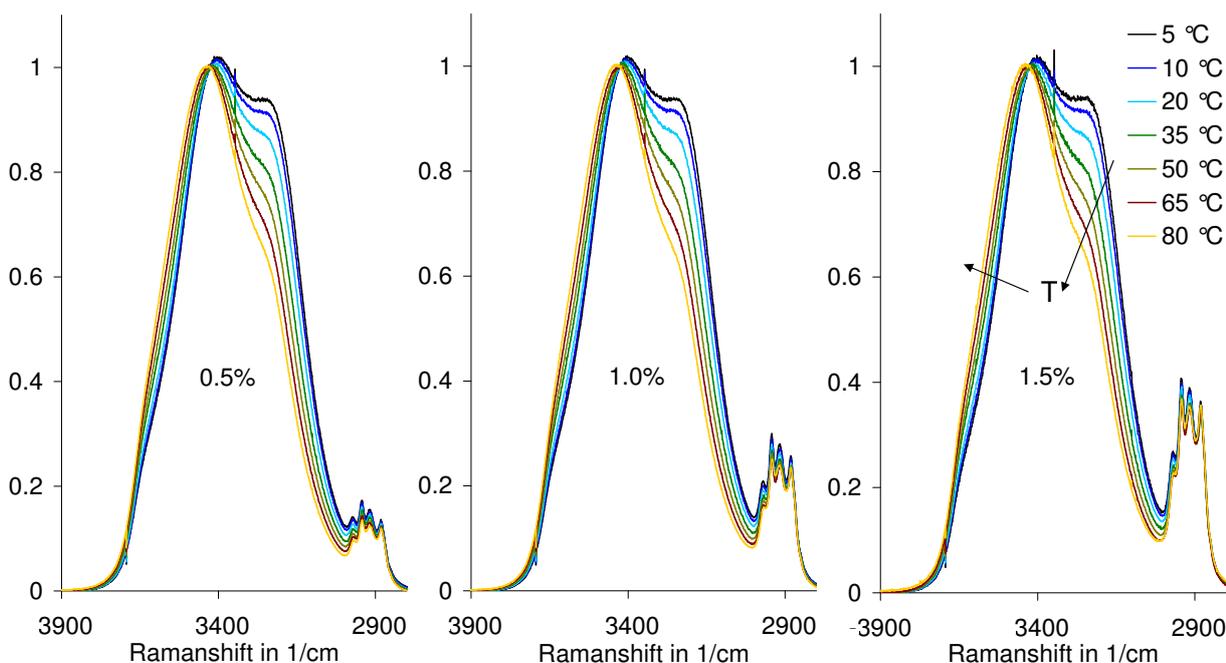


Abbildung 4.12.: Spektren von wässrigen 1-Butanollösungen bei verschiedenen Temperaturen und Butanolstoffmengenanteilen

²³Entgegen der berichteten Mischungslücke bei Raumtemperatur von 2,14 [84] zeigen sich hier lokale Entmischungen bei 2 Molprozent Butanol. Bedingt durch die damit verbundene Trübung sind diese raman-spektroskopisch ungeeignet.

²⁴Dargestellte Gemischspektren sind auf den isosbestischen Punkt von reinem Wasser normiert.

Die Spektren zeigen (für den Wasseranteil) qualitativ die gleichen Bandenverformungen über die Temperatur wie im Reinstoff. Die Butanol OH-Schwingung ist im Gemisch vollständig maskiert durch die Wasserbande und lässt sich weder manuell durch Bildung von Differenzspektren (siehe Kap. 6.1.2) noch mit automatisierten Methoden zur Extraktion unbekannter Reinstoffmodellkomponenten aus Mischungsspektren [142] identifizieren. Daher kann für den Butanolanteil lediglich eine Modellierung des CH-Bereiches erfolgen. Des Weiteren sind die Gemischeinflüsse auf Form und Intensität der CH-Bande gegenüber den Einflüssen der Temperatur im Reinstoff dominierend, so dass eine Temperaturbestimmung anhand der Butanolbande gemäß Kap. 4.2.2 nicht möglich ist²⁵.

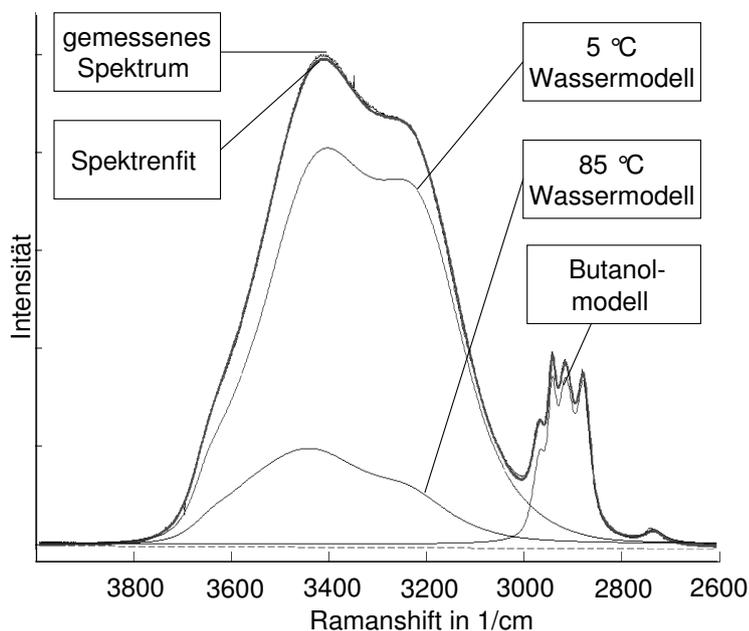


Abbildung 4.13.: Temperaturbestimmung bei 1,5 mol% Butanol und 20 °C

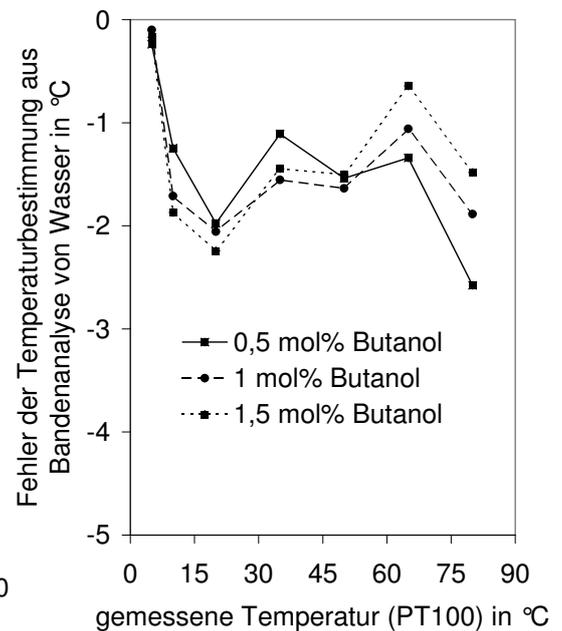


Abbildung 4.14.: Fehler durch Butanol

Eine Temperaturbestimmung für das Gemisch mit variabler Konzentration kann daher nur anhand der Wasserbande auf Grundlage der für den Reinstoff Wasser ermittelten Temperaturfunktion durchgeführt werden. Wasser wird dazu gemäß Kap. 4.2.1 modelliert. Zuzüglich wird zur Beschreibung des Gesamtspektrums die CH-Bande von Butanol als eigene Komponente beschrieben.

²⁵Näheres zur Butanolmodellierung folgt im Zuge der Betrachtung der Temperatureinflüsse auf die Konzentrationsauswertung in Kap. 6.1.2 und Kap. 6.2.1.

Für die Bestimmung der Temperatur werden jedoch nur die Wassermodellkomponenten betrachtet. Der entstehende Fehler ist für die unterschiedlichen Gemischzusammensetzungen in Abb. 4.14 über die gemessene Temperatur aufgetragen.

Die hohe Präzision der Temperaturbestimmung an Reinstoffen lässt sich erwartungsgemäß bei Gemischen mit variablem Mischungsverhältnis nicht erreichen. Die gesamten Abweichungen betragen bis zu $-2,8\text{ K}$ bei der höchsten Temperatur der Messungen von 80°C . Da die Temperatur generell unterschätzt wird, bietet sich eine systematische Korrektur um $-1,4\text{ K}$ an, was die letztendliche, maximale Abweichung auf weniger als $\pm 1,5\text{ K}$ und im Mittel auf ca. $\pm 0,5\text{ K}$ beschränkt.

4.4. Zusammenfassung und Diskussion zur ortsintegrierten Temperaturbestimmung

Zur Bestimmung der lokalen Temperatur in der Gelkugel wird eine Methode benötigt, welche die Gelstruktur mechanisch nicht schädigt. Eine solche Temperaturbestimmung kann anhand einer Analyse der temperaturbedingten Änderungen der spektralen Information des Ramanstreulichtes erfolgen. In Anlehnung an das Zweikomponentenmodell von Wasser erfolgt hier eine Übertragung von Grundgedanken der quantitativen Konzentrationsanalyse auf einen Ansatz zur Bestimmung der Temperatur. Durch die Modellierung der spektralen Temperaturabhängigkeit durch ein temperaturabhängiges Gleichgewicht zweier Pseudokomponenten mit einem jeweiligen charakteristischen Reinstoffspektrum kann die Spektrenauswertemethodik des IHM direkt zur Temperaturbestimmung benutzt werden. Für die Reinstoffe Wasser und Butanol werden so Genauigkeiten von wenigen zehntel Kelvin ($< 0,5\text{ K}$) erreicht.

In der Peakfreigabe sind je nach Stoffsystem in der Modellierung Unterschiede zu machen. Für die sehr breite Bande der Streckschwingung von Wasser im Reinstoff und in wässriger Lösung hat es sich hier bewährt lediglich die Gesamtintensität freizugeben, womit das IHM auf einen rein linearen Spektrenfit hinausläuft.

Ganz im Gegensatz dazu verhält es sich beim Reinstoff Butanol. Hier führt der lineare Spektrenfit zu keiner Verbesserung gegenüber Modellen, die nur die Änderung eines einzelnen Bandenparameters betrachten. Mit einer Bandenfreigabe mittels automatisierter, rechnergestützter Sensitivitätsanalyse [141] können Genauigkeiten von wenigen Zehntel Kelvin erreicht werden, die bislang nur für Modellierungen an reinem Wasser möglich waren. Diese Herangehensweise ist gut auf weitere Alkohole wie z. B. Ethanol oder auch auf nicht Wasserstoffbrücken ausbildende Flüssigkeiten, wie z.B. Toluol, übertragbar (siehe Kap. B.2).

Wird als limitierendes Kriterium zur Dekonvolution von Spektren in Glockenprofilen mit der Zielsetzung der Temperaturbestimmung der teils noch beachtliche Zeitaufwand [80] angesehen (maßgeblich bedingt durch manuelles, intuitives 'Suchen' charakteristischer Peaks), entfällt diese Beschränkung durch die hier verwendeten, automatisierten Methoden zur Erstellung der Modellspektren [5, 141, 142]. Zugehörige Zeiten im Bereich von Sekunden lassen IHM-gestützte Temperaturentwertemethoden gar für Anwendungen in der Onlineprozessanalytik interessant werden.

In den betrachteten Gemischen zeigen sich entweder vernachlässigbare (für Natriumalginat und pH-Wert), mäßige (Butanol) oder signifikante Einflüsse (Calciumchlorid) auf die Spektren.

Bei der Temperaturbestimmung anhand der Wasserbande im Gemisch mit veränderlichem Butanolanteil kommt es zu einer systematischen Unterschätzung der Temperatur um ca. 1,5 K. Die maximalen Schwankungen nach systematischer Korrektur liegen bei ca. $\pm 1,5$ K.

Eine hohe systematische Abweichung ergibt sich bei Hinzugabe von Calciumchlorid zu Wasser. Dieses Salz verursacht eine sehr ähnliche Spektrendeformation der Wasserbande wie eine Temperaturerhöhung. Bei 20°C Systemtemperatur ergibt sich abhängig vom Salzgehalt eine um ca. $0,34 \text{ K}/(\text{g}_{\text{CaCl}_2}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}})$ zu hoch bestimmte Temperatur.

In der Literatur existieren Ansätze zur gleichzeitigen Bestimmung von Salzgehalt und Temperatur [30]. Die angegebenen Genauigkeiten von 1,1 K bis 1,5 K liegen in Bereichen der durch Restsalzgehalt im Gel verursachten Unsicherheiten, was deren Anwendung für Messungen an Gelkugeln zunächst unangemessen erscheinen lässt.

Unter Zuhilfenahme neuronaler Netze werden hingegen Genauigkeiten von 0,4 K bis 0,8 K bei Salzgehalten bis zu 4% beschrieben [58]. Wie eine solche Methode an eine dem IHM-nahe Pseudokonzentrationsauswertung gekoppelt werden kann, bleibt hier zunächst offen. Da damit eine prinzipielle Unterscheidbarkeit von Salz und Temperatureffekten gegeben ist, könnte sich hier zukünftig ein weiteres Anwendungsfeld des IHM ergeben. Bei isothermer Versuchsführung ist hingegen direkt eine Anwendung des entwickelten Modells nach Kap. 4.3.2 zur Bestimmung von Salzgehalten möglich. Vorstellbar ist hier, im Hinblick auf bislang weitestgehend unverstandene Transportprozesse in Elektrolytlösungen, die Durchführung von Diffusionsmessungen an nicht ramanaktiven, einmolaren Salzen. Im Hinblick auf eine Anwendung zum Verständnis von Quellungsvorgängen in Gelen bietet dieser Ansatz zukünftig eine gute Methode zur Betrachtung von Gelierungsvorgängen der Gelmatrix als direkte Funktion des Alginates und des Calciumchloridanteils.

5. Ortsaufgelöste Temperaturbestimmung und deren Applikation an Gelkugeln

Die im vorherigen Kapitel beschriebene Methode der ortsintegrierten Temperaturmessung findet in diesem Kapitel ihre Anwendung in der ortsaufgelösten Temperaturbestimmung im Inneren der Calciumalginatkugel. Zunächst werden in Kap. 5.1 die notwendigen Anpassungen der Messtechnik an ortsaufgelöste Messungen sowie die getroffene Auswahl der geeigneten Messparameter beschrieben. Im Hinblick auf die Verwendbarkeit der ortsaufgelösten Temperaturbestimmung an, bezüglich der Systemtemperatur, instationären Systemen, wird in Kap. 5.2 die erzielbare Orts- und Zeitauflösung an einem Beispiel mit extern aufgeprägtem Temperatursprung an einer Gelkugel quantifiziert. Zur Bestimmung der Einflüsse von Verunreinigungen auf eine durch Laserstrahlung verursachte, photochemische Zersetzung der Gelmatrix sowie Temperaturerhöhung durch Strahlungsabsorption werden in Kap. 5.3 Gele unterschiedlicher Reinheit untersucht.

5.1. Auswertung von ortsaufgelösten Temperaturmessungen und stationärer Grenzfall

Die Übertragbarkeit der Temperaturbestimmung auf ortsaufgelöste Messungen wird zunächst am stationären Grenzfall diskutiert. Eine Wasserprobe wird dazu bei Raumtemperatur mit maximal möglicher Ortsauflösung betrachtet (400 Zeilen). Hierzu sind die Messparameter bezüglich Sammelwinkel und Strahlungsleistung vergleichbar denen der ortsintegrierten Messung. Es besteht lediglich ein Unterschied in der verlängerten Integrationszeit zur Erzielung eines besseren Signal zu Rausch Verhältnisses (400 Akkumulationen, jeweils eine Sekunde Belichtung). Zur Auswertung der ortsaufgelösten Spektren kommt die im vorhergehenden Kap. 4.2.1 beschriebene Methode zum Einsatz. Eine für alle Kamerazeilen gemeinsame Korrelation von Temperatur mit dem Verhältnis

integrierter Intensitäten (gemittelte Kalibration) nach Abb. 4.3 führt auf einen systematischen Fehler als Funktion des Ortes. Dieser ist Abb. 5.1 anhand einer V-förmige Abweichung zur ortsintegriert bestimmten, mittleren Temperatur erkennbar. Diese reicht von einer Überschätzung an den Randbereichen des CCD-Chips um ca. 1,5 K bis zu einer Unterschätzung um ca. 1 K im mittleren Bereich.

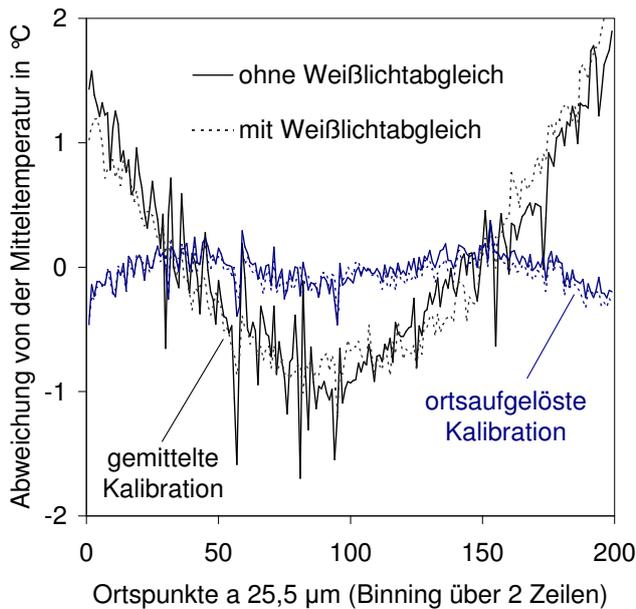


Abbildung 5.1.: Ortsaufgelöste Temperaturbestimmung homogener Proben

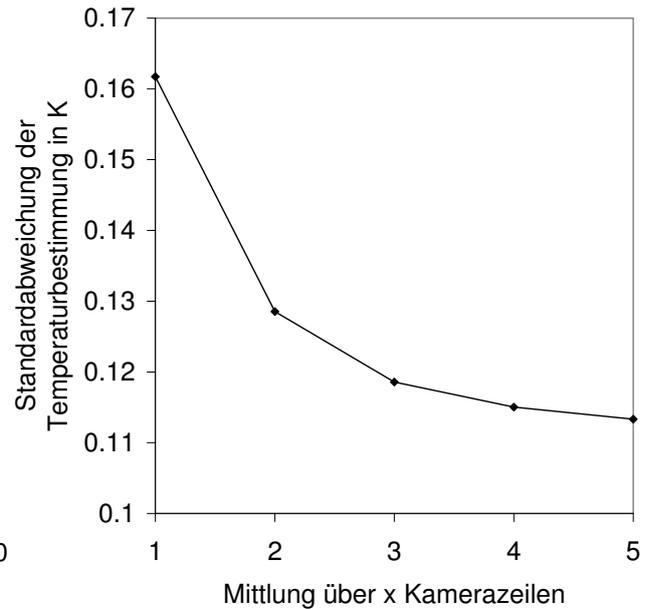


Abbildung 5.2.: Standardabweichung bei variierender Anzahl an gebinteten Zeilen

Ein Weißlichtabgleich (siehe Kap. A.2) verringert effizient die lokalen Schwankungen, der systematische Fehler verbleibt jedoch. Durch Verwendung einer ortsaufgelösten Kalibration, also mit einer eigens für jede Kamerazeile erstellten Temperaturfunktion, können lokale Schwankungen und der beschriebene systematische Fehler vermieden werden. Wird die Temperatur mit dieser ortsaufgelösten Kalibration bestimmt, ist es für die Messgenauigkeit unbedeutend, ob ein Weißlichtabgleich vorgenommen wird. Die jeweiligen lokalen Abweichungen sind weitestgehend deckungsgleich. Weitere systematische Abweichungen der ortsaufgelöst kalibrierten Temperaturbestimmung über die Ortskoordinate, die zwischen $-0,15$ K an den Rändern und in der Mitte, sowie $+0,15$ K im Bereich der Ortpunkte 50 und 150 betragen, werden in den folgenden Messungen wegen ihres geringen Betrages nicht korrigiert.

Verbleibende lokale, als statistisch zu betrachtende Schwankungen lassen sich mit Mittelung über mehrere, der Ortskoordinate entsprechenden Kamerazeilen verringern. Der Einfluss der örtlichen Mittelung aus der Standardabweichung der Temperaturbestimmung ist Abb. 5.2 zu entnehmen. Lässt eine Mittelung über zwei Zeilen noch eine Verringerung des Fehlers um ca. 20% erzielen, führt die Hinzunahme jeder weiteren Zeile respektive nur noch zu 8% und 3% Verbesserung. Bedingt durch die lange Belichtungszeit werden hier nur örtliche Schwankungen einbezogen. Zeitliche Schwankungen bei verkürzter Messzeit sind durch die zeitliche Mittelung unterdrückt. Abweichungen unter verkürzten Messzeiten typischer instationärer Versuche werden im nächsten Abschnitt betrachtet.

5.2. Extern aufgeprägter Temperatursprung

Bei zeitlich veränderlichen Wärmetönungen durch Reaktion, bzw. bei rapider Änderung der Umgebungstemperatur zur Prüfung von thermischen Effekten an thermosensitiven Gelen, ist eine Quantifizierung von stationären Temperaturverläufen unzureichend. Vielmehr ist in solchen Fällen zur hohen Ortsauflösung eine zusätzliche Zeitauflösung gewünscht. Die in den letzten Kapiteln beschriebene Temperaturmesstechnik wird auf instationäre Temperaturleitungsvorgänge bei gegenüber Stofftransportvorgängen kleinen Zeitskalen in der Größenordnung von Sekunden angewendet.

Die wesentlich höhere Geschwindigkeit der Wärmeleitung gegenüber Interdiffusion erfordert eine hohe Zeitauflösung. Um weiterhin gut auswertbare Signalstärken zu erhalten, bietet sich entweder eine Erhöhung des Sammelwinkels, eine höhere volumenbezogene Leistung der Anregungsstrahlung oder ein Zusammenfassen der Signale an mehreren Orten (Binning) an. Der maximale Sammelwinkel wird durch das gewählte Abbildungsverhältnisse und die Lichtstärke des Spektrometers vorgegeben. Die untersuchte Gelkugel soll vollständig und mit einem zusätzlichen Teil der Umgebung abgebildet werden, damit ist neben der Lichtstärke der Detektionseinheit auch das Abbildungsverhältnis festgelegt (siehe Kap. 3.1.1). Eine Vergrößerung des Sammelwinkels bietet sich damit nicht an.

Bei einer Erhöhung der volumenbezogenen Leistung wächst die Gefahr von irreversiblen Beeinträchtigungen des Messobjektes. In weiter unten beschriebenen Untersuchungen (Kap. 5.3) wird gezeigt, dass eine Schädigung der Alginatmatrix bei gut aufgereinigten und damit transparenten Gelkugeln ausgeschlossen werden kann. Lokale Störstellen, bzw. Verunreinigungen und Lufteinschlüsse führen jedoch in der messtechnischen Praxis zu lokalen Schädigungen, welche sich durch die damit verbundene Trübung selbstverstärken. Daher wird im Folgenden davon ausgegangen, dass dieser Parameter für das verwendete System ausgereizt ist.

Die genannten Einschränkungen führen dazu, dass zur Signalverbesserung ein hardwareseitiges Binning über 10 Kamerazeilen genutzt wird. Einhergehend mit diesem ist eine Verringerung der Ortsauflösung um den Binningfaktor. Die Sammeleffizienz des Messaufbaus (ohne Begrenzung durch Blendenstellung) erlaubt eine Belichtungszeit von 0,5 s bei 40 Ortspunkten à 0,13 mm (Laserleistung 2,5 W auf schleifenden Fokus mit 0,1 mm FWHM Laserstrahlungsdurchmesser). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt liegt hier hardwareseitig bei der Auslesezeit des CCD-Chips von 554 ms, führend zu einem Zeitschritt von 1,054 Sekunden.

Bei dem in Abb. 5.3 gezeigten Versuch wird eine Gelkugel aus klarem Calcium-Alginat in der kontinuierlich durchströmten Messzelle (Abb. 3.3) zunächst bei 25 °C umspült. Zu Beginn der Messung wird der Pumpenkreislauf auf einen vortemperierten Wasserbehälter umgeschaltet und damit die Messzellentemperatur auf, mit Widerstandsthermometern bestimmte, 49 °C angehoben. Die zugehörige Alginatverteilung der Gelkugel ist in Abb. 5.3 rechts in der Projektionsansicht aufgetragen und wird mit dem in Kap. 6.1.1 näher beschriebenen Verfahren bestimmt.

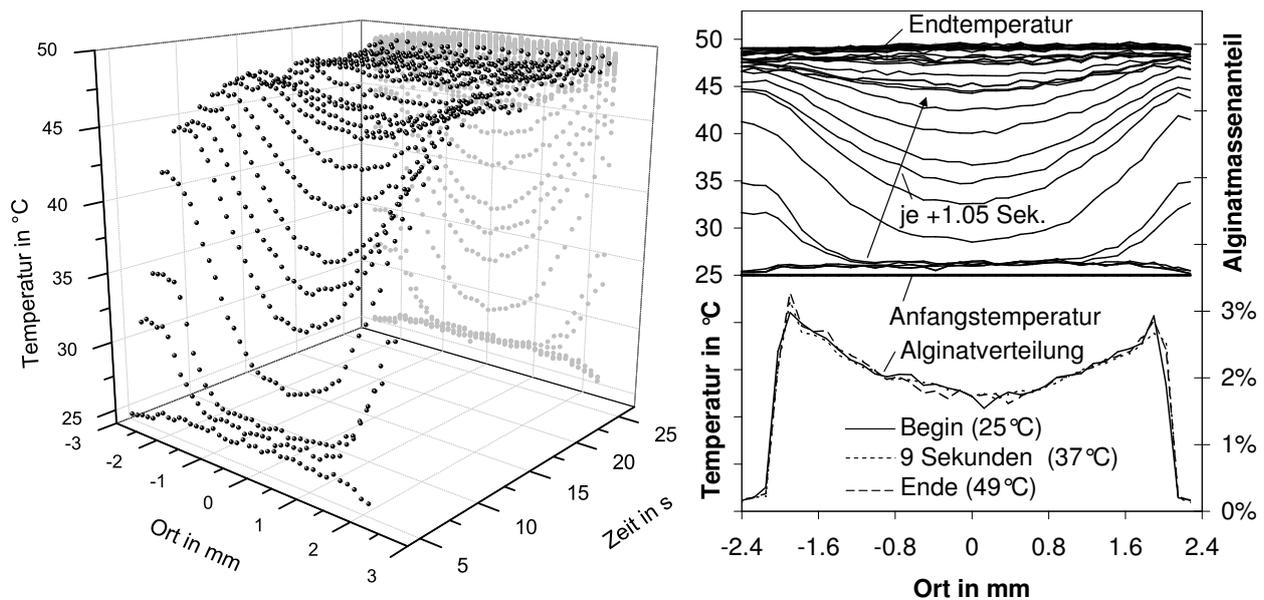


Abbildung 5.3.: Temperaturprofil in einer Gelkugel bei aufgeprägtem Temperatursprung

Die Temperaturkalibration erfolgt ortsaufgelöst und für jeden der 40 Ortspunkte separat. Bedingt durch das verringerte Signal zu Rausch Verhältnis gegenüber stationären Versuchen, sind die so erzielbaren Genauigkeiten ebenso verringert. Bei diesen Versuchen wird die Temperatur im Mittel um 1,6 K unterschätzt, verursacht durch Abweichungen im Strahlengang beim Wechsel von der Kalibrationsmesszelle auf die hier verwendete Gelkugelmesszelle. Dieser systematische

Fehler wird durch einen konstanten Offset und einen Abgleich mit einem stationären PT 100 Widerstandsthermometer im Messkreislauf korrigiert. Mit dieser systematischen Korrektur liegt die Abweichung unter $\pm 0,5$ K bei der maximalen Versuchstemperatur von 49°C . Die Standardabweichung in der eingeschwungenen Bulkphase inklusive strömungsinhärenten Schwankungen liegt unter 0,4 K.

