

Optische pH-Messung unter Einsatz immobilisierter Styrylacridin-Farbstoffe

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

**Doktoringenieur
(Dr.-Ing.)**

von Dipl.-Ing. (FH) Ralf Müller

geb. am 3. Juli 1969 in Meißen

genehmigt durch die Fakultät für Elektrotechnik und Informationstechnik
der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg

Gutachter: Prof. Dr. rer. nat. Peter Hauptmann

Prof. Dr. rer. nat. Bertram Schmidt

Prof. Dr. rer. nat. Heiner Kaden

Promotionskolloquium am 11. November 2004

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg.

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. H. Kaden, unter dessen Leitung diese Arbeit in Meinsberg entstand, für die Überlassung des Themas, für die kontinuierliche Förderung und Unterstützung sowie für anregende Diskussionen bedanken.

Weiterhin danke ich allen Mitarbeitern des Kurt-Schwabe-Instituts, die durch ihre Hilfsbereitschaft und zahlreiche Diskussionen den Fortgang der Arbeit wesentlich unterstützt haben.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. P. Hauptmann danke ich für die Unterstützung bei der Einleitung des Promotionsverfahrens an der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg sowie für wertvolle Anregungen im Rahmen der Betreuung dieser Arbeit.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. U. Korn und Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. B. Michaelis danke ich für die Gewährung von hilfreichen Konsultationen im Vorfeld der Prüfungen, welche abzulegen waren.

Herrn Dr. P. Czerney und Herrn Dr. B. Schweder, Dyomics GmbH Jena, danke ich für die freundliche Überlassung von Materialien sowie zahlreiche Diskussionen.

An dieser Stelle möchte ich mich auch bei Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. F. Janowski und Herrn Dr. Enke, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, für anregende Diskussionen zu theoretischen Fragestellungen und ebenfalls für die freundliche Überlassung von Materialien bedanken.

Herrn Prof. Dr. rer. nat. habil. U. Guth danke ich für die Genehmigung zur Durchführung dieser Arbeit am Kurt-Schwabe-Institut.

Meiner Lebensgefährtin Grit Göckeritz danke ich für die vielseitige Unterstützung, Ermunterung und das aufgebrachte Verständnis während der Zeit der Anfertigung dieser Arbeit.

Meißen, den 21.4. 2004

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|----------|--|-----------|
| 0 | EINLEITUNG UND ZIELSTELLUNG..... | 3 |
| 1 | EINFÜHRUNG IN DIE THEMATIK SOWIE THEORETISCHE GRUNDLAGEN UND UNTERSUCHUNGEN | 5 |
| 1.1 | DEFINITION DES <i>pH</i> -WERTES | 5 |
| 1.2 | ACIDOCHROME FARBSTOFFE..... | 6 |
| 1.2.1 | <i>Funktionsweise</i> | 6 |
| 1.2.1.1 | Extinktion als Funktion des <i>pH</i> -Wertes (Kennlinie) | 6 |
| 1.2.1.2 | Spektrales Verhalten..... | 10 |
| 1.2.1.3 | Ionenstärkeeffekt (nichtspezifische Wechselwirkungen) | 11 |
| 1.2.1.4 | Spezifischen Wechselwirkungen | 14 |
| 1.2.2 | <i>Immobilisierung</i> | 15 |
| 1.2.2.1 | Methoden | 15 |
| 1.2.2.2 | Hydrophile Mikroumgebung [11, 18]..... | 16 |
| 1.2.2.3 | Hydrophobe Mikroumgebung | 17 |
| 1.3 | PVC MIT WEICHMACHERANTEIL ALS IMMOBILISIERUNGSMATRIX..... | 18 |
| 2 | OPTISCHE CHEMOSENSOREN FÜR DIE FLÜSSIGPHASE AUF ABSORPTIONSBASIS .. | 22 |
| 2.1 | OPTISCHE ANORDNUNGEN OHNE KONTINUIERLICHE WELLENLEITUNG | 22 |
| 2.2 | OPTISCHE ANORDNUNGEN MIT KONTINUIERLICHER WELLENLEITUNG | 23 |
| 3 | VERWENDETE MATERIALIEN | 25 |
| 3.1 | HYDROPHILE SUBSTRATE UND MATRICES..... | 25 |
| 3.1.1 | <i>Poröse Gläser</i> | 25 |
| 3.1.1.1 | Herstellung nach dem Sol-Gel-Verfahren | 26 |
| 3.1.1.2 | Herstellung nach dem VYCOR-Prozess | 26 |
| 3.1.1.3 | Immobilisierung von Farbstoffen an CPG-Granulaten | 27 |
| 3.1.1.4 | Vergleich von Sol-Gel mit CPG..... | 28 |
| 3.1.1.5 | CPG-Membranen | 29 |
| 3.1.2 | <i>Hydrogele [55, 56]</i> | 29 |
| 3.1.2.1 | Hydrogele auf Basis von 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)..... | 30 |
| 3.1.2.2 | Hydrogele auf Basis von Polyurethanen | 31 |
| 3.2 | PVC MIT WEICHMACHERANTEIL | 32 |
| 3.3 | STYRYLACRIDINABKÖMMLINGE ALS ACIDOCHROME FARBSTOFFE..... | 33 |
| 3.4 | PUFFERLÖSUNGEN | 35 |

| | | |
|----------|---|------------|
| 4 | EXPERIMENTELLES | 36 |
| 4.1 | UNTERSUCHUNGEN ZUR IMMOBILISIERUNGSMETHODE..... | 36 |
| 4.1.1 | <i>Versuchsaufbau</i> | 37 |
| 4.1.2 | <i>Poröse Glasmembranen</i> | 38 |
| 4.1.3 | <i>Hydrogelmembranen</i> | 39 |
| 4.1.4 | <i>PVC-Flüssigmembranen</i> | 41 |
| 4.2 | ERMITTLUNG DER OPTISCHEN EIGENSCHAFTEN VON MATRICES..... | 42 |
| 4.3 | KONSTRUKTION, AUFBAU UND HERSTELLUNGSTECHNOLOGIE VON OPTODEN | 43 |
| 4.3.1 | <i>Konstruktion</i> | 43 |
| 4.3.2 | <i>Aufbau</i> | 48 |
| 4.3.3 | <i>Herstellungstechnologie</i> | 49 |
| 4.4 | UNTERSUCHUNGEN MIT OPTODEN..... | 52 |
| 4.4.1 | <i>Messzelle</i> | 52 |
| 4.4.2 | <i>Signalverarbeitung, Elektronik und Faseroptik</i> | 52 |
| 4.4.2.1 | Untersuchungen mit einem Wellenlängenspektrum..... | 52 |
| 4.4.2.2 | Untersuchungen mit zwei Wellenlängen..... | 53 |
| 5 | ERGEBNISSE UND DISKUSSION | 60 |
| 5.1 | MESSUNGEN AN GELÖSTEN STYRYLACRIDINEN..... | 60 |
| 5.2 | UNTERSUCHUNGEN ZUR IMMOBILISIERUNG | 64 |
| 5.2.1 | <i>Hydrophile Substrate und Matrices</i> | 64 |
| 5.2.1.1 | Poröse Glasmembranen..... | 64 |
| 5.2.1.2 | Hydrogelmembranen..... | 74 |
| 5.2.1.3 | Diskussion und Zusammenfassung | 83 |
| 5.2.2 | <i>PVC-Flüssigmembranen</i> | 85 |
| 5.2.2.1 | Styrylacridin <i>BS121</i> | 85 |
| 5.2.2.2 | Styrylacridin <i>BS67</i> | 92 |
| 5.2.3 | <i>Diskussion und Zusammenfassung</i> | 94 |
| 5.3 | FUNKTION VON OPTODEN | 98 |
| 5.3.1 | <i>Optodenanordnungen ohne Beschichtung bzw. mit Beschichtung ohne Chromophor</i> | 98 |
| 5.3.2 | <i>Optische Eigenschaften von pH-sensitiven Membranen</i> | 102 |
| 5.3.3 | <i>pH-Optoden auf Basis von Styrylacridinen</i> | 104 |
| 5.3.3.1 | Copolymerisat aus HEMA, Benzoinmethylether und <i>BS121-EMA</i> | 104 |
| 5.3.3.2 | PVC-Flüssigmembran mit <i>BS121</i> | 110 |
| 5.3.3.3 | Anwendungstechnische Aspekte | 115 |
| 6 | ZUSAMMENFASSUNG..... | 117 |
| 7 | LITERATURVERZEICHNIS | 123 |
| 8 | VERZEICHNIS DER VERWENDETEN ABKÜRZUNGEN..... | 129 |

0 Einleitung und Zielstellung

Die Bestimmung des pH -Wertes ist eine der wichtigsten chemisch-analytischen Methoden überhaupt. Sie betrifft die Durchführung von Untersuchungen im Labor, den Ablauf und die Steuerung industrieller Prozesse (chemische Industrie, Biotechnologie, Abwasserreinigung, galvanische Prozesse u. v. a.), aber auch Anwendungen bei privaten Nutzern (so Aquarianer oder Kakteenliebhaber). Die Messung des pH -Wertes mit Hilfe von elektrochemischen Sensoren in Form von Glasmembranelektroden in verschiedensten Ausführungen [1] (mit Flüssig- oder Festableitung) ist eine etablierte und in der Praxis bewährte Messmethode. Dabei werden diese Messaufnehmer mit ein oder zwei pH -Standardlösungen (Pufferlösungen) kalibriert [1].

Es gibt eine Reihe von Anwendungen, in denen der Einsatz von pH -Elektroden problematisch oder sogar unmöglich ist. Das ist vor allem bei Messungen im Bereich starker elektromagnetischer Felder, in aggressiven Medien (so bei Anwesenheit von Fluoridionen) oder in Systemen mit sehr hohem pH -Wert der Fall. Weiterhin ist zuweilen nachteilig, dass elektrochemische Sensorsysteme stets ein Referenzelement benötigen und dadurch die Miniaturisierbarkeit von Elektrodensystemen eingeschränkt ist.

Vor diesem Hintergrund wird seit über zwei Jahrzehnten an optischen pH -Sensoren in Verbindung mit Lichtwellenleitern, den pH -Optoden, wissenschaftlich gearbeitet. Dabei werden pH -sensitive (azidochrome) Indikatoren (Farb- oder Fluoreszenzindikatoren, auch als Chromophore oder Fluorophore bezeichnet), deren spektrale Eigenschaften vom Protonierungsgrad abhängig sind, immobilisiert, und es wird eine optische, pH -abhängige Größe gemessen. Dabei kann es sich um eine reversible Änderung der Absorption, der Fluoreszenzintensität oder der Fluoreszenzabklingzeit handeln. Ein Grund für die Aktualität von pH -Optoden in der wissenschaftlichen Literatur ist die günstige Möglichkeit, Einwegsensoren bereitzustellen [2]. Ist die optisch sensitive Komponente, meist in Form einer dünnen Membran, in deren Entwicklung ein hohes Potential an chemischen und physikochemischen Kenntnissen einfließen muss, vorhanden, deutet sich an, dass eine Massenproduktion kostengünstig möglich sein könnte. Bereits Mitte der 90er Jahre wurde von der Firma AVL Medical (heute F. Hoffmann-La Roche Ltd.) ein Blutgasanalysator (pH , pO_2 , pCO_2) mit optischen Einwegsensormodulen entwickelt [3], der in den USA im Bereich des mobilen medizinischen Rettungsdienstes am Markt etabliert ist.

Die in den 80er Jahren gehegte Erwartung, wie sie in den Publikationen von Opitz et al. [4] über einen faseroptischen *pH*-Sensor auf der Basis des Fluoreszenzfarbstoffes Umbelliferon und Peterson et al. [5], der Phenolrot auf Polyacrylamid-Beads mit Hilfe einer Dialysemembran an der Spitze eines Lichtwellenleiters fixierte, beschrieben wird, hat sich in den 90er Jahren nicht bestätigt. Es wurde erkannt, dass *pH*-Optoden elektrochemische Elektroden nicht in voller Breite der Einsatzfälle ablösen können [6, 7]. Vielmehr sind es bestimmte Anwendungsgebiete, für die optische *pH*-Sensoren in Betracht kommen können (so der o. g. Blutgasanalysator). Gründe dafür liegen hauptsächlich in der nichtlinearen Kennlinienfunktion von Optoden, die eine Kalibrierung mit mehr als zwei *pH*-Standardlösungen notwendig machen, dem eingeschränkten dynamischen Messbereich, der sich in der Regel nur über zwei, im allgemeinen maximal drei *pH*-Einheiten erstreckt, dem relativ hohen Temperaturkoeffizienten für den Verlauf der Kennlinie und in der eingeschränkten Selektivität (Querempfindlichkeiten gegenüber der Ionenstärke sowie gegenüber Einzelionen). Keiner der genannten Nachteile kann ohne die Auseinandersetzung mit dem Selektivitätsproblem zufriedenstellend gelöst werden, so dass dieses eine Schlüsselstellung bei der Entwicklung von für die Praxis geeigneten *pH*-Optoden einnimmt. Beim Blutgasanalysator, als einer sehr wesentlichen Anwendung von Optoden, ist der physiologische Bereich $pH = 7,0 \dots 7,4$ relativ klein, und die Elektrolytzusammensetzung sowie die Ionenstärke variieren nur wenig. Wegen des genannten kleinen *pH*-Bereiches kann sogar auf eine Einpunktkalibrierung zurückgegriffen werden, wobei der Puffer in Einwegensormodulen untergebracht werden kann.

Zum Selektivitätsproblem sei hier noch darauf verwiesen, dass die Glasmembran-elektrode der selektivste elektrochemische Sensor überhaupt ist. Ionenselektive Elektroden für andere einwertige Kationen, wie K^+ oder Na^+ , erreichen dagegen nicht die Selektivität der Glaselektrode [8].

Die vorliegende Arbeit hat u. a. die Untersuchung *pH*-sensitiver Membranen bzw. *pH*-Optoden auf Basis neuartiger Derivate von 9-(4-Dialkylaminostyryl)-acridinen (vgl. Kapitel 3.3) zum Gegenstand¹. Diese Farbstoffe wurden von anderen Autoren noch nicht untersucht. Es wurde besonderes Augenmerk auf das Studium der Selektivität gelegt. Hinzu kommen für diese Arbeit Untersuchungen zu interdisziplinären Frage-

¹ Die in dieser Arbeit eingesetzten neuen Derivate von 9-(4-Dialkylaminostyryl)-acridinen wurden uns im Rahmen des AiF-Forschungsprojektes Nr. 12285 BR 1/2 freundlicherweise von Dyomics GmbH, Herrn Dr. Czerney, zur Verfügung gestellt. Es sei auch an dieser Stelle für die hilfreiche Unterstützung gedankt.

stellungen (optische, physikochemische und chemische), die sich im Gegensatz zu faser-optischen pH -Fluoreszenzoptoden bei pH -Absorptionsoptoden in komplizierter Art und Weise überlagern.

Zielstellung:

Die Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit besteht im Einzelnen darin, acidochrome Farbstoffe aus der Gruppe der Styrylacridine auf unterschiedliche Art und Weise in bzw. an unterschiedlichen Substratmaterialien zu immobilisieren und die sensorischen Eigenschaften, der vorerst planen Anordnungen für potentielle optische pH -Sensoren auf Absorptionsbasis zu untersuchen sowie für die erhaltenen Ergebnisse theoretische Erklärungen abzuleiten.

Die Zielstellung eines zweiten Teiles der Arbeit besteht darin, optische Sensorsysteme für die pH -Messung mit neuartigen Sensorköpfen unter Verwendung der im ersten Teil der Aufgabenstellung untersuchten pH -sensitiven Transducer aufzubauen und zu charakterisieren. Dabei sollen die im ersten Teil der Aufgabenstellung erhaltenen Ergebnisse mit den Eigenschaften des jeweiligen Sensorsystems verglichen werden.

1 Einführung in die Thematik sowie theoretische Grundlagen und Untersuchungen

1.1 Definition des pH -Wertes

Die aktive Wasserstoffionenkonzentration, die Wasserstoffionenaktivität (a_{H^+}), interessiert in den verschiedensten wissenschaftlichen und technischen Bereichen. Sie beeinflusst alle hydrochemischen oder biochemischen Umsetzungen, bei denen ein Protonenaustausch stattfindet, bzw. sie geht in thermodynamische und kinetische Berechnungen ein, sofern wässrige Phasen beteiligt sind. Die Definition des pH -Wertes ist bekanntlich:

$$pH = -\lg a_{H^+} = -\lg(c_{H^+} \cdot f_{H^+}) \quad (1)$$

| | | |
|-----------|-----|---|
| a_{H^+} | ... | Aktivität der Wasserstoffionen [mol L ⁻¹] |
| c_{H^+} | ... | Konzentration der Wasserstoffionen [mol L ⁻¹] |
| f_{H^+} | ... | Aktivitätskoeffizient für die Wasserstoffionen |

Für eingehendere Darstellungen zur Definition des pH -Wertes bzw. von pH -Skalen sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [1].

Neben anderen Parametern ist f_{H^+} eine Funktion der Ionenstärke J , die wie folgt definiert ist:

$$J = \frac{1}{2} \sum_i c_i \cdot z_i^2 \quad (2)$$

z_i ... Ladungszahl der Spezies i

Grundsätzlich ist die Aktivität einer einzelnen Ionenart nicht messbar, weil diese niemals allein vorkommt, sondern Kationen und Anionen immer gleichzeitig anwesend sind. Trotzdem lassen sich in der Praxis pH -Werte von wässrigen Lösungen mit der Wasserstoffelektrode bis auf $\Delta pH = \pm 0,01$ genau bestimmen, was jedoch thermodynamisch nicht exakt ist [1]. Da der reproduzierbare Aufbau von Messketten (Mess- plus Referenzelektrode) mit Wasserstoffelektroden technisch sehr hohe Anforderungen stellt, ist diese Methode in der praktischen pH -Messung wenig verbreitet. Vielmehr werden definierte wässrige Lösungen, die einen bestimmten pH -Wert bei einer vorgegebenen Temperatur bis auf 0,001 pH -Einheiten genau vorgeben, verwendet. Die gebräuchlichsten Lösungen sind nach Bates [9] definiert [National Bureau of Standards (NBS) – Skale]. Diese Skale hat mehrere Fixpunkte (pH -Standardlösungen), die voneinander unabhängig sind. Die Definition des pH -Wertes stammt aus der Elektrochemie, was ein grundsätzliches Problem für die Anwendung von pH -Optoden aufwirft: dieser Aspekt wird in Kapitel 1.2.1 ausführlich diskutiert.