5.3. Ortsaufgelöste Temperaturbestimmung an Calciumalginatkugeln

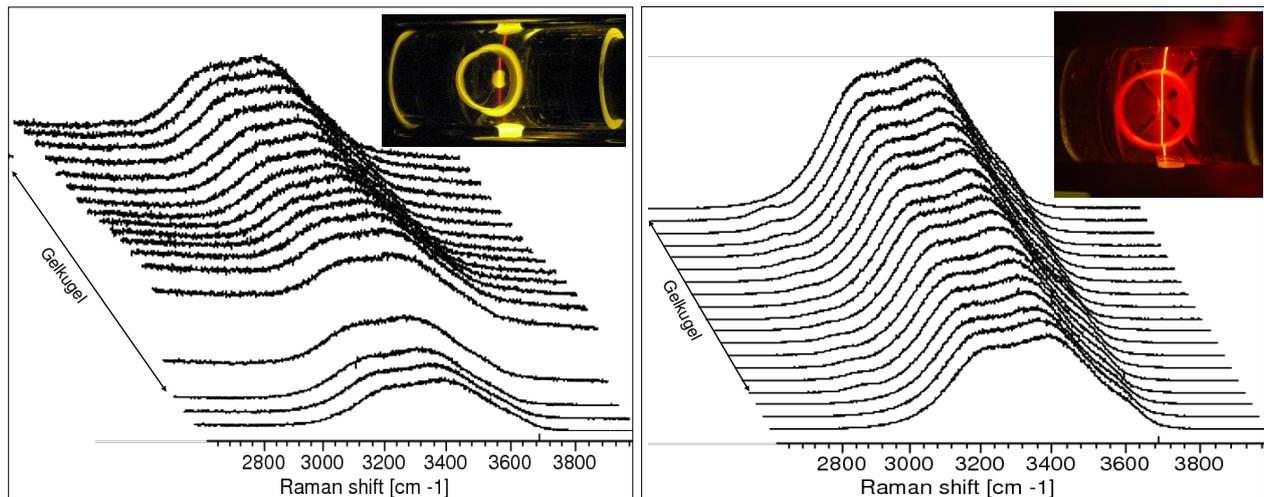
5.3.1. Auswirkungen von Verunreinigungen

Vernetztes, reines Calciumalginatgel ist im Bereich des sichtbaren Lichtes nach Maßstäben des rein visuellen Eindrucks transparent. In technischen Anwendungen benutzte, aus biologischen Materialien extrahierte Alginat werden aus Kostengründen nicht über ein Mindestmaß aufgereinigt. Bereits der pulverförmige Feststoff ist gelb-bräunlich, die daraus produzierten Gelkugeln sind zumeist milchig, trübe und weisen eine graue bis braune Grundfärbung auf. Neben Verunreinigungen durch ungelöste Alginsäure und unterschiedlichen Metallionen werden die Trübungen auf Zellfragmente und weitere, unbekannte Komponenten zurückgeführt [55].

Die hier verwendete Durchlicht-Ramanspektroskopie ist als optisches Verfahren auf im Wellenlängenbereich der Anregung und der Streustrahlung transparente Proben angewiesen. Durch Verunreinigungen verursachte Probentrübung führt absorptionsbedingt zu einem Wärmeeintrag in die Probe und beeinflusst damit den Prozess der beobachtet werden soll. Das Ausmaß der Störung auf Alginat unterschiedlicher Absorption für sichtbares Licht wird hier nun näher betrachtet.

Spektral äußern sich Verunreinigungen durch einen erhöhten Untergrund im Bereich der Gelkugel. Abb. 5.4 zeigt eine Gegenüberstellung von ortsaufgelösten Spektren einer verunreinigten Probe (links) mit einer aufgereinigten Probe (rechts).

Die Gelkugeln mit einer Größe von jeweils ca. 4 mm befinden sich in einer reinen Wasserphase. Dementsprechend ist die Wasservalenzbande im Spektralbereich von 3800cm^{-1} bis 2800cm^{-1} über alle Ortspunkte zu erkennen. Die in Abb. 5.4(b) oben rechts abgebildete fotografische Aufnahme durch ein Kantenfilter (OG 530/3mm) zeigt das bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm



(a) Alginat technischer Reinheit

(b) Hochreines Alginat

Abbildung 5.4.: Ortsaufgelöste Ramanspektren von Gelkugeln in reiner Wasserphase

typische Rot (610 – 635 nm) des Ramanstreusignals von Wasser. Die darunter abgebildeten Spektren sind weitestgehend untergrundfrei. Die Kugel selbst lässt sich bei der aufgereinigten Probe lediglich anhand des Spektrums durch die schwache Alginatbande bei 2939 cm^{-1} identifizieren. Anhand dieser Bande kann eine Quantifizierung der örtlichen Alginatverteilung erfolgen (Kap. 6.1.1).

Die Grenzfläche der Gelkugel in der verunreinigten Probe in Abb. 5.4(a) ist dagegen im Spektrum an dem gelblich-orangen Streulicht in der fotografischen Aufnahme und im Spektrum an dem sprunghaft stark erhöhten Untergrund zu erkennen. Der weitere Verlauf des Spektrums unter Betrachtung eines erweiterten Spektralbereiches ist Abb. B.3 im Anhang B.3 zu entnehmen.

Die Höhe und Steigung des Untergrunds ändert sich unter fortwährender Laserbestrahlung. Bedingt ist dieses durch eine photochemische Zersetzung der fluoreszierenden Komponenten, auch als *Ausbrennen* bekannt. Im Umkehrschluss lässt damit die Intensität des fluoreszierenden Untergrundes einen qualitativen Rückschluss auf die Probenreinheit zu. Für eine genaue Quantifizierung der Verunreinigung ist das Signal jedoch aufgrund zeitlicher Änderung des Signals durch Ausbrennen und durch Nichtlinearitäten¹ von Fluoreszenzen ungeeignet.

¹LiF-Sättigung

5.3.2. Wärmeeintrag durch die Messtechnik und photochemische Zersetzung der Gelmatrix verunreinigter Alginat

Das Auftreten von breitbandigen Fluoreszenzen ist bei Ramanmessungen an Proben biologischen Ursprungs ein verbreitetes Problem [96]. Als pragmatischer Weg, um ein auswertefähiges Signal zu erhalten, wird oft das Ausbrennen der Fluoreszenz durch lang anhaltende Laserbestrahlung vorgeschlagen [96]. Dieses Ausbrennen ist aber unter Umständen mit einer irreversiblen Schädigung der Probe verbunden. Der eleganteste Weg gegenüber einer nachträglich Signalkorrektur ist zweifellos eine Vermeidung der Störsignale von vornherein durch Entfernung der Fremdsignalquellen vor der Messung. Für Alginat gibt es effiziente Methoden zur Aufreinigung, siehe dazu z. B. Heinemann [116]. Im Bezug auf einen physikalisch fundierten Kenntniserwerb ist eine gute Probenreinheit essenziell, da der Einfluss von Verunreinigungen unbekannter Herkunft nur schlecht quantifizierbar ist. Ein Transfer der Messtechnik von Labor- zu typischen Prozessbedingungen technischer Anwendungen lässt aus Kostengründen jedoch oft keine hohe Probenreinheit zu. Abhängig von der Reinheit der verwendeten Alginatprobe werden daher hier lokale Erwärmungseffekte und photochemische Zersetzung der Gelmatrix durch die Messtechnik selbst betrachtet.

In der kontinuierlich durchströmten Messzelle (Abb. 3.3) werden dazu Gelkugeln aus Chargen mit sichtbaren Verunreinigungen untersucht (Alginat: 178560, Fargon). Das Gel wird kontinuierlicher Laserstrahlung über eine Zeit von ca. 13 Minuten ausgesetzt, um eine stationäre Temperaturverteilung zu erzielen. Nach dieser Zeit erfolgt die jeweilige Messung des Temperaturprofils. Die Aufheizung einer Kugel in Abhängigkeit von Laserleistung und Umströmung ist in Abb. 5.5(b) aufgetragen. Die angegebenen Reynoldszahlen beziehen sich auf den Durchmesser der Gelkugel. Die Alginatverteilung² wird zu Beginn des Versuches und nach dem letzten Versuch bestimmt. Die gesamte Messdauer entspricht jeweils einer Stunde; zunächst mit 1,5 Watt und nachfolgend mit 3 Watt Strahlungsleistung an der Messzelle bei 0,3 mm FWHM Strahlungsdurchmesser.

In Abb. 5.5 ist die jeweils zugehörige relative Streuintensität als Falschfarbendarstellung zu Versuchsbeginn sowie am Ende des Versuches dargestellt. Aufgenommen sind diese durch die am Spektrometer befindliche Kamera ohne Spektralzerlegung, das Gitter steht in nullter Beugungsordnung. Die Normierung erfolgt jeweils auf das Maximum der Intensität zu Versuchsbeginn an der unteren Grenzfläche der Gelkugel. An dieser Stelle, entsprechend negativen Ortskoordinaten in den daneben dargestellten Profilen, tritt die Laserstrahlung in die Gelkugel ein. Anteilig besteht die gesamte Streustrahlung aus Fluoreszenzen, Ramanstreulicht und zum größten Anteil aus Rayleighstreuung bei 514,5 nm.

²Die Methodik der Konzentrationsbestimmung ist in Kap. 6.1.1 zu finden.

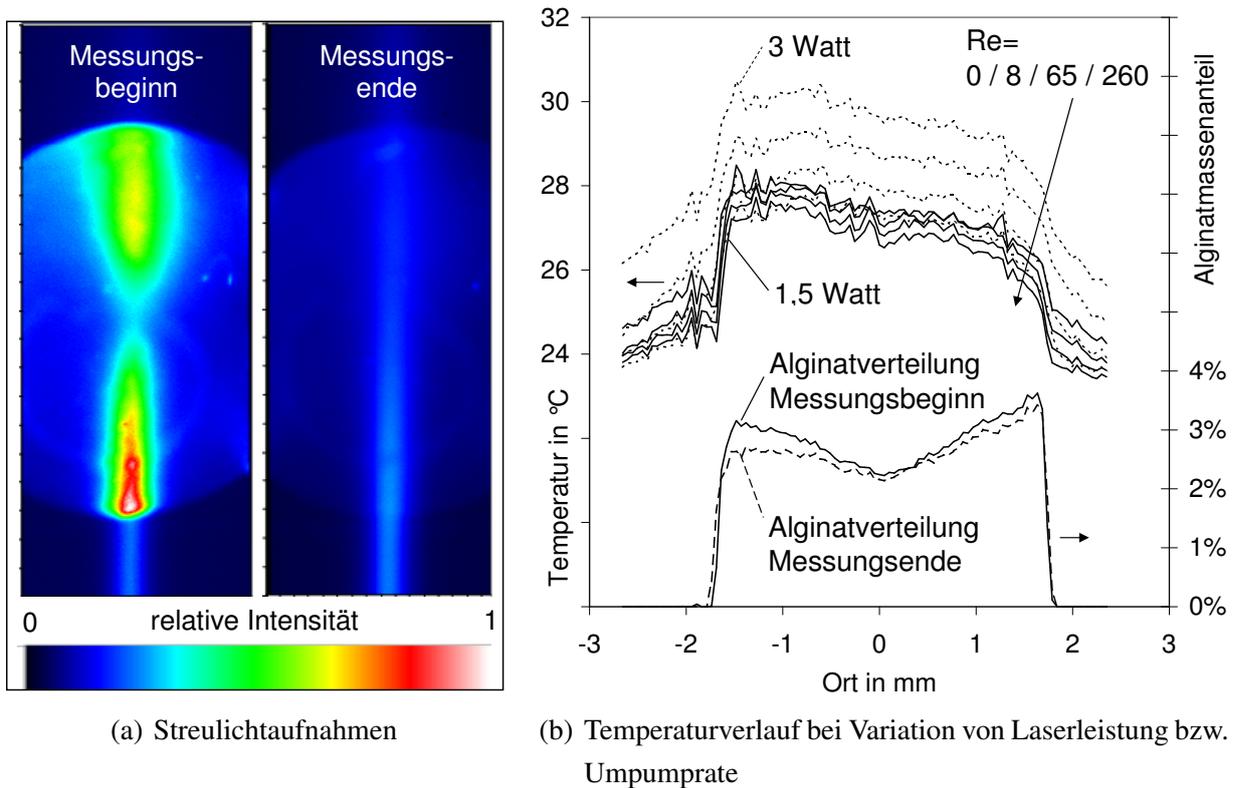


Abbildung 5.5.: Streulicht, Temperaturerhöhung und Matrixintegrität bei Messung an einer Gelkugel technischer Reinheit

Eine erhöhte Laserleistung, bzw. verringertes konvektiver Abtransport der Wärme bei geringeren Reynoldszahlen, ist mit einer erhöhten Temperatur im Inneren des Gels verbunden. Die verunreinigte Probe wird durch die Anregungsstrahlung um mehrere Kelvin (bis zu ca. 7 K ohne Umströmung bei 3 Watt Laserleistung) erwärmt. Örtliche Bereiche, an denen die Temperatur am höchsten ist (bei ca. $-1,6\text{ mm}$), entsprechen den Stellen, an denen die Schädigung der Alginatmatrix am größten ist. Zwischen Messungsbeginn und Ende sind hier um 15 – 20% abnehmende Alginatanteile zu verzeichnen. Die Alginatverteilung weist bereits zu Messungsbeginn Asymmetrien und verringerte Alginatkonzentration im Bereich der höchsten Temperatur auf. Bei derart verunreinigten Alginaten kommt es bereits während der Justage des Aufbaus zu Schädigungen. In den Bereichen größter Schädigung ist weiterhin die gesamte Streuintensität sowie der Fluoreszenzuntergrund im Spektrum am größten. Die Fluoreszenzen sind zum Messungsende hin ausgebrannt, verbunden mit einer Zersetzung der stabilisierenden Polymerkomponente.

5.3.3. Einfluss der Messtechnik auf hochreine Alginat- und Alginat-technischer Reinheit im Vergleich

Jegliche Messtechnik beeinflusst allein durch die Beobachtung das zu messenden Objekt. Diese Beeinträchtigungen sind so gering zu halten, dass diese klein gegenüber dem zu messenden Effekt sind. Schädigungen der Alginatmatrix wie im obigen Fall sind zwingend zu vermeiden, wenn die Alginatverteilung gemessen werden soll. Ebenso eignet sich die Messtechnik kaum zur Quantifizierung lokaler Wärmequellen, wenn diese selbst eine starke Wärmequelle stellt.

Im direkten Vergleich mit Alginaten technischer Reinheit, sprich bei mit bloßem Auge erkennbaren Verunreinigungen, ist die lokale Temperaturerhöhung und die Erwärmung in aufgereinigten Gelkugeln geringer. Eine Gegenüberstellung der Auswirkung der Laserstrahlung auf Alginat- verschiedener Reinheit ist Abb. 5.6 zu entnehmen.

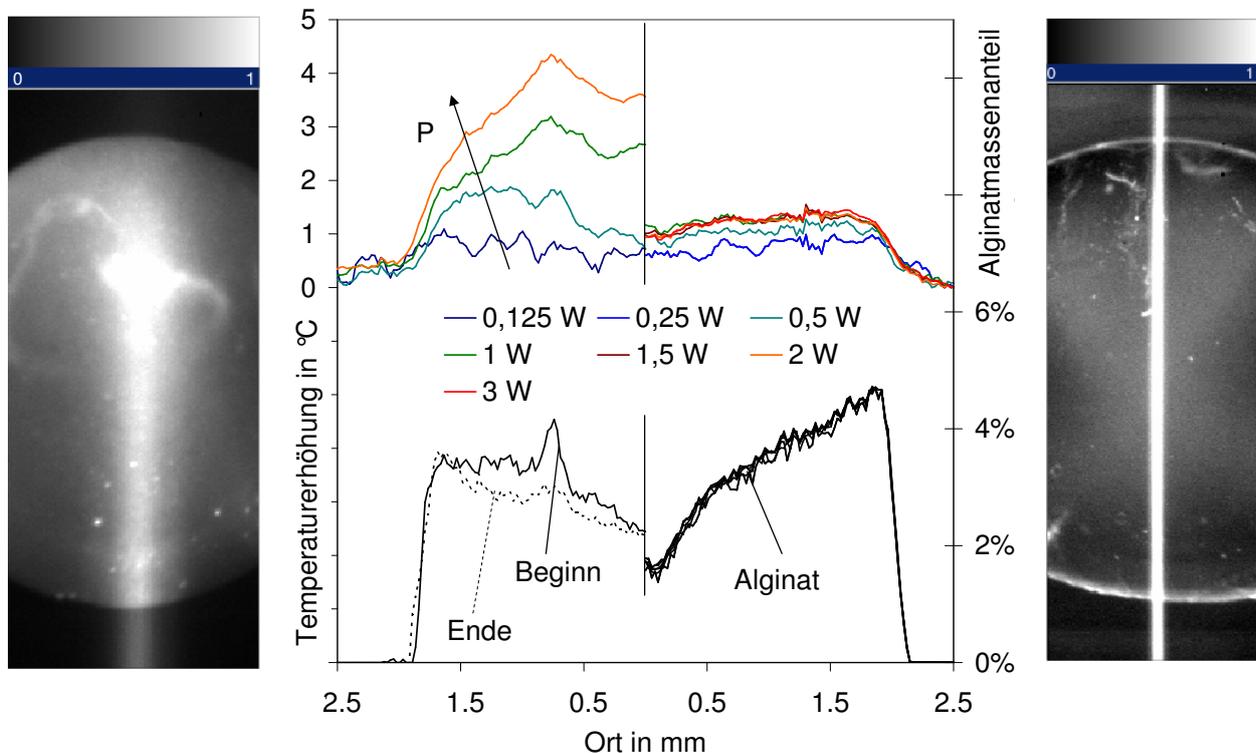


Abbildung 5.6.: Streulichtaufnahmen und zugehöriger Temperaturverlauf einer Gelkugel technischer Reinheit (linke Hälfte) und einer Gelkugel aus hochreinem Alginat (rechte Hälfte)

Die Alginat- und Temperaturprofile entsprechen in beiden Fällen der oberen Hälfte der Gelkugeln in den Abbildungen der jeweiligen Streuintensitäten. Verunreinigtes Alginat (linke Seite) zeigt

eine, mit lokalen Temperaturspitzen und erhöhter Streuintensität verbundene, Schädigung der Polymerstruktur, die zum Ende der Messung hin zunimmt (20 s Belichtung pro Aufnahme bei 0,3 mm FWHM Strahlungsdurchmesser). Aufgereinigtes Alginat (rechte Seite) lässt die Laserstrahlung störungsfrei passieren. Hohe Streuintensitäten und die damit verbundene Absorption von Laserstrahlung bleiben aus. Eine Beschädigung der Alginatmatrix ist für bis zu 3 Watt Laserleistung nicht nachweisbar (20 s Belichtung pro Aufnahme bei 0,1 mm FWHM Strahlungsdurchmesser³). Die Alginatverteilungen sind über alle Messungen im Rahmen der messtypischen Schwankungen⁴ deckungsgleich.

Ein Temperatursprung von der Gelkugel zur Bulkphase von ca. 1,5 K bleibt bestehen. Dieser ist weitestgehend unabhängig von der eingetragenen Laserleistung. Diese scheinbare Temperaturerhöhung kann teilweise auf Spektrendeformation durch in der Gelkugel enthaltene Salze⁵ zurückgeführt werden (siehe Kap. 4.3.2).

Aus dem scheinbaren Temperatursprung lässt sich auf einen maximalen Restgehalt an Calciumchlorid zurückrechnen (hier kleiner $4,4 \text{ g}_{\text{CaCl}_2}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}$). Nach mehrstündiger Lagerung in destilliertem Wasser ergibt sich durch Bestimmung der Form der Wasserbande ein maximaler Restgehalt von ca. $1,5 \text{ g}_{\text{CaCl}_2}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}$ bis ca. $2,3 \text{ g}_{\text{CaCl}_2}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}}$ bzw. eine maximale Temperaturerhöhung⁶ von ca. 0,5 K bis 0,8 K (vgl. Kap. 4.3.2).

5.4. Zusammenfassung und Diskussion zur ortsaufgelösten Temperaturbestimmung in Gelkugeln

In diesem Kapitel findet sich die Beschreibung der Übertragung der in Kap. 4 vorgestellten Temperaturmesstechnik anhand der Form der Wasserbande auf orts- und zeitaufgelöste Messungen. Diese werden auf den stationären Grenzfall sowie unter instationären Bedingungen durch einen aufgeprägten Temperatursprung und zur Temperaturprofilbestimmung innerhalb der Gelmatrix

³Die hohe Reinheit ermöglicht höhere Flächenleistungen, wodurch eine verbesserte Ortsauflösung ermöglicht wird, siehe Kap. 7.3.

⁴Bei Variation der Laserleistung von 0,125 W bis 2,5 W ergeben sich Schwankungen von ca. 4,5% zwischen den Messungen.

⁵Ein Einfluss durch ein wellenlängenabhängiges Übertragungsverhalten des Gels, durch welches das Streusignal des Wasser spektral deformiert wird, ist auszuschließen. Die Bestimmung einer Transmissionsfunktion für eine 2% (w/w) Alginatlösung von 10 mm Dicke ergibt über die betrachtete spektrale Breite eine Änderung der Intensität unter 0,1% gegenüber reinem Wasser.

⁶Bei 2,5 W Strahlungsleistung über 5 s auf 0,1 mm FWHM.

verwendet. Dabei kann gezeigt werden, dass eine vergleichbare Genauigkeit zu ortsintegrierten Messungen für ortsaufgelöste Messungen unter Verwendung einer ortsaufgelösten Kalibration erreicht werden kann (und muss). Andernfalls verursacht ein ortsabhängiges Übertragungsverhalten systematische Fehler von $\pm 1,5$ K über die Messstrecke. Lokale örtliche Abweichungen bei ortsaufgelöster Kalibration verbleiben im Mittel (inklusive systematischer Restabweichung) bei ca. 0,3 K. Mit Fehlern von ca. 1,5 K muss allerdings bei aufbaulichen Veränderungen im Strahlengang gerechnet werden, welche sich jedoch gut (auf ca. 0,5 K) durch einen konstanten Offset korrigieren lassen. Erzielbare Zeit- und Ortsauflösungen liegen bei 1 s und 0,13 mm.

Bezüglich des Einflusses der Laserstrahlung auf das System stellt sich heraus, dass Verunreinigungen einen maßgeblichen Effekt in Bezug auf eine Temperaturerhöhung und die Stabilität der Polymermatrix haben. Es besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen Untergrund, Temperatur und Alginatschädigung. Ist das Gel gut aufgereinigt, kann die Ramanmesstechnik unter hier typischen Messparametern als nicht (oder zumindest wenig) invasive Methode bezeichnet werden. Gemessene Resterwärmungen in hochreinen Gelen von 1,5 K sind größtenteils auf die in Kap. 4.3.2 geschilderten Salzeffekte zurückzuführen.

Die Anfälligkeit der verunreinigten Gele gegenüber photochemischer Zerstörung erfordert eine wesentliche Verringerung der Strahlungsleistung. Neben einer Verringerung der damit verbundenen erzielbaren Orts- und Zeitauflösung muss mit signifikanten verunreinigungsbedingten Störsignalen gerechnet werden. Diese sind explizit zu berücksichtigen. Neben diversen Eingriffen in die Hardware des Messaufbaus, die eine Trennung des Fluoreszenzsignals vom Ramansignal ermöglichen⁷, werden ebenso Methoden zur nachträglichen mathematischen Korrektur vorgeschlagen⁸. Als einfache, effiziente und (vor allem für technische Anwendungen entscheidend) automatisierte Methode wird von Lieber [151] eine Methode zur polynomischen Untergrundanpassung mittels least-squares-fit genannt. In dem verwendeten IHM ist ein solcher Fit direkt inhärent und im vorliegenden Fall über ein Polynom erster Ordnung realisiert.

Eine plausible Bestimmung der Alginatverteilung trotz Verunreinigungen ist mit der verwendeten Methode möglich, die Integrität der Matrix ist aber für den jeweiligen Fall zu prüfen. Eine letztendliche Quantifizierung, wie gut die Konzentrationsbestimmung in Alginaten technischer Reinheit wirklich ist, lässt sich hier nicht treffen, da eine Matrixschädigung die während der Justage eintritt nicht in der letztendlichen Messung zu sehen ist. Es kann jedoch gesagt werden, dass

⁷Z. B. Wellenlängenshift [169], time-gating [63] und Trennung über Polarisation [99].

⁸Z. B. FFT-Filterung [169].

die Alginatkonzentration, die in einer verunreinigten Probe gemessen wird, der einer typischen Konzentration aus Messungen an aufgereinigtem Alginat⁹ entspricht.

Bei synthetischen Gelen tritt dieses Verunreinigungsproblem nicht auf. Eine weitere vielversprechende Applikation liegt damit in grundlegenden Untersuchungen zum Quellungsverhalten thermosensitiver Gele, wie beispielsweise Poly(N-isopropylacrylamide) (P-NIPAM), welches bei Temperaturen über 33 °C eine Schrumpfung um ca. 90% erfährt [42]. Die Temperaturbestimmung ist im Gel kaum schlechter als in Reinstwasser. Simultane Gelkonzentrationsmessung und lokale Temperaturbestimmung sind vermutlich während eines Quellungsprozesses und dabei auftretenden konvektiven Strömen im Gel mit vergleichbarer Genauigkeit durchführbar.

⁹Weiterhin zu klären sind Einflüsse von verschiedenen Verunreinigungen auf den Chelatisierungsprozess. Nach Die-mair [55] sind typische Verunreinigungen unter anderem Metallionen, welche u.U. eine Vohärtung verursachen können.

6. Kalibration und Konzentrationsbestimmung in wässriger Lösung

In diesem Kapitel werden die Besonderheiten der Systeme Alginat und Wasser, bzw. Butanol und Wasser bezüglich der Konzentrationsbestimmung thematisiert. Bei Alginat und bei Butanol ist die Erstellung der Reinstoffmodelle zur Gemischauswertung anhand von Reinstoffmessungen mit Unwägbarkeiten behaftet.

Die im vorliegenden Messaufbau gewählte 90° Anordnung zwischen Anregungsstrahlung und Detektionswinkel erfordert transmittive Proben. Alginat liegt als Reinstoff pulverförmig vor und ist damit im Bereich der Anregungswellenlänge nicht transmittiv. Generell können mit der Ramanmesstechnik pulverige Proben (in Rückstreuung) untersucht werden. Ein so ermitteltes Spektrum ist aber zur Anwendung in wässriger Lösung unbrauchbar, da intermolekulare Wechselwirkungen zu einer starken Bandenverschiebung und -verformung führen. Gerade bei einem Wechsel der Phasen, bzw. bei Lösung in flüssigem Wasser ist dies der Fall. Ein Aufschmelzen des Pulvers ist nicht möglich, es kommt dabei zu einer Zersetzung des Polymers. Des Weiteren tritt Alginat in seiner vernetzten Struktur nur in Verbindung mit Wasser und damit immer zusammen mit der spektralen Information von Wasser auf.

Auf die Butanolbande hat die aquatische Umgebung auf der wasserreichen Seite der Mischungslücke ebenso einen signifikanten Einfluss. Eine Aussage über Form und Größe der OH-Bande ist aus dem Reinstoff Butanol nicht auf das Gemisch extrapolierbar und verursacht bei Parameterfreigabe des Modells dieser Bande hohe Ungenauigkeiten in der Gemischmodellierung. Zunächst wird daher in Kap. 6.1 die besondere Herangehensweise der Spektrenmodellierung der aquatischen Binärsysteme erläutert.

Im Hinblick auf die Wärmetönung reaktiver Systeme wird weiterhin besonderes Augenmerk auf den Einfluss der Systemtemperatur auf die Verhältnisse der integrierten Spektrenintensitäten

gerichtet. Diese haben in direkter Konsequenz Einfluss auf die Bestimmung der Stoffmengenverhältnisse, da im Allgemeinen ein linearer Zusammenhang der Stoffmenge mit der Intensität unterstellt wird. Gerade für Wasser sind Änderungen des Streuquerschnittes mit der Temperatur bekannt, ebenso werden Temperaturabhängigkeiten weiterer Banden mit unterschiedlichem Trend beobachtet.

Ein Vorteil der genauen Beschreibung des Temperaturverhaltens ist zudem eine Reduktion des messtechnischen Aufwandes. Im Allgemeinen müssen ebensoviele Kalibrationsmessungen durchgeführt werden wie unterschiedliche Temperaturen in nachfolgenden Versuchen angefahren werden sollen. Diese Kalibrationsmessungen sind, je nach Anzahl der benötigten Kalibrierlösungen, mit messtechnisch hohem Aufwand verbunden. Eine geeignete Modellierung der Spektren, um eine Temperaturunabhängigkeit der Spektren zu erreichen bzw. die Ermittlung eines funktionellen Zusammenhangs von Kalibrationskonstante und Temperatur, kann den experimentellen Aufwand verringern. Eine Quantifizierung der Temperatureffekte auf die Konzentrationsbestimmung erfolgt für vorliegendes System in Kap. 6.2.

6.1. Methoden zur Konzentrationsbestimmung der aquatischen Binärsysteme

Eine Alternative zur Komponentenmodellierung aus am Reinstoff gemessenen Spektren stellt die Extraktion der Modelle aus gemessenen Gemischspektren dar. Sind, bis auf jene Banden, die der fehlenden Komponente zugehörig sind, alle Banden bekannt und zuordenbar, bietet es sich an zur Modellierung der fehlenden Komponente Differenzspektren zu bilden. Dazu werden das Gemischspektrum und die jeweiligen Reinstoffspektren auf die Intensität einer ausgewählten Wellenzahl normiert. Die normierten Spektren werden subtrahiert und das erhaltene Differenzspektrum stellt die Grundlage zur Modellbildung der verbleibenden Komponente. Bandenverschiebungen der zur Subtraktion genutzten Reinstoffe durch Gemischwechselwirkungen können so allerdings nicht beachtet werden. Es obliegt also dem Anwender, charakteristische Peaks von Artefakten zu trennen und relevante Informationen auszuwählen.

Mit Aufkommen des *Complemental Hard Modeling* (CHM) [142] steht eine automatisierte Methode zur Identifikation einer unbekanntes Komponente im Gemisch zur Verfügung. Diese erlaubt durch indirektes Hartmodellieren der weiteren, bekannten Komponenten eine Nachbildung

gemischbedingter Nichtlinearitäten. Es besteht jedoch die Gefahr, dass relevante Peaks der unbekannt Komponente an bestehende Komponenten gefittet oder durch Bandenverschiebung scheinbar entstehende Peaks als neue Komponente gedeutet werden. Je nach Anwendungsfall mag sich die eine oder andere Herangehensweise (CHM oder Bildung von Differenzspektren) als vorteilhaft erweisen.

Bei der folgenden Modellierung der Butanol-, bzw. Alginatkomponente in wässriger Lösung kommt eine Kombination aus beiden Methoden zum Einsatz. Die Betrachtung der allgemeinen Gemischeffekte erfolgt an manuell gewonnenen Differenzspektren. Die Auswahl der charakteristischen Peaks wird automatisiert aus dem Gemischspektrum unter subjektiver Einschränkung des zu modellierenden Bereiches vorgenommen.

6.1.1. Bestimmung des Alginatanteils in der Gelkugel

Das Differenzspektrum zur Modellierung der Alginat-CH-Valenzbande in wässriger Lösung kann aus einem um einen konstanten Untergrund korrigierten und auf den isosbestische Punkt von Wasser nach [251] normierten Alginat-Wassergemischspektrum sowie einem normierten Reinwasserspektrum gewonnen werden. Das Resultat dieser Differenzbildung ist ein Spektrum, das zur Erstellung eines Modells der Alginatkomponente verwendbar ist.

Die Modellierung des Alginates wird durch lediglich ein einzelnes Glockenprofil in Anlehnung an die Herangehensweise nach Heinemann [116] vorgenommen¹, zentriert bei 2934cm^{-1} . Bei dem Vernetzungsprozess während der Gelkugelproduktion (siehe Kap. 3.2.2) kommt es zu einer teilweisen Umwandlung von Natriumalginat zum Querverbindungen ausbildenden Calciumalginat. Der Austausch der Ionen in der Gelmatrix führt zu einer Änderung im Schwingungsübergang der Alginat-CH-Valenzschwingungen, was sich in einer Verschiebung der Bande um ca. fünf Wellenzahlen zu ca. 2939cm^{-1} äußert.

Eine direkte Kalibrierung an vernetztem Alginat ist nicht sinnvoll durchführbar. Bei orts aufgelösten Kalibrationsmessungen ist eine homogene Verteilung in der zur Kalibration benutzten Mischung von entscheidender Bedeutung. Die mittlere Konzentration, welche sich aus der eingewogenen Menge ergibt, geht als Nebenbedingung in die Ermittlung der Kalibrationsfaktoren ein. Örtliche Inhomogenitäten der Kalibrierlösung wirken sich damit in Form eines systematischen Fehlers auf die folgende Konzentrationsbestimmung aus. Die hohe Steifigkeit der sich bildenden Calciumalginatmatrix lässt kaum eine homogene Alginatverteilung zu; vielmehr ist die Alginatkonzentration dort am höchsten, wo der erste Kontakt mit der Vernetzerlösung stattfindet [159, 224]. Eine

¹Parameterauflistung in Tab B.1.

Homogenisierung der Struktur durch Rühren zieht eine Bildung von Bläschen in der Probe nach sich. Für ortsaufgelöste Messungen mit kollimierter Laserstrahlung ist die Bildung von Luftblasen zwingend zu vermeiden. Bläschen verursachen Strahlablenkung an der Grenzfläche sowie stark erhöhte Absorption und Zwischenfoki. Diese führen zur Schädigung des Alginates.

Nach Heinemann [116] kann die an Natriumalginat durchgeführte Kalibrierung jedoch auch für Messungen in der Gelkugel angewendet werden. Begründet wird dies unter anderem mit einer marginalen Änderung der Halbwertsbreite des Peaks. Daher werden die zur Modellierung und die zur Kalibrierung benutzten Spektren auf der Basis wässriger Natriumalginatlösung aufgezeichnet. Die Korrektur der Verschiebung der Position des Peakmaximums von Natrium- zu Calciumalginat erfolgt über eine Anpassung des Positionsparameters der CH-Bande bei der Auswertung der Alginatverteilung in der Gelkugel. Diese Anpassung wird mittels IHM Reinstoffmodellfit an ein Differenzspektrum aus der Gelkugel (Wasser + Calciumalginat) abzüglich des Reinstoffspektrums Wasser vorgenommen.

Wegen der geringen Intensität des Alginatsignals ist die Anfälligkeit des Kalibrationsfaktors für geringe Unterschiede in der Quanteneffizienz der Pixel und in dem ortsabhängigen Übertragungsverhalten der Optik hoch. Für die spektrale Information einer jeden Kamerazeile wird daher ein eigener, separater Kalibrationsfaktor verwendet. Eine weitere Folge der geringen Signalintensität der Alginatbande ist die hohe Empfindlichkeit gegenüber Rauschen. Dieses kann sich in einer verringerten Reproduzierbarkeit der Messung widerspiegeln.

Dem Rauschen kann mit erhöhten Anregungsleistungen entgegen gewirkt werden, allerdings ist darauf zu achten, dass die Alginatmatrix nicht geschädigt wird. Unter Verwendung von den in Kap. 5.3.3 ermittelten Messparametern, die sich als nicht schädigend auf die Struktur gereinigter Alginate erwiesen haben (2,5 W über 5 s Belichtungszeit auf 0,1 mm FWHM Strahldurchmesser), lässt sich eine Reproduzierbarkeit erzielen, wie sie in Abb. 6.1 dargestellt ist (Wasser, bzw. Alginatmodell analog

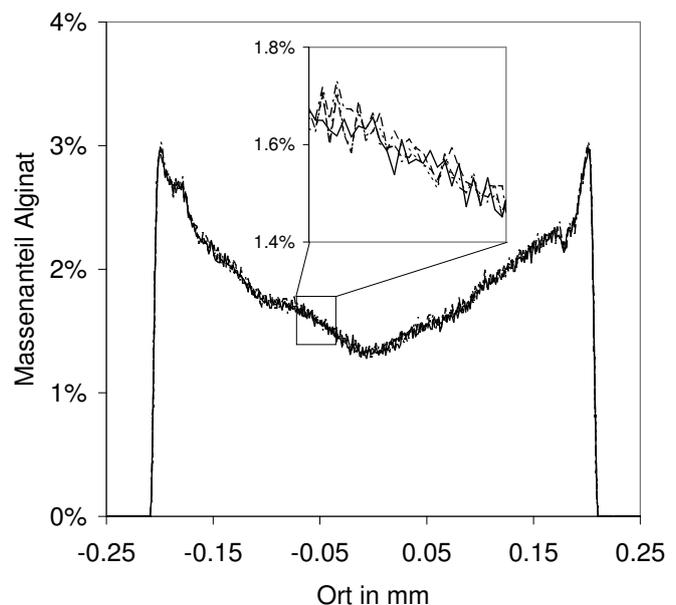


Abbildung 6.1.: Reproduzierbarkeit der Konzentrationsbestimmung von Alginat in einer Gelkugel

zu Abb. 7.2(a)). Das Wassermodell wird mit einer Vorgabe von 5 Voigtprofilen automatisiert nach Kriesten [142] aus dem Wasserreinstoffspektrum gewonnen, zur Mischungsmodellierung dient IHM. Die Standardabweichung der lokalen Alginatbestimmung unter Verwendung der vollen Ortsauflösung von 400 Zeilen à 12,8 μm ist dabei kleiner als 1,5%.

6.1.2. Spektrendeformation des 1-Butanolspektrums in wässriger Lösung

In unpolaren Lösungsmitteln ist die Identifikation der OH-Streckschwingungen gelöster Alkohole gut möglich [77]. Im stark polaren Lösungsmittel Wasser ist dies jedoch stark erschwert. Die OH-Bande ist durch die (gegenüber typischen CH-Streckschwingungen) sehr breite Wasserbande vollständig überdeckt. Die Freigabe des aus dem Reinstoffspektrum extrahierten alkoholischen OH-Bereiches in wässriger Lösung führt bei unbeschränkter IHM-Modellierung nach [141] zu einer fälschlichen Zuordnung zur Komponente Wasser.

Die Annahme einer gegenüber dem Reinstoff Butanol unveränderten Wasserstoffbrücke bei hoher Verdünnung in Wasser ist nicht berechtigt. Gerade eine freie OH-Streckschwingung, wie sie im Reinstoffspektrum von Butanol bei 3640cm^{-1} zu erkennen ist, tritt in einer Umgebung mit hohem Wasseranteil, und einer damit verbundener hohen Anzahl an Akzeptoren und Donoren für Wasserstoffbrücken, nicht auf.

Zur Identifikation von Form und Größe der OH-Schwingungsbande von Butanol und zur näheren Betrachtung weiterer Gemischeinflüsse werden Differenzspektren aus den Gemischspektren von Butanol und Wasser abzüglich des Spektrums des Reinstoffes Wasser betrachtet. Spektren gleicher Temperatur werden vor der Subtraktion auf den isosbestischen Punkt von Wasser normiert. An einem so gewonnenen Differenzspektrum lässt sich in Gegenüberstellung mit einem Reinstoffspektrum in Abb. 6.2(a)² erkennen, dass es neben dem Einfluss auf die OH-Schwingung zu einer signifikanten Deformation der Butanol CH-Peaks durch die aquatische Umgebung kommt.

Bei Betrachtung weiterer Differenzspektren bei anderen Butanolkonzentrationen zeigt sich, dass Konzentrationsabhängigkeiten im betrachteten Bereich gegenüber der Spektrendeformation vom Gemisch auf die wasserreiche Seite der Mischungslücke klein sind³. Die Spektren liegen unterhalb von 3000cm^{-1} nahezu vollständig übereinander, siehe Abb. 6.2(b).

²Der OH-Bereich ist über $8,5\text{cm}^{-1}$ geglättet, da der sich aus der Differenzbildung ergebende, OH-Bereich durch hohes Photonenrauschen überlagert ist. Photonenrauschen ist zur Wurzel der Signalintensität proportional und lässt sich damit bei Bildung von Differenzspektren bei hohen Signalen nicht vermeiden [186].

³Beim Übergang vom Reinstoff zum Gemisch kommt es zu folgenden Peakverschiebungen der drei maximalen CH-Peaks: $2905,2\text{cm}^{-1} \rightarrow +13,1\text{cm}^{-1}$, $2938,4\text{cm}^{-1} \rightarrow +2,2\text{cm}^{-1}$, $2963,1\text{cm}^{-1} \rightarrow +6\text{cm}^{-1}$. Die Schwankungen der Position im Gemisch von 0,5 mol% bis 1,5 mol% liegen unter $\pm 1,5\text{cm}^{-1}$.

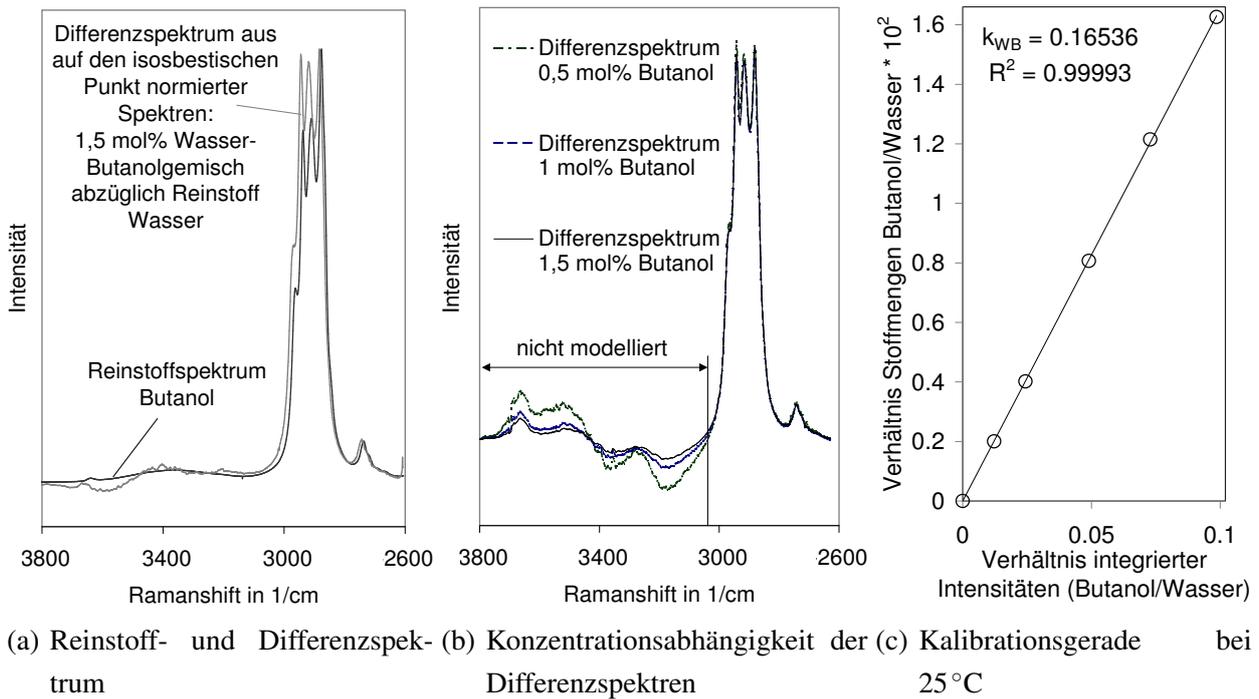


Abbildung 6.2.: Gemischeinflüsse und quantitative Auswertung wässriger Butanollösung

Das zur quantitativen Auswertung notwendige Modell wird mittels CHM extrahiert. Die Butanolkomponente wird bei bekanntem Wasserkomponentenmodell (gewonnen aus dem Reinstoff) im Gemischspektrum als unbekannt betrachtet. Wegen der großen Formähnlichkeit der Butanoldifferenzspektren verschiedener Konzentrationen, ist die Auswahl des dazu verwendeten Gemischspektrums beliebig. Verwendet wird hier eine wässrige Lösung mit 1,5 mol % Butanol.

Die vollständige Maskierung der OH-Bande von Butanol durch Wasser ermöglicht auch bei Betrachtung des Differenzspektrums keine Möglichkeit einer eindeutigen Zuordnung, siehe Abb. 6.2(a) und Abb. 6.2(b). Ausgehend von der Annahme einer vollständigen Auslöschung der OH-Bande bei hoher Verdünnung in Wasser wird daher im Folgenden lediglich der CH-Bereich von Butanol mit Peakpositionen zwischen 2650cm^{-1} und 3000cm^{-1} zur Bildung des Reinstoffmodells Butanol verwendet und die Genauigkeit dieses Ansatzes quantifiziert. Der OH-Bereich wird als vollständig zu Wasser zuordenbar betrachtet, siehe Abb. 6.2(b).

Dem funktionellen Verhalten des Stoffmengenquotienten über die integrierten Intensitätsverhältnisse lässt sich dabei keine systematische Abweichungen von der Linearität entnehmen. Der

Kalibrationsfaktor kann damit bei dieser Modellierung im betrachteten Intervall als konstant angenommen werden (entsprechend der Geradensteigung in Abb.6.2(c)). Damit ergibt sich für die Butanolbestimmung ein RMSE⁴ durch Verwendung eines konstanten Kalibrationsfaktors von lediglich $7,6 \times 10^{-5}$ mol/mol, einschließlich durch von Unsicherheiten in der Einwaage verursachten Abweichungen. Ist also eine Vernachlässigung der OH-Bande von Alkoholen bei der Infrarotspektroskopie mit hohen Fehlern verbunden, ist deren Relevanz für die quantitative Ramanspektroskopie wesentlich geringer. Im Ramanspektrum ist die integrierte Intensität des OH-Bereiches gegenüber dem CH-Bereich klein, im IR-Spektrum jedoch von gleicher Größenordnung [229].

6.2. Konzentrationsbestimmung bei stark temperaturabhängigen Spektren

Zur Erzielung einer hochgenau gemessenen Konzentration ist eine isotherme Versuchsführung die einfachste Methode. In reaktiven Systemen lässt sich dies aber oftmals nicht realisieren. Wie in Kap.4.3 gezeigt, ist eine Änderung der Temperatur mit vielfältigen Änderungen der Bandenparameter eines Reinstoffes und eines Gemisches durch temperaturabhängige, intermolekulare Wechselwirkungen verbunden. Deren Art und Größe lassen sich (nach derzeitigem Stand) a priori nicht genau bestimmen und müssen experimentell quantifiziert werden. Im Hinblick auf die Anwendung an nichtisothermen, reaktiven Systemen soll im Folgenden eine Abschätzung der zu erwarteten Einflüsse einer gleichzeitigen Änderung von Temperatur und Konzentration im Bereich von Temperaturspannen von mehreren zehn Grad Celsius durchgeführt werden.

Eine Änderung der Temperatur kann neben Bandenverschiebungen und Formänderungen eine direkte Änderung der spektralen Signalintensität bewirken. Dies führt zu Fehlern in der nachgeschalteten Bestimmung von Konzentrationen aus den Spektren [265].

Bei Stoffmengenauswertungen anhand integrierter Intensitäten im Allgemeinen und bei indirekter Hartmodellierung der Spektren im Speziellen sind Änderungen einzelner Parameter bei gleichbleibender integrierter Gesamtintensität ohne Einfluss auf die zu bestimmende Konzentration. Solange jede Glockenfunktion weiterhin der richtigen Modellkomponente zugeordnet wird, ist für die Bestimmung ausschließlich das Verhältnis der integrierten Gesamtintensitäten der Komponentenmodelle ausschlaggebend.

⁴Leave one out cross validation

Das Problem wird damit auf eine korrekte Identifizierung der Reinstoffmodellspektren reduziert. Nichtlineare Effekte, die sich in Bandenverschiebungen äußern, werden beim IHM mitberücksichtigt. Wird der Effekt von sich zueinander ändernden Streuquerschnitten durch Temperaturänderung nicht beachtet, ergeben sich in der Konzentrationsbestimmung grobe Ungenauigkeiten. Als besonders gravierend wird die Änderung der Intensität bei Systemen mit Wasserstoffbrücken beschrieben [265]. Als Extrembeispiel mag hier erneut Wasser dienen, welches über die Resublimation eine Zunahme der integrierten Absorption um das 25 bis 30-fache beim Übergang von vollständig freien OH-Banden in die tetraedrische Eisstruktur mit sich bringt [192]. Wesentlich geringer sind diese bindungsverursachten Effekte im Ramanspektrum. Für den Fall des ebenfalls Wasserstoffbrücken ausbildenden Stoffes 1-Butanol benennt Sokolova [229] für die Ramanbande eine um den Faktor zwanzig geringere Intensitätsänderung über die Schließung der Wasserstoffbrücke gegenüber der Änderung im Absorptionsspektrum.

Korrigierende Ansätze beschränken sich bislang auf Grund des hohen Einflusses und der Verbreitung dieses Analyseverfahrens auf Anwendungen in der Absorptionsspektroskopie (NIR) [14,98,152,265]. Temperatureffekte auf die Konzentrationsbestimmung fallen also im Ramanspektrum geringer aus als im IR- Spektrum, sollten jedoch nicht a priori vernachlässigt werden.

Gemäß Placzeks theoretischen Überlegungen [193,244] steigt die Intensität der Ramanbanden generell⁵ mit der Temperatur. In der Praxis zeigen sich bei unterschiedlichen Vibrationsfrequenzen unterschiedliche Trends [245]. Temperatureinflüsse können bei Nutzung integrierter Intensitätsverhältnisse durch eine bekannte, die Intensität skalierende Funktion korrigiert werden, oder es wird ein temperaturabhängiger Kalibrationsfaktor verwendet. Bei wässrigen Systemen, wie sie hier betrachtet werden,

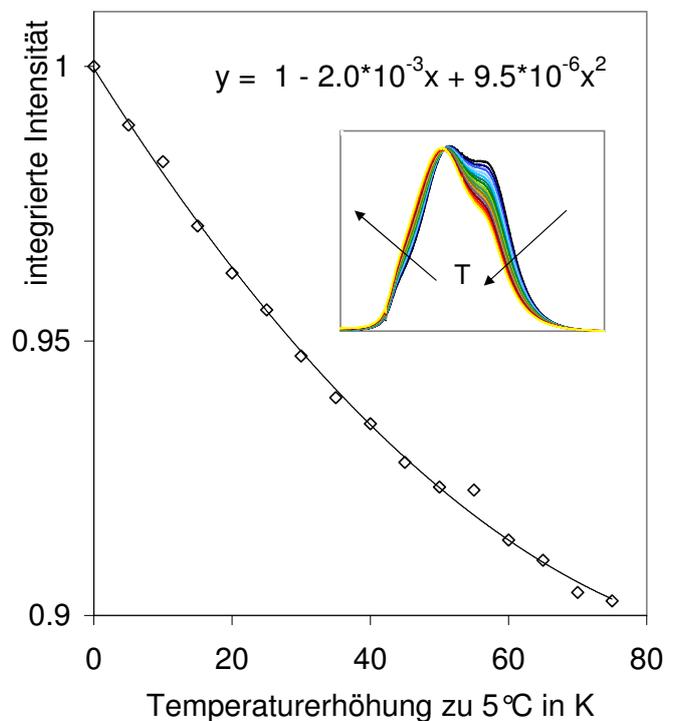


Abbildung 6.3.: Fläche unter dem Spektrum von Wasser über die Temperatur bei Normierung auf den isosbestischen Punkt

⁵Dies gilt für die Stokes- und für die Antistokesstreuung.

sind Intensitätsänderungen über die Temperatur bekannt [250]. In Abb. 6.3 ist die Änderung der Fläche der in Abb. 4.1 dargestellten Spektren als Funktion der Temperatur bei Normierung auf den isosbestischen Punkt aufgetragen. Anhand des isosbestischen Punktes kann eine erste quantitative Abschätzung der Änderung des Streuquerschnittes der OH-Bande mit der Temperatur vorgenommen werden. Dessen Allgemeingültigkeit ist zwar umstritten, in einem gewissen Temperaturbereich jedoch gut reproduzierbar, welcher sich gemäß Hare [114] auf 0 bis 80°C bezieht⁶, was hier erfüllt ist.

Bei dieser Normierung ergibt sich damit im Bereich von 5°C bis 80°C eine näherungsweise quadratisch verlaufende Verringerung der Fläche auf ca. 90 Prozent⁷. Variieren die Spektrenintensitäten zweier Stoffe mit der Temperatur unterschiedlich, wirkt sich dieses nach Gl. 2.8 auf den Wert des Kalibrationsfaktors aus. Der Konzentrationsbestimmung liegt die Annahme zugrunde, dass sich die Fläche unter dem Spektrum direkt proportional zur Änderung der Stoffmenge verhält. Für wässrige Systeme ergibt sich damit durch die starke Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität der Wasserbande ein Fehler bei Annahme eines konstanten Kalibrationsfaktors. Falls sich der Streuquerschnitt der Bezugskomponente nicht ändert beträgt dieser in der bestimmten Stoffmenge über das betrachtete Temperaturintervall ca. 10%.

6.2.1. Temperaturabhängigkeit der Kalibration

In Kap. 6.1.2 sind die Konzentrationseinflüsse der umgebenden Wasserphase auf die Auswertung von Butanol zur Temperaturbestimmung beschrieben. In Kap. 4.2.2 ist gezeigt, dass Temperatureinflüsse auf die Bandenparameter ausreichend ausgeprägt sind, um eine Temperaturbestimmung auf wenige Zehntel Kelvin zu ermöglichen. In diesem Abschnitt wird nun erläutert, in wie fern eine quantitative Bestimmung der Konzentration eines Butanol-Wassergemisches möglich ist, wenn gleichzeitige Konzentrations- und Temperaturunterschiede im zu vermessenden System vorliegen.

Zunächst gilt es, die Bandenparameteränderungen geeignet zu beschreiben, um eine gute Aussagekraft über die integrierten Intensitäten zu erhalten. Ist eine derartige Beschreibung vorhanden, kann nachfolgend die Temperaturabhängigkeit in einen funktionalen Zusammenhang mit dem Kalibrationsfaktor gebracht werden. Die relative Änderung der Streuquerschnitte der im Gemisch enthaltenen Komponenten kann so mit der Temperatur korreliert werden.

⁶Über ein gesamtes Temperaturintervall von 193 K findet sich bei Hare kein isosbestischer Punkt.

⁷Abweichend wird bei Walrafen [250] basierend auf 5 Messpunkten ein linearer Verlauf angenommen. Eine Transmissionsfunktion der Apparatur wird ebenso wie hier nicht verwendet, wodurch sich Abweichungen ergeben können. Die prozentuelle Abnahme der integrierten Intensitäten wird jedoch sehr ähnlich (ca. 12% bis 13%) beschrieben.

Der Abnahme der integrierten Intensität der Wasserbande um ca. 10% im Temperaturbereich von 5°C bis 80°C stehen Beobachtungen von zunehmenden (nicht integrierten) Intensitäten der CH-Valenzbande [245]⁸ gegenüber. In wässriger Lösung wird jedoch bei verschiedenen Alkoholen eine Schärfung der CH-Bande beobachtet [238]. Damit ist im Vorfeld eine Prognose der qualitativen Änderung der Verhältnisse der integrierten Intensitäten von Wasser zu Butanol über die Temperatur auf dieser Grundlage nicht möglich.

Gemische mit einem Butanolanteil von 0,5 mol%, 1 mol% und 1,5 mol% werden bei sieben Temperaturen im Intervall von 5°C bis 80°C (analog zu Kap. 4.3.4, Abb.4.12) untersucht. Im Gemisch ist der Temperatureinfluss auf die Bandenform von Wasser ähnlich ausgeprägt wie im Reinstoff. Der Temperatureinfluss auf die Bandenform der betrachteten Butanolbande fällt demgegenüber wesentlich geringer aus. Gemäß Kap. 6.1.2 ist die Identifikation der OH-Butanolbande in wässriger Lösung im betrachteten Konzentrationsbereich nicht möglich. Weiter ist dort jedoch gezeigt, dass eine ausschließliche Modellierung des CH-Bereiches die Konzentrationsbestimmung nicht signifikant beeinflusst. Darauf aufbauend wird die OH-Bande von Butanol in folgenden Ausführungen ebenso vernachlässigt.

In Abb. 6.4(a) ist die Temperaturabhängigkeit exemplarisch für den Fall der wässrigen Lösung mit 1,5 mol% Butanol dargestellt. Die geringen Änderungen in den Intensitäten einzelner CH Banden kann gut durch IHM nachgebildet werden. Im Gegensatz zu z.B. CLS erfolgt mit IHM eine automatische Anpassung der einzelnen Modellprofile des Gesamtmodells mit korrekter Zuordnung der integrierten Intensität zur Komponente Butanol. Eine temperaturabhängige Voreinstellung der Peakparameter, wie sie bei größeren Änderungen der Bandenparameter (beispielsweise bei einer Verschiebung der Peakposition um mehrere zehn Wellenzahlen) erforderlich sein könnte, ist hier nicht nötig.

Die Modellierung des Butanolanteils wird mit einem für alle Temperaturen identischen Reinstoffmodell durchgeführt. Die Freigaben einzelner Peakparameter, um die temperaturbedingten Änderungen (maßgeblich einzelne Peakhöhen) in dem betrachteten CH-Bandenbereich zu beschreiben, werden durch die automatisierte Methode nach Kriesten [141] vorgenommen. Zur Nachbildung der starken Temperaturabhängigkeit des Wasseranteils wird die OH-Bande analog zu dem in Kap. 4.3.4 geschilderten Ansatz als superponiert aus den Komponentenmodellen von Wasser bei 5°C und bei 80°C modelliert. Beide Modelle zusammen ergeben die Gesamtintensität des Wasseranteils. Das Gesamtmodell besteht also aus drei Reinstoffmodellen, zwei für Wasser und

⁸Dies Zunahme beträgt für Cyclohexan von 5°C bis 35°C ca. 15%. Trotz der Ringstruktur befinden sich die Schwingungen an sehr ähnlichen Positionen von 2850 cm⁻¹, 2920 cm⁻¹ und 2935 cm⁻¹ [245] gegenüber denen von Butanol bei 2876 cm⁻¹, 2910 cm⁻¹ und 2938 cm⁻¹.