1.2 Acidochrome Farbstoffe

Acidochrome Farbstoffe sind organische Verbindungen, deren Farbänderung auf einer Umlagerung des Moleküls durch Protonierung bzw. Deprotonierung (Aufnehmen oder Abspalten von Wasserstoffionen) beruht.

1.2.1 Funktionsweise

1.2.1.1 Extinktion als Funktion des pH -Wertes (Kennlinie)

Die meisten acidochromen Farbstoffe führen eine der im Folgenden dargestellten Gleichgewichtsreaktionen aus:



| | | |
|------------------------|-----|--|
| H_3O^+ | ... | Hydroniumion |
| HA^x | ... | protonierte Form eines acidochromen Farbstoffes A mit der Ladung x |
| A^x | ... | deprotonierte Form eines acidochromen Farbstoffes A mit der Ladung x |
| A | ... | Acidochromer Farbstoff |

Für die Reaktionen (3) und (5) handelt es sich um Dissoziationsgleichgewichte, bei denen *zwei* geladenen Spezies entstehen. Die Indikatoren sind selbst schwache Säuren. Farbstoffe, die der Reaktion (3) folgen, sind z. B. Methylrot, Thymolblau oder p-Nitrophenol, solche, die nach Reaktion (5) reagieren, sind z. B. Phenolrot oder Phenolphthalein.

Im Fall von Reaktion (4), die für diese Arbeit von besonderem Interesse ist, ist die deprotonierte Form des acidochromen Farbstoffes A eine elektrisch neutrale Substanz. Die positive Ladung der protonierten Form ist delocalisiert. Es handelt sich hier um nichtionogene Verbindungen, die lipophil und nicht wasserlöslich sind. Neben 9-(4-Dialkylaminostyryl)-acridinen (vgl. Kapitel 3.3) sind Methylgelb, Neutralrot oder Nilblau derartige Farbstoffe.

Die weiteren Herleitungen in Kapitel 1.2.1 sind auf den Fall bezogen, dass ein Gemisch aus organischem Lösungsmittel, Indikator und Pufferlösung vorliegt. Aus den Aktivitäten der in Reaktion (4) im Gleichgewicht stehenden Spezies lässt sich unter Anwendung des Massenwirkungsgesetzes die Dissoziationskonstante K des Indikators berechnen:

$$K = \frac{a_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot a_{\text{A}^0}}{a_{\text{HA}^+} \cdot a_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (6)$$

| | | |
|---------------|-----|--|
| a_i | ... | Aktivität der Spezies i |
| A^0 | ... | ladungsfreie deprotonierte Form eines acidochromen Farbstoffes A |
| HA^+ | ... | protonierte und einfach positiv geladene Form eines acidochromen Farbstoffes A |

Unter Verwendung der Henderson-Hasselbalch-Gleichung [10], die auf K basiert, und der in Gl. (1) gegebenen Definition für den pH -Wert erhält man folgende logarithmische Form für Gl. (6) [$pK = -\lg K$]:

$$pH = pK + \lg \frac{a_{\text{A}^0}}{a_{\text{HA}^+}} - \lg a_{\text{H}_2\text{O}} \quad (7)$$

pH ... pH -Wert des Gemisches organisches Lösungsmittel, Indikator und Pufferlösung

Die Aktivität des Wassers kann in wässrigen Lösungen mit $J < 4 \text{ M}$ mit guter Näherung gleich Eins gesetzt werden. In nichtwässrigen Lösungen kann der Term $\lg a_{\text{H}_2\text{O}}$ allerdings

nicht vernachlässigt werden. Da die Aktivitäten a_i Produkte von Konzentration c_i und Aktivitätskoeffizient f_i sind, kann Gl. (7) wie folgt umgeformt werden:

$$pH = pK + \lg \frac{c_{A^0}}{c_{HA^+}} + \lg \frac{f_{A^0}}{f_{HA^+}} - \lg a_{H_2O} \quad (8)$$

Die Konzentrationen c_{A^0} bzw. c_{HA^+} sind physikalisch über das Lambert-Beersche-Gesetz zugänglich. Schwieriger gestaltet sich die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten f_{A^0} und f_{HA^+} . Der Quotient f_{A^0}/f_{HA^+} ändert sich mit variierender Ionenstärke der Lösung [9, 11]. Ausführliche Ausführungen dazu erfolgen in Kapitel 1.2.1.3.

Ist \mathbf{a} das Konzentrationsverhältnis von c_{HA^+} zur totalen Menge des Farbstoffes A [mit Reaktion entsprechend (4)] in der Lösung ($c_{A^0+HA^+}$), können folgende zwei Gleichungen formuliert werden ($\mathbf{a} = 0 \dots 1$):

$$c_{HA^+} = \mathbf{a} \cdot c_{A^0+HA^+} \quad (9)$$

$$c_{A^0} = (1 - \mathbf{a}) \cdot c_{A^0+HA^+} \quad (10)$$

Unter Einbeziehung des Lambert-Beerschen-Gesetzes, bezogen auf c_{HA^+}

$$c_{HA^+} = \frac{1}{\mathbf{e}_{HA^+} \cdot d} \cdot \lg \left(\frac{I_0}{I} \right) = \frac{1}{\mathbf{e}_{HA^+} \cdot d} \cdot E \quad (11)$$

| | | |
|---------------------|-----|--|
| \mathbf{e}_{HA^+} | ... | molarer Extinktionskoeffizient der protonierten Form des Farbstoffes in der wässrigen Phase [$L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$] |
| d | ... | optische Weglänge [mm] |
| I_0 | ... | Intensität des einfallenden Lichtes |
| I | ... | Intensität des austretenden Lichtes |
| E | ... | Extinktion |

kann \mathbf{a} auch mit der folgenden Gleichung berechnet werden:

$$\mathbf{a} = \frac{E - E_0}{E_1 - E_0} \quad (12)$$

| | | |
|-------|-----|--|
| E | ... | gemessene Extinktion |
| E_0 | ... | gemessene Extinktion für $c_{HA^+} = 0$ |
| E_1 | ... | gemessene Extinktion für $c_{HA^+} = c_{A^0+HA^+}$ |

Demzufolge ist \mathbf{a} gleich Eins, wenn $c_{HA^+} = c_{A^0+HA^+}$. Mit

$$pK' = pK + \lg \frac{f_{A^0}}{f_{HA^+}} - \lg a_{H_2O} \quad (13)$$

und den Gl. (9) und (10) kann Gl. (8) wie folgt geschrieben werden:

$$pH = pK' + \lg \left(\frac{1 - \mathbf{a}}{\mathbf{a}} \right) \quad (14)$$

In Abb. 1 (links) sind Funktionswerte von Gl. (14) dargestellt ($pK' = 7$). Der Wert von pK' stellt demzufolge den pH -Wert dar, bei dem c_{A^0} und c_{HA^+} die gleiche Grösse aufweisen (vgl. auch Abb. 2). In der Praxis üblicher ist die Darstellung der Umkehrfunktion von Gl. (14), die keinen eingeschränkten Definitionsbereich hat, und sich ergibt zu:

$$a = \frac{10^{pK'}}{10^{pH} + 10^{pK'}} \quad (15)$$

In Abb. 1 (rechts) sind Funktionswerte von Gl. (15) dargestellt ($pK' = 7$). Gl. (15) kann in folgende allgemeine Form gebracht werden, die im Allgemeinen [12] für die Approximation von Funktionen mit sigmoidaler Form verwendet wird:

$$a = \frac{G_1 - G_2}{1 + \exp\left(\frac{pH - G_3}{G_4}\right)} + G_2 \quad (16)$$

$G_1 \dots G_4$... zu approximierende Koeffizienten

Für die Koeffizienten $G_1 \dots G_4$ ergibt sich folgende Bedeutung (bezogen auf Abb. 1 rechts):

$G_1 = 0$; untere Grenze des Wertebereiches

$G_2 = 1$; obere Grenze des Wertebereiches

$G_3 = 7$; pK'

$G_4 = -(1/\ln 10)$; Wert für die Steilheit

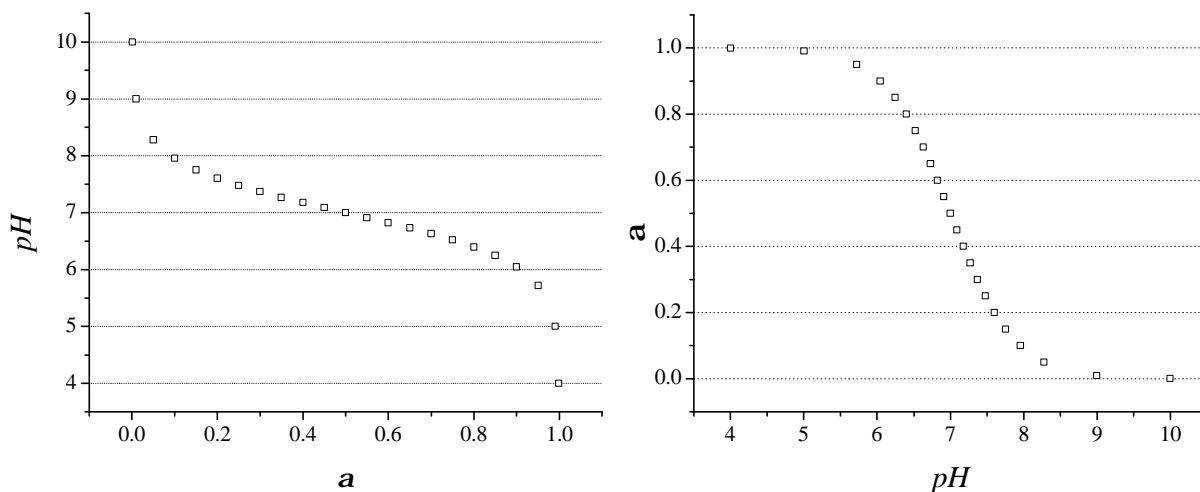


Abb. 1: Funktionswerte nach Gl. (14) [links] und Funktionswerte nach Gl. (15) [rechts], $pK' = 7$.

Durch geeignete Koeffizienten kann die Funktion nach Gl. (16) mit positiven bzw. negativen sowie vom Betrag her unterschiedlichen Steigungen beliebig im Koordinatensystem positioniert werden.

1.2.1.2 Spektrales Verhalten

Die folgenden Ausführungen beziehen sich weiterhin auf acidochrome Farbstoffe, die sich entsprechend Reaktion (4) verhalten. Die oben erwähnte Umlagerung des Farbstoffmoleküls infolge von pH -Änderungen, die zu einer Farbänderung führt, bewirkt, dass eine Form des Chromophors (A^0) mit einem bestimmten Absorptionsspektrum (markant ist im Allgemeinen eine Absorptionsbande mit einem Absorptionsmaximum auf der Wellenlängachse) verschwindet und die andere Form (HA^+) mit einem neuen Absorptionsspektrum auftritt (Abb. 2). Zwischen den zwei Absorptionsmaxima gibt es eine Wellenlänge, bei der die Absorption konstant bleibt. Der Schnittpunkt dieser Wellenlänge und der zugehörigen Absorption wird als isosbestischer Punkt [von iso und sbesis (griech., Auslöschung)] bezeichnet.

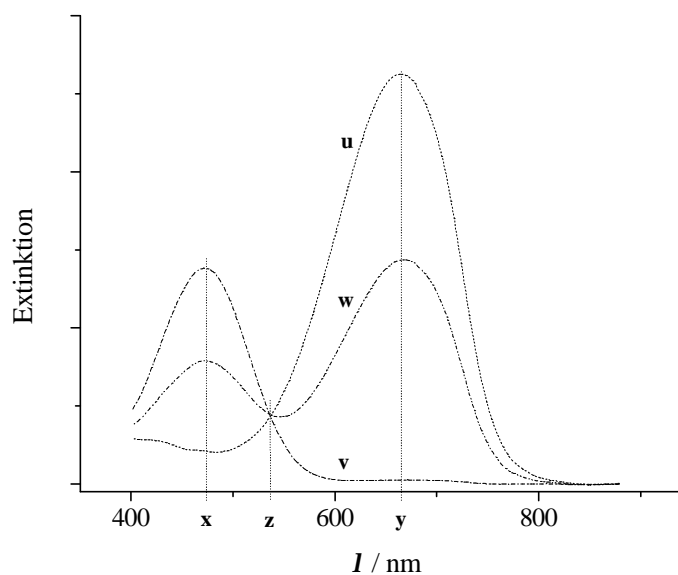


Abb. 2: Absorptionsspektren eines acidochromen Farbstoffes (beispielhaft): **u** für protonierte Farbstoffmoleküle HA^+ ($pH = 2,5$), **v** für deprotonierte Farbstoffmoleküle A^0 ($pH = 5,5$), **w** für Äquivalenzform ($c_{A^0} = c_{HA^+}$; $pH = 4,0$), **x** und **y** Absorptionsmaxima, **z** isosbestischer Punkt.

Acidochrome Farbstoffe zeigen in den meisten Fällen mehr als zwei Absorptionsmaxima (in Abb. 2 nicht mit dargestellt) und entsprechend mehr als einen isosbestischen Punkt.

1.2.1.3 Ionenstärkeeffekt (nichtspezifische Wechselwirkungen)

Aus Gl. (13) geht hervor, dass in pK' der Quotient f_{A^0}/f_{HA^+} eingeht. Es wurde oben bereits ausgeführt, dass dieser Quotient von der Ionenstärke der Lösung abhängig ist. Die Ursache besteht darin, dass HA^+ als geladene Spezies stärker als A^0 , das ungeladen ist, in Wechselwirkung mit den Ionen in der Lösung tritt. f_{A^0} kann mit guter Näherung auch bei sich ändernder Ionenstärke gleich Eins gesetzt werden. Zur Abschätzung des Aktivitätskoeffizienten f_{HA^+} , der eine Funktion der Ionenstärke ist, kann unter bestimmten Voraussetzungen (es werden nur die Coulomb-Kräfte berücksichtigt, die Lösung hat die gleiche Dielektrizitätskonstante wie das Lösungsmittel, $J < 0,1$ M) die Davies-Näherung, eine Variante der Debye-Hückelschen Gleichung, angewendet werden [9].

$$\lg f_i = -\frac{D \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}}{1 + a \cdot \sqrt{J}} + 0,1 \cdot J \quad (17)$$

| | | |
|-------|-----|---|
| f_i | ... | Aktivitätskoeffizient der geladenen Spezies i |
| z_i | ... | Ladungszahl der Spezies i |
| D | ... | 0,5092 (25 °C; wässrige Lösung; J in [mol L ⁻¹]) |
| a | ... | 1,0 für Davies-Näherung |
| J | ... | Ionenstärke der Lösung, in der sich Spezies i befindet [mol L ⁻¹] |

Es handelt sich um eine Gleichung, welche die nichtspezifischen Wechselwirkungen berücksichtigt. In Abb. 3 ist f_i bzw. $\lg f_i$ als Funktion der Ionenstärke für zwei unterschiedliche Ladungszahlen dargestellt.

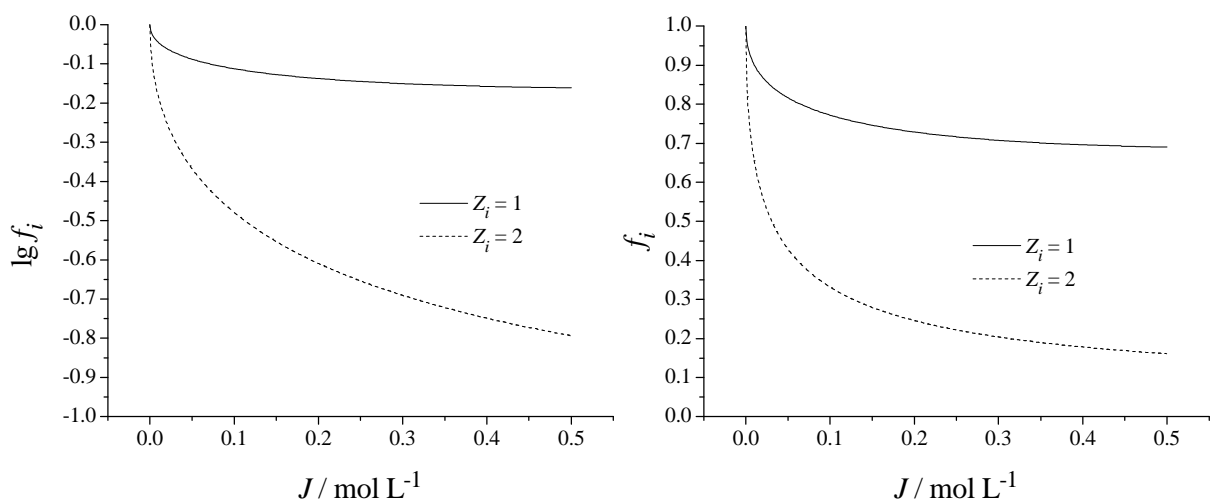


Abb. 3: f_i bzw. $\lg f_i$ berechnet nach Gl. (17) für zwei unterschiedliche Ladungszahlen.