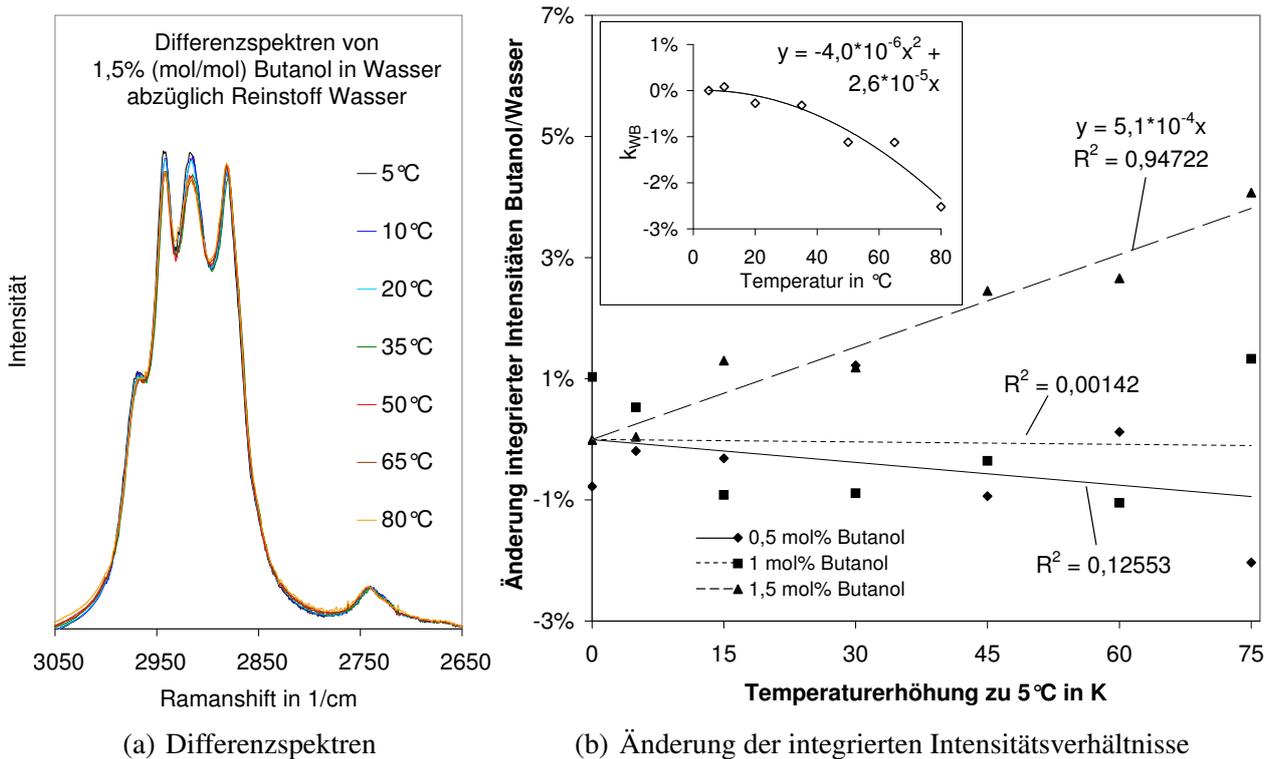


Abbildung 6.4.: Temperaturabhängigkeit der spektralen Information und der Intensität von Butanol im Gemisch mit Wasser

eins für Butanol. Die Modellanpassung an die Gemischspektren erfolgt durch IHM. Zu bemerken ist hier, dass die Anwendung von IHM keine simultane Temperaturbestimmung anhand der Wasserbande zulässt, siehe Kap. 4.3.4, diese muss über ein lineares Spektrenmodell (CLS) erfolgen⁹.

Die Ergebnisse dieser Auswertung sind in Abb. 6.4(b) dargestellt. Aufgetragen ist darin das Verhältnis der integrierten Intensitäten des an die Gemischspektren angepassten Butanolmodells zu dem des Wassermodells. Die anteiligen Schwankungen in diesem Verhältnis repräsentieren direkt den relativen Fehler des Verhältnisses der Stoffmengenanteile der beiden Komponenten. Über den gesamten betrachteten Konzentrations- und Temperaturbereich ergeben sich Schwankungen von ca. $\pm 3\%$, falls mit einem konstantem Kalibrationsfaktor gerechnet wird.

Bei genauerer Betrachtung ergeben sich noch folgende zu unterscheidende Szenarien: Für den Fall einer wässrigen Lösung mit 0,5 mol%, bzw. 1 mol% sind systematische temperaturbedingte

⁹Eine sequentielle Bestimmung der Temperatur durch CLS und einer nachfolgenden Konzentrationsbestimmung mittels IHM anhand der gleichen Messdaten ist aber möglich.

Schwankungen der Intensitätsverhältnisse nicht erkennbar; vielmehr sind die Schwankungen in guter Näherung statistisch. Für Messungen in diesem Konzentrationsbereich ist die Einführung eines temperaturabhängigen Kalibrationsfaktors damit nicht sinnvoll. Wird der Kalibrationsfaktor als konstant angesetzt, ergibt sich eine Standardabweichung in der Bestimmung der Butanolmenge unter 1% ($\Delta x_{\text{Butanol}} \approx \pm 1 \cdot 10^{-4}$).

Bei einer Einwaage von 1,5 mol% ist eine systematische Temperaturabhängigkeit identifizierbar. Im betrachteten Temperaturintervall führt diese zu einem um ca. 5% pro 100 K abnehmenden Streuquerschnitt von Wasser gegenüber dem von Butanol. Die verbleibende Standardabweichung beträgt weniger als 0,4%. Der systematische Einfluss macht sich letztendlich in einem von der Temperatur abhängigen Kalibrationsfaktor k_{WB} durch einen Abfall im Temperaturbereich von 5°C bis 80°C um ca. 2,5% bemerkbar.

6.3. Zusammenfassung der Kalibration und Konzentrationsbestimmung in wässriger Lösung

Intermolekulare Wechselwirkungen der gelösten Stoffe Natriumalginat und Butanol mit dem Lösungsmittel Wasser beschränken die Eignung von aus Reinstoffmessungen gewonnenen Komponentenmodellen zur Gemischquantifizierung. Dies ist bei Alginat der Fall, weil dieses als Pulver vorliegt, und bei Butanol durch die starke, gemischbedingte Maskierung und die Verschiebung der Banden.

Das Alginatmodell kann nach einem Ansatz von Heinemann [116] gut aus dem Gemisch extrahiert werden, wenn der vom Reinstoff Wasser abweichende Anteil dem Polymer zugeordnet wird. Zur Beschreibung reicht ein einzelner Peak aus. Trotz der geringen Intensität der Alginatbande lassen sich sehr gute Reproduzierbarkeiten der Konzentrationsbestimmung erzielen. Die dazu notwendigen Laserleistungen wirken sich nicht schädigend auf die Alginatstruktur aus, solange gereinigtes Alginat verwendet wird.

Der starken Bandenverschiebung in wässriger Butanollösung kann durch Extraktion des Komponentenmodells aus dem Gemisch mittels CHM begegnet werden. Bei Vorgabe eines Komponentenmodells für Wasser lässt sich aber wegen der vollständigen Maskierung der OH-Bande nur die CH-Bande von Butanol identifizieren. Über die Butanol OH-Bande lässt sich weder mittels manueller Differenzspektrenbildung noch mittels CHM eine Aussage treffen. Bei alleiniger Zuordnung der CH-Bande zum Alkohol und der gesamten OH-Bande zu Wasser lässt sich jedoch

keine Abweichung im linearen Verhältnis der integrierten Intensitäten zum Quotienten der Stoffmengen erkennen. Für die Butanolbestimmung ergibt sich durch Verwendung eines konstanten Kalibrationsfaktors ein mittlerer Fehler von lediglich $7,6 \times 10^{-5}$ mol/mol, einschließlich der durch Unsicherheiten in der Einwaage verursachten Abweichungen. Es kann also mit einem von der Konzentration unabhängigen Kalibrationsfaktor gerechnet werden.

Die Temperaturabhängigkeit der Kalibration zeigt sich als wesentlich geringer als eine Extrapolation aus den entsprechenden Erkenntnissen quantitativer IR-Spektroskopie erwarten lässt. In Verdünnung bis 1 mol% ist keine systematische Abweichung erkennbar. Die Verwendung eines konstanten Kalibrationsfaktors führt auf eine mittlere Abweichung (RMSE) kleiner als 1%. Bei 1,5 mol%-iger Lösung ist hingegen im betrachteten Spektralbereich eine Zunahme des Verhältnisses des Streuquerschnittes von Butanol gegenüber Wasser von ca. 5% pro 100°C zu verzeichnen. Eine temperaturbedingte Korrektur setzt die Kenntnis der Systemtemperatur voraus. Diese ist mit der in Kap. 4.3.4 beschriebenen Methodik direkt aus den Gemischspektren durch Analyse der Wasserbande möglich.

7. Bestimmung von Konzentrationsprofilen bei vollständiger Bandenüberlagerung von diffundierender und gelbildender Komponente

Nach den vorhergehenden, ortsintegrierten Betrachtungen der Besonderheiten der Binärsysteme wird hier die zur Betrachtung von instationären Stofftransportphänomenen erforderliche örtlich und zeitlich hochaufgelöste Konzentrationsmessung in der Gelkugel vorgenommen. Dies geschieht unter gleichzeitiger Kontrolle der Konzentrationsgrenzschicht und zusätzlicher Kenntnis der Alginatverteilung in der Gelkugel.

In dem ternären System Butanol-Wasser-Alginat stehen zur Identifikation aller drei Komponenten lediglich die zwei Banden von CH und OH zur Verfügung. Um dieses Problem eindeutig zu lösen, bedarf es einer besonderen Herangehensweise, die in diesem Kapitel geschildert wird.

Zunächst werden in Kap. 7.1 die Auswirkungen der in diesem Fall vorliegenden, vollständigen Bandenmaskierung auf die Auswertemöglichkeit des Systems diskutiert. Nachfolgend wird in Kap. 7.2 dargelegt, wie der Maskierung durch Kopplung von spektraler Information zweier Komponenten zu begegnen ist. Die Applikation der Auswertemethodik an einem Gelkugelsystem mit sprunghaft geänderter Konzentration der umgebenden Phase und eine Betrachtung des Verteilungsgleichgewichts im stationären Grenzfall findet sich in Kap. 7.3.

7.1. Auswirkungen der Bandenmaskierung

Die generelle Vorgehensweise des in diesem Abschnitt geschilderten Ansatzes ist in Abb. 7.1 skizziert. Aus der eindimensionalen Abbildung des Ramanstreulichtes (rechts) wird nach spektraler Aufspaltung (oben links) mittels IHM die Konzentration des eindiffundierenden Stoffes als Funktion von Ort und Zeit ermittelt (unten links). Dem ortsaufgelösten Spektrum mit eindiffundierendem Butanol zu einem Zeitpunkt¹ vor Erreichen des Gleichgewichts ist der wannenförmige Verlauf des Butanolsignals zwischen 2800 cm^{-1} und 3000 cm^{-1} mit einem Minimum im Bereich der Kugelmitte zu entnehmen.

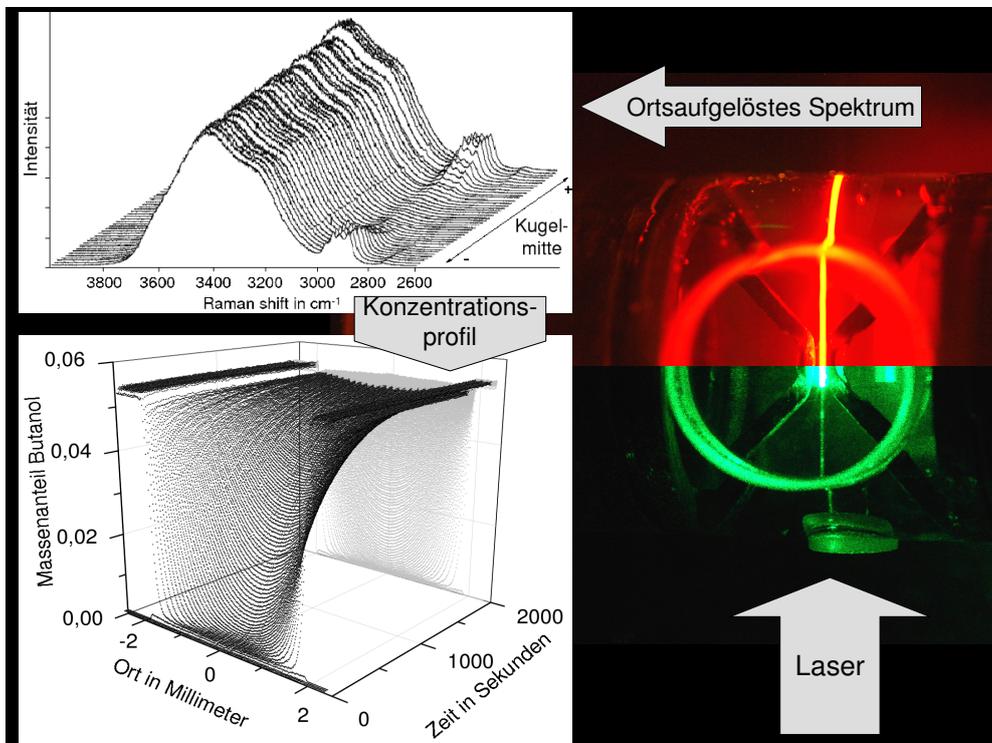


Abbildung 7.1.: Übersicht zur Gewinnung von Konzentrationsprofilen

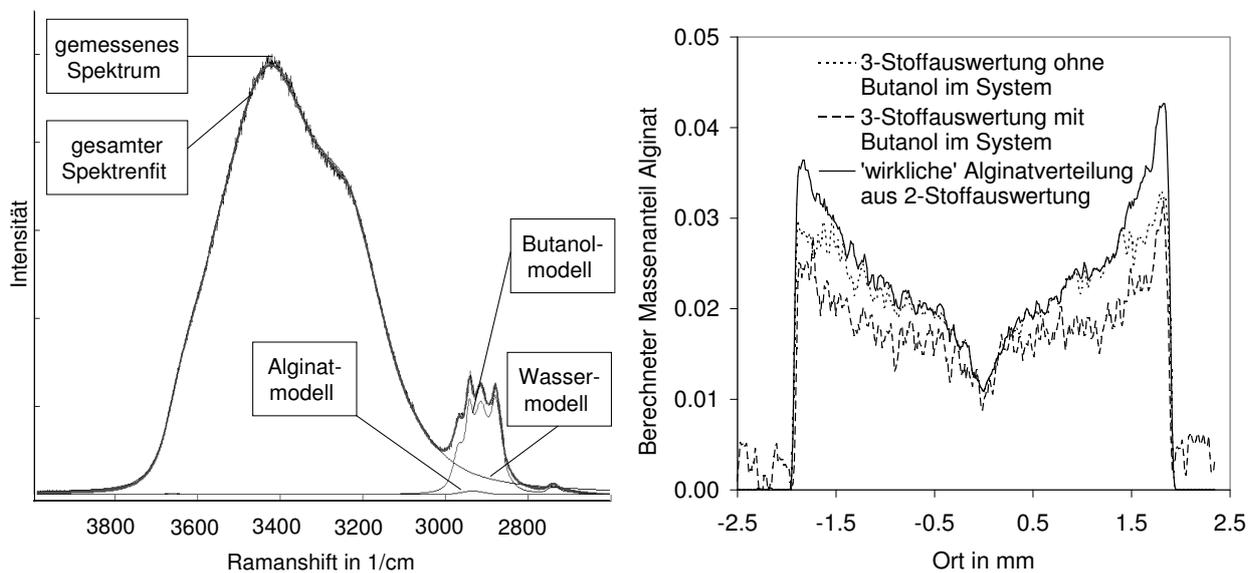
Die Kugelgrenze, bzw. der örtliche Verlauf des Alginatsignals ist wegen der hohen Ähnlichkeit der CH-Gruppenschwingung von Alkoholen mit denen der Hydrogelkomponenten nicht zu

¹Dargestellt ist jedes zehnte von insgesamt 400 Spektren für einem Zeitpunkt.

erkennen. Die unter normalen Umständen gut zur Butanolidentifizierung nutzbare CH- Streck-schwingungsbande von Butanol überlagert sich mit der CH-Streckschwingungsbande der Trägermatrix Alginat. Die OH-Streckschwingungsbande von Butanol ist vollständig überdeckt von der des Wassers.

Das IHM ist gut anwendbar, wenn eine Unterscheidung zumindest durch einige zwischen den Stoffen verschiedene Gruppenschwingungen möglich ist. Wie schon im Falle von binären Alkohol-Wasser Systemen ist bei derart hoher Überlagerung die Auswertung fehleranfällig. Bei der Untersuchung wässriger Systeme ist eine gute Auflösung der ohnehin mit geringer Ramansignalintensität versehenen OH-Bande unerlässlich. Dies schränkt den betrachtbaren Spektralbereich und damit die Berücksichtigung anderer Gruppenschwingungen ein.

Die Identifizierung der Butanolkonzentration ist durch die Überdeckung der OH-Bande mit der des Wassers, auf eine Betrachtung der CH-Bande begrenzt (s. Kap. 6.1.2). Soll zusätzlich ein Hydrogel, wie beispielsweise Alginat, betrachtet werden, ist dessen CH Streckschwingungsbande derart durch das Butanolsignal überlagert, dass eine gleichzeitige Freigabe des Butanol- und Alginatmodells aufgrund mangelnder Unterscheidbarkeit nicht zu guten Genauigkeiten führt, siehe Abb. 7.2.



(a) Zusammensetzung eines Spektrums innerhalb einer Gelkugel mit eindiffundiertem Butanol (b) Alginatbestimmung bei unterschiedlicher Modellierung

Abbildung 7.2.: Spektrenauswertung innerhalb einer Gelkugel mit eindiffundiertem Butanol

In Abb. 7.2(a) ist die generelle Zusammensetzung des Gemischspektrums aus den Modellspektren Alginat/Wasser/Butanol dargestellt. In Abb. 7.2(b) findet sich eine Gegenüberstellung der Ergebnisse einer Auswertung des Alginatanteils unter Freigabe aller drei Komponentenmodelle mit der wirklichen Alginatverteilung. Eine gleichzeitige Freigabe führt bei der Auswertung zu Fehlern in der Alginatbestimmung von bis zu 25%. Der zugehörige Signalanteil wird direkt der Butanolkomponente zugeordnet.

Einer fehlerhaften Zuordnung des Butanolmodells an den Alginatanteil in der Gelkugel steht weiterhin eine fehlerhafte Zuordnung des Alginatmodells an das außerhalb der Gelkugel vorhandene Butanol gegenüber. Zur korrekten Zuordnung dieses Dreistoffgemisches muss die Spektrenmodellierung unter Verwendung einer weiteren Nebenbedingung geschehen. Diese Nebenbedingung wird im folgenden Abschnitt beschrieben.

7.2. Nebenbedingung zur Auswertung bei vollständiger Bandenüberlagerung

Zur Vermeidung der fehlerhaften Zuordnung der Alginat- und Butanolanteile wird der Gelbildner bei Eindiffusion einer weiteren Komponente (Butanol) als immobil betrachtet. Bei ansonsten unveränderten Messparametern ist damit das Alginatsignal zwar für jeden Ort unterschiedlich, jedoch zeitlich invariant und kann somit generell, nach einmaliger Ermittlung des Intensitätsprofils über den Ort, für folgende Zeitschritte konstant gesetzt werden.

Eine absolute Fixierung der Intensität der Alginatbande ist nicht möglich, da thermische Schwankung im Labor zu Lageänderungen im Umlenkspiegelsystem führen. Verbunden mit einer Lauflänge der Laserstrahlung von mehreren Metern führt dies zu nicht vernachlässigbaren, zeitlichen Fluktuationen in der Gesamtsignalintensität durch Versatz der Laserlinie gegenüber dem Eintrittsspalt des Spektrometers.

Bei einem relativen Bezug der Intensität des Alginatsignals auf die Intensität einer weiteren Komponente sind diese Intensitätsfluktuationen unerheblich. Ein gleichbleibendes Alginatsignal wird daher angenähert durch eine ortsabhängige, aber zeitlich unveränderliche Kopplung der integrierten Intensitäten von Alginat mit Wasser. Bei den geringen hier betrachteten Stoffmengen Butanol im Gel ändert sich das Signalverhältnis von Alginat zu Wasser nur gering und wird als konstant betrachtet. In der Auswertung wird das Dreistoffsystem so effektiv auf ein Pseudo-Zweistoffsystem reduziert. Alginat und Wasser bilden über die Auswertung mit Butanolanteil ein

Butanol. Für den Fall, dass die daraus resultierende Differenz zwischen Alginatspektrum und Alginatmodell vollständig der Butanolkomponente zugeordnet wird, ergibt sich die Abweichung in der Butanolbestimmung $\Delta\omega_B^{\text{err}}/w_B$ wie folgt:

$$\frac{\Delta w_B^{\text{err}}}{w_B} = k_{AB} \cdot \frac{w_A^0}{w_W^0} \cdot \frac{\rho_W}{\rho_B} \quad k_{AB} = \frac{A_A}{\frac{w_A}{w_B}} \quad (7.1)$$

Diese Abweichung ist eine Funktion der Dichten von Wasser ρ_W und Butanol ρ_B , der initialen Massenanteile von Alginat w_A^0 und Wasser w_W^0 und dem Kalibrationsfaktor von Alginat zu Butanol k_{AB} . Mit einem Kalibrationsfaktor von $k_{AB} = 0,137$ im betrachteten Spektralbereich und typischen Massenanteilen des Gelbildners von ca. 2% (w/w) in der Kugelmitte und 4% (w/w) am Rand ergibt sich eine maximale relative Butanolüberbestimmung $\Delta\omega_B^{\text{err}}/w_B$ von +0,35% und +0,7% respektive.

7.3. Ortsaufgelöste Konzentrationsbestimmung im Gel bei sich sprunghaft ändernder Randkonzentration

Ein typisches Ergebnis einer Konzentrationsmessung unter instationären Bedingungen ist in Abb. 7.4 dargestellt. Eine Gelkugel wird zur Messung in der Messzelle nach Abb. 3.3 fixiert. Die Vorlagelösung (Wasser, bzw. nach Bestimmung der Alginatverteilung Butanol und Wasser) wird in eine temperierte Glasflasche eingebracht und durch den Umwälzkreislauf mit der die Gelkugel enthaltende Messzelle zirkuliert. Das Umwälzvolumen ist mit einem Liter groß genug gewählt, so dass eine Konzentrationsänderungen durch in die Gelkugel ($V \approx 3 \cdot 10^{-5} \text{ l}$) eindiffundierendes Butanol vernachlässigbar ist. Der Volumenstrom von 1 l/min entspricht einer Reynoldszahl von ca. 250 bei 25 °C an einer Gelkugel mit 4 mm Durchmesser. Die Ausbildung einer Konzentrationsgrenzschicht der strömenden Phase ist bei diesen Bedingungen nicht erkennbar (siehe Randbereiche in Abb. 7.4).

Zur Bestimmung des für die Butanolbestimmung notwendigen Alginat zu Wasser Verhältnisses wird während der ersten 4 Aufnahmen zunächst reines Wasser umgewälzt. Nachfolgend wird das ebenfalls vortemperierte Butanol der Wasser enthaltenden Vorlageflasche zugegeben, was zu einem nach ca. 45 Sekunden sprunghaft ansteigenden Butanolanteil (hier auf 1,5% mol/mol (5,8% kg/kg)) in der Bulkphase führt. Die Anregung erfolgt mit 2,5 W Laserleistung an der Messzelle auf 0,1 mm FWHM über 5 Sekunden. Nach Kap. 5.3.3 entspricht dies einer nicht die Alginatmatrix schädigenden Flächenleistung bei dem hier verwendeten, gereinigten Alginat. Alle 15,4s erfolgt eine

Messung mit voller Ortsauflösung von 400 Zeilen à 12,8 µm resultierend in 65000 Spektren über eine Gesamtmesszeit von 2500 Sekunden. Die effektive Ortsauflösung liegt bei ca. 40 µm (3 Pixel), siehe dazu die Diskussion der Abbildungsqualität im Anhang A.1.

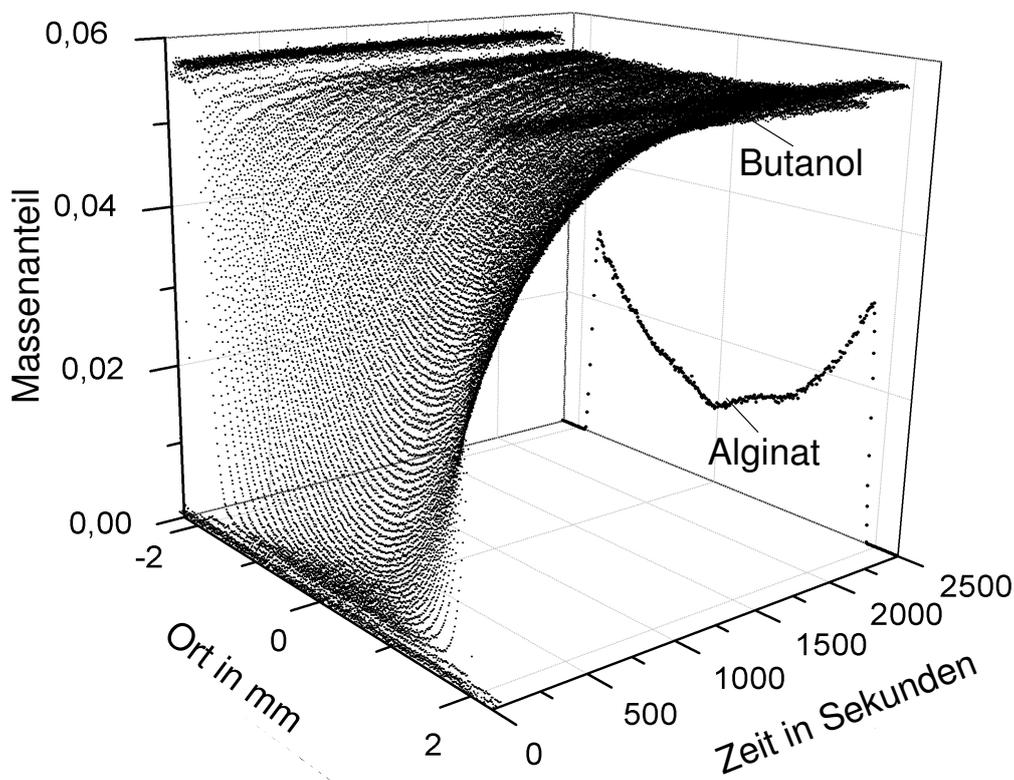


Abbildung 7.4.: Konzentrationsprofile von in die Gelkugel diffundierendem Butanol

Durch die Kopplung des Alginatsignals an das Wassersignal kann die der zu Messbeginn butanolfreien Gelphase zugeordneten Butanolkonzentration auf unter 2×10^{-4} mol/mol gesenkt werden. Bedingt durch die mit erhöhter Ortsauflösung verbundene verringerte Signalqualität erhöht sich gegenüber der ortsintegrierten Messung² (Kap. 6.1) der RMSECV der ortsaufgelösten Kalibrierung auf $2,6 \times 10^{-4}$ mol/mol. Das Messrauschen der letztendlichen Messung, hier definiert als Standardabweichung zwischen bezüglich Zeit und Ort konsekutiven Messungen nach Erreichen des Gleichgewichts, liegt unter $5,5 \times 10^{-5}$ mol/mol. Die in den Messungen bestimmten Konzentrationen in der umgebenden Bulkphase liegen zwischen 1,5% und 2% unter der angestrebten Einwaagekonzentration, inklusive Abweichungen durch inhomogene Vermischung bei der Probenzugabe in den Umwälzkreislauf.

² $7,6 \times 10^{-5}$ mol/mol

7.4. Stoffliches Gleichgewicht im stationären Grenzfall

Nach langer Diffusionsdauer mündet die Konzentrationsverteilung in eine Gleichgewichtsverteilung zwischen der Gelphase und der umgebenden freien Lösung. Das Verteilungsgleichgewicht ermöglicht eine Aussage über potentielle Verwendungsmöglichkeiten des Gels, beispielsweise zur Verwendbarkeit des Gels als selektives Adsorbens bei hoher Affinität dem Solut gegenüber. Mit der eindimensionalen Raman-spektroskopie ist der Partitionskoeffizient aus der simultanen Betrachtung der Umgebung und dem Inneren des Gels aus der Konzentrationsmessung über die Phasengrenze bestimmbar, siehe Abb. 7.5. An der Grenzfläche vom Bulk zum Gel ist eine durch die Alginatmasse bedingte Verringerung des Massenanteils an Butanol an der dortigen Gesamtmasse vorhanden. Ein nahezu gleichbleibender Anteil in beiden Phasen ergibt sich für den Stoffmengenanteil³, bzw. für den Fall das der Massenanteil lediglich auf die Flüssigphase exklusive Alginat bezogen wird. Für den Partitionskoeffizienten gilt:

$$K_x = \frac{x_i^{Gel}}{x_i^{Bulk}}, \quad RT \ln K_x = \mu_{i,pc}^{Bulk} - \mu_{i,pc}^{Gel} \quad (7.2)$$

Der Partitionskoeffizient ist gekoppelt an die Änderungen des pseudochemischen Potentials [21] $\mu_{i,pc}$, bzw. des logarithmierten Aktivitätskoeffizienten $\mu_{i,pc} = RT \ln \gamma_i$ eines Stoffes über eine Phasengrenze und gibt einen direkten Einblick in die durch die Trägermatrix verursachte Nichtidealität.

³Der Alginatstoffmengenanteil wird wegen des geringen Wertes von $w_{Alginat}/M_{Alginat} \approx 7 \cdot 10^{-6}$ bei einer mittleren molaren Masse des Polymers von $M_{Alginat} = 100\text{kDa}$ und einem Alginatanteil 4%(w/w) vernachlässigt.

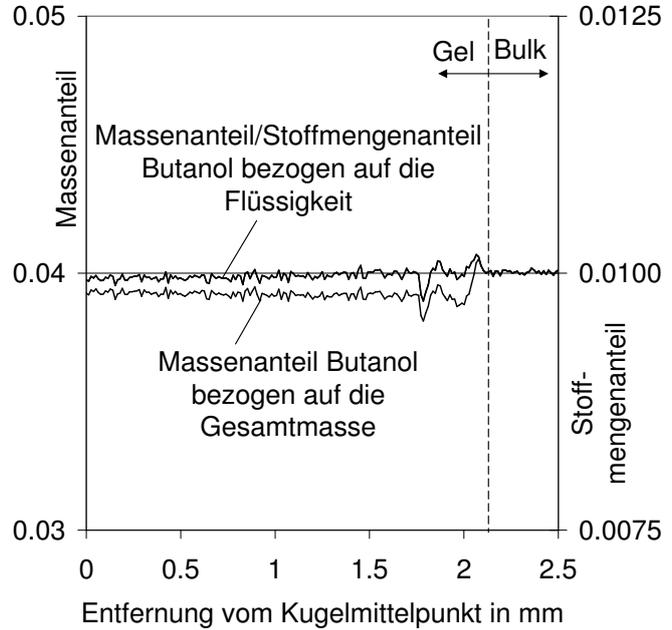


Abbildung 7.5.: Massen- und Stoffmengenanteile von Butanol im Gel und in der umströmenden Phase im stationären Grenzfall

Messungen mit variierenden Einwaagen von 0,5%, 1,0% und 1,5% (mol/mol) Butanol bei 20°C mit 3,0% Randmassenanteil Alginat⁴ ergeben Partitionskoeffizienten⁵ von 1,021, 1,003 und 0,995 respektive. Veränderte Systemtemperaturen haben kaum Einfluss auf den Partitionskoeffizienten. Aus mehreren Messungen bei 25°C (vier Wiederholungsmessungen) und bei 45°C (drei Wiederholungsmessungen) mit Alginatmassenanteilen am Kugelrand zwischen 3,2% und 4,2% und einer jeweiligen Randkonzentration an Butanol von 1,2% (mol/mol) ergibt sich ein zusammengefasster Partitionskoeffizient von $0,985 \pm 0,015$.

Vergleichbare Messungen von Alkoholpartitionskoeffizienten am Übergang Alginatgel zu Wasser sind nach bestem Wissen des Autors in der Literatur nicht vorhanden. Für andere Stoffe spricht Ha [103] aber bei Partitionskoeffizienten⁶, die weiter von eins abweichen als die hier gemessenen, von einem vernachlässigbarem Einfluss. Genannt wird beispielsweise ein Wert von 0,96 für das neben der Hydroxylgruppe noch weitere funktionelle Gruppen aufweisende Chlorferon⁷. Mateus [162] spricht selbst bei Partitionskoeffizienten von⁸ $1 \pm 0,1$ noch von vernachlässigbaren Wechselwirkungen.

7.5. Zusammenfassung und Diskussion der Bestimmung von Konzentrationsprofilen in Gelkugeln

Die vollständige Überdeckung der Banden von Ternärsystemen aus Alkohol, Wasser und Gelbildner erfordert eine spezielle Herangehensweise zur quantitativen Spektrenauswertung. Andernfalls kommt es zu einer wechselseitig fehlerhaften Zuordnung der Komponentenmodelle Alkohol und Gelbildner. Diesem kann begegnet werden, wenn die Auswertung der Systeme zeitlich entkoppelt wird.

Die örtliche Alginatverteilung wird zunächst im Binärsystem des Hydrogels ermittelt, zur nachfolgenden Auswertung des Ternärsystems als zeitlich unveränderlich betrachtet und an das Wassersignal gekoppelt. Die Ternärauswertung mit vollständiger Überdeckung wird so auf ein Pseudobinärsystem reduziert, bei dem für die jeweilige Komponente ein charakteristischer, gut identifizierbarer Bandenbereich dominiert. Damit lassen sich fälschliche Zuordnungen von Alginat zu Butanol und umgekehrt effektiv vermeiden.

⁴Die Restfeuchte ist gemäß Herstellerangaben korrigiert.

⁵Mit in Kap. 7.2 beschriebenen, systematischen Fehler können sich bei 3,0% bis 4,0% Randmassenanteil Alginat um 0,5% bis 0,7% zu große Partitionskoeffizienten ergeben.

⁶Genannte Partitionskoeffizienten werden über eine Massenbilanz berechnet.

⁷Für Diethylthiophosphat wird 0,99 genannt.

⁸Indol, Serin und Tryptophan in κ -carrageenan.

Für typische Alginatkonzentrationen von 4% Massenanteil im Randbereich der Gelkugeln liegen die durch diese Modellierung verursachten, prinzipgebundenen Abweichungen bei ca. 0,7%. In der Messzelle werden die Randkonzentrationen um 1,5% bis 2% gegenüber der Einwaagemenge unterschätzt, vermutlich verursacht durch Anlagerung des, in aquatischer Lösung als grenzflächenaktiver Stoff bekannten, Butanols. Fehlbestimmung durch Änderungen im Strahlengang, durch Wechsel von der Kalibrier- zur Gelkugelmesszelle, sind jedoch nicht auszuschließen.

Im stationären Grenzfall bietet die eindimensionale Ramanspektroskopie durch Betrachtung des Konzentrationsverlaufs über die Phasengrenze eine direkte Möglichkeit der Bestimmung von Partitionskoeffizienten, die bislang nur indirekt über eine Massenbilanz der umgebenden Lösung errechnet werden konnten. Für die Betrachtung von Butanol über die Phasengrenze Alginat/Wasser ergeben sich Partitionskoeffizienten, die sehr dicht bei eins liegen, die Änderung des pseudochemischen Potentials über die Phasengrenze ist damit gering.

Bezüglich Orts- und Zeitauflösung lassen sich bei 2,5 W Laserleistung auf 0,1 mm Strahldurchmesser effektiv ca. 40 μm über eine Messstrecke von 5,1 mm bei Belichtungszeiten von fünf Sekunden erzielen. Gewählte Messparameter sind immer als ein Kompromiss aus Orts-, Zeit- und spektraler Auflösung sowie Signal zu Rausch Verhältnis und Länge der Messstrecke zu sehen. Anpassungen der Orts- und/oder Zeitauflösung an andere Anforderungen sind daher möglich. Beispielsweise wird zugunsten der Minimierung von Abbildungsfehlern, und um ein Überstrahlen des Gitters zu verhindern, nicht der volle Öffnungswinkel des Spektrometers genutzt. Eine Erhöhung der Intensität um ca. 30% ist hier möglich.

Zugunsten der spektralen Auflösung, mit welcher gut identifizierbare Spektren erzielt werden können, wird die Signalquelle (Laser) in ihrer Abbildung durch den Eintrittsspalt beschnitten. Der damit verbundene Signalverlust liegt bei ca. 30%. Eine weitere Erhöhung der Ortsauflösung lässt sich erzielen, indem das Abbildungsverhältnis vergrößert wird. Abzustimmen ist dies mit der verfügbaren Größe des verwendeten Kamerachips, durch welchen die maximale Bildhöhe festgelegt ist. Durch eine Vergrößerung des Abbildungsverhältnisses ergibt sich ein vergrößerter Sammelnwinkel, womit kürzere Belichtungszeiten möglich werden, jedoch auf Kosten der Länge der Messstrecke. Umgekehrt proportional verhalten sich Ortsauflösung und Belichtungszeit. Das Zusammenfassen mehrerer Kamerazeilen verkürzt die Belichtungszeit um den gleichen Faktor.

Bei einer Übertragung der Messmethodik auf reaktive Systeme ist die durch Katalysatorbeladung verursachte Trübung als begrenzender Faktor zu sehen. Je nach Stärke der Trübung der Probe eignet sich die vorgestellte Messmethodik für solche Fälle aufgrund des hohen lokalen Leistungseintrages unter Umständen nur begrenzt. Weiterhin ist bei der Übertragung auf reaktive Systeme mit lebenden Zellen zu beachten, dass die Verteilung der Zellen ein dynamischer Prozess ist. Die

Reaktionszentren verschieben sich, allgemeinen biologischen Grundprozessen folgend, dahin, wo am meisten Substrat für die individuelle Zelle zur Verfügung steht und damit in die Nähe der Phasengrenze, sprich an die Außenseite der Gelkugel (siehe [88]). Bei ausreichender optischer Zugänglichkeit lassen sich derartige Prozesse mit der vorgestellten Methode ebenso betrachten.

8. Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird ein Messsystem vorgestellt, das mit hoher Orts- und Zeitauflösung eine lokale Betrachtung des Stofftransportes, der Verteilung des Gelbildners und der Temperatur innerhalb von Hydrogelstrukturen ermöglicht. Lokale Phänomene sind insbesondere bei ionotrop gelierenden Gelen, wie Alginat, ausschlaggebend. Herstellungsbedingt weisen diese in der technisch relevanten Kugelgeometrie eine stark inhomogene Polymerverteilung im Inneren auf.

Zur Messung wird hier die eindimensionale Ramanspektroskopie verwendet, mit welcher sich Temperatur- und Konzentrationsprofile zu diskreten Zeitschritten entlang einer Laserlinie gewinnen lassen. Die Auswertung der spektralen Information wird mit der Methode des *Indirect Hard Modeling* vorgenommen. Durch die Nachbildung eines Gemischspektrums als gewichtete Linearkombination aus in Glockenprofilen parametrisierten Reinstoffmodellen können selbst Reinstoffe mit überlappenden Ramanbanden mit gemischbedingten, nichtlinearen Effekten hochgenau ausgewertet werden.

Neben einer zeitlich simultanen Bestimmung von Konzentrationsprofilen kleiner diffundierender Moleküle, wie dem hier betrachteten Alkohol Butanol, kann mit der entwickelten Messtechnik und Auswertemethodik zusätzlich eine Aussage über die lokale Temperaturverteilung im Gel getroffen werden. Dazu wird die Temperaturbestimmung in eine Konzentrationsbestimmung überführt. Nach dem Ansatz eines Zweistoffmodells wird der zu betrachtende Stoff als ein Gemisch aus einer Hoch- und einer Niedrigtemperaturkomponente beschrieben, aus dessen Zusammensetzung sich die Temperatur ergibt.

Dieser Ansatz wird sowohl bei der Temperaturbestimmung der flüssigen Reinstoffe Butanol und Wasser, als auch bei wässrigen Binärgemischen mit Butanol, Alginat und dem zur Alginatvernetzung benutzten Salz Calciumchlorid angewendet. Für die Reinstoffe Wasser und Butanol werden so Genauigkeiten von wenigen Zehntel Kelvin ($< 0,5$ K) erreicht. Für Wasser sind die Genauigkeiten vergleichbar mit anderen aus der Literatur bekannten Verfahren. Für Butanol lässt sich so eine Präzisierung um ca. eine Größenordnung gegenüber bekannten Ansätzen erreichen, die zur Temperaturbestimmung nur einen isolierten Bandenparameter nutzen. Eine Anwendung der dargestellten Methode auf weitere Stoffe ist möglich.

Die Temperaturbestimmung anhand der Wasserbande wird im Rahmen der Messgenauigkeit von gelöstem Natriumalginat nicht beeinflusst. Im Gemisch mit Butanol ergibt sich hingegen eine systematische Abweichung und ein statistischer Fehler von jeweils 1,5 K. Eine Temperaturbestimmung anhand der Butanol CH-Bande ist im Gemisch nicht möglich. Gemischeinflüsse der wässrigen Umgebung beeinflussen deren Form und Position dominierend, temperaturabhängige Parameter können nicht aus dem Reinstoff ins Gemisch extrapoliert werden.

Calciumchlorid beeinflusst die Ramanbande von Wasser in sehr ähnlicher Weise wie eine Erhöhung der Temperatur. Funktionell ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Salzanteil und Temperaturüberbestimmung von $0,34 \text{ K}/(\text{g}_{\text{CaCl}_2}/\text{l}_{\text{H}_2\text{O}})$.

Die Übertragung der Temperaturmessung zur Quantifizierung instationärer Temperaturfelder im Inneren von Calciumalginatgelkugeln lässt sich mit vergleichbarer Genauigkeit vollziehen. Für jeden durch die Messtechnik diskretisierten Ortspunkt muss aber eine eigene Temperaturfunktion erstellt werden, um Fehler von ca. $\pm 1,5 \text{ K}$ zu vermeiden. Örtlich und zeitlich werden so Auflösungen von 0,13 mm bei Wiederholraten von ca. 1 Hz erzielt.

Der Einfluss der Messtechnik selbst auf das zu betrachtende System variiert stark mit der Reinheit der verwendeten Gelprobe. Alginat mit sichtbaren Verunreinigungen werden durch die Laserstrahlung nachhaltig geschädigt. Die Schädigung ist eng mit starker lokaler Temperaturerhöhung im Gel verknüpft. Bei hochreinem Alginat lässt sich hingegen keine Beeinträchtigung der Integrität des stabilisierenden Polymers beobachten. Verbleibende Temperatursprünge über die Phasengrenze von 0,5 K bis 1,5 K sind teils auf den zuvor beschriebenen Einfluss von Calciumchlorid auf die Form der zur Temperaturbestimmung genutzten Wasserbande zurückführbar.

Die zur Konzentrationsbestimmung im Gemisch benötigten Komponentenmodelle lassen sich für Wasser aus Reinstoffmessungen, für Alginat und Butanol besser aus binären Gemischen mit Wasser gewinnen. Damit werden Messungen am pulverförmigen Reinstoff Alginat und entstehende Ungenauigkeiten durch gegenüber dem Reinstoff stark verschobener Butanol CH-Banden umgangen. Die Extraktion aus Differenzspektren oder durch *Complemental Hard Modeling* identifiziert die CH-Bande gut, über die OH-Bande von Butanol im Gemisch lässt sich so jedoch keine Aussage treffen. Eine Vernachlässigung der Butanol OH-Bande lässt keine Abweichung vom linearen Zusammenhang zwischen dem Stoffmengenverhältnis und dem Verhältnis der integrierten spektralen Intensitäten erkennen, der RMSECV der Kalibration beträgt lediglich $7,6 \times 10^{-5} \text{ mol/mol}$. Auch der Einfluss der Temperatur auf den Kalibrationsfaktor ist für kleine Stoffmengenanteile gering. Über dem Temperaturintervall von 5 °C bis 80 °C liegen die Schwankungen in der Konzentrationsbestimmung bei Verwendung eines konstanten Kalibrationsfaktors unter 1%,

bzw. absolut unter $\Delta x_{\text{Butanol}} \approx \pm 1 \cdot 10^{-4}$. Bei 1,5 mol% Butanol sinkt der Streuquerschnitt von Wasser gegenüber dem von Butanol um ca. 5% pro 100 K Temperaturanstieg.

Die Bestimmung der instationären Verteilung diffundierender Alkohole in Hydrogelen wird durch die vollständige Überdeckung der Banden erschwert. Durch eine feste Kopplung eines ortsabhängigen Alginatanteils in der Gelkugel mit der Wasser OH-Streckschwingungsbande kann eine Trennung der stark überlappenden CH-Banden von Alkohol und Alginat erfolgen. Der funktionelle Zusammenhang zwischen Alginat und Wasser wird aus Messungen in der alkoholfreien Kugel bestimmt und für die folgende Auswertung mit Butanol festgesetzt. Für typische Alginatkonzentrationen von 4% Massenanteil im Randbereich der Gelkugeln liegen durch diese Modellierung verursachte, prinzipgebundene Abweichungen bei ca. 0,7%. Randkonzentrationen werden um 1,5% bis 2% gegenüber der Einwaagemenge unterschätzt, einschließlich der Abweichungen durch inhomogene Vermischung bei der Probenzugabe. Bezüglich Orts- und Zeitauflösung lassen sich bei 2,5 W Laserleistung auf 0,1 mm Strahlungsdurchmesser effektiv ca. 40 μm bei Belichtungszeiten von fünf Sekunden erzielen.

Im stationären Grenzfall bietet die eindimensionale Ramanspektroskopie eine direkte Möglichkeit der Bestimmung von Partitionskoeffizienten über Grenzflächen. Für Butanol über die Phasengrenze Alginat/Wasser ergeben sich Partitionskoeffizienten sehr dicht bei Eins, die Änderung des pseudochemischen Potentials über die Phasengrenze ist damit im betrachteten Konzentrationsbereich bis 1,5 mol% Butanol als gering einzuschätzen.

Die hier an dem Stoffsystem Alginat, Wasser, Butanol entwickelte Messtechnik ist prinzipiell ohne Modifikation auf andere Gelsysteme mit variierenden Diffusanten anwendbar. Eine Erweiterung auf Transportprozesse quaternärer und quinternärer Systeme ist ebenso ohne methodischen Mehraufwand möglich. Insbesondere im Hinblick auf thermosensitive oder als Reaktor verwendete Gele erlaubt die orts aufgelöste Temperaturmessung zukünftig eine lokale Quantifizierung der maßgeblichen Effekte. Die vorgestellte Messtechnik ermöglicht damit sowohl bei homogenen, als auch erstmalig bei inhomogenen Gelen, einen umfassenden Einblick in thermische und stoffliche Phänomene.

Literaturverzeichnis

- [1] Abrams, D.S. & Prausnitz, J.M. (1975) *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems* AIChE J., 21(1), 116-128
- [2] Allemand, D. C. (1970) *Depolarization Ratio Measurements in Raman Spectrometry*, Applied Spectroscopy, Vol. 24, No. 3, 348-353
- [3] Alsmeyer, F., Marquardt, W. & Olf, G. (2002) *A new method for phase equilibrium measurements in reacting mixtures*, Fluid Phase Equilibr., 203(1-2), 31-51
- [4] Alsmeyer, F., Koß, H.-J. & Marquardt, W. (2004) *Indirect spectral hard modeling for the analysis of reactive and interacting mixtures* Applied Spectroscopy, Vol. 58, No. 8, 975-985
- [5] Alsmeyer, F. & Marquardt, W. (2004) *Automatic Generation of Peak-Shaped Models* Applied Spectroscopy, Vol. 58, No.8, 986-994
- [6] Alsmeyer, F., Engel, D. *Software: Peaxact V2.5 - V2.13 / zusätzlich Implementation der Kopplung Polymer-Diffusant von D. Engel* AVT - Process Systems Engineering, RWTH Aachen, AixCAPE e.V.
- [7] Amsden, B. (1998) *Solute Diffusion within Hydrogels. Mechanisms and Models* Macromolecules 1998, 31, 8382-8395
- [8] Amsden, B. (1999) *An Obstruction-Scaling Model for Diffusion in Homogeneous Hydrogels* Macromolecules 1999, 32, 874-879
- [9] Amsden, B. (2001) *Diffusion in Polyelectrolyte Hydrogels: Application of an Obstruction-Scaling Model to Solute Diffusion in Calcium Alginate* Macromolecules 2001, 34, 1430-1435

- [10] Amsden, B. (2002) *Modeling solute diffusion in aqueous polymer solutions*, Polymer, 43, 1623-1630
- [11] D'Arrigo, G., Maisano, G., Mallamace, F., Migliardo, P. & Wanderlingh, F. (1981) *Raman scattering and structure of normal and supercooled water*, J. Chem. Phys. 75, 4264-4270
- [12] Babu, S., Gimel, J.C. & Nicolai, T. (2008) *Tracer Diffusion in Colloidal Gels*, J. Phys. Chem. B, 2008, 112 (3), 743-748
- [13] Bassi, A.S., Rohani, S. & Macdonald, D.G. (1987) *Measurement of Effective Diffusivities of Lactose and Lactic Acid in 3% Agarose Gel Membrane* Biotechnology and Bioengineering, 30(6), 794-797
- [14] Barboza, F.D. & Poppi, R.J. (2003) *Determination of alcohol content in beverages using short-wave near-infrared spectroscopy and temperature correction by transfer calibration procedures*, Anal. Bioanal. Chem., 377, 695-701
- [15] Bardow, A., Göke, V., Koß, H.-J. & Marquardt, W. (2006) *Ternary Diffusivities by Model-Based Analysis of Raman Spectroscopy Measurements* AIChE Journal, Vol. 52, No. 12, 4004-4015
- [16] Bardow, A., Göke, V., Koß, H.-J., Kriesten, E., Lucas, K. & Marquardt, W. (2005) *A truly multicomponent diffusion experiment based on Raman spectroscopy - Results for ternary and quaternary mixtures* 21st European Symposium on Applied Thermodynamics (ESAT), Jurata, Polen
- [17] Basak, P. & Adhikari, B. (2009) *Poly (vinyl alcohol) hydrogels for pH dependent colon targeted drug delivery*, J. Mater. Sci. Mater. Med., Vol.20, Supl.1, 137-146
- [18] Becucci, M., Cavalieri, S., Eramo, R., Fini, L. & Materazzi, M. (1998) *Raman Spectroscopy for Water Temperature Sensing*, Laser Physics, Vol. 9, No. 1, 422-425
- [19] Becucci, M., Cavalieri, S., Eramo, R., Fini, L. & Materazzi, M. (1999) *Accuracy of remote sensing of water temperature by Raman spectroscopy*, Appl. Opt., 928-931
- [20] Bégin, A., Castaigne, F. & Goulet, J. (1991) *Production of alginate beads by a rotative atomizer* Biotechnology Techniques, Vol. 5, No. 6

- [21] Ben-Naim, A. (1987) *Solvation Thermodynamics* Kluwer Academic / Plenum Publishers
- [22] Bergmann, L. & Schaefer, C. (1978) *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 3: Optik*, de Gruyter, Berlin
- [23] Bernal, J.D. & Fowler R.H. (1933) *A Theorie of Water and Ionic Solution, with Particular Reference to Hydrogen and Hydroxyl Ions*, J. Chem. Phys., 1, 515-547
- [24] Bjerrum, N. (1952) *Structure and properties of ice*, Science, 115, 385-390
- [25] Brandenberger, H. & Widmer, F. (1998) *A new multinozzle encapsulation/immobilization system to produce uniform beads of alginate* Journal of Biotechnology, 63, 73-80
- [26] Brown, W. & Johnsen, R.M. (1981) *Diffusion in polyacrylamide gels* Polymer, 22, 185-189
- [27] Brown, W., Stilbs, P.& Lindstrom, T. (1984) *Self-diffusion of small molecules in cellulose gels using FT-pulsed field gradient NMR*, J. Appl. Polymer Sci., 29, 823-827
- [28] Buchholz, K., Kasche, V.& Bornscheuer, U.T. (2005) *Biocatalysts and Enzyme Technology* Wiley-VCH Verlag, Weinheim, 249-296
- [29] Bunkin, A. F. & Nurmatov, A. A. (2004) *Four-photon laser spectroscopy of low-frequency rotational resonances of H₂O molecules in the liquid phase* Optics and Spectroscopy, Vol. 97, No. 2, 184-186
- [30] Burikov, S., Churina, I.V., Dolenko, S.A., Dolenko, T.A. & Fadeev, V.V. (2004) *New approaches to determination of temperature and salinity of seawater by laser Raman spectroscopy*, EARSel eProceedings, Vol. 3, No. 3, 298-305
- [31] Busk, G.C.& Labuza, T.P. (1979) *A dye diffusion technique to evaluate gel properties* J. Food Sci., 44, 1369-1372
- [32] Buthe, A., Hartmeier, W. & Ansorge-Schumacher, M.B. (2004) *Novel solvent-based method for preparation of alginate beads with improved roundness and predictable size* J. Microencapsulation, Vol. 21, No.8, 865-876

- [33] Buthe, A. (2006) *Entwicklung einer Immobilisierungstechnik auf Basis der Charakterisierung von Lipasen in biphasischen Reaktionssystemen*, Dissertation RWTH Aachen
- [34] Brandmüller, J., Moser, H. & Kriegsmann, H. (1962) *Einführung in die Ramanspektroskopie* Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 70., Darmstadt
- [35] Buiteveld, H., Hakvoort, J. M. H. & Donze, M. (1994) *The optical properties of pure water*, SPIE Proceedings on Ocean Optics XII 2258, 174-183
- [36] Carey, D.M. & Korenowski, G.M. (1998) *Measurement of the Raman spectrum of liquid water* Journal of Chemical Physics, 108(7), 2669-2675
- [37] Censi, R., Vermonden, T., van Steenbergen, M. J., Deschout, H., Braeckmans, K., De Smedt, S. C., van Nostrum, C. F., di Martino, P. & Hennink, W. E. (2009) *Photopolymerized thermosensitive hydrogels for tailorable diffusion-controlled protein delivery* J. Cont. Rel., Vol.140, Iss.3, 230-236
- [38] Chandramouli, V., Kailasapathy, K., Peiris, P. & Jones, M. (2004) *An improved method of microencapsulation and its evaluation to protect Lactobacillus spp. in simulated gastric conditions*. Document Title: Journal of Microbiological Methods, Vol. 56, No. 1, 27-35
- [39] Charlet, S., Gillet, F., Villarreal, M., Barbotin, J., Fliniaux, M. & Nava-Saucedo, E. (2000) *Immobilisation of Solanum chrysostrichum plant cells within Ca-alginate gel beads to produce an antimycotic spirostanol saponin*, Plant Physiology and Biochemistry, 38, 875-880
- [40] Chen, H. & Irish, D. E., (1971) *A Raman spectral study of bisulfate-sulfate systems. II. Constitution, equilibria, and ultrafast proton transfer in sulfuric acid* Journal of Physical Chemistry, 75(17), 2672-2681.
- [41] Chulalaksananukul, W., Condoret, J.S., Delorme, P. & Willemot, R.M. (1990) *Kinetic study of esterification by immobilized lipase in n-hexane*, FEBS Letters, Vol. 276, Iss. 1-2, 181-184
- [42] Chung, J. E., Yokoyama, M., Yamato, M., Aoyagi, T., Sakurai, Y. & Okano, T. (1999) *Thermo-responsive drug delivery from polymeric micelles constructed using block copolymers of poly(N-isopropylacrylamide) and poly(butylmethacrylate)* Journal of Controlled Release, Vol. 62, Iss 1-2, 115-127

- [43] Colsenet, R., Soderman, O. & Mariette, F.O. (2006) *Pulsed field gradient NMR study of poly(ethylene glycol) diffusion in whey protein solutions and gels* *Macromolecules*, Vol.39, Iss.3, 1053-1059
- [44] Crank, J. & Park, G.S. (1968) *Diffusion in Polymers*, Academic Press, London
- [45] Cukier, R. I. (1984) *Diffusion of Brownian Spheres in Semidilute Polymer Solutions* *Macromolecules* (1984), 17, 252-255
- [46] Cullinan, H.T. (1985) *An Explicit Formulation of the Theory of Cluster Diffusion* *AIChE J.*, 31(10), 1740-1741
- [47] Cunningham, K. & Lyons, P.A. (1972) *Depolarization ratio studies on liquid water*, *J. Chem. Phys.*, 59, 2132-2139
- [48] Cussler, E.L. (1980) *Cluster Diffusion in Liquids* *AIChE J.*, 26(1), 43
- [49] Cussler, E.L. (2000) *Diffusion mass transfer in fluid systems* 2nd Edition, Cambridge University Press
- [50] L.S. Darken (1948) *Diffusion, Mobility and Their Interrelation through Free Energy in Binary Metallic Systems* *Amer. Inst. Min. Metall. Pet. Eng.*, 175, 184-201
- [51] Davis, T.A., Llanes, F., Volesky, B. & Mucci, A. (2003) *Metal Selectivity of Sargassum spp. and Their Alginates in Relation to Their α -L-Guluronic Acid Content and Conformation* *Environ. Sci. Technol.*, 37, 261-267
- [52] Debye, P.J.W. & Bueche, A.M. (1948) *Thermal diffusion of polymer solutions*, *High polymer physics* (Editor H. A. Robinson), Chemical Publishing Co., Brooklyn, 497ff
- [53] Demtröder, W. (2000) *Laserspektroskopie* Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York
- [54] Diaz-Rojas E.I., Pacheco-Aguilar R., Lizardi J., Arguelles-Monal W., Valdez M.A., Rinaudo M. & Goycoolea F.M. (2004) *Linseed pectin: gelling properties and performance as an encapsulation matrix for shark liver oil* *Food Hydrocolloids*, Vol. 18, No. 2, March 2004 , 293-304
- [55] Diemair, W. & Weichel, H.-H. (1958) *Beitrag zur Kenntnis und Beurteilung von Alginaten* *Deutsch. Lebensm. Rundsch.*, 54, 151ff