Bezüglich Gl. (13) können folgende Aussagen getroffen werden: Der Wert für pK ist konstant und farbstoffspezifisch. Mit den oben eingeführten Annahmen $f_{A^0} = 1 = \text{konst.}$,

$a_{H_2O} = 1 = \text{konst.}$ und der Anwendung von Gl. (17) auf f_{HA^+} kommt man zu der Aussage $(pK'_{J=x} - pK'_{J \leq x}) \geq \text{Null}$. Berechnete Zahlenwerte sind in Tab. 1 enthalten. Dabei wurde $J = 0,01 \text{ M}$ als Bezug gewählt, so dass sich $\Delta pK'$ ergibt aus:

$$\Delta pK' = \left(\lg \frac{f_{A^0}}{f_{HA^+}} \right)_{J=x} - \left(\lg \frac{f_{A^0}}{f_{HA^+}} \right)_{J=0,01M} \quad (18)$$

Die Herleitungen oben beziehen sich auf Chromophore, die sich entsprechend Reaktion (4) verhalten.

Für Chromophore, die nach Reaktion (3) dissoziieren, stellt sich der zweite Term von Gl. (13) als $\lg(f_{A^-}/f_{HA})$ dar. Da hier der Aktivitätskoeffizient der geladenen Spezies A^- im Zähler steht, folgt mit $f_{HA} = 1 = \text{konst.}$ und $a_{H_2O} = 1 = \text{konst.}$ die Aussage

$(pK'_{J=x} - pK'_{J \leq x}) \leq \text{Null}$. Berechnungen für

$$\Delta pK' = \left(\lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}} \right)_{J=x} - \left(\lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}} \right)_{J=0,01M} \quad (19)$$

sind ebenfalls in Tab. 1 enthalten. Der Aktivitätskoeffizient f_{A^-} wurde wiederum unter Verwendung von Gl. (17) berechnet.

Für Chromophore, die nach Reaktion (5) dissoziieren, ist der zweite Term von Gl. (13) $\lg(f_{A^{2-}}/f_{HA^-})$. Beide Aktivitätskoeffizienten gehören zu geladenen Spezies und können nach Gl. (17) näherungsweise berechnet werden. Da hier der Aktivitätskoeffizient der Spezies mit der größeren Ladungszahl im Zähler steht, folgt ebenfalls die Aussage $(pK'_{J=x} - pK'_{J \leq x}) \leq \text{Null}$. Berechnungen für

$$\Delta pK' = \left(\lg \frac{f_{A^{2-}}}{f_{HA^-}} \right)_{J=x} - \left(\lg \frac{f_{A^{2-}}}{f_{HA^-}} \right)_{J=0,01M} \quad (20)$$

sind wiederum in Tab. 1 enthalten ($a_{H_2O} = 1 = \text{konst.}$).

Da die Ladungszahl in Gl. (17) quadratisch eingeht, ist eine relativ höhere Ionenstärkeabhängigkeit von pK' zu erwarten.

Eine Zusammenfassung der bisherigen Aussagen zum Einfluss der Ionenstärke auf pK' gibt Tab. 1.

Tab. 1: Vergleich zwischen berechneten sowie experimentellen Werten für $\Delta pK'$ für drei Indikatoren unterschiedlichen Ladungstyps (experimentelle Werte aus [9], J mit KCl eingestellt, $T = 25\text{ °C}$)

| Gleichgewichtsreaktion (Ladungstyp des Chromophors) | $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ | | $\text{HA}^+ + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^0$ | | $\text{HA}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^{2-}$ | | |
|--|--|---|--|---|--|---|-------|
| Ionenstärke J [mol L ⁻¹] | Berechnete Werte $\Delta pK' = \left(\lg \frac{f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}} \right)_{J=x}$ $-\left(\lg \frac{f_{\text{A}^-}}{f_{\text{HA}}} \right)_{J=0,01M}$ | $\Delta pK'$, experimentell ermittelt <i>p-Nitrophenol</i> | Berechnete Werte $\Delta pK' = \left(\lg \frac{f_{\text{A}^0}}{f_{\text{HA}^+}} \right)_{J=x}$ $-\left(\lg \frac{f_{\text{A}^0}}{f_{\text{HA}^+}} \right)_{J=0,01M}$ | $\Delta pK'$, experimentell ermittelt <i>Neutral-Rot</i> | Berechnete Werte $\Delta pK' = \left(\lg \frac{f_{\text{A}^{2-}}}{f_{\text{HA}^-}} \right)_{J=x}$ $-\left(\lg \frac{f_{\text{A}^{2-}}}{f_{\text{HA}^-}} \right)_{J=0,01M}$ | $\Delta pK'$, experimentell ermittelt <i>Phenolphthalein</i> | |
| | 0,005 | +0,012 | - | -0,012 | - | +0,038 | - |
| | 0,01 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 0,02 | -0,016 | -0,01 | +0,016 | +0,01 | -0,050 | -0,02 |
| | 0,05 | -0,043 | -0,02 | +0,043 | +0,03 | -0,140 | -0,07 |
| | 0,1 | -0,067 | -0,03 | +0,067 | +0,05 | -0,227 | -0,12 |
| | 0,5 | -0,116 | -0,21 | +0,116 | +0,12 | -0,493 | -0,38 |

Tab. 1 zeigt, dass bei bekanntem Ladungstyp des Chromophors mit Gl. (17) bis (20) der Verlauf von $\Delta pK'$ in Abhängigkeit von der Ionenstärke gut abgeschätzt werden kann ($J < 0,1 \text{ M}$, es ist nur ein Salz vorhanden, das J bestimmt). Weiterhin ist zu sehen, dass bei Verwendung von Phenolphthalein auch experimentell die größten Werte für $\Delta pK'$ auftreten. Daher sind Chromophore und Fluorophore mit einer derartigen Ladungsart für die Verwendung im Zusammenhang mit pH -Optoden unvorteilhaft [13].

1.2.1.4 Spezifischen Wechselwirkungen

Für höhere Ionenstärken ($J > 0,1 \text{ M}$) ist die nichtspezifische Wechselwirkungstheorie nach Debye-Hückel bzw. Davies nicht mehr anwendbar [9, 11, 14]. Dies trifft besonders dann zu, wenn mehr als ein Salz vorhanden ist. Zu den bereits ausführlich beschriebenen nichtspezifischen Effekten kommen Vorgänge, die spezifischer Natur sind, hinzu. Demnach hängen Änderungen von $\Delta pK'$ nicht nur von der Ladungsart des Chromophors und der Gesamtionenstärke, sondern auch von der spezifischen Beschaffenheit der ionischen Umgebung des Chromophors, von der Elektrolytzusammensetzung, ab. Janata [11] verweist in diesem Zusammenhang auf die sogenannte spezifische Wechselwirkungstheorie von Guggenheim [15]. Unter Einbeziehung dieser Theorie ergibt sich Gl. (17) in folgender Form:

$$\lg f_i = -\frac{D \cdot z_i^2 \cdot \sqrt{J}}{1 + b \cdot \sqrt{J}} + \sum_k \in(i, k, J) M_k \quad (21)$$

| | | |
|-------|-----|---|
| b | ... | 1,5 |
| k | ... | Laufvariable über alle Ionen, die das Ion i umgeben (in der Lösung) |
| M_k | ... | Molarität des Ions k |
| \in | ... | Funktion |

Der Funktionswert $\in(i, k, J)$ ergibt sich definitionsgemäß mit Null, wenn die Ladungen der Spezies i und k das gleiche Vorzeichen tragen. Andernfalls gilt Gl. (22):

$$\in(i, k, J) = \frac{\left(\lg f_{ki}^\circ + |z_k \cdot z_i| \cdot \frac{D \cdot \sqrt{J}}{1 + b \cdot \sqrt{J}} \right) \cdot (|z_k + z_i|)^2}{4 \cdot J} \quad (22)$$

| | | |
|----------------|-----|---|
| z_k | ... | Ladungszahl der Spezies k |
| f_{ki}° | ... | Durchschnitt aus den Zahlenwerten der Aktivitätskoeffizienten der Spezies k und i , wenn sich J nur aus diesen Spezies ergibt, wobei die Konzentration von i ihren Ausgangswert beibehält |

Ist i die geladene Spezies eines Chromophors, hängt die Funktion $\in(i, k, J)$ von der Art des Chromophors (chemischer Typ und Ladungstyp) und von der spezifischen Zusammensetzung der Elektrolytlösung ab.

Für Chromophore entsprechend Reaktion (4) lässt sich unter der Annahme, dass ungeladene Spezies weder nichtspezifische noch spezifische Wechselwirkungen eingehen ($f_{A^0} = 1 = \text{konst.}$), Gl. (13) wie folgt schreiben:

$$pK' = pK - \lg f_{HA^+} - \lg a_{H_2O} \quad (23)$$

Wird Gl. (21) auf f_{HA^+} angewendet und in Gl. (23) eingesetzt, ergibt sich:

$$pK' = pK - \left(-\frac{D \cdot \sqrt{J}}{1 + b \cdot \sqrt{J}} + \sum_k \epsilon (HA^+, k, J) M_k \right) - \lg a_{H_2O} \quad (24)$$

Wird Gl. (24) auf eine Lösung angewendet, bei der die Ionenstärke hauptsächlich durch die Salze KCl und KBr verursacht wird (beispielhaft), so wird erhalten:

$$pK' = pK - \left(-\frac{D \cdot \sqrt{J}}{1 + b \cdot \sqrt{J}} + \epsilon (HA^+, Cl^-, J) M_{KCl} + \epsilon (HA^+, Br^-, J) M_{KBr} \right) - \lg a_{H_2O} \quad (25)$$

Gl. (25) zeigt, dass für Chromophore entsprechend Reaktion (4) besonders variierende Anionen spezifische Wechselwirkungen und damit Änderungen von $\Delta pK'$ auslösen können. Experimentelle Werte für Chromophore mit diesem Ladungstyp sind aus der Literatur nicht bekannt.

Für Chromophore entsprechend Reaktion (3) sind es demzufolge besonders variierende Kationen, die auf Grund von spezifischen Wechselwirkungen Änderungen von $\Delta pK'$ verursachen können. Für Methylrot beträgt $\Delta pK' = -0,12$ *pH*-Einheiten (nach [9]), wenn die Ionenstärke ($J = 0,5$ M) statt von KCl durch NaCl verursacht wird.

1.2.2 Immobilisierung

1.2.2.1 Methoden

Für die Entwicklung von *pH*-Optoden ist es notwendig, einen acidochromen Farbstoff an einem Substrat oder in einer Matrix zu immobilisieren. An Immobilisierungstechniken werden zum Teil konträre Anforderungen gestellt: Zum einen muss das Chromophor für Ionen zugänglich sein, d. h. die Immobilisierungsmatrix bzw. die Struktur des Substrates muss eine hohe Permeabilität für Ionen aufweisen. Zum anderen ist eine Desorption des Chromophors aus der Matrix bzw. vom Substrat weg unerwünscht. Im Folgenden seien grundlegende Immobilisierungstechniken kurz erläutert [16].

Einschluss des Chromophors in einer Immobilisierungsmatrix

Diese Methode, auch als adsorptive Immobilisierung bezeichnet, stellt eine der geläufigsten Techniken dar. Besonders geeignet als Matrix sind lösliche organische Polymere (so Polyvinylchloride bzw. Polyvinylacetate mit Weichmacheranteil, Polyurethane) oder Sol-Gel-Membranen. Prinzipiell kann aus einem Lösungsmittel, einem Polymer und einem Chromophor ein Cocktail (ein für Immobilisierungstechniken oft verwendeter Begriff) hergestellt werden, aus dem mit unterschiedlichen Verfahren (Spin-Coating, Tauchverfahren) sensitive Membranen erzeugt werden können. Die Vorteile dieser Methode liegen in der einfachen, reproduzierbaren Schichtpräparation und vor allem in der Variabilität bei der Zusammensetzung der Membranen. Nachteilig ist die oft ungenügende Verankerung des Chromophors in der Matrix, welche einen Farbstoffaustrag zur Folge haben kann.

Kovalente Anbindung von Chromophoren

Um Chromophore an porösen kristallinen Substraten zu immobilisieren, kann der Indikator kovalent über geeignete funktionelle Gruppen gebunden werden. Zur Realisierung müssen in der Regel aufwändige Synthesen zur Derivatisierung des modifizierten Chromophors bzw. Oberflächenmodifizierungen des Substrats durchgeführt werden.

Eine andere Möglichkeit der Einteilung von Immobilisierungstechniken, die hier angewendet werden soll, ist die Gliederung in hydrophile bzw. hydrophobe Träger der Farbstoffkomponente. Diese Eigenschaft des Trägers beeinflusst die Mechanismen, die zur Signalgewinnung führen, maßgeblich [17].

1.2.2.2 Hydrophile Mikroumgebung [11, 18]

Die Immobilisierung von Farbstoffen beispielsweise an porösen Gläsern oder in Hydrogelen hat jeweils eine hydrophile Mikroumgebung zur Folge. Detaillierte Ausführungen zu den in dieser Arbeit eingesetzten Materialien sind in Kapitel 3 enthalten.

Die Ausführungen in Kapitel 1.2.1 befassen sich mit den Auswirkungen der Wechselwirkungen zwischen den Farbstoffmolekülen bzw. Farbstoffionen und anderen Ionen, wenn sich der Farbstoff in einer wässrigen Lösung befindet.

Für die Immobilisierung von Chromophoren an hydrophilen Substraten bzw. in hydrophilen Matrices besteht der Unterschied zu den Ausführungen in Kapitel 1.2.1 darin, dass die Gleichgewichtseinstellung zwischen deprotonierter und protonierter Form des Farbstoffes zwischen dem Volumen der Lösung und der Oberfläche eines Substrates bzw.

einer Matrix stattfindet. Daher muss Gl. (8) für diesen Fall in folgender Form formuliert werden:

$$pH_{Obfl.} = pK_{Obfl.} + \lg\left(\frac{c_{A^0}}{c_{HA^+}}\right)_{Obfl.} + \lg\left(\frac{f_{A^0}}{f_{HA^+}}\right)_{Obfl.} - \lg(a_{H_2O})_{Obfl.} \quad (26)$$

Das bedeutet, dass alle obigen Ausführungen, die mit Gl. (8) im Zusammenhang stehen, auf Gl. (26) übertragen werden müssen. So ist die Aktivität von Wasser in Grenzschichten nicht vernachlässigbar. Weiterhin können Ionen an Oberflächen spezifisch adsorbiert werden. Hinzu kommt, dass die Aktivitätskoeffizienten von Spezies, die sich auf einer Oberfläche bzw. in Grenzschichten befinden, sich vom Wert in der Volumenphase unterscheiden. Für a_{H^+} bzw. den pH -Wert existiert folgender Zusammenhang:

$$pH_{Obfl.} = pH_{Volumenphase} + \frac{N \cdot e \cdot \gamma}{RT \cdot \ln 10} \quad (27)$$

N ... Avogadro-Konstante [mol^{-1}]
 e ... Elementarladung [As]
 γ ... Oberflächenpotential [V]

Das Oberflächenpotential hängt u. a. vom Konzentrationsprofil aller sich in der Grenzschicht befindenden ionischen Spezies ab. Somit beeinflusst jede ionische Spezies, die in der Grenzschicht adsorbiert ist, den Wert von $pH_{Obfl.}$. Weiterhin wird das Oberflächenpotential von ionisierbaren Gruppen, die sich direkt auf der Oberfläche des Substrates befinden, mit bestimmt. Dabei hängt die Dichte der ionisierbaren Gruppen von der chemischen Zusammensetzung und von der Morphologie der Oberfläche ab. Somit kann zusammenfassend festgehalten werden, dass die Oberfläche bzw. die Grenzschicht, an bzw. in der sich das Chromophor befindet, selbst Säure-Base-Eigenschaften besitzt, die sich im Wert von $pH_{Obfl.}$ widerspiegeln.

Die Gleichungen (13) und (18) bis (20) müssen ebenfalls mit Indices gemäß Gl. (26) versehen werden, damit sie für die Immobilisierung von Farbstoffen an hydrophilen Substraten bzw. in hydrophilen Matrices Gültigkeit erlangen. Im Folgenden wird vorausgesetzt, dass experimentell ermittelte Werte von $pK'_{Obfl.}$ für hydrophile Immobilisierungen mit pK' bezeichnet werden.

1.2.2.3 Hydrophobe Mikroumgebung

Die Immobilisierung von Farbstoffen beispielsweise in Polyvinylchloriden mit Weichmacheranteil oder in Siliconen hat jeweils eine hydrophobe Mikroumgebung für den Farbstoff zur Folge. Die nichtspezifischen und spezifischen Wechselwirkungen zwischen

den Farbstoffmolekülen bzw. Farbstoffionen und den Ionen der Lösung wirken im Fall einer hydrophoben Mikroumgebung nicht, da die hydratisierten Ionen der Lösung den immobilisierten Farbstoff nicht ohne weiteres erreichen können. Dennoch ist es möglich Vorkehrungen zu treffen, damit einzelne Ionenarten die Grenzfläche zwischen wässriger Lösung und Immobilisierungsmatrix überwinden können. Beispielsweise können hydrophile Ionen aus der wässrigen Lösung mit speziellen organischen Verbindungen, die sich in der Immobilisierungsmatrix befinden, Komplexe formieren.

In dieser Arbeit werden hydrophobe Immobilisierungsmatrices in Form von Polyvinylchlorid mit Weichmacheranteil untersucht. In Kapitel 1.3 ist bezüglich dieser Problematik eine kurze Einführung in Verbindung mit theoretischen Untersuchungen enthalten.

1.3 PVC mit Weichmacheranteil als Immobilisierungsmatrix

Für die Immobilisierung von Ionophoren (ionenselektive organische Komponenten) sowie weiterer Zusätze (so anionische lipophile Austauschzentren: Kaliumtetrakis-(4-chlorophenyl)-borat [KTB], Natriumtetraphenylborat [19]) für ionenselektive Elektroden [8, 20, 21] sind Membranen aus Polyvinylchlorid (PVC) mit Weichmacheranteil seit ca. drei Jahrzehnten bekannt. Flüssigmembranelektroden, wie diese Art von elektrochemischen Sensoren auch genannt wird, sind auch zur Messung des *pH*-Wertes existent, sie erreichen jedoch im Vergleich mit Glasmembranelektroden geringere Selektivitäten [1].