- [56] Doherty Speirs, E., Halling, P.J. & McNeill, B. (1995) *The importance of bead size measurement in mass-transfer modelling with immobilized cells* Applied Microbiology and Biotechnology, 43, 440-444
- [57] Dolenko, T.A., Churina, I.V., Fadeev, V.V. & Glushkov (2000) *Valence band of liquid water Raman scattering: some peculiarities and applications in the diagnostics of water media*. J. of Raman Spec., 31, 863-870
- [58] Dolenko, T.A., Burikov, S.A., Sugonjaev, A.V. (2005) *Neural network technologies in Raman spectroscopy of water solutions of inorganic salts* Proc. SPIE, Vol. 5826, 298
- [59] Dou, X., Yamaguchi, Y., Yamamoto, H., Doi, S. & Ozaki, Y. (1996) *Quantitative analysis of metabolites in urine using a highly precise, compact near-infrared Raman spectrometer* Spectroscopy, 13, 83-89
- [60] Draget, I., Smidsrød, O. & Skjåk-Bræk, G. (2005) *Alginates from Algae* Polysaccharides and Polyamides in the Food Industry, Properties, Production, and Patents, Edited by A. Steinbüchel and S. K. Rhee, Wiley-VCH Verlag GmbH&Co. KGaA, Weinheim, ISBN:3-527-31345-1
- [61] Drury, J.L. & Mooney, D.J. (2003) *Hydrogels for tissue engineering: scaffold design variables and applications* Biomaterials, 24, 4337-4351
- [62] Dumitriu, S. (2002) *Polymeric Biomaterials* Marcel Dekker, Inc. New York, vol. 2, chap. Polysaccharides as biomaterials, 1-62.
- [63] Van Duyne, R.P., Jeanmaire, D.L. & Shriver D.F. (1974) *Mode-locked laser Raman spectroscopy. New technique for the rejection of interfering background luminescence signals*, Anal. Chem., 46 (2), 213-222
- [64] Einstein, A. (1905) *Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen* Annalen der Physik 17, 549-560
- [65] Eisenberg, D. & Kauzmann, W. (1969) *The structure and properties of water*, Oxford University Press, London

- [66] Ellis, G., Hendra, P.J., Hodges, C.M., Jawhari, T., Jones, C.H., Le Barazer, P., Passingham, C., Royaud, I.A. M., Sanchez-Blazquez A. & Warnes, G.M. (1989) *Routine Analytical Fourier transform Raman spectroscopy* Analyst, Vol. 114, 1061-1066
- [67] Engel, D. (2008) *persönliche Kommunikation* Lehrstuhl für Prozesstechnik des AVT, RWTH Aachen, Aachen
- [68] Estapé, D., Gòdia, F. & Solà, C. (1992) *Determination of glucose and ethanol effective diffusion coefficients in Ca-alginate gel* Enzyme Microb. Technol., Vol. 14, 396-401
- [69] Fang, L. & Brown, W. (1990) *Decay time distributions from dynamic light scattering for aqueous poly(vinyl alcohol) gels and semidilute solutions* Macromol., 23, 3284-3290
- [70] Fargon (2007) *Prüfzertifikat Natrii alginas* Prüfprotokoll Fargon GmbH&Co.KG
- [71] Felicetta, V.F., Markham, A.E., Peniston, Q.P. & McCarthy, J.L. (1949) *A study of diffusion in agar gels by a light absorption method* J. Am. Chem. Soc., 71, 2879-2885
- [72] Fergg, F. & Keil, F. (2001) *Diffusion and reactions of multicomponent electrolytes in poly(vinyl alcohol) hydrogels - modeling and experiment* Chemical Engineering Science, 56, 1305-1315
- [73] Fick, A. (1855) *Über Diffusion* Poggendorffs Annalen der Physik, 94, 59-86
- [74] Fishman, E. & Chen, T.L. (1969) *An investigation of the hydrogen bonding characteristics of butanediols* Spectrochim. Acta Part A, Vol. 25, Iss. 7, 1231-1242
- [75] Flory, P.J. & Rehner Jr., J. (1943) *Statistical Mechanics of Cross-Linked Polymer Networks I. Rubberlike Elasticity* J. Chem. Phys. 11, 512-520
- [76] Flynn, G.L., Yalkowsky, S.H. & Roseman, T. J. (2006) *Mass transport phenomena and models: Theoretical concepts*, J. Pharm. Sci., Vol.63 Iss.4, 479-510
- [77] Førland, G.M., Liang, Y., Kvalheim, O.M., Høiland, H. & Chazy A. (1997) *Associative Behavior of Benzyl Alcohol in Carbon Tetrachloride Solutions* J. Phys. Chem. B, 101 (35), 6960-6969
- [78] Fornasiero, F., Krull, F., Prausnitz, J. M. & Radke C. J. (2005) *Steady-state diffusion of water through soft-contact-lens materials* Biomaterials 26, 5704-5716

- [79] Frazier, B.L., Larmour, P. & Riley, M.R. (2001) *Noninvasive measurement of effective diffusivities in cell immobilization gels through use of near-infrared spectroscopy* Biotechnol. Bioeng., 72(3), 364-368
- [80] Furić, K., Ciglonečki, I. & Čosović, B. (2000) *Raman spectroscopic study of sodium chloride water solutions* Journal of Molecular Structure, 550-551, 225-234
- [81] Gacesa, P. (1988) *Alginates* Carbohydrate Polymers, 8, 161-182
- [82] Gadomska, B.R. & Gadomski, W. (2004) *Water structure in nanopores of agarose gel by Raman spectroscopy* J. Chem. Phys., Vol. 121, No. 24, 12583-12588
- [83] van Geet, A.L. & Adamson, A.W. (1965) *Prediction of diffusion coefficients for Liquid n-alkane mixtures* Ind. Eng. Chem., 57(7), 62-66
- [84] Gestis, *Eintrag zu CAS-Nr. 71-36-3 in der GESTIS-Stoffdatenbank des IFA* <http://biade.itrust.de/biade/lpext.dll?f=templates&fn=main-hit-h.htm&2.0>, abgerufen am 6.3.2010
- [85] Ghai, R.K., Ertl, H. & Dullien, F.A.L. (1973) *Liquid diffusion of nonelectrolytes: Part I* AIChE J., 19, 881-900
- [86] Gil, G. H., Jones, W. J. & Tornabene, T. G. (1991) *Continuous ethanol production in a two-stage, immobilized/suspended-cell bioreactor* Enzyme and Microbiol. Technology, Vol. 13, 390-399
- [87] Giles, J.H., Gilmore, D.A. & Denton, M.B. (1999) *Quantitative Analysis using Raman Spectroscopy without spectral standardization* Journal of Raman Spectroscopy, 30(9), 767-771
- [88] Gòdia, F., Casas, C., Castellano, B. & Solà, C. (1987) *Immobilized cells: behaviour of carrageenan entrapped yeast during continuous ethanol fermentation* Appl. Microbiol. Biotechnol., 26, 342-346
- [89] Göke, V. (2005) *Messung von Diffusionskoeffizienten mittels eindimensionaler Raman-spektroskopie*, VDI Verlag GmbH, Düsseldorf
- [90] Goldbrunner, M., Karl, J. & Hein, D. (2003) *Concentration and temperature measurements by means of Raman spectroscopy in case of condensation with non-condensable gas*, Kerntechnik, 68(3), 106-113

- [91] Gordon, A.R. (1937) *The Diffusion Constant of an Electrolyte, and its Relation to Concentration* J. Chem. Phys., 5, 522-526
- [92] Gordon, M.J., Chu, K.C., Margaritis, A., Martin, A.J., Ethier, C.R. & Rutt, B.K. (1999) *Measurement of Gd-DTPA Diffusion through PVA Hydrogel Using a Novel Magnetic Resonance Imaging Method* Biotechnology and Bioengineering, Vol. 65, Iss. 4, 459-467
- [93] Goubeau, J. & Thaler, L. (1941) *Versuche zur quantitativen Raman-Spektralanalyse* Beihefte zu der Zeitschrift des Vereins Deutscher Chemiker A: Angewandte Chemie und B: Die Chemische Fabrik, Nr. 41
- [94] Grant, G.T., Morris, E.R., Rees, D.A., Smith, P.J.C. & Thom, D. (1973) *Biological interactions between polysaccharides and divalent cations: The Egg-box model*, FEBS Letters, 32(1), 195-198
- [95] Grathwohl, P. (1998) *Diffusion in natural porous media: Contaminant transport, sorption/desorption and dissolution kinetics* Kluwer Academic Publishers
- [96] Gremlich, H.-U. & Yan, B. (2001) *Infrared and raman spectroscopy of biological materials*, illustrated edition, Marcel Dekker Inc, 426ff
- [97] Grobe, S. (1996) *Bedeutung des extrazellulären Polysaccharids Alginat für die Resistenz aquatischer Stämme von P. aeruginosa gegenüber Chlor* Dissertationen, IWW Bonn
- [98] Groß, S. (2009) *Multivariate Korrektur des Temperatureinflusses in der NIR-spektroskopischen Materialfeuchtebestimmung* Dissertation, Fakultät für Physik, Georg-August-Universität zu Göttingen
- [99] Grünefeld, G. (2001) *Technische Optik I+II*, Skript zur Vorlesung, Lehrstuhl für Thermofluidynamik der RWTH Aachen, Aachen
- [100] Guggenheim, E. A. (1952) *Mixtures* Clarendon Press, Oxford
- [101] Gürkan, T. (1987) *Note to the Editor* AIChE J., 33(1), 175
- [102] Gustafsson, N.O., Westrin, B., Axelsson, A. & Zacchi, G. (1993) *Measurement of diffusion-coefficients in gels using holographic laser interferometry* Biotechnol. Progr., 9, 436-441

- [103] Ha, J., Engler, C.R. & Lee, S.J. (2008) *Determination of diffusion coefficients and diffusion characteristics for chlorferon and diethylthiophosphate in Ca-Alginate gel beads* Biotechnology and Bioengineering, Vol. 100, No. 4, 698-706
- [104] Hacimusalar, M. & Mehmetoglu, Ü. (1995) *Determination of the effective diffusion coefficients of glucose and ethanol in Calcium alginate gel by the moment analysis method* Chemical Engineering Science, Vol. 50, No. 18, 2001-3004
- [105] Hampe, M.J., Schermuly, W. & Blaß, E. (1991) *Decrease of diffusion coefficients near binodal states of liquid-liquid systems* Chem. Eng. Technol., 14, 219-225
- [106] Hampe, M.J. & Geisbüsch, D. (2010) *Experimentelle Bestimmung von binären Diffusionskoeffizienten im System Natriumchlorid-Wasser mittels Taylor-Dispersionsmethode* Praktikum Thermische Verfahrenstechnik, Fachgebiet Thermische Verfahrenstechnik, Technische Universität Darmstadt
- [107] Hana, M.-H., Kimb, J.-W., Kima, J., Koa, J.Y., Magdab, J.J. & Han, I.S. (2003) *Temperature-dependent transparency of poly(HPMA-co-DMA) hydrogels: effect of synthesis parameters* Polymer, Vol. 44, Iss. 16, 4541-4546
- [108] Hanle, W. (1931) *Messung des Polarisationsgrades von Spektrallinien* Zeitschrift für Instrumentenkunde 51., 488
- [109] Hannoun, B. J. M. & Stephanopoulos, G. (1986) *Diffusion coefficients of glucose and ethanol in cell-free and cell-occupied Calcium alginate membranes* Biotechnology and Bioengineering, Vol. 28, 829-835
- [110] Hannoun, B. J. M. & Stephanopoulos, G. (1990) *Intrinsic Growth and Fermentation Rates of Alginate-Entrapped Saccharomyces cerevisiae* Biotechnol. Prog. 1990, 6, 341-348
- [111] Hartley, G.S. & Crank, J. (1949) *Some fundamental definitions and concepts in diffusion processes* Trans. Farad. Soc., 45, 801-818
- [112] Harvey, A. H., Gallagher, J. S. & Levelt Sengers, J. M. H. (1998) *Revised formulation for the refractive index of water and steam as a function of wavelength, temperature and density* J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 27, Iss. 4, 761-774

- [113] Hare D.E. & Sorensen, C.M. (1990) *Raman spectroscopic study of bulk water super-cooled to -33°C* , J. Chem. Phys., 93 (1), 25-33
- [114] Hare, D.E. & Sorensen, C.M. (1992) *Interoscillator coupling effects on the OH stretching band of liquid water*, J. Chem. Phys., 96(1), 13-22
- [115] Hedström, G., Backlund, S., Eriksson, F. & Karlsson, S. (1998) *Lipase-catalysed stereoselective esterifications using gelatin-based hydrogels* Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 10, 379-384
- [116] Heinemann, M., Meinberg, H., Büchs, J., Koß, H.-J. & Ansorge-Schuhmacher, M.B. (2005) *Method for quantitative determination of spatial polymer distribution in alginate beads using Raman spectroscopy* Applied Spectroscopy., 59, 3, 280-285.
- [117] Hendrickx, M., Ooms, C., Engels, C., van Pottelbergh, E. & Tobback, P. (1987) *Obstruction Effect of Carrageenan and Gelatin on the Diffusion of Glucose* J. Food Sci., Vol. 52, No. 4, 1113-1114
- [118] Hertzberg, S., Kvittingen, L., Anthonsen, T. & Skjåk-Bræk, G. (1990) *Alginate as immobilization material for biocatalysts in organic solvents* G. Ann. N.Y. Acad. Sci., 613, 511-517
- [119] Hertzberg, S., Kvittingen, L., Anthonsen, T. & Skjåk-Bræk, G. (1992) *Alginate as immobilization matrix and stabilizing agent in liquid system: Application in lipase-catalysed reactions* Enzyme Microb. Technol., Vol. 14, 42-47
- [120] Holte, Ø., Tønnesen, H.H. & Karlsen, J. (2006) *Measurement of diffusion through calcium alginate gel matrices* Pharmazie, 61, 30-34
- [121] Hopkins, R.J., Mitchem, L., Ward, D. & Reid, J.P. (2004) *Control and characterisation of a single aerosol droplet in a single-beam gradient-force optical trap*, Phys. Chem. Chem. Phys., 6, 4924-4927
- [122] Hopkins, R.J., Chris, J., Howle, R. & Reid, P. (2006) *Measuring temperature gradients in evaporating multicomponent alcohol/water droplets* Phys. Chem. Chem. Phys., 8, 2879-2888.
- [123] Hsu, Y. & Chen, Y. (1998) *Correlation of the mutual diffusion coefficients of binary liquid mixtures* Fluid Phase Equilibria, 152, 149-168

- [124] Hsu, Y., Tang, M. & Chen, Y. (2000) *A group contribution correlation of the mutual diffusion coefficients of binary liquid mixtures* Fluid Phase Equilibria, 173, 1-21
- [125] Hüther, A. (2000) *Experimentelle und theoretische Untersuchungen zum Quellungs-gleichgewicht von Hydrogelen in wässrigen Lösungen* Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 3, Nr. 688.
- [126] Huguët, M. L., Groboillot, A., Neufeld R. J., Poncelet D. & Dellacherie E. (2003) *Hemoglobin encapsulation in chitosan/calcium alginate beads* Journal of Applied Polymer Science, Vol. 51, Iss. 8, 1427-1432
- [127] Huggins, M.L. (1941) *Solutions of Long Chain Compounds* J. Chem. Phys., Vol. 9, 440
- [128] Itamunoala, G. F., (1988) *Limitations of methods of determining effective diffusion coefficients in cell immobilization matrices* Biotechnology and Bioengineering, Vol. 31, 714-717
- [129] Jain, D. & Ghose, T.K. (1983) *Cellobiose hydrolysis using Pichia etchellsii cells immobilized in Calcium alginate* Biotechnology and Bioengineering, Vol. 26, 340-346
- [130] Joachimiak, A., Halamus, T., Wojciechowski, P. & Ulanski, J. (2004) *Structure of Hydrogels Based on Lyotropic Phases of Cellulose Derivative as Studied by Raman Spectroscopy* Macromol. Chem. Phys. 2004, 206, 59-65
- [131] Johansson, L., Skantze, U. & Loeffroth, J.-E. (1991) *Diffusion and interaction in gels and solutions. 1. Method*, J. Colloid Int. Sci., 142, 116-120
- [132] Johansson, L., Elvingson, C. & Loeffroth, J.E. (1991) *Diffusion and interaction in gels and solutions.3. Theoretical results on the obstruction effect* Macromolecules, 1991, 24 (22), 6024-6029
- [133] Karl, J. & Hein, D. (1997) *Measuring Water Temperature Profiles at Stratified Flow by Means of Linear Raman Spectroscopy*, Proc. 1st Symp. on Flow Vis. and Image Proc., Honolulu, 479 - 484
- [134] Karl, J., Ottmann, M. & Hein, D. (1998) *Measuring water temperatures by means of linear Raman spectroscopy*, 9th Int. Symp. on Appl. of Laser Techniques to Fluid Mechanics, 23.2.1 - 23.2.8

- [135] King, A.H. (1988) *Flavor Encapsulation with Alginates*, Flavor Encapsulation, May 31, 122-125
- [136] Kip, B.J. & Meier, R.J. (1990) *Determination of the Local Temperature at a Sample during Raman Experiments Using Stokes and Anti-Stokes Raman Bands* Appl. Spectrosc., 44, 707-711
- [137] Klouda, L. & Mikos, A.-G. (2008) *Thermoresponsive hydrogels in biomedical applications*, Europ. J. OF Pharm. Biopharm, Vol.68, Iss. 1, 34-45
- [138] Kopelevich, O. V. (1976) *Optical properties of pure water in the 250- 600 nm range*, Opt. Spectrosc., 41, 391-392
- [139] Kopp, B. & Rehm, H.J. (1983) *Alkaloid Production by Immobilized Mycelia of Claviceps purpurea* Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol., 18, 257-263
- [140] Koß, H.-J., Oertker, M., Heggen, R. *Software: multifit V.2.0 / zusätzlich Implementation der Kopplung Polymer-Diffusant von M. Oertker* Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der RWTH Aachen, Aachen
- [141] Kriesten, E., Alsmeyer, F., Bardow, A. & Marquardt, W. (2008) *Fully automated indirect hard modeling of mixture spectra* Chemom. Intell. La. Syst., 91(2), 181-193
- [142] Kriesten, E., Mayer, D., Alsmeyer, F., Minnich, C.B., Greiner, L. & Marquardt, W. (2008) *Identification of unknown pure component spectra by indirect hard modeling* Chemom. Intell. La. Syst., 93(2), 108-119
- [143] Küppers, M., Heine, C., Han, S., Stapf, S. & Blümich, B. (2002) *In-situ observation of diffusion and reaction dynamics in gel microreactors by chemically resolved NMR microscopy*, Appl. Magn. Reson., 22, 235-246
- [144] Kvam, B. (1987) *Conformational conditions and ionic interactions of charged polysaccharides. Application of NMR techniques and the Poisson-Boltzmann equation* Thesis, Norwegian Institute of Technology, Trondheim
- [145] Kwak, S. & Lafleur, M. (2003) *Raman spectroscopy as a tool for measuring mutual-diffusion coefficients in hydrogels* Appl. Spectrosc., 57(7), 768-773

- [146] LaPlant, F., Laurence, G. & Ben-Amotz, D. (1996) *Theoretical and Experimental Uncertainty in Temperature Measurement of Materials by Raman Spectroscopy*, Applied Spectroscopy, Vol.50, No.8, 1034-1038
- [147] Leffler, J. & Cullinan, H.T. (1970) *Variation of Liquid Diffusion Coefficients with Composition* I&EC Fund., 9(1), 88-93
- [148] Leonard, D., Chang, C. & Yang, L. (1974) *Remote Measurement of Fluid Temperature by Raman Scattered Radiation* US Patent No. 3.986.775, Class 356-75
- [149] Leonard, D.A., Caputo, B. & Hoge, F.E. (1979) *Remote sensing of subsurface water temperature by Raman scattering*, Opt. Spectrosc., 41, 391-392
- [150] Lewus, R. K. & Carta, G. (2001) *Protein transport in constrained anionic hydrogels: Diffusion and boundary-layer mass transfer* Ind. Eng. Chem. Res., 40, 1548-1558
- [151] Lieber, C.A. & Mahadevan, A. (2003) *Automated Method for Subtraction of Fluorescence from Biological Raman Spectra* Applied Spectroscopy, 57(11), 1363-1367
- [152] Lin, J. (1998) *Calibration transfer between different temperatures* Applied Spectroscopy, 52(12), 1591-1596
- [153] Liu, X.D., Yu, W.Y., Zhang, Y., Xue, W.M., Yu, W.T., Xiong, Y., Ma, X.J., Chen, Y. & Yuan, Q. (2002) *Characterization of structure and diffusion behaviour of Ca-Alginate beads prepared with external and internal Calcium-sources* Journal of Microencapsulation, 19, 775-782
- [154] Lorén, N., Shtykova, L., Kidman, S., Jarvoll, P., Nyden, M. & Hermansson, A.-M. (2009) *Dendrimer Diffusion in kappa-Carrageenan Gel Structures* Biomacromolecules, 10(2), 275-284
- [155] Lorén, N., Nydén, M. & Hermansson A.-M. (2009) *Determination of local diffusion properties in heterogeneous biomaterials* Advances in Colloid and Interface Science, 150, 5-15
- [156] Luong, J.H.T. & Tseng, M.C. (1984) *Process and technoeconomics of ethanol production by immobilized cells* Appl. Microbiol. Biotechnol., 19, 207-216

- [157] Maeda, Y., Yamamoto, H. & Ikeda, I. (2003) *Phase Separation of Aqueous Solutions of Poly(N-isopropylacrylamide) Investigated by Confocal Raman Microscopy* *Macromolecules*, 36, 5055-5057
- [158] Marburger, A. (2003) *Alginate und Carrageenane - Eigenschaften Gewinnung und Anwendung in Schule und Hochschule*, Dissertation, Philipps-Universität Marburg
- [159] Martinsen, A., Storrrø, I. & Skjærk-Broek, G. (1991) *Alginate as immobilization material: III. Diffusional properties* *Biotechnology and Bioengineering*, 39(2), 186-194
- [160] Masaro, L. & Zhu, X.X. (1999) *Physical models of diffusion for polymer solutions, gels and solids*, *Progress in Polymer Science*, 24(5), 731-775
- [161] Masuch, K. (2006) *Aufbau und Test einer Versuchsanlage zur Bestimmung der temperaturabhängigen Verschiebung von Wasserbanden in Ramanspektren* Diplomarbeit am Lehrstuhl für technische Thermodynamik der RWTH Aachen, Aachen
- [162] Mateus, D.M.R., Alves, S.S. & Fonseca, M.M.R. (1999) *Diffusion in cell-free and cell immobilising kappa-carrageenan gel beads with and without chemical reaction* *Biotechnol. Bioeng.*, 63, 625-631
- [163] Margaritis, A., Bajpai, P. K. & Wallace, J. B. (1981) *High Ethanol Productivities Using Small Ca-Alginate Beads Of Immobilized Cells of Zymomonas Mobilis*, *Biotech. Lett.*, 3(11), 613-618
- [164] Mavituna, F. & Park, J.M. (1987) *Determination of the effective diffusion coefficient of glucose in callus tissue* *Chem. Eng. J.*, 34, B1-B5
- [165] Merchant, F. J. A., Margaritis, A., Wallace, J. B. & Vardanis, A. (1987) *A Novel Technique for Measuring Solute Diffusivities in Entrapment Matrices Used in Immobilization* *Biotechnology and Bioengineering*, 30(8), 936-945
- [166] Merrill, E.M., Dennison, K.A. & Sung, C. (1993) *Partitioning and diffusion of solutes in hydrogels of poly(ethylene oxide)* *Biomaterials* 1993, 14(15), 1117-1126
- [167] Mikkelsen, A. & Elgsaeter, A. (1995) *Density Distribution of Calcium-Induced Alginate Gels. A Numerical Study* *Biopolymers*, Vol. 36, 17-41

- [168] Mizoguchi, K., Hori, Y. & Tominaga, Y. (1992) *Study on dynamical structure in water and heavy water by low-frequency Raman spectroscopy* J. Chem. Phys., 97(3), 1961-1968
- [169] Mosier-Boss, P. A., Lieberman, S. H. & Newbery, R. (1995) *Fluorescence Rejection in Raman Spectroscopy by Shifted-Spectra, Edge Detection, and FFT Filtering Techniques* Applied Spectroscopy, 49(5), 630-638
- [170] Muhr, A. H. & Blanshard, J. M.V. (1982) *Diffusion in gels* Polymer, 23, 1012-1026
- [171] Müller T. & Grünefeld, G. (2000) *High-precision measurement of the temperature of methanol and ethanol droplets using spontaneous Raman scattering*, Applied Physics B, Laser and Optics, 155-158
- [172] Murphy W.F. & Bernstein H.J. (1972) *Raman Spectra and Assignment of the Vibrational Stretching Region of Water* J. Phys. Chem., 76(8), 1147-1152
- [173] Nagashima, M., Azuma, M., Noguchi, S., Inuzuka, K. & Samejima, H. (1984) *Continuous Ethanol Fermentation Using Immobilized Yeast Cells*, Biotech. Bioeng., Vol. 14, 992-997
- [174] Narten, A.H. & Habenschuss, A. (1984) *Hydrogen bonding in liquid methanol and ethanol determined by x-ray diffraction* J. Chem. Phys., 80, 3387-3391
- [175] Nestor, J.R. & Lippincott, E.R. (1973) *The effect of the internal field on Raman scattering cross sections* Journal of Raman Spectroscopy, 1, 305-318
- [176] Newport Corporation (2005) *Diffraction Grating Handbook*, 124ff
- [177] Nigam, J.N., Gogoi, B.K. & Bezbaruah, R.L. (2000) *Alcoholic fermentation by agar-immobilized yeast cells* World Journal of Microbiology & Biotechnology, 14, 457-459
- [178] Nyende, A., Schittenhelm, S., Mix-Wagner, G. & Greef, J.-M. (2003) *Production, storability, and regeneration of shoot tips of potato (Solanum tuberosum L.) encapsulated in Calcium alginate hollow beads* In Vitro Cellular and Development Biology - Plant, 39(5), 540-544
- [179] Nystrom, B., Moseley, M.E., Brown, W. & Roots, J. (1981) *Molecular motion of small molecules in cellulose gels studied by NMR* J. Appl. Polymer Sci., 26, 2285-2294

- [180] Oertker, M. (2010), *Persönliche Kommunikation*, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik der RWTH Aachen, Aachen
- [181] Ouwerx, C., Velings, N., Mestdagh, M.M. & Axelos, M.A.V. (1998) *Physicochemical properties and rheology of alginate gel beads formed with various divalent cations* Polymer Gels and Networks, 6(5), 393-408
- [182] Paollantoni, M., Sassi, P., Morresi, A. & Cataliotti, R.S. (2006) *Raman noncoincidence effect on OH stretching profiles in liquid alcohols* J. Raman Spectrosc., 37, 528-537
- [183] Park, J-K. & Chang, H.N. (2000) *Microencapsulation of microbial cells* Biotechnol. Adv., 18, 303-319
- [184] Pastorczak, M., Kozanecki, M. & Ulanski, J. (2008) *Raman Resonance Effect in Liquid Water* J. Phys. Chem. A Lett., 112, 10705-10707
- [185] Paul, J.B., Collier, C.P. & Saykally, R.J. (1997) *Direct Measurement of Water Cluster Concentrations by Infrared Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy* J. Phys. Chem. A, 101, 5211-5214
- [186] Pelletier, M.J. (2003) *Quantitative Analysis Using Raman spectrometry* Applied Spectroscopy, 57(1), 20-42
- [187] Petersen, J.N., Davidson, B.H. & Scott, C.D. (1990) *Minimizing the Errors Associated with the Determination of Effective Diffusion Coefficients when Using Spherical Cell Immobilizing Matrices*, Biotech. Bioeng., Vol. 37, 386-388
- [188] Pershin, S. M. (1998) *Harmonic Oscillations of the Concentration of H-Bonds in Liquid Water* Laser Phys., 16(8), 1184-1190
- [189] Pershin, S. M. (2004) *Structure of the Raman band of the OH stretching vibrations of water and its evolution in a field of second harmonic pulses of a Nd:YAG laser* Optics and Spectroscopy, 96(6), 811-815
- [190] Pertler, M., Blass, E. & Stevens, G. (1996) *Fickian Diffusion in Binary Mixtures That Form Two Liquid Phases* AIChE Journal, 42(4), 910-920
- [191] Pfennig, A. (2004) *Thermodynamik der Gemische* 1. Auflage, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, New York

- [192] Pimentel, G.C., & McClellan, A.L. (1960) *The Hydrogen Bond*, Freeman, London
- [193] Placzek, G. (1934) *Handbuch der Radiologie Bd VI 2*, 308ff
- [194] Polakovic, M., Kudlacova, G., Stefuca, V. & Bales, V. (2001) *Determination of sucrose effective diffusivity and intrinsic rate constant of hydrolysis catalysed by Ca-alginate entrapped cells* Chemical Engineering Science, 56, 459-466
- [195] Pope, R. M. & Fry, E. S. (1997) *Absorption spectrum (380-700 nm) of purewater. II. Integrating cavity measurements*, Appl. Opt. 36,S. 8710-8723
- [196] Pronova/Novamatrix (2008) *Product Information Bulletin, Pronova ultra pure sodium alginate* Herstellerangabe
- [197] Pruesse, U., Fox, B., Kirchhoff, M., Bruske, F., Breford, J. & Vorlop, K.-D. (1998) *New process for the production of spherical beads from highly viscous polymer solutions* Chemical Engineering Technology, 21, 29-33
- [198] Raman, C.V. (1928) *A change of wave-length in light scattering*, Nature 121, 619
- [199] Ratcliffe, C.I. & Irish, D.E. (1982) *Vibrational spectral studies of solutions at elevated temperatures and pressures. 5. Raman studies of liquid water up to 300°C*, J. Phys. Chem., 86, 4897-4905
- [200] Rathbun, R.E. & Babb, A.L. (1966) *Empirical Method for Prediction of the Concentration Dependence of Mutual Diffusivities in Binary Mixtures of Associated and Non-polar Liquids* I&EC Proc. Des. Dev., 5(3), 273
- [201] Regan, D. G., Momot, K. I., Martens, P. J., Kuchel, P. W. & Poole-Warren, L. A. (2006) *NMR measurement of small-molecule diffusion in PVA hydrogels: a comparison of CONVEX and standard PGSE methods* Diffusion Fundamentals 4, 1.1-1.18
- [202] Reid, R.C., Prausnitz, J.M. & Poling, B.E. (1988) *The Properties of Gases and Liquids* 4th edn., McGraw-Hill, New York.
- [203] Riazi, M.R. & Whitson, C.H. (1993) *Estimating diffusion coefficients of dense fluids* Ind. Eng. Chem. Res., 32, 3081-3088
- [204] Röntgen, W.K. (1892) *Über die Konstitution des flüssigen Wassers*, Ann. Phys. 45, 91

- [205] Robinson, G.W., Cho, C.H. & Urquidi, J. (1999) *Isosbestic points in liquid water: Further strong evidence for the two-state mixture model*, J Chem. Phys., 111(2), 698-702
- [206] Rollins, D.K. & Knaebel, K.S. (1991) *Applicability of Cullinan's Equation for Liquid Binary Diffusivities* AIChE J., 37(3), 470
- [207] Ruiz-Bevia, F., Fernández-Sempere, J. & Colom-Valiente, J. 1989 *Diffusivity Measurement in Calcium Alginate Gel by Holographic Interferometry*, AIChE Journal, 35(11), 1895-1898
- [208] Rull, F. (2002) *Structural investigation of water and aqueous solutions by Raman spectroscopy*, Pure Appl. Chem., 74(10), 1859-1870
- [209] Sakaki, K., Nozawa, T. & Furusaki, S. (1988) *Effect of intraparticle diffusion in ethanol fermentation by immobilized Zymomonas mobilis* Biotechnology and Bioengineering, Vol. 31, 603-606
- [210] Sarker, S., & Joarder, R.N. (1994) *Molecular clusters in liquid ethanol at room temperature*, J. Chem. Phys., 100, 5118-5122
- [211] Sassi, P., Paolantoni, M., Cataliotti, S., Palombo, F. & Morresi, A. (2004) *Water/Alcohol Mixtures: A Spectroscopic Study of the Water-Saturated 1-Octanol Solution* J. Phys. Chem. B, 108, 19557-19565
- [212] Scherer, J.R., Go, M.K. & Kint, S. (1974) *Raman spectra and structure of water from -10 to 90 °C*, J. Phys. Chem., 78, 1304-1313
- [213] Schmidt, W. (1994) *Optische Spektroskopie* VHC Verlagsgesellschaft, Weinheim
- [214] Schrader, B. & Steigner, E. (1969) *Ramanspektroskopie und Molekülstruktur, I Raman- und Infrarotspektren von Steroiden* Liebigs Ann. Chem., 735, 6-14
- [215] Schrader, B., Meier, W., Steigner, E. & Zohrer, F. (1971) *Raman-Spektroskopie und Molekülstruktur IV. Probentechnik der Raman-Spektroskopie mit Laser-Lichtquellen* Z. Anal. Chem., 254, 257-264
- [216] Schrader, B. (1995) *Infrared and Raman Spectroscopy* Wiley-VCH, Weinheim
- [217] Schreiner, E. (1922) *Om Anvendelsen Av Bjerrums Elektrolytiske Teorie Paa Elektrolytdiffusjonen Og Diffusjonspotensialet* Tidsskrift for Kemi og Bergvaesen, 2(10), 151

- [218] Schrötter, H.W. & Klöckner, H.W. (1979) *Raman scattering cross-sections in gases and liquids* Weber, A., (Editor), Raman Spectroscopy of Gases and Liquids, Springer-Verlag, Berlin, 123-166
- [219] Sellen, D.B. (1987) *Laser light scattering study of polyacrylamide gels* J. Polymer Sci. B, 25,699-716.
- [220] Shilpa, A., Agrawal, S.S. & Ray, A.R. (2003) *Controlled delivery of drugs from alginate matrix* Journal of Macromolecular Science Policy Reviews, 43, 187-221
- [221] Siddiqi, M.A. & Lucas, K. (1986) *Correlations for prediction of diffusion in liquids* Can. J. Chem. Eng., 64, 839-843
- [222] Sivasubramanian, A. (2003) *Molecular Dynamics Simulations of Small Molecule Diffusion in Hydrogels* Dissertation, Drexel University, Drexel
- [223] Støren, T., Simonsen, A., Løkberg, O. J., Lindmo, T., Svaasand, L. O. & Røset, A. (2003) *Measurement of dye diffusion in agar gel by use of low-coherence interferometry* Opt. Lett., 28, 1215-1217
- [224] Skjak-Braek, G., Gransdalen, H., Draget, K.B. & Smidsrod, O. (1989) *Inhomogeneous Calcium Alginate Beads* Biomedical and biotechnological advances in industrial polysaccharides, Editors: Crescenzi, V., Dea, I.C.M., Paoletti, S., Stivala, S.S., Sutherland, I.W. Gordon, 345-363
- [225] Smekal, A. (1923) *Zur Quantentheorie der Dispersion* Naturwissenschaften, 11(43), 873-875
- [226] Smith, J.D., Cappa, C.D., Wilson, K.R., Cohen, R.C., Geissler, P.L. & Saykally, R.J. (2005) *Unified description of temperature-dependent hydrogen-bond rearrangements in liquid water* Proc. Nat. Ac. Sci. USA, 102(40), 14171-14174
- [227] Smoluchowskim, M. (1906) *Zur kinetischen Theorie der brownischen Molekularbewegung und der Suspensionen* Annalen der Physik, 326, Nr. 14, 756-780
- [228] Sogandares, F. M. & Fry, E. S. (1997) *Absorption spectrum (340- 640 nm) of pure water. I. Photothermal Measurements*, Appl. Opt., 36, 8699-8709

- [229] Sokolova, M., Barlow, S.J., Bondarenko, G.V., Gorbaty, Y.E. & Poliakoff, M. (2006) *Comparison between IR Absorption and Raman Scattering Spectra of Liquid and Supercritical 1-Butanol*. J.Phys.Chem. A, 110, 3882-3885
- [230] Solomon, J.E. (1977) *Raman Measurements of Temperature Effects on Self-Association in Glycerol* J. Phys. Chem., Vol.81, No.15, 1492-1493
- [231] Sorenson C.M. & Hare, D. E. (1990) *Raman spectroscopic study of bulk water super-cooled to -33 °C*, J. Chem. Phys., 93, 25-33
- [232] Spieß, G. & Klapöke, T. M. (1999) *Einführung in die Ramanspektroskopie*, Skript zum Praktikum Ramanspektroskopie, Lehrstuhl für Anorganische Chemie, LMU, München
- [233] Spieß, A.C., Zavrel, M., Ansorge-Schumacher, M.B., Janzen, C., Michalik, C., Schmidt, T., Schwendt, T., Büchs, J., Poprawe, R. & Marquardt, W. (2008) *Model discrimination for the propionic acid diffusion into hydrogel beads using lifetime confocal laser scanning microscopy* Chemical Engineering Science 63, 13, 3457-3465
- [234] Starzak, M. & Mathlouthi, M. (2003) *Cluster composition of liquid water derived from laser-Raman spectra and molecular simulation data*, Food Chemistry, 82
- [235] Schweinsberg, D.P. & West, Y.D. (1997) *Quantitative FT Raman analysis of two component systems* Spectrochimica Acta, Part A, 53, 25-34
- [236] Sultana, K. et al. (2000) *Encapsulation of probiotic bacteria with alginate starch and evaluation of survival in simulated gastrointestinal conditions and in yoghurt* International Journal of Food Microbiology, Vol. 62, Iss. 1-2, 47-55
- [237] Sutton, A., Harrison, G.E., Carr, T.E.F. & Barltrop, B. (1970) *Reduction in the absorption of dietary strontium in children by an alginate derivative* Int. J. Radiat. Biol., Vol. 19, No. 1, 79-85
- [238] Takamizawa, A., Kajimoto, S., Hopley, J., Hatanaka, K. & Fukumura, H. (2001) *Temperature dependence of alcohols C-H bonding for aqueous binary mixtures with alcohol* Bunshi Kozo Sogo Toronkai Koen Yoshishu, Vol. 2001, 794
- [239] Tanaka, H., Matsumura, M. & Veliky, I.A. (1984) *Diffusion characteristics of substrates in Ca-alginate gel beads* Biotechnol. Bioeng., 26, 53-58

- [240] Teixeira, J.A., Mota, M. & Venancio, A. (1994) *Model identification and diffusion-coefficients determination of glu-cose and malic-acid in Calcium alginate membranes* Chem. Eng. J. Bioch. Eng., 59, B9-B14
- [241] Thoma, A. (2000) *Entwicklung magnetithaltiger Alginatbeads* Dissertation an der RWTH, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, Aachen
- [242] Tischer, W. & Wedekind., F. (1999) *Immobilized Enzymes: Methods and Applications* Topics in Current Chemistry, Vol. 200, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg
- [243] Tuncel, A., Uensal, E. & Senel, S. (2003) *Colloidal Polymers - Sythesis and Characterization* Marcel Dekker, Inc. New York, Polymer beads in biomedical chromatography: Preparation and characterization, 319-350
- [244] Venkateswarlu, K. (1944) *Effect of temperature on the intensities of Raman lines: Part III. Liquids* Proceedings Mathematical Sciences, Vol. 19, No. 2, 111-116
- [245] Venkateswarlu, K. & Ramaswamy, K. (1960) *Intensity Studies in Raman Effect: Effect of Temperature: Part I. Liquids* Zeitschrift für Physik, 163, 457-462
- [246] Venyaminov, S. Y. & Prendergast F. G. (1997) *Water molar absorptivity in the 1000 – 4000 cm^{-1} range and quantitative infrared spectroscopy of aqueous solutions*, Anal. Biochem., 248, 234-245
- [247] Vieth, W.R. (1991) *Diffusion In and Through Polymers* Hanser Publishers, Munich, Vienna, New York, Barcelona
- [248] Vignes, A. (1966) *Diffusion in Binary Solutions. Variation of difussion coefficient with Composition* I&EC Fund., 5(2), 189
- [249] Wakisaka, A, Mochizuki, S. & Kobara, H. (2004) *Cluster Formation of 1-Butanol-Water Mixture Leading to Phase Separation* J. Sol. Chem., 33(6/7), 721-732
- [250] Walrafen, G.E. (1967) *Raman Spectral Studies of the Effects of Temperature on Water Structure*, J. Chem. Phys., 47, 114-116
- [251] Walrafen, G.E., Hokmabadi, M.S. & Yang, W.-H. (1986) *Raman isosbestic points from liquid water*, J. Chem. Phys., 85, 6964-6969

- [252] Walrafen, G.E. (1986) *Temperature dependence of low- and high-frequency Raman scattering from liquid water*, J. Chem. Phys., 85, 6970-6982
- [253] Walrafen, G.E. & Pugh E. *Raman Combinations and Stretching Overtones from Water, Heavy Water, and NaCl in Water at Shifts to ca. 7000 cm⁻¹* Journal of Solution Chemistry, 33(1), 81-97
- [254] Walther, B. Lorén, N., Nydén, M. & Hermansson A.-M. (2006) *Influence of κ-carrageenan gel structures on the diffusion probe molecules determined by transmission electron microscopy and NMR diffusometry* Langmuir, 22(19), 8221-8228
- [255] Waters, D.J. & Frank C.W. (2009) *Hindered diffusion of oligosaccharides in high strength poly(ethylene glycol)/poly(acrylic acid) interpenetrating network hydrogels: Hydrodynamic vs. obstruction models* Polymer, 50(26), 6331-6339
- [256] Westrin, B.A. (1991) *Diffusion Measurement in Gels, A Methodological Study* Dissertation am Department of Chemical Engineering I, Lund University, Lund Sweden
- [257] Westrin, B. A. & Axelsson, A. (1991) *Diffusion in Gels Containing Immobilized Cells: A Critical Review* Biotechnology and Bioengineering, Vol. 38, 439-446
- [258] Westrin, B. A., Axelsson, A. & Zacchi, G. (1994) *Diffusion measurement in gels* Journal of Controlled Release, 30, 189-199
- [259] Westrin, B.A. (1990) *Measurement of diffusion coefficients in Gel Beads: Random and systematic errors* Chem. Eng. Sci., Vol.46, No.8, 1911-1916
- [260] Westrin, B.A. & Axelsson, A. (1991) *A diaphragm diffusion cell applied to ethanol diffusion in agarose gel: a reproducibility study* Biotechnol. Tech., 4, 303-306
- [261] Wiggins, P.M. (1995) *High and low density water in gels* Prog. Polym. Sci., Vol.20, 1121-1163
- [262] Wilke, C.R. (1949) *Estimation of liquid diffusion coefficients* Chem. eng. Prog., 45(3), 218
- [263] Wu, W., Sidhoum, M. & DeLancey, G. B. (1994) *Diffusion of Acetophenone and Phenethyl Alcohol in the Calcium-Aginate-Bakers' Yeast-Hexane System* Biotech. Bioeng., Vol.44, 1217-1227

- [264] Wu, Y., Sony, J. & Aluru, N.R. (2009) *Effect of Cross-Linking on the Diffusion of Water, Ions, and Small Molecules in Hydrogels* J. Phys. Chem. B, 113 (11), 3512-3520
- [265] Wülfert F., Kok W.T., Noord, O.E. & Smilde, A.K. (2000) *Linear techniques to correct for temperature-induced spectral variation in multivariate calibration* Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems 51, 189-200
- [266] Zavitsas, A.A. (2009) *Aqueous Solutions of Calcium Ions: Hydration Numbers and the Effect of Temperature* J. Phys. Chem. B. Vol. 109, No.43, 20636-20640
- [267] Zhang, Y. & Amsden, B.G. (2006) *Application of an Obstruction-Scaling Model To Diffusion of Vitamin B₁₂ and Proteins in Semidilute Alginate Solutions* Macromolecules, Vol.39, No.3, 1073-1078

A. Anhang: Optische Eigenschaften des Messaufbaus

A.1. Abbildungsqualität der Abbildungseinheit

Die erzielbare Orts- und Zeitaufösung ist durch Variation von Messparametern und durch Auswahl anderer Komponenten beeinflussbar, so z. B. durch ein Spektrometer mit anderer Fokallänge. Zumeist geht eine verbesserte Ortsaufösung (bei konstantem Abbildungsverhältnis) auf Kosten der Sammeleffizienz. Eine erste Einschätzung der allgemeinen Abbildungsqualität des hier verwendeten Aufbaus und der Einflussgrößen auf diese liefert eine Betrachtung der Abbildungen in nullter Spektralordnung gemäß Abb. A.1.

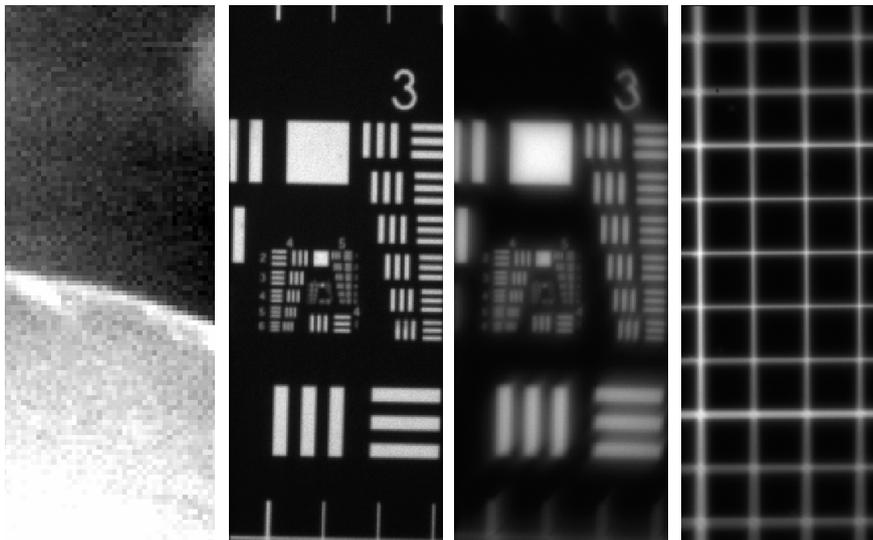


Abbildung A.1.: Von links nach rechts: Vergrößerte Abbildung des Randbereiches einer Gelkugel bei $f/16$, Abbildung eines Referenzmaßstabs bei $f/16$, selbiger bei $f/1,2$, Rechteckmaßstab bei $f/1,2$

Die Bestimmbarkeit der Kugelgrenze im linken Bild beträgt ca. ein bis zwei Pixel (entsprechend 0,0125 mm bis 0,025 mm). Diese Aufnahme ergibt sich bei einer Blende von $f/16$, ebenso wie die

Abbildung eines Referenzmaßstabs auf dem zweiten Bild von links. Im Vergleich hierzu ist das dritte Bild bei einer Blende von $f/1,2$ wesentlich unschärfer abgebildet, jedoch verbunden mit einer Erhöhung der Signalintensität, bzw. der Helligkeit (s.u.).

Die Abbildungsqualität ist weiterhin eine Funktion des Ortes, an dem diese betrachtet wird. Bereiche in der Bildmitte werden schärfer abgebildet als jene im oberen und unteren Bildbereich. Eine Quantifizierung der erzielbaren Ortsauflösung hängt i.A. von der Definition für einen ausreichenden Signalabfall über eine gegebene Strecke ab. In den Abbildungen A.2 und A.3 wird die Kantenschärfe im örtlichen Randbereich, also im unscharf abgebildeten obigen Teil aus Abb. A.1 (rechts), betrachtet. Das zur rückwärtigen Durchleuchtung verwendete, polychromatische Licht stammt von einer handelsüblichen 60W Wolframbandlampe. Somit wird der schlimmste Fall betrachtet, da die chromatische Aberration zu einer schlechteren Abbildungsqualität führt als für den schmalbandigen Wellenlängenbereich von ca. 40nm der Temperatur und Konzentrationsmessungen.

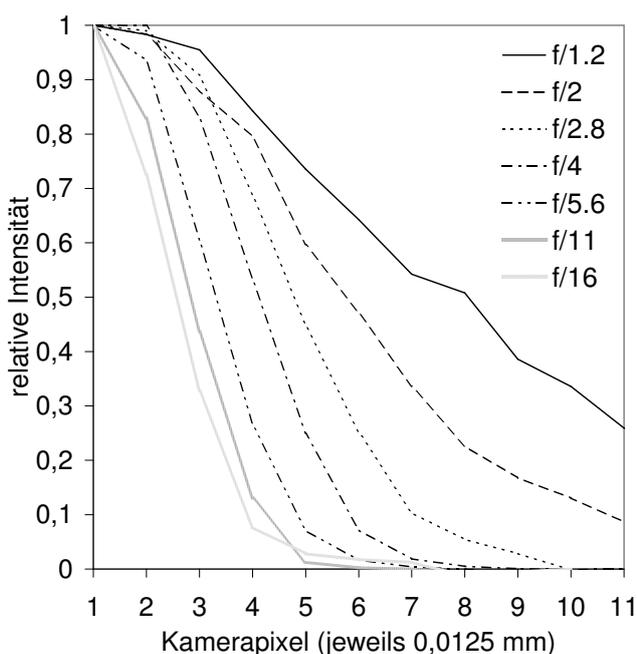


Abbildung A.2.: Intensitätsverlauf einer Sprungfunktion

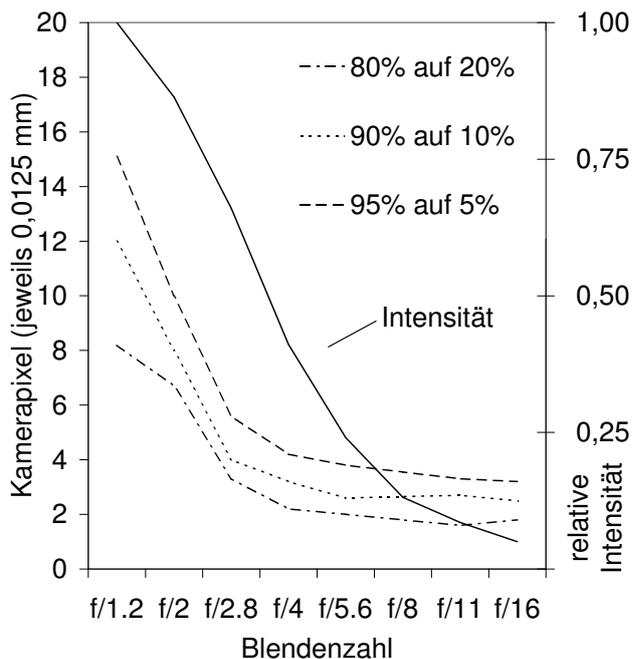


Abbildung A.3.: Kantenschärfe des Aufbaus

Aufgrund von Erkenntnissen aus Abb. A.2 und Abb. A.3 wird als Kompromiss zwischen Kantenschärfe und Signalstärke für ortsaufgelöste Konzentrationsmessungen eine Blende von $f/2.8$

gewählt. Diese Einstellung verursacht eine 80% – 20% Abschwächung über ca. 3 Pixel bei 60% Signalintensität.

A.2. Zur ortsaufgelösten Temperaturbestimmung

Oftmals wird bei Untersuchungen der OH- Streckschwingungsbande ein Depolarisator nach Hanle [108] verwendet, um eine Deformation der spektralen Information durch polarisationsabhängiges Übertragungsverhalten des Gitters¹ [176] zu eliminieren. Für eine weitere Verwendung der Spektren muss zusätzlich das Übertragungsverhalten der Detektionseinheit bekannt sein, siehe dazu Kap. A.3. Der Einsatz eines Hanle Depolarisators ist zweckmäßig für über die Ortskoordinate integrierte Spektren, führt aber bei ortsaufgelösten Messungen zu großen Ungenauigkeiten, falls nicht ortsaufgelöst kalibriert

wird, oder zwischen zwei Messungen Winkeländerungen in der Einbaulage des Depolarisators vorliegen (siehe Abb. A.4 / Winkelabweichung zwischen Kalibration und Messung ca. $1 - 2^\circ$). Bei ortsaufgelösten Messungen wird daher hier zwecks Minimierung von Fehlerquellen auf einen Depolarisator verzichtet. Eine weitere Möglichkeit zur Verminderung der Spektrendeformation ist der Einsatz eines Polfliters, der das detektierte Streulicht in 45° Ausrichtung zur S-Ebene (und damit auch zur P-Ebene) vorpolarisiert. Diese Filterung geht mit einem drastischen Verlust an Signalintensität einher und wird auf Grund der Zielsetzung einer örtlich und zeitlich hochaufgelösten Temperaturbestimmung hier nicht eingesetzt.

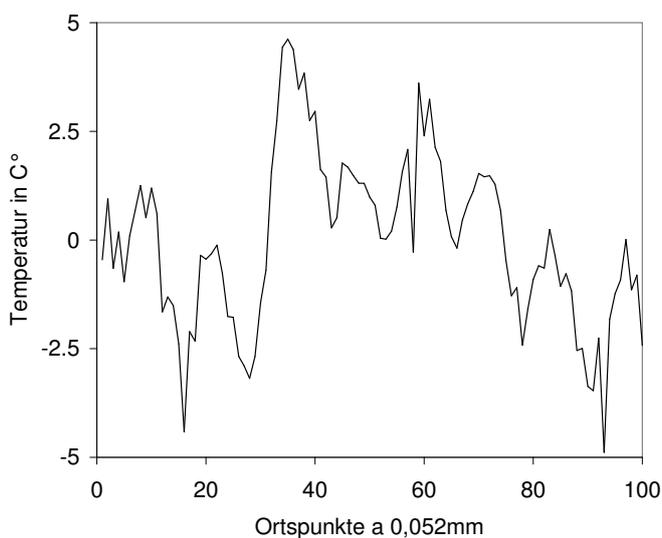


Abbildung A.4.: Fehler in der Temperaturbestimmung bei Verwendung eines Depolarisators nach Hanle

¹Die Transmissionsfunktion eines Gitters ist i. A. nur in der Nähe der Blaze-Wellenlänge von gleichem Wert für eine parallel und eine orthogonal zur Gitterritzung verlaufende Polarisationsrichtung, siehe [2].

A.3. Übertragungsverhalten der Detektionseinheit

Bei Aufzeichnungen von spektralen Informationen kommt es, bedingt durch ein wellenlängenabhängiges Übertragungsverhalten der abbildenden Optik und des Kantenfilters, Effizienz des zur spektralen Zerlegung genutzten Gitters und der Quanteneffizienz der aufzeichnenden Kamera, zu einem verfälschten Bild des Signals. Durch eine Transmissionsfunktion kann das Übertragungsverhalten aus den in dieser Arbeit dargestellten Spektren bei Bedarf herausgerechnet werden.

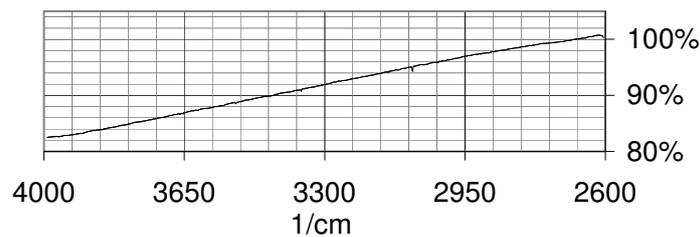


Abbildung A.5.: Übertragungsfunktion der Detektionseinheit

In Abgleich mit einem bekannten Spektrum einer kalibrierten Strahlungsquelle wird die Übertragungsfunktion des Aufbaus ermittelt. Dieser Abgleich ergibt nebenstehende Übertragungsfunktion (Abb. A.5). Die Bestimmung der Übertragungsfunktion erfolgt mittels vollständig unpolarisierter Strahlung einer kalibrierten Breitbandstrahlungsquelle (OL 245V-EC 45W, Opteema, kalibrierter Spektralbereich 380 nm bis 800 nm) mit gegebener spektraler Bestrahlungsstärke. Vor der Detektion wird die Strahlung durch ein Reflexionsstandard diffus gestreut (L.O.T.-Oriel SG-3053, 99% Reflektivität im kalibrierten Spektralbereich von 250 nm bis 860 nm).

B. Anhang: Ergänzungen zur spektralen Modellierung

B.1. Stokes-Antistokes

Mit ramanspektroskopischer Temperaturmessung wird oftmals direkt eine Bestimmung des in Kap. 2.1.1 beschriebenen Stokes-Antistokesverhältnisses in Verbindung gebracht [136, 146]. Aufgrund der großen Verbreitung dieses Verfahrens, soll im Folgenden kurz erläutert werden, warum dieses im vorliegenden Fall nicht angewendet wird.

Das Stokes-Antistokesverhältnis r ist ein direktes Abbild des Verhältnisses von Schwingungszuständen im ersten angeregten Zustand zu denen im Grundzustand. Mittels der über die Ramanverschiebung direkt messbaren Energieänderung des Schwingungsübergangs kann bei Annahme einer Boltzmannverteilung direkt auf die Temperatur geschlossen werden. Das Verhältnis der Intensitäten entspricht direkt dem Verhältnis der Boltzmanngewichte¹. Dabei gilt, dass je kleiner der Unterschied in der Energie beim Schwingungsübergang gegenüber kT ist, desto gleichverteilter sind die Zustände, respektive die zugehörigen Signale (unter Vernachlässigung frequenzabhängiger Intensitäten, i.e. Term 1).

Für das Stokes-Antistokesverhältnis r als Verhältnis der gezählten Photonen n gegebener Übergänge ν_M lässt sich schreiben [136]:

$$r = \frac{n_{as}}{n_s} = \underbrace{\frac{(\nu_o - \nu_M)^3}{(\nu_o + \nu_M)^3}}_1 \underbrace{\exp\left(\frac{-h\nu_M c}{kT}\right)}_2. \quad (\text{B.1})$$

Signale ähnlicher Größe führen dabei allgemein zu einer besseren Quantifizierbarkeit durch optimale Abstimmungsmöglichkeit der Messparameter auf die Streustrahlungsintensität beider Anteile. Dem entgegen steht die Abnahme des Gradienten des Besetzungsverhältnisses zweier

¹Korrigierend muss zusätzlich die für Stokes- und Antistokes unterschiedliche Intensität der Dipolstrahlung in der Abhängigkeit ν^4 beachtet werden, siehe Term (1) in Gl. B.1.