Für die Herstellung von ionenselektiven Optodenmembranen verwendeten erstmals Morf und Simon [22, 23] PVC-Flüssigmembranen zur Ermittlung von Ionenkonzentrationen (K^+ , Na^+ u. a.), allerdings nicht für *pH*-Optoden. Da die Protonierung eines Chromophors die sensorische Grundlage bildete, wiesen die vorgestellten ionenselektiven Optodenmembranen Querempfindlichkeiten gegenüber dem *pH*-Wert auf. Es gibt weitere Arbeiten, in denen diese Überlegungen zur optochemischen Erfassung von verschiedenen Kationen und Anionen aufgegriffen wurden [24-26].

Zur Membranerzeugung, sowohl für Elektroden- als auch Optodenmembranen, wird allgemein ein Cocktail unter Zugabe von PVC, Weichmacher, Ionophor bzw. Chromophor oder parallel von beiden Komponenten, der genannten weiteren Zusätze sowie Lösungsmittel [vor allem von Tetrahydrofuran (THF)] hergestellt. Dieser Cocktail kann durch Spin Coating oder Tauchverfahren in dünner Schicht auf Substrate aufgebracht werden. Durch Verdampfen des Lösungsmittels entsteht eine Poly-

membran. Als Weichmacher stehen unterschiedliche Substanzen zur Verfügung {z. B. Bis(2-ethylhexyl)adipat [DOS] oder Tris(2-ethyl-hexyl)phosphat [TOP]}.

Die folgende Theorie der Funktion kationenselektiver Optodenmembranen, hier für einwertige Kationen erläutert, ist prinzipiell aus der Literatur bekannt [24].

Enthält eine Flüssigmembran aus PVC mit Weichmacheranteil als organische Phase ein lipophiles anionisches Austauschzentrum, hier beispielhaft in Form des Anions von Kaliumtetrakis-(4-chlorophenyl)-borat (TB^-), einen ungeladenen acidochromen Farbstoff A, der sich gemäß Reaktion (4) verhält, und ein kationenselektives Ionophor L [hier für einwertige Kationen M^+], so werden auf Grund der Elektroneutralität selektiv hydrophile Kationen M^+ sowie Wasserstoffionen H^+ aus der wässrigen Probelösung in die organische Membranphase aufgenommen. Diese Vorgänge sind in Abb. 4 grafisch dargestellt. Das System wird auch als Kationenaustauschsystem bezeichnet.

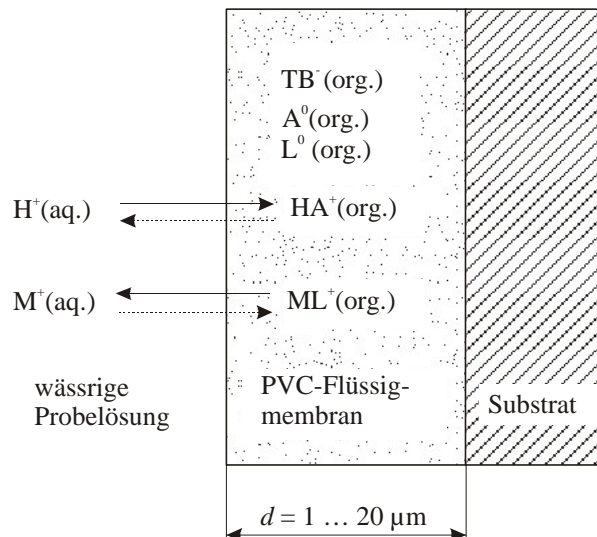


Abb. 4: Schematische Darstellung für die Funktionsweise einer PVC-Flüssigmembran mit dem Kationenaustauschsystem [in organischer Phase (org.), in wässriger Phase (aq.)].

| | |
|--------------|---|
| $A^0(org.)$ | deprotonierte Farbstoffmoleküle |
| $L^0(org.)$ | unkomplexierte Ionophormoleküle |
| $HA^+(org.)$ | protonierte Farbstoffmoleküle |
| $ML^+(org.)$ | komplexierte Ionophormoleküle |
| $TB^-(org.)$ | Anionen von Kaliumtetrakis-(4-chlorophenyl)-borat |
| $H^+(aq.)$ | Wasserstoffionen |
| $M^+(aq.)$ | einwertige Kationen |

$A^0(org.)$ und $L^0(org.)$ stehen in Konkurrenz zueinander und können die protonierte Form $HA^+(org.)$ bzw. den Komplex $ML^+(org.)$ bilden. Die Protonierung bzw. Komplexierung sowie die zugehörigen Rückreaktionen finden in der Grenzschicht zwischen wässriger Probelösung und organischer Phase statt.

Zur Gewährleistung der Elektroneutralität gilt für die organische Membranphase:

$$c_{HA^+(org.)} + c_{ML^+(org.)} = c_{TB^-(org.)} \quad (28)$$

Unter der Annahme von idealen Gleichgewichtsprozessen zwischen der Flüssigmembran und der Probelösung, d. h. beispielsweise es findet keine Assoziatbildung statt, kann das gesamte Gleichgewicht in der folgenden Form geschrieben werden:



Da PVC-Flüssigmembranen hydrophob sind, kann die Art der wässrigen Probelösung (so Ionenstärke, enthaltene Ionenarten) die Aktivitätskoeffizienten der in der Flüssigmembran gelösten Spezies nicht beeinflussen. Diese Tatsache ist der Unterschied zu hydrophilen Immobilisierungsmatrices. Erklärungen dazu sind in Kapitel 1.2.2.3 enthalten. So können für die Aufstellung der Gleichgewichtskonstante K_{PVC} von Reaktion (29) derartige Aktivitätskoeffizienten gleich Eins gesetzt werden:

$$K_{PVC} = \frac{a_{M^+}}{a_{H^+}} \cdot \left(\frac{c_{L^0(org.)} \cdot c_{HA^+(org.)}}{c_{A^0(org.)} \cdot c_{ML^+(org.)}} \right) \quad (30)$$

Ist \mathbf{a}_{org} das Konzentrationsverhältnis von $c_{HA^+(org.)}$ zur Gesamtkonzentration des Farbstoffes A in der organischen Membranphase $[c_{A^0+HA^+(org.)}]$, können folgende zwei Gleichungen formuliert werden ($\mathbf{a}_{org} = 0 \dots 1$):

$$c_{HA^+(org.)} = \mathbf{a}_{org} \cdot c_{A^0+HA^+(org.)} \quad (31)$$

$$c_{A^0(org.)} = (1 - \mathbf{a}_{org}) \cdot c_{A^0+HA^+(org.)} \quad (32)$$

$c_{A^0+HA^+(org.)}$... Gesamtkonzentration des Farbstoffes A in der organischen Membranphase

Die Ausführungen im Zusammenhang mit den Gleichungen (11) und (12) werden von \mathbf{a} auf \mathbf{a}_{org} übertragen und hier nicht noch einmal im Einzelnen aufgeführt. Für die Gesamtkonzentration des kationenselektiven Ionophors L in der Membranphase $[c_{L^0+ML^+(org.)}]$ gilt folgende Gleichung:

$$c_{L^0+ML^+(org.)} = c_{ML^+(org.)} + c_{L^0(org.)} \quad (33)$$

$c_{L^0+ML^+(org.)}$... Gesamtkonzentration des Ionophors L in der organischen Membranphase

Durch die Gleichungen (28) sowie (31) bis (33) kann Gl. (30) in der folgenden Form, die für den Farbstoff A und das Ionophor L nur noch die jeweilige Gesamtkonzentration enthält, geschrieben werden:

$$K_{PVC} = \frac{a_{M^+}}{a_{H^+}} \cdot \left(\frac{\left(\frac{c_{L^0+ML^+(org.)}}{c_{TB^-(org.)} - (a_{org} \cdot c_{A^0+HA^+(org.)})} - 1 \right) \cdot a_{org}}{1 - a_{org}} \right) = \frac{a_{M^+}}{a_{H^+}} \cdot F(a_{org}) \quad (34)$$

F ... Funktion

Durch Logarithmierung kann Gl. (34) in der folgenden Form geschrieben werden ($pH = -\lg a_{H^+}$; $pK_{PVC} = -\lg K_{PVC}$):

$$pH = -pK_{PVC} - \lg a_{M^+} + \lg \left(\frac{1}{F(a_{org})} \right) \quad (35)$$

Gl. (35) zeigt, dass der über a_{org} ermittelte pH -Wert zusätzlich von der Aktivität a_{M^+} abhängt, was in Abb. 5 (rechts) grafisch dargestellt ist. Gl. (35) kann ebenfalls nach $-\lg a_{M^+}$ umgestellt werden, womit man zu einer Kennliniengleichung für die a_{M^+} -selektive PVC-Flüssigmembran gelangt. Diese Selektivität ist jedoch nur bei einem konstanten pH -Wert gegeben.

Für diese Arbeit ist es wichtig, Gl. (34) in Form von Gl. (35) zu betrachten. Somit kann dargestellt werden, wie sich unterschiedliche Aktivitäten a_{M^+} auf die Umkehrfunktion von Gl. (35) (α_{org} ist eine Funktion von pH) auswirken. In Abb. 5 sind Verläufe (Variation der Parameter) für die genannte Umkehrfunktion dargestellt, wobei unterschiedliche Konzentrationsverhältnisse zwischen $c_{TB^-(org.)}$ und $c_{A^0+HA^+(org.)}$ sowie unterschiedliche Werte für a_{M^+} verwendet wurden ($pK_{PVC} = -7$).

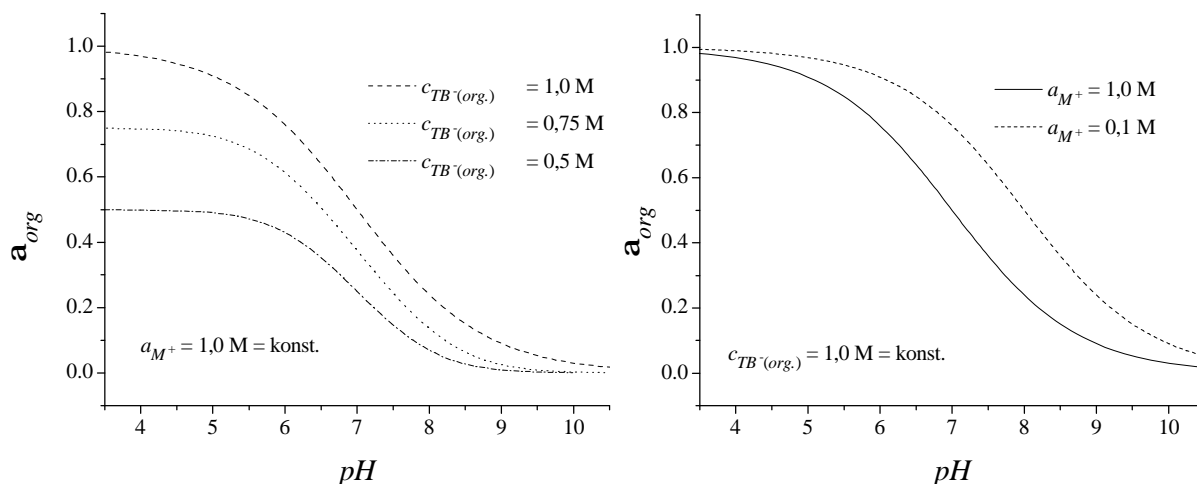


Abb. 5: Verläufe für die Umkehrfunktion von Gl. (35) bei Variation von $c_{TB^-(org.)}$ (links), sowie bei Variation von a_{M^+} (rechts); $pK_{PVC} = -7$, $c_{A^0+HA^+(org.)} = c_{L^0+ML^+(org.)} = 1,0 \text{ M}$, $c_{TB^-(org.)}$ bzw. a_{M^+} vgl. Grafiken.

Es ist zu erkennen, dass trotz des konstanten Wertes für $c_{A^0+HA^+(org.)}$ mit sinkendem Wert von $c_{TB^-(org.)}$ die relative Extinktion a_{org} ebenfalls sinkt. Durch diese Berechnungen deutet

sich eine Problematik von PVC-Flüssigmembranen bereits an: Die Signalstabilität ist u. a. von der chemischen Stabilität von TB^- bzw. dem jeweils verwendeten anionischem Austauschzentrum abhängig. Erwartungsgemäß zeigt Abb. 5 (rechts), dass die Steilheit der Kennlinie für unterschiedliche Aktivitäten a_{M^+} sich nicht ändert.

Für weitere Untersuchungen bzw. für experimentell ermittelte Gleichgewichtskonstanten wird $-pK_{PVC} - \lg a_{M^+} = pK'_{PVC}$ eingeführt. Dies geschieht auch unter der Maßgabe, dass sich im Verlauf der Arbeit Variationen von Gl. (35) ergeben.

2 Optische Chemosensoren für die Flüssigphase auf Absorptionsbasis

2.1 Optische Anordnungen ohne kontinuierliche Wellenleitung

Dieses Kapitel gibt einen kurzen Überblick zu Anordnungen für optische Chemosensoren, die die wellenlängenspezifische Dämpfung von Licht über das Lambert-Beersche-Gesetz auswerten. Diese Anordnungen basieren auf dem sog. extrinsischen Prinzip. Bezogen auf eine faseroptische Anordnung bedeutet das, dass Licht aus einem Multimode-Lichtwellenleiter (LWL) angekoppelt wird und mit dem Transducer in Wechselwirkung tritt; das modulierte Licht wird in den gleichen oder einen weiteren LWL wieder eingekoppelt. Das bedeutet, im Bereich des Transducers wird die elektromagnetische Welle nicht kontinuierlich geführt.

Für faseroptische pH -Sensoren, die auf Basis von acidochromen Farbstoffen arbeiten, sind derartige Anordnungen aus der Literatur bekannt [27-32]. Zwei Beispiele sind in Abb. 6 dargestellt.

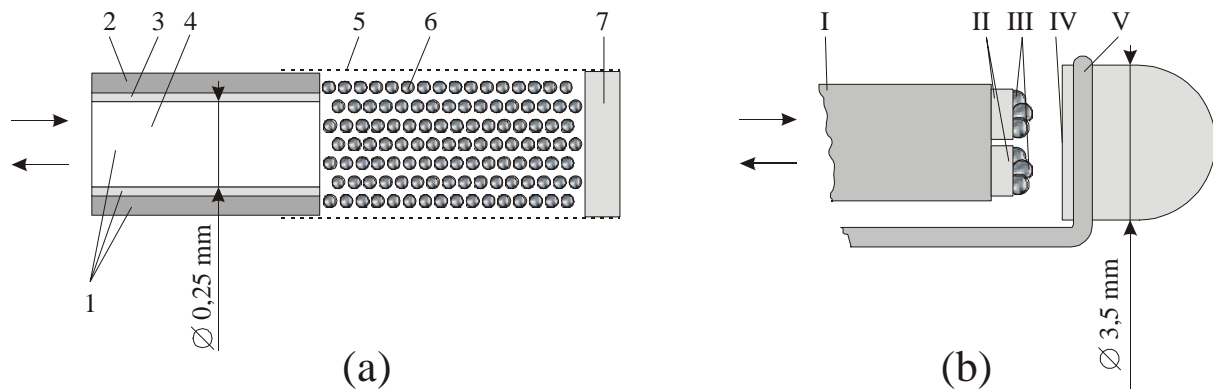


Abb. 6: Optodenköpfe von faseroptischen pH -Sensoren, die dem extrinsischen Prinzip entsprechen.

- (a) nach [30]: 1 Multimode-LWL, 2 Coating, 3 Cladding, 4 Faserkern, 5 Rohr aus einer Dialyse-Membran (zelluloseartig), 6 kugelförmiges Granulat aus Polyacrylamid mit acidochromem Farbstoff, 7 Vergussmasse.
- (b) nach [31]: I Ummantelung, II Enden von Kunststofflichtwellenleitern, III kugelförmiges Granulat aus porösem Glas mit daran gebundenem acidochromen Farbstoff, durch thermisches Verfahren in der Stirnfläche des LWL's verankert, IV Spiegel, V Halterung.

Der gravierendste Nachteil derartiger pH -Optoden ist die hohe Lichtdämpfung im Sensorkopf, die letztlich zu einem ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnis führt. Ein weiterer Nachteil besteht besonders für die Ausführungsform gemäß Abb. 6 (b) darin, dass das wellenlängenspezifisch modulierte Licht die Probelösung passiert und somit eine Trübung der Lösung zu Fehlern führen kann. Extrinsische Anordnungen werden in dieser Arbeit experimentell nicht untersucht.

2.2 Optische Anordnungen mit kontinuierlicher Wellenleitung

Die oben genannten Nachteile von optischen Anordnungen nach dem extrinsischen Prinzip können mit optischen Anordnungen mit kontinuierlicher Wellenleitung (intrinsisches Prinzip) überwunden werden.

Die meisten bekannten optischen Anordnungen mit kontinuierlicher Wellenleitung basieren auf der Nutzung des evaneszenten Feldes. Eine mögliche Anordnung zur Detektion der wellenlängenspezifischen Absorption einer dünnen Schicht auf Basis der gedämpften Totalreflexion ist in Abb. 7 dargestellt.

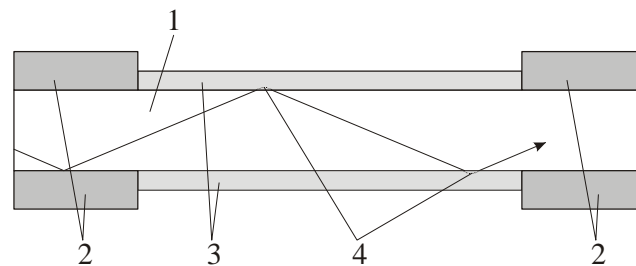


Abb. 7: Prinzip einer evaneszent-Feld-Optode zur Bestimmung der wellenlängen-selektiven Absorption einer sensitiven Schicht auf Basis eines modifizierten Multimode-LWL.