Schwingungsniveaus über der Temperatur bei gegen Eins gehender, relativer Besetzungswahrscheinlichkeit (Term 2).

Beide Effekte zusammen führen nach LaPlant [146] zu einem Minimum des Temperaturfehlers als Funktion von Temperatur und Wellenzahl. Als Näherung gelte, dass die Position der Minima in Wellenzahlen in etwa der Temperatur in Kelvin entspricht. Für Temperaturen typischer Flüssigphasen bei Umgebungsdruck folgt damit ein zu betrachtender Bereich von ca. 300 cm^{-1} bis 400 cm^{-1} . Für diesen wird eine geschätzte Genauigkeit von 2 K bis 3 K unter typischen Messbedingungen² angegeben. Bei 1200 cm^{-1} seien nur noch 10 K Genauigkeit erreichbar. Messungen in aquatischer Umgebung lassen sich allerdings frühestens³ ab ca. 1600 cm^{-1} (entsprechend der Position der Deformationsschwingung) von Wasser auswerten.

Eine Nutzung der Temperaturmessung durch die Stokes-Antistokes-Relation ist subsumierend LaPlant zufolge, im betrachtbaren Wellenzahlbereich unzuweckmäßig, wenn, wie hier, Genauigkeiten im Bereich von einigen Zehntel Kelvin angestrebt werden. Insbesondere ist dies der Fall, wenn erschwerend kurze Messzeiten gewünscht sind. Die erzielbaren Signal zu Rausch Verhältnisse⁴ werden bei kurzen Messzeiten zusätzlich verringert.

²Genannt sind dort ca. 10^5 counts.

³Zwar werden unterhalb von 300 cm^{-1} Wasserbanden beobachtet und intermolekularen Schwingungsmoden zugeordnet [168], deren geringe Intensität lässt jedoch kaum eine quantitative Nutzung zu.

⁴Wird Photonenrauschen als dominierend angenommen, ist das Signal zu Rausch Verhältnis $\propto \sqrt{n}$.

B.2. Temperaturbestimmung für Ethanol und Erweiterbarkeit der Methode auf nicht Wasserstoffbrücken bildende Stoffe

Im Folgenden wird für Ethanol sowie für Toluol (als Beispiel für eine nicht Wasserstoffbrücken bildende Flüssigkeit) die Übertragung der in Kap. 4.2.2 beschriebenen Methode auf weitere Systeme geschildert.

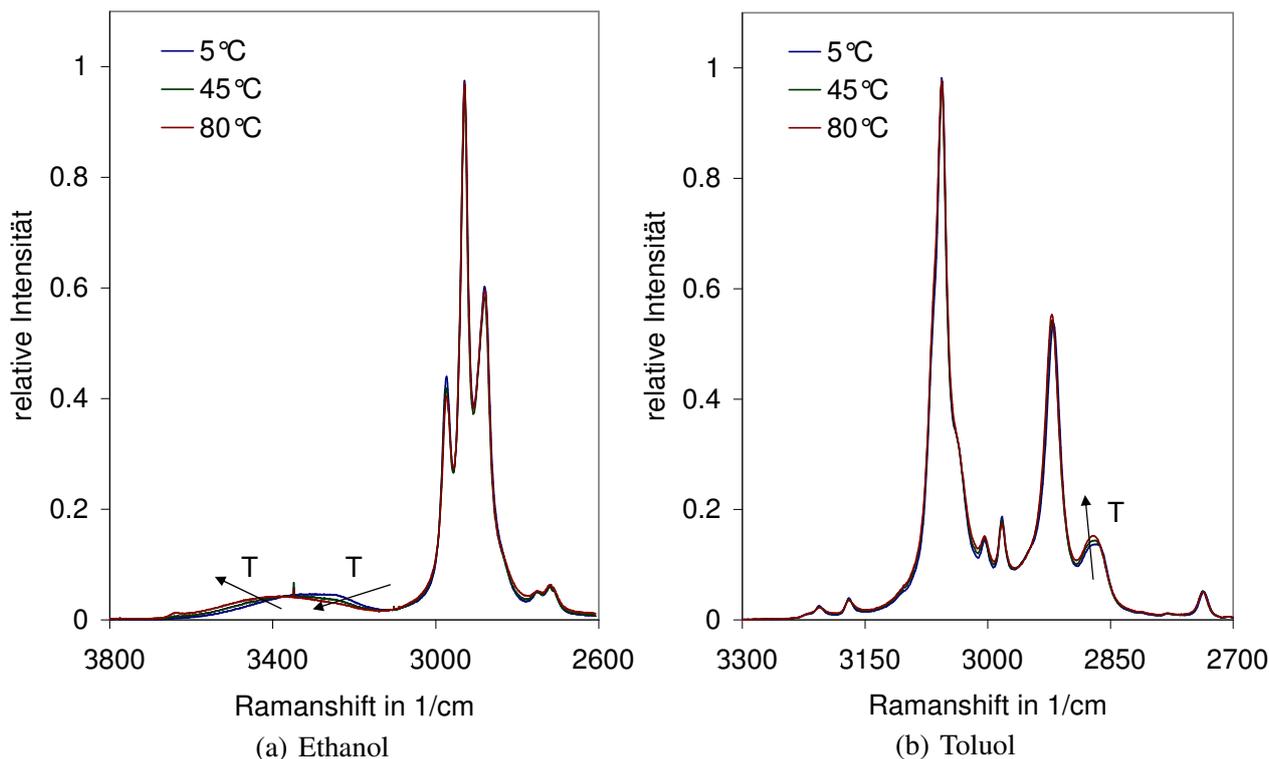


Abbildung B.1.: Ramanspektren von Ethanol und Toluol bei verschiedenen Temperaturen

Zurückgegriffen wird ebenso wie zur Temperaturbestimmung an Wasser, bzw. Butanol auf die automatisierte Peakgenerierung nach Alsmeyer [5]. Das Spektrum der niedrigsten sowie höchsten Temperatur wird durch jeweils eine Gruppe von Glockenprofilen modelliert. Spektren dazwischenliegender Temperaturen (in diesem Fall lediglich ein Spektrum bei 45 °C) werden als Kombination der Modellspektren betrachtet.

Abb. B.1(a) zeigt Spektren von Ethanol bei verschiedenen Temperaturen. Analog zur Bandenverschiebung bei Butanol (Kap. 4.2.2) kommt es mit steigender Temperatur zu einer Verschiebung der zwischen 3100cm^{-1} und 3600cm^{-1} gelegenen, gebundenen OH-Valenzbande hin zu größeren Ramanverschiebungen. Weiterhin ist die Ausbildung eines die freie OH-Valenzschwingung repräsentierenden Peaks bei ca. 3630cm^{-1} mit steigender Temperatur zu erkennen.

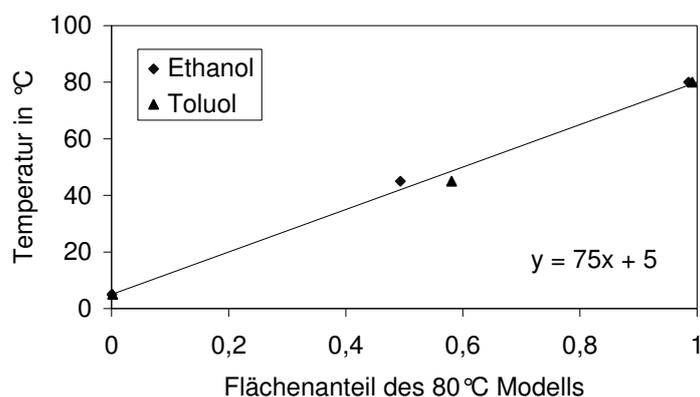


Abbildung B.2.: Temperaturbestimmung für Ethanol und Toluol

Auch wenn sich in Toluol durch eine fehlende Möglichkeit zur Bildung einer Wasserstoffbrücke keine Strukturen ähnlich Alkoholen oder Wasser ausbilden, unterliegt dessen Ramanspektrum ebenfalls Temperatureffekten. Spektren von Toluol verschiedener Temperaturen sind in Abb. B.1(b) dargestellt. Dessen aromatische CH- Streckschwingungen befinden sich bei größeren Ramanverschiebungen als alkoholische CH- Streckschwingungen [232].

Die Erstellung der Temperaturfunktion in Abb. B.2 erfolgt unter der Annahme einer linearer Änderung des Verhältnisses der integrierten Intensitäten eines Hoch- und eines Niedrigtemperaturmodells mit der Temperatur:

$$t = t_{min} + (t_{max} - t_{min}) \cdot \frac{A_{t_{max}}}{A_{gesamt}} \quad (\text{B.2})$$

Damit lässt sich unter Verwendung der IHM Methode mit der automatisierten Peakfreigabe nach [141] durch einfache lineare Interpolation unter Verwendung von Gl. B.2 eine Prognose auf ca. 3 K genau treffen (siehe Abb. B.2). Unter Zuhilfenahme weiterer Kalibrationsmessungen sind bei Ethanol ähnliche Genauigkeiten zu erwarten wie für Butanol. Selbst dieses rudimentäre Modell erreicht Genauigkeiten im Bereich der konkurrierenden Stokes-Antistokes Relation unter optimalen Messbedingungen (ca. 2 K bis 3 K) [146].

B.3. Untergrund von Alginat technischer Reinheit

In Abb. B.3 ist ein gegenüber Abb. 5.4 vergrößerter Spektralbereich einer Messung an Alginat technischer Reinheit dargestellt. Die Anregung erfolgt bei einer Wellenlänge von 514,5 nm. Das Absinken des Signals unterhalb von 550 nm ist auf das verwendete Farbfilter⁵ zurückzuführen. Die Erhöhung zwischen 650 nm und 695 nm ist Fluoreszenzen zuzuschreiben, ebenso der restliche Untergrund.

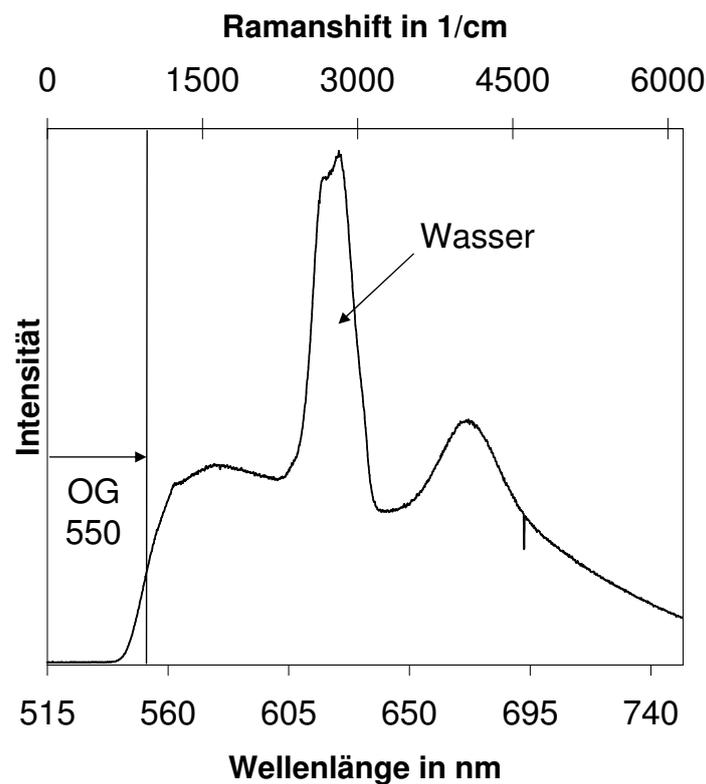


Abbildung B.3.: Untergrund von Alginat technischer Reinheit

Bei Aufnahmen in Y(Z,Y)X Polarisation (nicht dargestellt) ist die Intensität der Ramanbande stark verringert gegenüber den unpolarisierten Fluoreszenzen. Das verbleibende Wassersignal entspricht der senkrecht polarisierten⁶ Wasserbande.

⁵OG 550 5 mm

⁶Darstellung von Wasser in Y(Z,Y)X und Y(Z,Z)X bei Cunningham [47].

B.4. Butanolspektren

Ergänzend zu den Ausführungen in Kap. 4.2.2 sind im Folgenden Spektren der OH- und der CH-Valenzschwingung bei Betrachtung von jeweils nur einer Polarisationsrichtung abgebildet. Daraus ist zu entnehmen, dass es in der Bandenintensität einzelner Schwingungsübergänge starke Unterschiede in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung gibt. Treten in Y(Z,Z)X Polarisation noch alle charakteristischen Peaks des unpolarisierten Spektrums auf (siehe Abb. 4.4 und Abb. 4.5(a)), ist in Y(Z,Y)X Polarisation die freie OH-Schwingung bei ca. 3640 cm^{-1} kaum zu erkennen. Die im unpolarisierten Spektrum dominierenden vier CH-Peaks reduzieren sich in Y(Z,Y)X Polarisation auf zwei Peaks bei 2910 cm^{-1} und bei 2965 cm^{-1} . Es ist in Abgleich mit Abb. 4.5(b) anzunehmen, dass eine Temperaturabhängigkeit des Depolarisationsverhältnisses ebenso wie bei Wasser [47] einen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der dort dargestellten Peakparameter des unpolarisierten Spektrums hat.

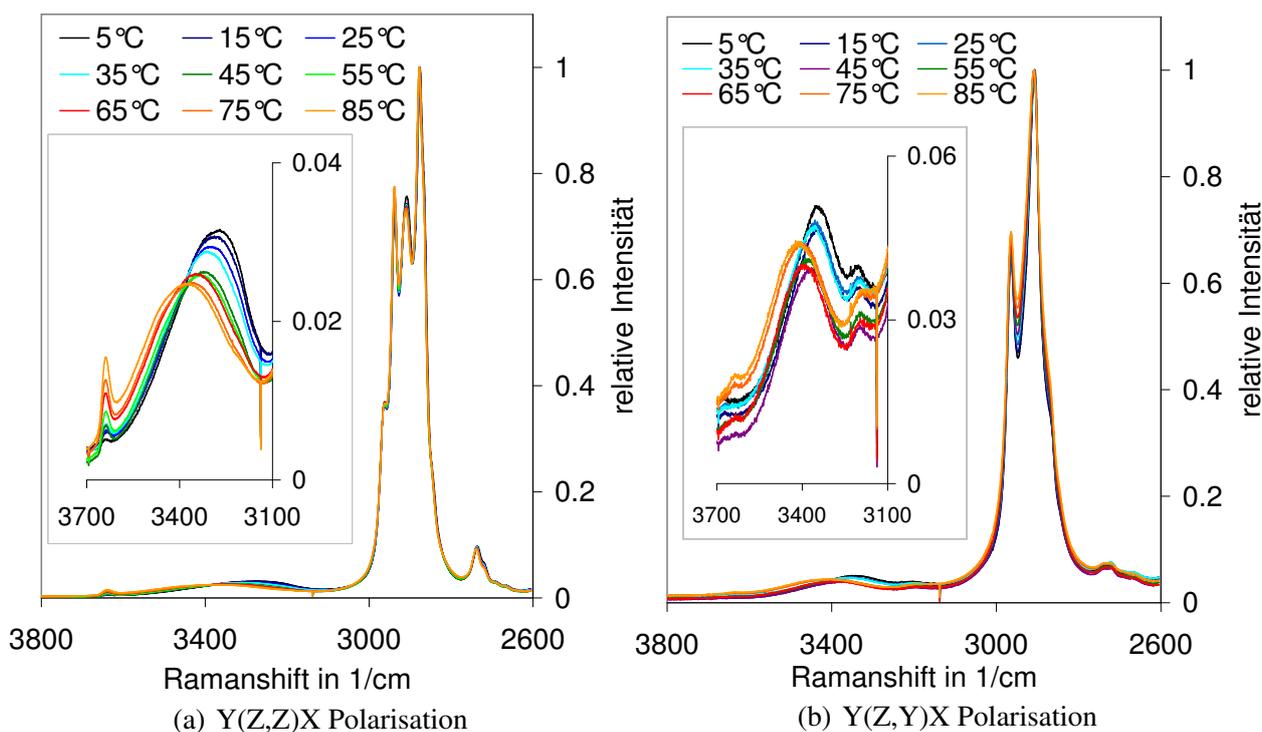


Abbildung B.4.: Ramanspektren von 1-Butanol bei unterschiedlicher Polarisation

B.5. Peakparameter

Tabelle B.1.: Parameter des Natriumalginatmodells

position	amplitude	half width	gaussian part
2934,14	1	33,149	0,999

Tabelle B.2.: Parameter des 5 °C Butanolmodells

position	amplitude	half width	gaussian part
2904,531	1,000	44,227	0,696
2875,712	0,699	9,943	0,467
2939,685	0,555	7,685	0,056
2965,411	0,407	9,451	0,480
2910,260	0,398	10,773	0,999
2736,707	0,089	17,539	0,158
2876,497	0,205	4,088	0,913
2864,248	0,380	5,991	0,887
3313,340	0,048	128,987	0,999
2844,425	0,048	6,033	0,999
2903,459	0,046	4,133	0,999
2736,109	0,040	8,189	0,662
2933,741	0,083	3,997	0,998
2717,568	0,033	6,913	0,973
2693,757	0,013	15,242	0,001
2670,301	0,013	30,939	0,001
2936,862	0,050	3,085	0,999
2604,813	0,007	8,217	0,500

Tabelle B.3.: Parameter des 85 °C Butanolmodells

position	amplitude	half width	gaussian part
2905,502	1,000	46,953	0,615
2874,467	0,833	12,813	0,999
2939,026	0,733	8,229	0,041
2965,288	0,386	9,691	0,437
2731,403	0,087	28,529	0,001
2910,245	0,450	11,613	0,999
2877,528	0,242	4,307	0,954
2864,842	0,142	5,052	0,999
2845,617	0,068	5,938	0,999
3397,149	0,043	144,673	0,999
2738,922	0,054	7,708	0,944
3638,592	0,017	14,381	0,999
2935,136	0,057	4,012	0,853
2919,585	0,026	5,357	0,825
2904,585	0,019	3,710	0,824
2667,346	0,010	18,223	0,044
2604,815	0,006	8,226	0,500
2717,611	0,006	3,058	0,501
2801,020	0,005	10,000	0,500
2983,965	0,002	2,195	0,500
2968,580	0,002	1,800	0,500

Tabelle B.4.: Parameter des 5 °C Wassermodells

position	amplitude	half width	gaussian part
3037,510	0,072	102,646	0,777
3208,753	0,767	101,105	0,855
3420,535	1,000	128,581	0,999
3600,989	0,097	52,575	0,690
3647,538	0,069	34,178	0,677

Tabelle B.5.: Parameter des 80 °C Wassermodells

position	amplitude	half width	gaussian part
3236,442	0,546	109,918	0,347
3448,604	1,000	124,398	0,999
3593,612	0,170	71,665	0,997
3641,664	0,067	37,834	0,904

C. Anhang: Diffusion

Mit der nach Smoluchowski 'inneren Wärmeenergie als dem eigentlichen Agens' der Brown'schen Molekularbewegung begründen sich diffusive Prozesse durch Impulsübertragung auf thermische Bewegungen des Solvents [64,227]. Als treibende Kraft für die Interdiffusion F_{μ_i} wird der Gradient des chemischen Potentials gesehen [106, 217], als Gegenkraft F_{η} viskose, Stokes'sche Reibung¹ ($Re < 0,1$) eines Teilchens mit dem hydrodynamischen Durchmesser d [64]:

$$\partial \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \Big|_{T,p,n_j} \right) = \partial \mu_i = F_{\mu_i} \partial r \quad F_{\eta} = -\pi \left(\frac{d}{2} \right)^2 \frac{24 \rho}{Re} \dot{r}^2 = -6\pi \frac{d}{2} \eta \dot{r} \quad (C.1)$$

In unendlicher Verdünnung ist die Relativgeschwindigkeit von Partikel zu Solvent gleich der Geschwindigkeit in Laborkoordinaten. Hiermit ergibt sich, unter Vernachlässigung von Trägheitskräften, für den Fluss $j_i'' = c_i \dot{r}$ die Diffusionsgleichung als Funktion der Mobilität M_i :

$$0 = \sum F_i = -\frac{\partial \mu_i}{\partial r} - 6\pi \frac{d}{2} \eta \dot{r} \Leftrightarrow j_i'' = -c_i \cdot \left(\frac{1}{6\pi \frac{d}{2} \eta} \right) \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial r} = -c_i \cdot M_i \cdot \frac{\partial \mu_i}{\partial r}. \quad (C.2)$$

Die messtechnische Observable ist nicht das chemische Potential, sondern die Konzentration eines Stoffes, so auch bei der quantitativen Ramanstreuung. Unter Benutzung der Aktivität a_i , bzw. des Aktivitätskoeffizienten γ_i , ergibt sich das Fick'sche Gesetz:

$$j_i'' = -c_i M_i \frac{\partial RT \ln a_i}{\partial r} = -\underbrace{(M_i \cdot RT)}_{D_i^E} \underbrace{\left(1 + \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial \ln x_i} \right)}_{\Gamma_i} \frac{c_i}{x_i} \frac{\partial x_i}{\partial r} = -D_i^F \frac{\partial c_i}{\partial r}. \quad (C.3)$$

Damit entspricht der Fick'sche Diffusionskoeffizient D_i^F [73] dem Produkt aus dem Einstein'schen Diffusionskoeffizienten D_i^E und einem die Nichtidealität des Systems beschreibenden Faktor² Γ_i ,

¹Dies gilt für großes Solut in kleinem Solvent [49]. Für gleichgroßes Solut/Solvent siehe [76].

²Binärsystem: $\Gamma_i = \Gamma_j$ (Gibbs-Duhem)

der den Gradienten der logarithmierten Aktivität nach dem logarithmierten Stoffmengenanteil beschreibt. Konzentrationseffekte auf die Diffusion werden weitestgehend in diesem *thermodynamischen Faktor*³ und in der Viskosität⁴ subsumiert. Zur Beschreibung von Binärdiffusionskoeffizienten in endlicher Verdünnung aus den Grenzdiffusionskoeffizienten gibt es eine Reihe von Berechnungsvorschriften⁵ [46, 48, 83, 101, 111, 111, 147, 200, 206, 262]⁶. Durchgesetzt haben sich hauptsächlich die an den Phänomenen der Feststoffdiffusion [50] angelehnte modifizierte Darkengleichung [202] und die Vignesgleichung [248]. Gemäß Pertler [190] lässt sich gerade für Binärsysteme mit großer Mischungslücke⁷ eine sehr gute lineare Näherung⁸ für die Konzentrationsabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten finden. Insbesondere gelte dies für das hier betrachtete 1-Butanol auf der wasserreichen Seite. Im Hinblick auf die an Hydrogelen angewendeten Modelle wird jedoch zumeist nur der Ansatz nach Fick verwendet.

³Berechenbar ist dieser z. B. unter Verwendung des NRTL Modells [221].

⁴Im einfachsten Fall durch den Faktor η_0/η [91].

⁵Des Weiteren existieren G^E [100] Modellen wie UNIQUAC [1] ähnliche Ansätze wie UNIDIF [123] und GC-UNIDIF [124].

⁶Vergleichende Übersichten finden sich bei Ghai [85], Riazi [203], Pertler [190].

⁷Der thermodynamische Faktor hat an der Binodalen eine Nullstelle, ebenso der Stofftransport [105].

⁸Begründet mit einer guten Linearisierbarkeit des thermodynamischen Faktors.

D. Anhang: Konstruktive Details

Tabelle D.1.: Stücklisten

Stückliste statische Messzelle			Stückliste durchströmte Messzelle		
Pos.	Menge	Benennung	Pos.	Menge	Benennung
1	1	Temperierbecken			
2	1	Beckenhalter	1	1	Quarzglasküvette
3	12	Zylinderkopfschr. M6x15	2	2	Kugelhalter/schwarz verzinkt
4	1	Unterer Küvettenhalter	3	2	Dichtring, Viton, 13 x 1,5
5	1	PT 100	4	2	Halterzylinderschwarz verzinkt
6	1	Hilfsrahmen	5	2	Schlauchanschluss
7	1	O-Ring NBR 35x2	6	3	Aufnahmeplatte
8	2	Quarzglasfenster	7	2	Verbindungshalter
9	1	Deckel	8	1	Distanzhülse
10	1	O-Ring NBR 84x3	9	2	Messschraubenhalter
11	1	Verschlussstift	10	2	Mikrometerschraube
12	1	O-Ring NBR 12 x 2	11	2	Gegenstück
13	1	Druckfeder 10x1	12	4	Druckfeder, 60x 8 x 0,7
14	1	Oberer Küvettenhalter	13	4	Stelling
15	1	O-Ring FKM 8x2	14	1	Grundplatte
16	1	Küvette 101.150-OS	15	1	Klemmwürfel
			16	4	Stange, d = 6 mm, l = 120 mm
			17	4	Stange, d = 6 mm, l = 130 mm
			18	5	Madenschraube, M3 x 3
			19	14	Madenschraube, M2,3 x 3
			20	8	Madenschraube, M2 x 3
			21	8	Schlitzschrauben, M2,3 x 4
			22	2	Innensechskantschraube, M6 x 6
			23	16	Innensechskantschraube, M4 x 5

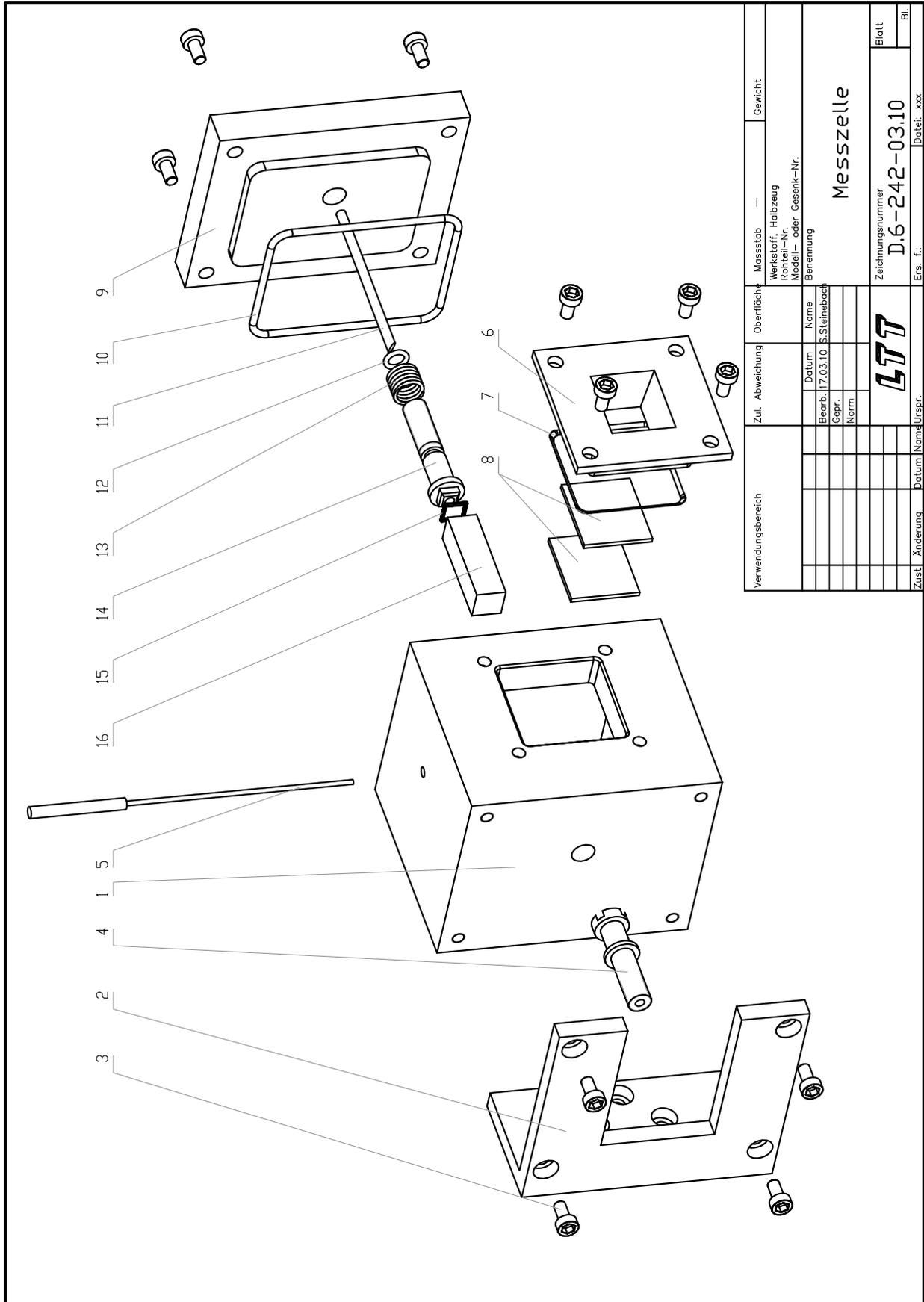


Abbildung D.2.: Explosionszeichnung der statischen Messzelle