1 LWL-Kern, 2 Cladding, 3 sensitive Schicht mit einer Brechzahl kleiner der des Kerns, 4 evaneszentes Feld.

Einen Aufbau entsprechend Abb. 7 für einen optischen pH -Sensor stellen MacCraith et al. in [33] vor. Es wurde ein modifiziertes 10 cm langes gerades Segment einer 600 μm - SiO_2 -Faser mit einem polymeren Cladding in einer Messzelle integriert. Als sensitive Schicht wurde ein poröses Glas auf Basis der Sol-Gel-Technologie (siehe dazu auch in Kapitel 3.1.1.1) mit daran gebundenem Farbstoff Bromphenolblau eingesetzt. Die Länge der Beschichtung mit dem Sol-Gel-Material beträgt 5 cm (Schichtdicke 300 μm). Die Einkopplung von Licht in das Fasersegment erfolgt ohne zusätzliche LWL mit einer Optik. Für diesen reinen Laboraufbau wird für eine Änderung von $pH = 3$ nach $pH = 8$ ein Wert für $\lg(I_0/I) = 0,6$ angegeben (590 nm).

B. D. Gupta et al. [34] verwenden für einen Aufbau nach Abb. 7 ebenfalls die o. g. SiO_2 -Faser und Sol-Gel-Materialien als pH -sensitive Komponente. Es wird gezeigt, dass durch eine U-förmige Gestaltung des beschichteten Teils der Faser die Sensitivität erhöht werden kann.

Evaneszent-Feld-Optoden auf Absorptionsbasis nach Abb. 7 sind nicht ohne Schwierigkeiten. Hauptproblem, vor allem für die Anwendung von Licht im sichtbaren Bereich, ist die Güte der Oberfläche des frei gelegten LWL-Kerns [35]. In diesem Zusammenhang ist auch die Verwendung von nach Abb. 7 modifizierten Kunststofflichtwellenleitern, mit dem relativ weichen Kernmaterial Polymethylmethacrylat, nicht bekannt. Hinzu kommt, dass jede Änderung des Realteils der Brechzahl der sensitiven Schicht die Dämpfung einer Anordnung nach Abb. 7 beeinflusst [35].

Auf Grund der genannten Schwierigkeiten, die sich im Zusammenhang mit evaneszent-Feld-Sensoren auf Absorptionsbasis besonders im sichtbaren Wellenlängenbereich herausgestellt haben, wurden in den letzten Jahren auch andere Konzepte vorgestellt, die

ebenfalls im Bereich einer sensitiven Schicht kontinuierliche Wellenleitung aufweisen. Ein Beispiel dafür ist die Anwendung einer integrierten Optik mit der es möglich ist, Licht in den Querschnitt von dünnen Schichten (Schichtdicke ca. $4\ \mu\text{m}$) einzukoppeln. In [36] wurde dazu am Ende einer Monomode-Faser ein sog. Rippenwellenleiter (Breite $4\ \mu\text{m}$, Höhe $3,5\ \mu\text{m}$) angekoppelt. Über diesen Rippenwellenleiter wurde das Licht ($670\ \text{nm}$) in den o. g. Querschnitt einer sensitiven Schicht eingekoppelt. Die Auskopplung des Lichtes erfolgte wiederum mit einem Rippenwellenleiter, allerdings mit der Breite von $50\ \mu\text{m}$. Dabei wurden optische Weglängen von $1\ \text{mm}$ angegeben. Eine derartige Anordnung wurde in [36] für K^+ -selektive und in [37] für Cd^{2+} - selektive PVC-Flüssigmembranen eingesetzt.

Eine weitere Möglichkeit, ohne die Wirkung des evaneszenten Feldes im Zusammenhang mit intrinsischen faseroptischen Sensoren auf Absorptionsbasis zu arbeiten, besteht darin, einen Bereich des freigelegten Kerns eines Multimode-LWL mit einer sensitiven Schicht zu versehen, die die Brechzahl des Kerns oder eine Brechzahl, die über der des Kerns liegt, aufweist. Diese Möglichkeit wird in dieser Arbeit untersucht.

Bezogen auf *pH*-Optoden ist dabei das Ziel, dass Totalreflexion an der Grenzfläche sensitiven Schicht/wässrige Lösung eintritt. In der o. g. Literatur [27-29] wird diese Möglichkeit der Konstruktion von *pH*-Optoden auf Absorptionsbasis nicht angeführt. Arbeiten zu dieser Problematik basieren auf Sol-Gel-Schichten [38]. Besondere Vorteile sind hier, dass kompakte, dämpfungsarme Konstruktionen mit einer hohen Sensitivität realisiert werden können. Die Nachteile werden im Verlauf der Arbeit diskutiert.

3 Verwendete Materialien

3.1 Hydrophile Substrate und Matrices

3.1.1 Poröse Gläser

In dieser Arbeit wurden spezielle poröse Glasmembranen, die ohne mechanischen Träger handhabbar sind (Membrandicke $d_M = 300\ \mu\text{m}$), als hydrophiles Substrat für die Immobilisierung von acidochromen Farbstoffen eingesetzt. Die Membranen wurden auf Basis von Alkaliborosilikatglas hergestellt (VYCOR-Prozess) und werden im Verlauf dieses Kapitels genau beschrieben.

In der optischen Chemosensorik werden oft auch poröse Gläser verwendet, die nach einem Sol-Gel-Verfahren hergestellt werden. Derartige Materialien wurden in dieser Arbeit nicht untersucht. Wegen der Relevanz von porösen Sol-Gel-Gläsern in der wissenschaftlichen Literatur zu optochemischen Sensoren werden kurze Ausführungen in dieser Hinsicht mit angeführt.

Eine Zusammenfassung über die Präparation, Eigenschaften und Anwendungen von Farbstoffen in porösem SiO_2 , Zeoliten und Keramiken gibt [39]. So sind die Eigenschaften mittlerer Porendurchmesser, spezifisches Porenvolumen, spezifische Oberfläche, hydrolytische Stabilität und die Oberflächenladungsdichte wichtig für die Bewertung der Eignung von porösen Gläsern als Substrat für die Immobilisierung von acidochromen Farbstoffen.

3.1.1.1 Herstellung nach dem Sol-Gel-Verfahren

Beim Sol-Gel-Verfahren erfolgt die Herstellung poröser Metalloxide aus Lösungen. So können poröse SiO_2 -Gläser auf der Basis von Siliziumalkoholaten (Tetraethoxysilan [TEOS; $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$], Tetramethoxysilan [TMOS; $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Si}$]) hergestellt werden [33, 39]. Im Herstellungsprozess wird zuerst das Siliziumalkoholat durch saure oder alkalische Katalysatoren in Gegenwart von Wasser vollständig oder teilweise hydrolysiert. Es folgen Kondensationsvorgänge und damit die Bildung des so genannten Sols. Der einsetzende Gelprozess führt zur Ausbildung eines dreidimensionalen Netzwerks. Durch den sich anschließenden Trocknungsprozess, der einen großen Einfluss auf die mikrostrukturellen Eigenschaften hat [33], wird verbleibendes Lösungsmittel bzw. Wasser aus dem Porennetzwerk entfernt. Nach dieser Methode sind poröse Gläser mit Porengrößen bis etwa 10 nm realisierbar. Sol-Gel-Materialien wurden im Zusammenhang mit *pH*-Optoden beispielsweise in [33, 40] und [41] untersucht. Ein Vorteil ist hier, dass Schichten auf nahezu beliebigen Geometrien erzeugt werden können.

3.1.1.2 Herstellung nach dem VYCOR-Prozess

Bei porösen Gläsern, die nach dem VYCOR-Prozess [42, 43] hergestellt werden, handelt es sich um ein Extraktionsprodukt von phasentrenntem Alkaliborosilikatglas (Na_2O - B_2O_3 - SiO_2). Ein spezielles Produkt auf der Grundlage dieses Verfahrens ist das sog. Porous VYCOR[®] Glass (PVG), dessen Herstellungsverfahren prinzipiell bereits 1938 patentiert wurde und welches Porendurchmesser zwischen 5 und 10 nm erreichen kann.

Auf dieser Grundlage entwickelten Haller und Zhadanov [43] um 1960 das Controlled Pore Glass (CPG). Mit dem CPG sind mittlere Porendurchmesser zwischen 7,5 und 300 nm realisierbar. Die Porendurchmesser in diesem Bereich sind jedoch nicht frei wählbar, nur einzelne Abstufungen sind möglich. Kugelförmige Granulate aus diesem Material sind mit Durchmessern von 35...180 μm kommerziell erhältlich. Poröse Glasmembranen (CPG-Membranen) dagegen mit einzelnen als auch mit frei wählbaren Porendurchmessern sind derzeit kommerziell noch nicht erhältlich. Derartige Membranen stehen jedoch an einzelnen Forschungseinrichtungen mit einer begrenzten Anzahl an Porendurchmessern bereits zur Verfügung [44-47]. Eine Ausnahme bildet ein Produkt, welches als „VYCOR 7930[®]“ (Fa. CORNING) bezeichnet wird [48] und einen mittleren Porendurchmesser von ca. 10 nm aufweist. VYCOR 7930[®] wurde nach [49] für einen optischen Gassensor zur Bestimmung von CO eingesetzt. *pH*-Optoden und Untersuchungen zur optischen *pH*-Messung auf der Grundlage von CPG-Membranen sind aus der Literatur nicht bekannt.

3.1.1.3 Immobilisierung von Farbstoffen an CPG-Granulaten

Baldini [50, 31] immobilisierte acidochrome Farbstoffe an kugelförmigen CPG-Granulaten. In [50] wurde ein derartiges Granulat [mittlerer Porendurchmesser 70 nm, 120-200 mesh (75-125 μm)] aminosilanisiert, amidiert, diazotiert und umgehend in einer wässrigen Lösung mit Chlorphenolrot (*pH*-Umschlagbereich: *pH* = 4,8 ... 6,4; Umschlag von gelb nach purpur [51]) gelagert (24 h bei 4 °C, alkalischer *pH*-Wert). Genaue Konzentrationsangaben wurden nicht gemacht. Die Absorptionsspektren des freien Indikators, der in verschiedenen Pufferlösungen mit unterschiedlichem *pH*-Wert gelöst wurde sowie Reflexionsspektren (diffus) des immobilisierten Farbstoffes, ebenfalls unter Variation des *pH*-Wertes, wurden angegeben. Durch diese Art der Immobilisierung blieb prinzipiell das acidochrome Verhalten des Farbstoffes bestehen, obwohl sich die optischen Eigenschaften änderten. Die Absorptionsbande der deprotonierten Form wurde um +30 nm verschoben. Die Bande der protonierten Form konnte nach der Immobilisierung nicht mehr nachgewiesen werden. Als mögliche Ursachen werden Veränderungen in der elektronischen Struktur des angebondenen Farbstoffes genannt [50]. Untersuchungen zu Querempfindlichkeiten (Ionenstärke, Ionenart) werden nicht angeführt.

In [31] wurde Methylrot (pH -Umschlagbereich: $pH = 4,4 \dots 6,2$; Umschlag von violettrot nach gelborange [51]; Dissoziation nach Reaktion (3)) am o. g. CPG-Granulat immobilisiert. Die Vorschrift diesbezüglich entspricht den Ausführungen in [50]. Vergleichende Angaben zwischen den Absorptionsspektren des freien und des immobilisierten Farbstoffes wurden nicht angeführt. Der Kennlinienverlauf für unterschiedliche Ionenstärken wurde jedoch angegeben.

Eine andere, weniger aufwändige Methode zur kovalenten Immobilisierung von Tymolblau an kugelförmigem CPG-Granulat publizierten Andres et al. [52]. Es wurden keine Absorptionsspektren des immobilisierten Farbstoffes angegeben.

3.1.1.4 Vergleich von Sol-Gel mit CPG

Wie oben bereits erwähnt, sind Sol-Gel-Membranen als Träger der Farbstoffkomponente im Zusammenhang mit pH -Optoden etabliert. Zur Immobilisierung von organischen Komponenten in Sol-Gel-Materialien ist die Aminosilanisierung während der Herstellung des Materials möglich. So wurde in [40] dem Sol ein Gemisch aus Ethanol und Fluorescein bzw. ein Gemisch aus Ethanol, Fluorescein und γ -Aminopropyltriethoxylilan zugegeben. Bei Verwendung des letzteren Gemisches wurde eine geringere Desorption des Fluorophors aus der Schicht dokumentiert. Die Aminosilanisierung fertig präparierter Sol-Gel-Membranen ist problematisch, da die Anzahl der OH-Gruppen an der Oberfläche sehr hoch ist [33].

In diesem Zusammenhang seien folgende Aussagen angeführt [43]: Die nach dem Sol-Gel- bzw. VYCOR-Prozess präparierten porösen Glasformkörper unterscheiden sich durch die verschiedenen Strukturbildungsprozesse sowohl in der Mikrostruktur (korpulardispers bzw. schwammartig) als auch in oberflächenchemischen Eigenschaften. Die Dichte der Hydroxylgruppen ist bei Sol-Gel-Materialien im Vergleich zu CPG höher, die Oberflächenladungsdichte dagegen niedriger. Dies ist auf eine jeweils verschiedene Oberflächenchemie zurückzuführen.

Die Oberfläche von CPG-Materialien ist chemisch heterogen und unterscheidet sich vor allem durch die Anwesenheit von Boratomen (Oberflächen-BOH-Gruppen) von der Oberfläche von Sol-Gel-Materialien. Hinzu kommt, dass im SiO_2 -Skelett von CPG-Materialien Bor- und Alkalimetallatome eingebaut sind. Diese können in oberflächennahen Bereichen bei der Herstellung des Materials als Ionen herausgelöst werden. Zurück bleiben negative Oberflächenladungen.

Weiterhin sei angeführt, dass mit dem VYCOR-Prozess signifikant geringere Standardabweichungen vom mittleren Porendurchmesser realisierbar sind.

In [40] wurde die Härte (Universalhärteprüfung [53]) von Sol-Gel-Schichten vor und nach einer Wässerung ermittelt. Die Härte sinkt von ca. 100 N mm^{-2} ohne auf ca. 4 N mm^{-2} mit Wässerung. Entsprechende Ergebnisse liegen für CPG-Membranen noch nicht vor.

3.1.1.5 CPG-Membranen

Für experimentelle Untersuchungen standen drei verschiedene Arten von porösen Glasmembranen, hergestellt nach dem VYCOR-Prozess [44], zur Verfügung (vgl. Tab. 2). Die lateralen Abmessungen betragen $9 \times 13 \text{ mm}^2$. Die Zusammensetzung des Ausgangsglases war jeweils: 70 Ma.-% SiO_2 , 23 Ma.-% B_2O_3 und 7 Ma.-% Na_2O .

Tab. 2: Physikalische Eigenschaften der verwendeten porösen Glasmembranen²

| | Spezifische Oberfläche [m^2/g] | Spezifisches Porenvolumen [cm^3/g] | Mittlerer Porendurchmesser [nm] | Membrandicke d_M [μm] |
|---------|---|---|------------------------------------|---|
| CPG I | 179 | 0,564 | 12 | 300 |
| CPG II | 54 | 0,370 | 34 | 300 |
| CPG III | 66 | 0,471 | 47 | 300 |

Die Werte für die spezifische Oberfläche, das spezifische Porenvolumen und den mittleren Porendurchmesser wurden durch Quecksilber-Intrusion bzw. Stickstoff-Tieftemperaturadsorption ermittelt. Für eine genauere Beschreibung dieser Verfahren zur Charakterisierung von porösem Glas sei auf [43] und [54] verwiesen.

Für die fertig präparierten Membranen wurde die folgende Zusammensetzung ermittelt: 94,5 Ma.-% SiO_2 , 5,3 Ma.-% B_2O_3 und 0,2 Ma.-% Na_2O .

3.1.2 Hydrogele [55, 56]

Hydrogele sind wasserhaltige Polymere, deren Netzwerk wasserunlöslich ist. Sie quellen bzw. schrumpfen in Wasser bis zu einem Gleichgewichtsvolumen. Die Hydrophilie wird u. a. durch Hydroxid-, Carboxyl-, oder Amid-Gruppen verursacht. Die Unlöslichkeit und

² Die in dieser Arbeit eingesetzten CPG-Membranen wurden uns freundlicherweise von der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Institut für Technische Chemie und Makromolekulare Chemie, Herrn Prof. Janowski, Herrn Dr. Enke, zur Verfügung gestellt. Es sei auch an dieser Stelle für die hilfreiche Unterstützung gedankt.

die Stabilität der Form bei Wässerung wird durch ein dreidimensionales Netzwerk hervorgerufen. Der gequollene Zustand resultiert aus dem Gleichgewicht zwischen den Dispersionskräften, die an den hydratisierten Molekülketten wirken und den Kohäsionskräften des Netzwerkes. Die Kohäsionskräfte resultieren aus der kovalenten Quervernetzung des Netzwerkes, auch können elektrostatische oder Dipol-Dipol-Wechselwirkungen dafür verantwortlich sein. Der Grad der Vernetzung, die Taktizität und die Kristallinität des Polymers sind für seinen Charakter im gequollenen Zustand verantwortlich. Versuche, das komplizierte Kräftegleichgewicht des Quellvorganges theoretisch zu beschreiben, sind bekannt [57].

Hydrogele sind als Naturprodukt weit verbreitet, z. B. besteht pflanzliches und tierisches Gewebe überwiegend aus derartigen Polymeren. Synthetische Hydrogele werden u. a. als Wasserabsorber, Ionentauscher, Implantate, Kontaktlinsen oder zur kontrollierten Medikamentenabgabe [58] verwendet.

In dieser Arbeit werden synthetische Hydrogele auf der Basis von Methacrylaten sowie Polyurethanen als Immobilisierungsmatrix für acidochrome Farbstoffe eingesetzt. In diesem Zusammenhang ist zu beachten:

Das Netzwerk von Hydrogelen weist eine Maschenweite auf. Sind Moleküle vorhanden, die größer als die Maschenweite sind, so können diese Moleküle nicht in das Gel eindringen bzw. dieses nicht verlassen. Weiterhin können Hydrogele thermosensitiv sein. Bei Temperaturerhöhung sinkt das Quellvermögen in den meisten Fällen kontinuierlich. Bei manchen Hydrogelen kann es jedoch bei einer bestimmten Temperatur zu diskontinuierlichen Volumenänderungen kommen [57]. Das Polymer kollabiert in diesem Fall schlagartig und drückt das in ihm enthaltene Wasser nach außen.

3.1.2.1 Hydrogele auf Basis von 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA)

Methacrylsäure (MAA) $[\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOH}]$ kann auf unterschiedliche Weise verestert werden. Durch die Veresterung mit 2-Hydroxyethyl und Polymerisation des entstandenen Monomers (2-Hydroxyethylmethacrylat) gelangt man zu nichtionischem PolyHEMA (vgl. auch Abb. 11). Die Polymerisation erfolgt unter der Zugabe (1-5 Masse-%) eines so genannten Vernetzers und Zuführung von Energie (z. B. Wärme, UV-Licht). Zur Synthetisierung von PolyHEMA kann als Vernetzer beispielsweise Ethylenglykoldimethylacrylat [57] oder Benzoinmethylether [59] verwendet werden. PolyHEMA ist im

hydratisierten Zustand ein weiches formbares Gel, das im Gegensatz zu Hydrogelen auf der Basis von Acrylamid eine hohe Stabilität gegenüber Hydrolyse verfügt. Im dehydratisierten Zustand ist PolyHEMA hart und spröde.

Durch Copolymerisation mit MAA gelangt man zu einer möglichen ionischen Form, dem PolyHEMA-MAA. Bei einem Gehalt von 1 bzw. 3 Masse-% MAA wird eine Wasseraufnahme des Copolymerisats von 180 bzw. 730 %, bezogen auf das Eigengewicht (trocken) vor einer Wässerung, angegeben. Ohne MAA-Gehalt beträgt die Wasseraufnahme nur 60 % [60]. Ferner ist das Quellverhalten von PolyHEMA-MAA von der Ionenstärke und dem *pH*-Wert abhängig. Für PolyHEMA sind derartige Abhängigkeiten nicht bekannt. PolyHEMA-MAA kann im Gegensatz zu PolyHEMA bei steigender Ionenstärke, der das Polymer umgebenden wässrigen Lösung, kollabieren [60].

Es sind einzelne Arbeiten anderer Autoren bekannt, in denen Hydrogele auf Basis von HEMA zur Herstellung von *pH*-sensitiven Optodenmembranen eingesetzt wurden [59, 61].

In dieser Arbeit wurde zum einen ein kommerzielles Polymerisat aus HEMA verwendet [PolyHEMA_k; Fa. SIGMA-ALDRICH, Taufkirchen; Chemical Abstracts Service (CAS) 25249-16-5]. Über Anteile von MAA werden in der Produktbeschreibung keine Angaben gemacht. Auch die Art der Polymerisation sowie verwendete Vernetzer werden nicht genannt. Es wird eine Löslichkeit von 120 mg/mL in Ethanol angegeben.

Zum anderen wurde für den Fall, dass die Polymerisation des Acrylats Bestandteil der Immobilisierungsvorschrift ist, HEMA als Monomer (CAS 868-77-9) und Benzoinmethylether als Vernetzer (CAS 3524-62-7) eingesetzt.

3.1.2.2 Hydrogele auf Basis von Polyurethanen

Polyurethan-Hydrogele bestehen aus Molekülen von bestimmten Polyethern, die jeweils mit einer Urethangruppe (-NH-CO-O-) zu Polymerketten verbunden sind. Die Herstellung erfolgt durch Polyaddition des Polyethers mit aliphatischen oder aromatischen Polyisocyanaten (z. B. Diisocyanato-toluol). Die Stärke der Hydrophilie kann durch Art und Konzentration des Polyethers eingestellt werden. Besonders hydrophilie Eigenschaften werden bei einer hohen Anzahl von Ethylenoxid-Gruppen (-CH₂-CH₂-O-) im verwendeten Polyether (z. B. Trimethylolpropan) realisiert [62]. Es ist auch möglich, verschiedene Polyether bzw. auch zusätzliche Substanzen mit entsprechenden funktionellen Gruppen an der Polyaddition mit dem Polyisocyanat zu beteiligen. Somit

können Hydrogele mit amphiphilen (sowohl hydrophil als auch hydrophob) Eigenschaften realisiert werden [63, 64]. Die Möglichkeiten für die Variation der Zusammensetzung und folglich der Eigenschaften sind immens hoch.

Für diese Arbeit wurde ein kommerzielles Produkt der Fa. „CardioTech International, Inc.“ (USA) mit der Bezeichnung D4 eingesetzt. Die Wasseraufnahme des Materials wird mit 100 %, bezogen auf das Eigengewicht (trocken) vor einer Wässerung, angegeben. Polymerlösungen können u. a. mit Ethanol hergestellt werden. D4-Hydrogel hat im dehydratisierten Zustand elastomere Eigenschaften. Es wurde bereits als Matrix für die Immobilisierung von *pH*-sensitiven Fluorophoren [65] oder zur Einbettung von Granulaten für fluoreszenzoptische Chlorid-Sensoren [66] eingesetzt.

Ein Nachteil des Einsatzes von kommerziellen Polyurethan-Hydrogelen ist, dass die genaue chemische Zusammensetzung nicht bekannt ist.

3.2 PVC mit Weichmacheranteil

Hydrophobe Membranen aus PVC mit einem Weichmacheranteil (auch PVC-Flüssigmembranen) zur Immobilisierung von Chromophoren und anderer Komponenten wurden in Kapitel 1.3 vorgestellt.

In dieser Arbeit wurden PVC (hochmolekular; CAS 9002-86-2), Tris(2-ethyl-hexyl)-phosphat als Weichmacher [Massenverhältnis ca. 1:2] und Kaliumtetrakis-(4-chlorophenyl)-borat als lipophiles Austauschzentrum eingesetzt. Die genauen Cocktailzusammensetzungen sind im Experimentalteil der Arbeit, in Kapitel 4.1, angegeben.

Da für diese Arbeit die Brechzahl von derartigen PVC-Flüssigmembranen bei Positionierung in wässriger Umgebung von Interesse ist, sei folgendes angeführt. In [67] wurde die Brechzahl von Kalzium-sensitiven PVC-Flüssigmembranen [61,1 % Bis(2-ethyl-hexyl)adipat (Weichmacher); 30,5 % PVC; 0,9 % Chromophor; 2,9 % Ionophor; 4,6 % Borat] unter Verwendung von planen Wellenleitern auf Basis von Tantalpentoxid (Ta_2O_5) ermittelt. Laserstrahlung (688 nm) wurde mittels spezieller Nanogitter [16] in den Wellenleiter eingekoppelt (26 °C). Der dabei auftretende Resonanzwinkel wurde über eine Fotodiode mit Lock-In-Messtechnik erfasst. Zwischen vollständiger Protonierung (10 mM HCl) bzw. Deprotonierung (100 mM CaCl_2) wurden Brechzahldifferenzen Δn_S (688 nm) \approx -0,006 ermittelt (absolute Werte: n_S (688 nm) = 1,47 ... 1,5). Für äquivalente Membranen, jedoch ohne Chromophor, wird Δn_S (688 nm) \approx 0,005 angegeben [67].

3.3 Styrylacridinabkömmlinge als acidochrome Farbstoffe

Auf der Suche nach potentiellen acidochromen Farbstoffen im Zusammenhang mit der photodynamischen Therapie (eine bestimmte Behandlung von karzinogenem Gewebe) synthetisierten Lindauer und Czerney [68] eine Reihe neuer Derivate von 9-(4-Dialkylaminostyryl)-acridinen, die zur Farbstoffklasse der Polymethine gehören [69]. Weitere Arbeiten, in denen neuartige Derivate von Styrylacridinen vorgestellt werden, sind in [70-73] abgehandelt. Die chemischen Strukturen von deprotonierter und protonierter Form (freie Base bzw. freie Säure) von einem Teil der in [68] vorgestellten Farbstoffe sind in Abb. 8 dargestellt und abgesehen vom Rest R_1 für diese Arbeit relevant. Bei den in [68] vorgestellten Derivaten beziehen sich die Variationen in erster Linie auf den Rest R_1 (vgl. Abb. 8). Die Werte von pK' können mit dem Substitutionsgrad von R_1 in gewissen Grenzen variiert werden. In einem Gemisch aus Pufferlösung und Propanol (Volumenverhältnis 1:1) wurden Werte für $pK' = 4,8 \dots 5,5$ ermittelt [68]. Weiterhin kann durch R_1 die Lipophilie der organischen Verbindungen eingestellt werden [70] sowie die Möglichkeit zur kovalenten Bindung geschaffen werden [74-77]. Wie oben bereits ausgeführt, verhalten sich Styrylacridine entsprechend Reaktion (4). Die Verbindungen sind nicht ionogen, lipophil und nicht wasserlöslich. Die positive Ladung der protonierten Form ist delokalisiert.

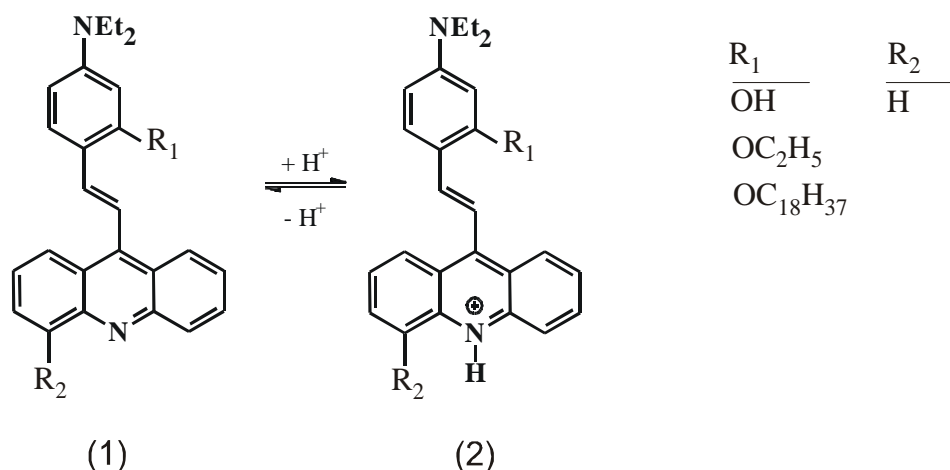


Abb. 8: Deprotonierte (1) und protonierte (2) Form ausgesuchter Derivate von 9-(4-Dialkylaminostyryl)-acridinen [68] (Et ... $\text{CH}_2\text{-CH}_3$; R_x ... Rest).

Die Protonierung am Acridin-Stickstoff, die das π -Elektronensystem des Moleküls beeinflusst und zu einem Umbau der elektronischen Struktur führt, erzeugt die intensiv

farbigen Polymethine (blaugrün, $\epsilon = 25 \dots 50 \times 10^3 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei $\lambda = 580 \dots 700 \text{ nm}$; in Gemischen aus Ethanol und Puffer [68]).

Arbeiten über optische pH -Sensoren auf Basis von 9-(4-Dialkylaminostyryl)-Acridinen sind von anderen Autoren bisher nur in Verbindung mit PVC-Flüssigmembranen bekannt. Die Idee, lipophile Styrylacridine in Membranen aus PVC mit Weichmacheranteil zu immobilisieren, um zu pH -sensitiven Optodenmembranen zu gelangen, geht auf Wolfbeis zurück [78]. H. Lehmann et al. [79] stellten den ersten optischen pH -Sensor mit in PVC-Flüssigmembranen immobilisierten 9-(4-Dialkylaminostyryl)-Acridinen vor. Die genauen Rezepturen der Cocktails werden in der Arbeit nicht angegeben. Koncki et al. [80] berichten über einen Harnstoff-Sensor, dessen Funktion auf pH -Änderungen basiert und der auf Grundlage ähnlicher Membranen wie in [79] funktioniert (Cocktailrezeptur vgl. Tab. 3). In den genannten Arbeiten wird Tris(2-ethyl-hexyl)phosphat (TOP) als Weichmacher verwendet. Eine unveröffentlichte Arbeit von Mohr et al. [81], die an die oben genannten Untersuchungen anknüpft, zeigt, dass es möglich ist, durch den Einsatz verschiedener Weichmacher die Sensorkennlinie zu beeinflussen. Für die Verwendung von TOP ist die Cocktailrezeptur ebenfalls in Tab. 3 aufgeführt.

Tab. 3: Cocktailrezepturen für pH -sensitive optische PVC-Flüssigmembranen

| | Anteil in Gew.-%; [80] | Anteil in Gew.-%; [81] |
|----------------------------------|------------------------|------------------------|
| 9-(4-Dialkylaminostyryl)-Acridin | 1,9 | 0,8 |
| KTB | 2,4 | 1,0 |
| PVC (hochmolekular) | 31,9 | 32,7 |
| Tris(2-ethyl-hexyl)phosphat | 63,8 | 65,5 |

Diese Arbeiten geben keine Auskunft über die erreichbaren Selektivitäten. Für die Membran nach [81] wird eine Zunahme von pK'_{PVC} mit sinkender Konzentration von NaCl in einem Natriumphosphatpuffer angegeben. Dieses Ergebnis wird nicht mit anderen Immobilisierungsmethoden für 9-(4-Dialkylaminostyryl)-Acridine verglichen. Diskussionen, vor allem in Verbindung mit den Ausführungen bezüglich Abb. 4 in Kapitel 1.3 sind in den Arbeiten [79-81] nicht enthalten.

Die einzelnen verwendeten Styrylacridinabkömmlinge, die durch Angabe des Restes R_1 und R_2 eindeutig bestimmt sind, werden bei den Beschreibungen der in dieser Arbeit durchgeführten Immobilisierungen angegeben (vgl. Kapitel 4.1).

3.4 Pufferlösungen

Es wurde mit vier unterschiedlichen Puffersystemen gearbeitet. Die Konzentrationen der enthaltenen Ionen für diese Puffersysteme bei der Ionenstärke $J = 0,1 \text{ M}$ sind für einzelne pH -Werte in Tab. 4 aufgeführt.

Natriumphosphat-Puffersystem (NaPh-Puffer)

Es wurden zwei Lösungen ($0,01 \text{ M NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $0,01 \text{ M Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) verwendet. Unterschiedliche Ionenstärken ($J = 0,03 \dots 0,5 \text{ M}$) wurden gemäß Gl. (2) mit NaCl eingestellt. Durch Titration von Lösungen mit gleicher Ionenstärke, jedoch unterschiedlichem Phosphat (vgl. oben), wurden Pufferlösungen mit verschiedenen pH -Werten ($pH = 5 \dots 8$), aber konstanter Ionenstärke, hergestellt.

Tampone-Puffersystem (T-Puffer) [82]

Die Grundlösung besteht aus H_3PO_4 , CH_3COOH und H_3BO_3 , wobei jede der Säuren mit der Konzentration $0,04 \text{ M}$ in der Lösung enthalten ist. Durch Titration mit $0,2 \text{ M NaOH}$ können Werte zwischen $pH = 2 \dots 10$ eingestellt werden. Durch Zugabe von dest. H_2O bzw. von KCl zu den Lösungen mit eingestelltem pH -Wert können Ionenstärken $J = 0,005 \dots 1,0 \text{ M}$ eingestellt werden.

Natriumacetat-Puffersystem (NaAc-Puffer) [$J = 0,1 \text{ M}$]

Es wurde eine Grundlösung, welche $0,05 \text{ M CH}_3\text{COONa}$ und $0,05 \text{ M KCl}$ enthält, verwendet. Durch Titration dieser Lösung mit einer Maßlösung, die $0,2 \text{ M HCl}$ und $0,1 \text{ M KCl}$ enthält, können Werte zwischen $pH = 4 \dots 7,5$ bei nahezu konstanter Ionenstärke eingestellt werden.

Natriumbarbiturat-Puffersystem (NaBa-Puffer) [$J = 0,1 \text{ M}$]

Es wurde eine Grundlösung, welche $0,05 \text{ M C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2\text{Na}$ und $0,05 \text{ M KCl}$ enthält, verwendet. Die Titration erfolgte mit der oben genannten Maßlösung. Es können Werte zwischen $pH = 6 \dots 9$ eingestellt werden.

Tab. 4: Ionenkonzentrationen [mol L^{-1}] in eingesetzten Pufferlösungen bei der Ionenstärke $J = 0,1 \text{ M}$ (berechnet aus den Titrationsvolumina; jeweils zwei ausgewählte pH -Werte)

| Puffersystem | Natriumphosphat- | | Tampone- | | Natriumacetat- | | Natriumbarbiturat- | |
|---|------------------|------|----------|------|----------------|------|--------------------|------|
| pH -Wert | 5 | 8 | 2 | 10 | 4 | 7,5 | 6 | 9 |
| Ion | | | | | | | | |
| Na^+ | 0,1 | 0,09 | 0,01 | 0,09 | 0,042 | 0,05 | 0,042 | 0,05 |
| K^+ | - ⁺⁾ | - | 0,09 | - | 0,058 | 0,05 | 0,058 | 0,05 |
| Cl^- | 0,09 | 0,07 | 0,09 | - | 0,058 | 0,05 | 0,058 | 0,05 |
| CH_3COO^- | - | - | 0,038 | 0,02 | 0,042 | 0,05 | - | - |
| $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2^-$ | - | - | - | - | - | - | 0,042 | 0,05 |
| H_2PO_4^- | 0,01 | - | 0,038 | 0,02 | - | - | - | - |
| HPO_4^{2-} | - | 0,01 | - | - | - | - | - | - |
| H_2BO_3^- | - | - | 0,038 | 0,02 | - | - | - | - |

⁺⁾ Ion ist in der Pufferlösung nicht enthalten

Die pH -Werte der Pufferlösungen, die zur Bestimmung von Kennlinien von pH -sensitiven Optodenmembranen verwendet wurden, sind mit Glasmembranelektroden bei der Temperatur, bei der die optischen Messungen erfolgten, ermittelt worden. Diese Elektroden wurden mit Pufferlösungen der NBS-Skale (vgl. Kapitel 1.1) kalibriert.

4 Experimentelles

4.1 Untersuchungen zur Immobilisierungsmethode

Die Untersuchungen zur Immobilisierung von gleichen oder sehr ähnlichen Styrylacridinabkömmlingen in bzw. an plan angeordneten Matrices bzw. Substraten dienen dem Ziel, vorteilhafte Varianten für den Einsatz in Verbindung mit pH -Optoden aufzufinden. Zum anderen sind allgemeine Erkenntnisse zum Einfluss der Mikroumgebung des Farbstoffes auf die Eigenschaften desselben von großem Interesse.

Der Vergleich der Funktionsweise bezüglich der optischen pH -Messung (so Stabilität der Kennlinie oder Selektivität) von Styrylacridinabkömmlingen, die zum einen in unterschiedlichen hydrophilen Mikroumgebungen und zum anderen in einer hydrophoben Mikroumgebung immobilisiert sind, ist von anderen Autoren aus der Literatur nicht bekannt.

4.1.1 Versuchsaufbau

Die planen pH -sensitiven Anordnungen wurden in Einmal-Küvetten (Fa. PlastiBRAND[®], Wertheim; Grundfläche $12,5 \times 12,5 \text{ mm}^2$, 10 mm optische Weglänge, Höhe: 45 mm) senkrecht zum optischen Strahlengang positioniert. Polymermembranen aus Hydrogel bzw. PVC mit einem Weichmacheranteil wurden auf Acrylträgern ($10 \times 40 \text{ mm}^2$, Dicke 1,5 mm) mit verschiedenen Techniken (vgl. Kapitel 4.1.3 bzw. 4.1.4) erzeugt. Diese Träger wurden in der Mitte des optischen Weges der o. g. Einmal-Küvetten verklemmt. Poröse Glasmembranen wurden unter Verwendung eines Teflon-Drehteiles ($\varnothing 10 \text{ mm}$, Höhe 6 mm), welches mit einem Spalt versehen ist, in den Küvetten positioniert. Grafische Darstellungen zum beschriebenen Versuchsaufbau sind in Abb. 9 enthalten.

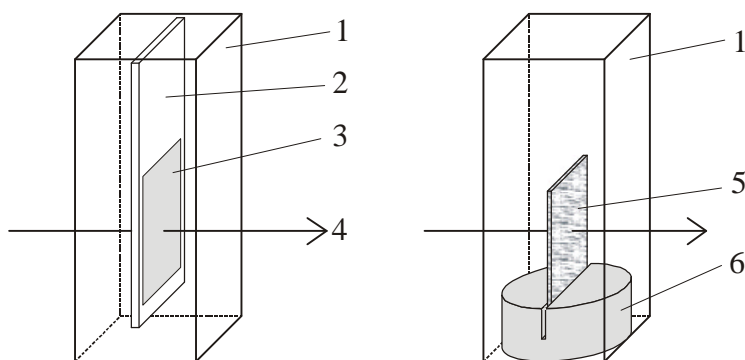


Abb. 9: Versuchsaufbau für Untersuchungen mit planen pH -sensitiven Anordnungen, 1 Küvette, 2 Acrylträger, 3 pH -sensitive Membran, 4 Strahlengang, 5 CPG-Membran, 6 Teflon-Drehteil.

Die präparierten Küvetten mit integrierter pH -sensitiver Komponente wurden mit Pufferlösung befüllt und unter Lichtabschluss bei Raumtemperatur mindestens 24 h konditioniert. Erst im Anschluss erfolgten erste Messungen. Die sich anschließende Lagerung erfolgte unter den Bedingungen der Konditionierung. Die Ermittlung der Extinktion bei einer Wellenlänge oder für ein Wellenlängenspektrum wurde in einem UV/ViS-Spektrometer (Typ: Lambda II, Fa. Perkin Elmer, Überlingen) durchgeführt. Die Messungen erfolgten bei Raumtemperatur ($21 \pm 1 \text{ °C}$). Die Pufferlösungen wurden mit einer Pipette bzw. einer Mikroliterspritze in die Küvetten eingebracht bzw. aus den Küvetten entfernt. Wenn es nicht anders vermerkt ist, stellen die Extinktionswerte, die zur Darstellung von Kennlinien $E = f(pH)$ benutzt werden, thermodynamisch vollständig eingestellte Gleichgewichte dar. Die Einstellung des Gleichgewichts wurde durch

Voruntersuchungen im Zeitbereich bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums der protonierten Form des jeweiligen Farbstoffes nachgewiesen. Es wurde jeweils zu einer Pufferlösung mit einem geringeren pH -Wert übergegangen.

4.1.2 Poröse Glasmembranen

Die in Kapitel 3.1.1.5 vorgestellten CPG-Membranen wurden aminosilanisiert [83]: Dazu wurde eine 10 Ma.-%-ige Lösung in dest. H_2O mit γ -Aminopropyltriethoxylilan hergestellt. Jedes der Plättchen wurde in einem 20-mL-Becherglas mit 1,5 mL dieser Lösung überschichtet und zwei Stunden bei 80 °C behandelt. Anschließend erfolgte das Waschen mit dest. H_2O , darauf folgend das Waschen mit Aceton. Dazu wurden die Plättchen auf eine Glasfritte aufgelegt und unterhalb der Fritte ein verminderter Druck erzeugt. Durch passgenaue Abdichtungen wurde es möglich, die Waschflüssigkeit direkt durch die Membran zu saugen. Danach wurden die Membranen 14 h bei 110 °C getrocknet.

Zwei verschiedene Farbstoffe wurden an poröse Glasmembranen angebunden. Zum einen wurde Thymolblau an Proben von CPG I, CPG II und CPG III immobilisiert. Es wurde folgendermaßen vorgegangen [52]:

Die CPG-Membranen wurden in einem Wäageglas (25 mL) aufbewahrt. 20 mL von 0,1 M 2-Morpholinoethansulfonsäure (MES; biologische Pufferlösung, $pH = 6,1$) wurden mit 20 mg Formaldehyd (CH_2O ; 37-Gew. % in H_2O) versetzt (entspr. 10 mM CH_2O in 0,1 M MES). Ein mL dieser Lösung wurde in ein Wäageglas pipettiert, danach erfolgte die Zugabe von 1 mL einer wässrigen 5 μ M Thymolblau-Lösung. Die verschlossenen Wäagegläser wurden 48 h bei 60 °C gelagert. Anschließend erfolgte Waschen mit dest. H_2O in der oben beschriebenen Weise.

Zum anderen wurde der mit Stickstoff-Hydroxysuccinimid (NHS) aktivierte Styryl-acridinabkömmling *BS121-NHS* an Proben von CPG III präpariert. Der Reaktionsablauf ist in Abb. 10 dargestellt:

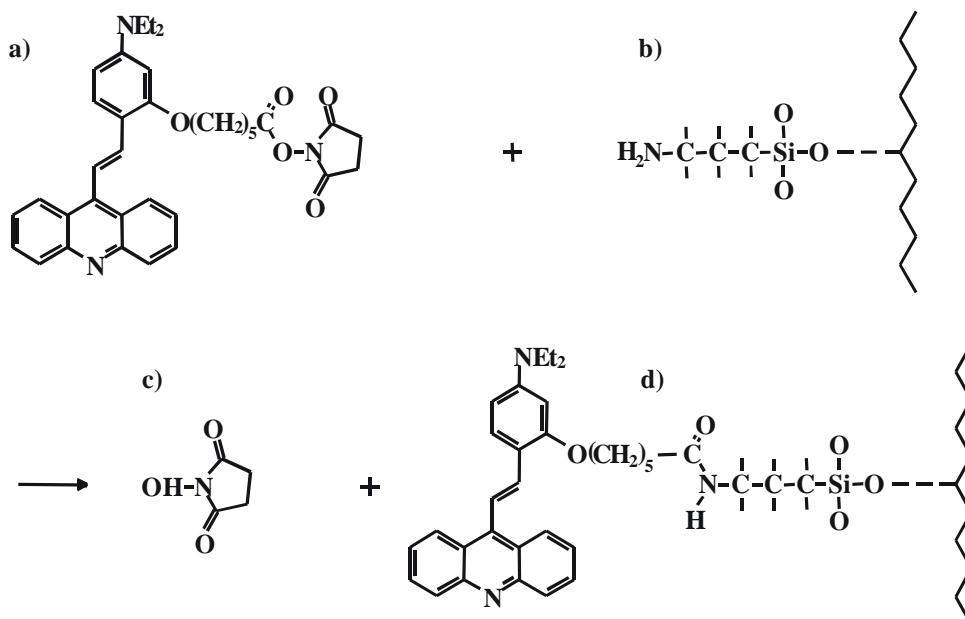


Abb. 10: Reaktion des NHS-aktivierten Farbstoffes *BS121-NHS* mit aminosilanisiertem porösem Glas in Dimethylformamid (DMF)-Lösung.

- a) *BS121-NHS*
- b) aminosilanisiertes poröses Glas
- c) N-Hydroxysuccinimid
- d) Materialkombination (*BS121-CPG III*)

Die Proben wurden 72 h in 0,66 mL einer 0,0013 molaren Lösung von *BS121-NHS* (579,7 g/mol) in DMF in verschlossenen Wägegläsern (25 mL) bei Raumtemperatur gelagert. Die Einwaage erfolgte unter Argon-Atmosphäre. Im Anschluss erfolgte, wie oben bereits dargestellt, ein Waschen der Membranen. Dazu wurde Ethanol und anschließend dest. H₂O verwendet. Die Konditionierung und Lagerung der Membranen erfolgte in T-Puffer ($J = 0,1 \text{ M}$; $pH = 8,5$).

4.1.3 Hydrogelmembranen

Die Immobilisierung von Styrylacridinabkömmlingen erfolgte in drei verschiedene Arten von Hydrogelmembranen.

Membranen aus PolyHEMA_k

Das kommerzielle Produkt PolyHEMA_k wurde in Kapitel 3.1.2.1 beschrieben. Da für das Material eine Löslichkeit von 120 mg/mL in Ethanol angegeben wird, wurden folgende Cocktailzusammensetzungen gewählt: 0,5 mg Farbstoff, 14 mg PolyHEMA_k und 140 μL Ethanol (3,45 % Farbstoff). Entsprechend den Ausführungen in Kapitel 1.2.2.1 handelt es sich um eine adsorptive Immobilisierung. Als Farbstoffe wurden die folgenden Styrylacridinabkömmlinge (vgl. Abb. 8) eingesetzt:

- *BS121* ($R_1 = \text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOCH}_3$; $R_2 = \text{H}$)
- *Je50* ($R_1 = \text{O}(\text{CH}_2)_{10}\text{COOCH}_2\text{-CH}_3$; $R_2 = \text{H}$).

Mit einer Spin-Coating-Apparatur wurden Acrylträger bei 1500 U/min beschichtet. 40 μL des Cocktails wurden bei konstanter Drehzahl in Richtung der Rotationsachse der Spin-Coating-Apparatur aufpipettiert. Die Membranen wurden anschließend bei Laboratmosphäre und Lichtabschluss 24 h aufbewahrt. Danach erfolgte die Konditionierung (mind. 24 h) und anschließend die Lagerung in T-Puffer ($J = 0,1 \text{ M}$; $\text{pH} = 8,5$). Nach Abschluss der Untersuchungen zur optischen pH -Messung unter Verwendung der hergestellten Membranen wurden diese getrocknet. Durch den spröden Charakter des Materials im dehydratisierten Zustand konnte im optisch aktiven Bereich der Membranen jeweils eine Abbruchkante erzeugt werden. Die Höhe dieser Kanten (Schichtdicke d_S) wurden mit einem Atomic Force Microscope (AFM; Typ: Pico Scan, Fa. Molecular Imaging) ermittelt und sind unten angegeben.

Membranen aus einem Copolymerisat von HEMA und Benzoinmethylether

Zur Herstellung dieser Membranen stand ein mit Ethylmethacrylat (EMA) modifizierter Styrylacridinfarbstoff (*BS121-EMA*) zur Verfügung ($R_1 = \text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COO-CH}_2\text{CH}_2\text{OOC}(\text{CH}_3)\text{C}=\text{CH}_2$; $R_2 = \text{H}$; vgl. Abb. 8 bzw. Abb. 11). Somit konnte ein Copolymerisat aus *BS121-EMA*, HEMA und dem Vernetzer Benzoinmethylether erzeugt werden, was als kovalente Immobilisierung des Farbstoffes aufgefasst werden kann. Die Cocktailzusammensetzung war:

500 mg HEMA, 15 mg *BS121-EMA* und 15 mg Benzoinmethylether (2,83 % Farbstoff).

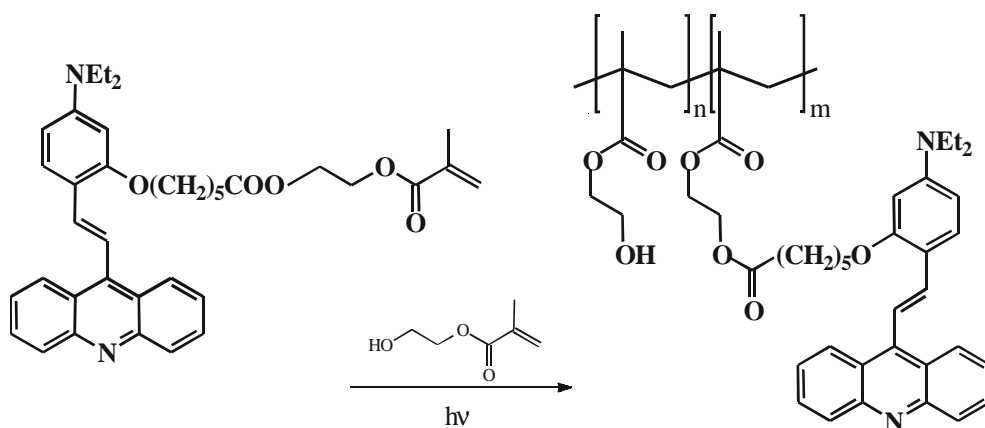


Abb. 11: Copolymerisation von *BS121-EMA* mit HEMA.

Zur Herstellung von sensitiven Membranen wurden 10 μL dieses Cocktails auf eine polierte Teflonplatte aufgetragen, mit einem Acrylträger abgedeckt und mit einem UV-Strahler (8 Watt; 366 nm) 6 h bestrahlt. Der Abstand zwischen Acrylträger und Strahler

betrug 6 cm. Die Polymerisation wurde in einem Quarzglasgefäß in Stickstoff durchgeführt. Die anschließende Konditionierung und die Lagerung erfolgte in T-Puffer ($J = 0,1 \text{ M}$; $pH = 8,5$). Nach Abschluss der Charakterisierungen der Membranen bezüglich der optischen pH -Messung wurden diese getrocknet und im optisch aktiven Bereich mit einer Nadel geritzt. Dadurch konnte, wie oben beschrieben, die Membrandicke, in diesem Fall mit einem Auflichtmikroskop (500 fache Vergr., Typ: BH2, Fa. Olympus, Hamburg) mittels Fokussierung auf unterschiedliche Ebenen erfolgen. Diese Methode konnte für Membranen mit einer Dicke $> 3 \mu\text{m}$ angewendet werden.

Membranen aus Polyurethan-Hydrogel D4

Folgende Cocktailzusammensetzung wurde genutzt: 0,5 mg *BS121*; 14 mg D4 und 340 μL Ethanol (3,45 % Farbstoff). Die Membranpräparation erfolgte wiederum mit der Spin-Coating-Apparatur (1500 U/min; 40 μL Cocktail aufpipettiert). Die Membranen wurden ebenfalls 24 h bei Laboratmosphäre getrocknet und anschließend in T-Puffer ($J = 0,1 \text{ M}$; $pH = 8,5$) konditioniert bzw. gelagert. Die Bestimmung der Membrandicken erfolgte, wie oben beschrieben, mit dem Auflichtmikroskop. Es handelt sich um eine adsorptive Immobilisierung.

4.1.4 PVC-Flüssigmembranen

Neben *BS121* wurde *BS67* ($R_1 = \text{OH}$, $R_2 = \text{NO}_2$) als ein weiterer Styrylacridinfarbstoff in Verbindung mit PVC-Flüssigmembranen untersucht. In Tab. 5 ist die Rezeptur für die jeweiligen Cocktails, die Grundlage für die Membranherstellungen sind, angegeben.

Tab. 5: Cocktailrezeptur für 146 mg Substanzen in 0,9 mL Tetrahydrofuran.

| Substanz | Gew.-% |
|---|--------|
| 9-(4-Dialkylaminostyryl)-Acridin | 0,7 |
| Kaliumtetrakis-(4-chlorophenyl)-borat (KTB) | 1,7 |
| PVC (hochmolekular) CAS Nr. 9002-86-2 | 31,6 |
| Tris(2-ethyl-hexyl)phosphat (TOP) | 66,0 |

Die Präparation der Membranen folgte wiederum mit der Spin-Coating-Apparatur (1800 U/min; 40 μL Cocktail aufpipettiert). Anschließend wurden die Membranen bei Laboratmosphäre und Lichtabschluss 24 h aufbewahrt. Die Membrandicken wurden mittels des o. g. Auflichtmikroskops ermittelt. Die Konditionierung und die Lagerung erfolgten in T-Puffer ($J = 0,1 \text{ M}$; $pH = 8,5$).

4.2 Ermittlung der optischen Eigenschaften von Matrices

Um die Brechzahl der oben beschriebenen *pH*-sensitiven Hydrogel- bzw. PVC-Membranen unter Realbedingungen ermitteln zu können, wurde die in Abb. 12 dargestellte goniometrische Messanordnung entwickelt und aufgebaut. Die Kenntnis der Brechzahl der genannten Membranen ist im Rahmen dieser Arbeit für die Konstruktion von Optoden von Bedeutung.

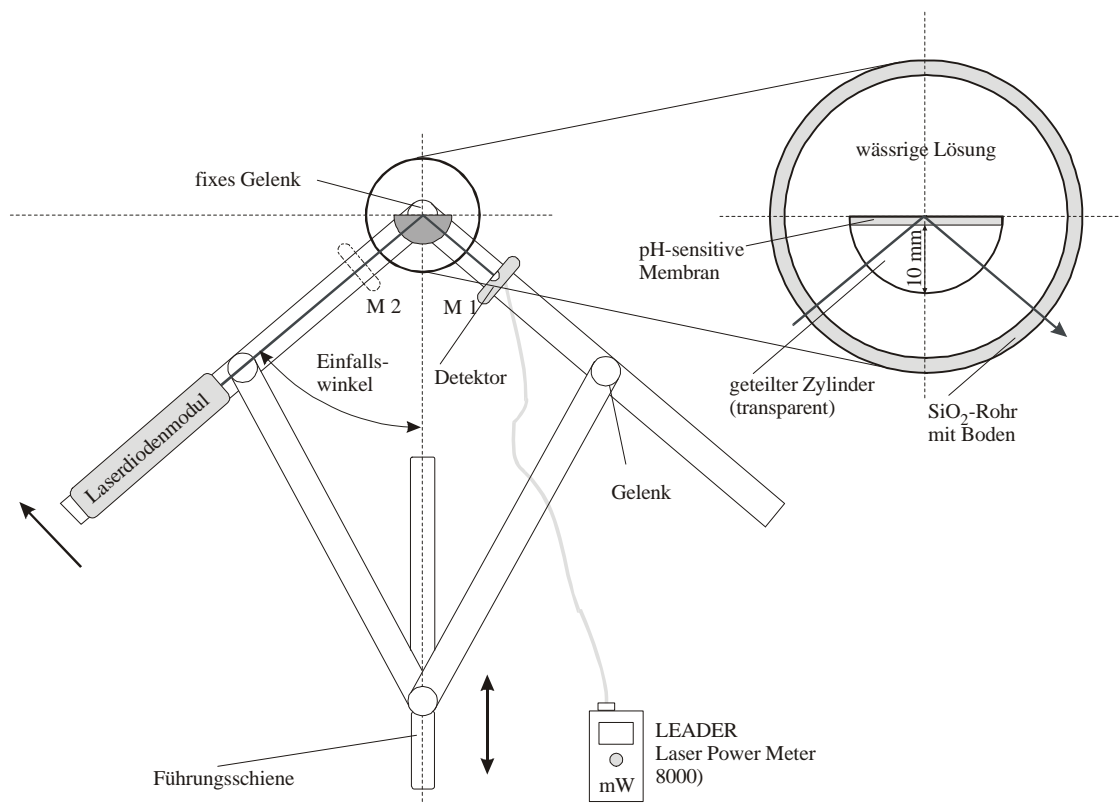


Abb. 12: Goniometrische Messanordnung zur Führung der Strahlquelle und des Detektors.

Als Strahlquelle wurde ein Laserdiodenmodul (Flexpoint[®], 670 nm, 1 mW) mit integrierter Stahlerzeugungsoptik verwendet. Die halben Zylinder wurden auf ihrer planen Seite mit der jeweiligen *pH*-sensitiven Membran versehen.

Befindet sich der Reflexionspunkt des Laserstrahles im fixen Drehpunkt der Winkelmesseinrichtung, so bleibt der justierte Detektor M1 nach dem Reflexionsgesetz im Strahlengang. An Messstelle M2 wird die optische Leistung des einfallenden Lichtes gemessen. Aus den Verhältnissen zwischen Messstelle M2 und M1 wurden die Reflektivitäten bestimmt. Durch Messungen bei unterschiedlichen Einfallswinkeln lässt sich die Brechzahl der jeweiligen *pH*-sensitiven Membranen ermitteln. Alle Messungen wurden unter Fremdlichtausschluss bei 21 ± 1 °C durchgeführt.

4.3 Konstruktion, Aufbau und Herstellungstechnologie von Optoden

4.3.1 Konstruktion

Die folgenden Herleitungen beziehen sich ausschließlich auf Multimode-LWL. Die Wirkungen des evaneszenten Feldes an den einzelnen Grenzflächen werden vernachlässigt.

In dieser Arbeit wird das Ziel verfolgt, die wellenlängen- und pH -abhängige Extinktion von Hydrogelmembranen und von PVC-Flüssigmembranen als sensitive Schichten durch Totalreflexion an der Grenzfläche sensitive Schicht/wässrige Lösung zu erreichen. Dabei wurde zugelassen, dass die Brechzahl der wässrigen Lösung n_A in einem gewissen Maß schwanken kann [$n_A = 1,333 \dots 1,370$ (für 20 °C, Normdruck, 589,3 nm)], ohne dass die genannte Totalreflexion beeinflusst wird.

Aus der numerischen Apertur NA und der Brechzahl des Kerns der Faser n_K kann der Winkel \mathbf{a}_{KS} bestimmt werden [vgl. Abb. 13 und Gl. (36)]. \mathbf{a}_{KS} stellt den kleinstmöglichen Einfallswinkel, entsprechend Abb. 13, bezogen auf alle geführten Moden, dar.

$$NA = n_K \cdot \sin(90^\circ - \mathbf{a}_{KS}) \quad (36)$$

Der Grenzwinkel für Totalreflexion an der Grenzfläche Faserkern/wässrige Lösung \mathbf{a}_G ergibt sich aus Gl. (37):

$$\sin \mathbf{a}_G = \frac{n_A}{n_K} \quad (37)$$

n_A ... Brechzahl der wässrigen Lösung

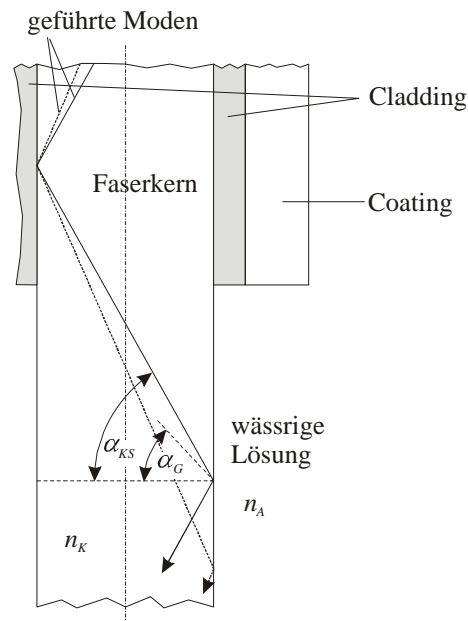


Abb. 13: Segment eines modifizierten LWL (das Cladding im unteren Teil, der in eine wässrige Lösung eintaucht, ist entfernt).

Um für alle geführten Moden Totalreflexion an der Grenzfläche Faserkern/wässrige Lösung zu gewährleisten, muss folgende Bedingung erfüllt sein:

$$\mathbf{a}_G < \mathbf{a}_{KS} \quad (38)$$

Wird der vom Cladding befreite Bereich durch eine sensitive Schicht ersetzt, kann \mathbf{a}_{SA} (vgl. Abb. 14) nach dem Snelliusschen Brechungsgesetz berechnet werden.

$$\frac{n_S}{n_K} = \frac{\sin \mathbf{a}_{KS}}{\sin \mathbf{a}_{SA}} \quad (39)$$

n_S ... Brechzahl der sensitiven Schicht

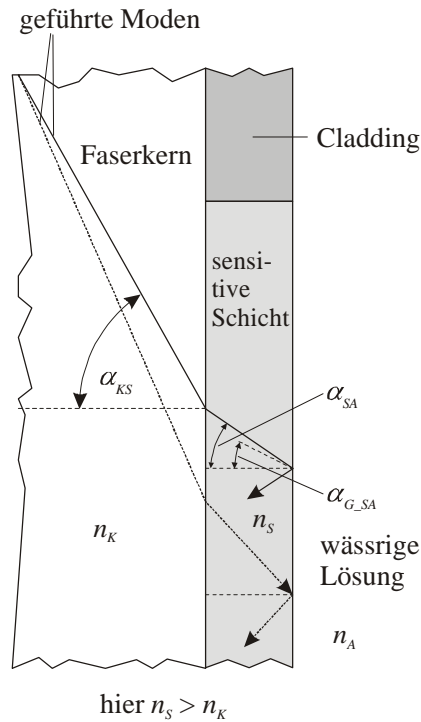


Abb. 14: Strahlengeometrische Verhältnisse für geführte Moden bei partieller Substitution des Claddings durch die sensitive Schicht ($n_S > n_K$).

Der Grenzwinkel für Totalreflexion an der Grenzfläche sensitive Schicht/wässrige Lösung \mathbf{a}_{G_SA} ergibt sich entsprechend Gl. (40):

$$\sin \mathbf{a}_{G_SA} = \frac{n_A}{n_S} \quad (40)$$

Durch Gl. (40) kann n_S in Gl. (39) substituiert werden, und es ergibt sich:

$$\frac{n_A}{\sin \mathbf{a}_{G_SA} \cdot n_K} = \frac{\sin \mathbf{a}_{KS}}{\sin \mathbf{a}_{SA}} \quad (41)$$

n_A/n_K kann durch $\sin \mathbf{a}_G$ aus Gl. (37) substituiert werden, und es folgt:

$$\frac{\sin \mathbf{a}_G}{\sin \mathbf{a}_{KS}} = \frac{\sin \mathbf{a}_{G_SA}}{\sin \mathbf{a}_{SA}} \quad (42)$$

Wenn die Bedingung nach Gl. (38) erfüllt ist, dann ist $\sin \mathbf{a}_G / \sin \mathbf{a}_{KS} < 1$ und damit auch $\sin \mathbf{a}_{G_SA} / \sin \mathbf{a}_{SA} < 1$ und, daraus folgend, $\mathbf{a}_{G_SA} < \mathbf{a}_{SA}$. Demzufolge ist das Eintreten von Totalreflexion an der Grenzfläche sensitive Schicht/wässrige Lösung unabhängig von n_S .

Der Betrag von n_S beeinflusst andererseits die Sensitivität.

Für $n_S \geq n_K$ können alle in der Faser geführten Moden die Grenzfläche Faserkern/sensitive Schicht passieren (vgl. Abb. 14). Dann ist eine hohe Sensitivität zu erwarten.

Für $n_S < n_K$, wie es in Abb. 15 dargestellt ist, wird ein Teil der geführten Moden durch Totalreflexion an der Grenzfläche Faserkern/sensitive Schicht weitergeführt – die Sensitivität sinkt. Kritisch ist in diesem Zusammenhang, dass eine Änderung der Brechzahl n_S während der Messung ebenfalls zu einer Änderung der Sensitivität führt, da sich das Verhältnis zwischen Moden, die die sensitive Schicht passieren bzw. nicht passieren, ändert. Dies ist für $n_S > n_K$, wenn bei Schwankungen von n_S die Unterschreitung von n_K nicht erfolgt, nicht der Fall.

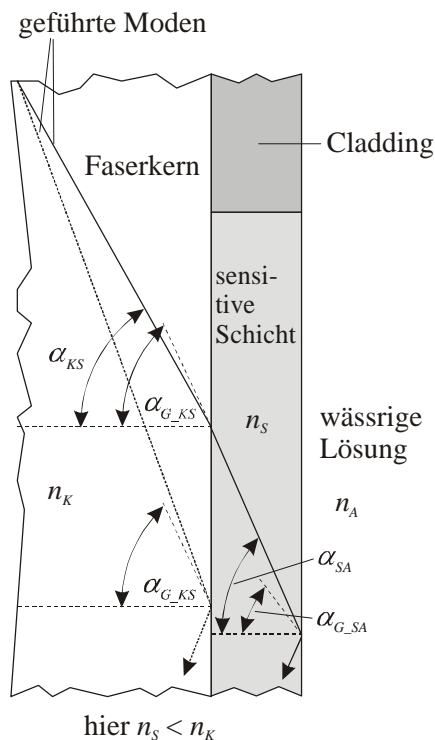


Abb. 15: Strahlengeometrische Verhältnisse für geführte Moden bei Substitution des Claddings durch eine sensitive Schicht ($n_S < n_K$).

Im Folgenden werden die Herleitungen im Zusammenhang mit Abb. 13 bis Abb. 15 auf zwei spezielle Multimode-LWL angewendet und fortgeführt.

In einer *Variante 1* beziehen sich die weiteren Ausführungen auf die „Standard PMMA-Faser“ (Fa. *TORAY*). Der Faserkern besteht aus hochreinem Polymethylmethacrylat (PMMA) [Durchmesser (\varnothing) 1 mm, $n_K = 1,491$ (20 °C, Normdruck, 589,3 nm), $NA = 0,5$]. Das Cladding besteht ebenfalls aus PMMA, wobei durch eine Fluor-Dotierung die Brechzahl abgesenkt wurde. Das Coating der Faser besteht aus Polyethylen (\varnothing 2,2 mm). Wird in einem Bereich das Cladding durch eine sensitive Schicht (mit n_S) ersetzt, ergeben sich die folgenden Verhältnisse. In Abb. 16 ist die Differenz $\alpha_{SA} - \alpha_{G_{SA}}$ (Position der Winkel vgl. Abb. 14) als Funktion von n_S dargestellt (für $n_A = 1,333$). Entsprechend

Gl. (36) gilt: $\mathbf{a}_{KS} = 70,4^\circ$. Für $n_A = 1,333$ gilt entsprechend Gl. (37): $\mathbf{a}_G = 63,38^\circ$. Das bedeutet, die Bedingung nach Gl. (38) ist für $n_A < 1,405$ ($n_{A_max} = 1,405$) erfüllt. Damit ist die eingangs von diesem Kapitel angeführte Anforderung, dass wässrige Lösungen mit $n_A \leq 1,370$ angewendet werden können, gewährleistet.

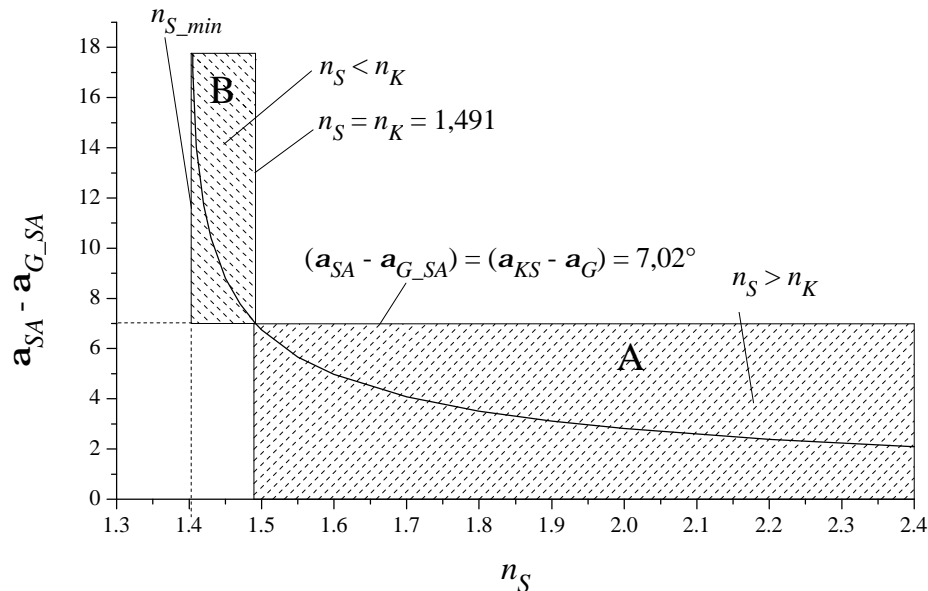


Abb. 16: $\mathbf{a}_{SA} - \mathbf{a}_{G_SA}$ als Funktion der Brechzahl der sensitiven Schicht n_S für die Verhältnisse der o. g. „Standard PMMA-Faser“ .

Wie in Abb. 16 dargestellt, ergeben sich zwei Bereiche für den Funktionsverlauf. Für den Bereich A gilt: $n_S > n_K$. Für den Bereich B gilt: $n_S < n_K$. Beide Bereiche berühren sich in dem Punkt [$n_S = n_K$, $\mathbf{a}_{SA} - \mathbf{a}_{G_SA} = \mathbf{a}_{KS} - \mathbf{a}_G$] (für die Position der Winkel vgl. Abb. 13 bis Abb. 15). Die unterschiedlichen Auswirkungen auf die Sensitivität, für $n_S \geq n_K$ bzw. für $n_S < n_K$, wurden oben erläutert.

Abb. 16 ist in der Weise interessant, da der Abfall der Funktion im Bereich B den Verlauf des Anteils der Moden angibt, die durch Totalreflexion an der Grenzfläche Faserkern/sensitive Schicht geführt werden.

Weiterhin ist Abb. 16 zu entnehmen: Der Wert, gegen den n_S im Bereich B strebt (n_{S_min}), ergibt sich für: $\mathbf{a}_{KS} = \mathbf{a}_{G_KS} = 70,4^\circ$ (Position der Winkel vgl. Abb. 15). n_{S_min} kann berechnet werden durch: $n_{S_min} = \sin 70,4^\circ \times 1,491 = 1,405$ ($n_K = 1,491$). Erwartungsgemäß gilt: $n_{S_min} = n_{A_max}$. Ist $n_S < n_{S_min}$, werden alle geführten Moden durch Totalreflexion an der Grenzfläche Faserkern/sensitive Schicht weitergeleitet. Damit ist keine

Sensitivität zu erwarten. Es sei noch angeführt, dass für jeden Punkt der Funktion in Abb. 16 Gl. (42) gilt.

Zusammenfassend ist festzuhalten: Es ist nach Möglichkeit, der Bereich A, mit $n_S > n_K$, zu wählen, da alle in der Faser geführten Moden die Grenzfläche Faserkern/sensitive Schicht passieren.

In einer *Variante 2* beziehen sich die weiteren Ausführungen auf eine HCS[®]-Quarzglasfaser (Fa. „Fitel USA Corp.“). Der Faserkern besteht aus reinem Quarzglas (\varnothing 1 mm, $n_K = 1,458$ (20 °C, Normdruck, 589,3 nm), $NA = 0,37$). Das Cladding aus einem Polymer ist am Faserkern chemisch angebunden (\varnothing 1,035 mm). Das Coating der Faser besteht aus einem speziellen PTFE (Tefzel[®])[\varnothing 1,4 mm]. Wird wiederum in einem Bereich das Cladding durch die sensitive Schicht ersetzt, ergeben sich die folgenden Verhältnisse. Entsprechend Gl. (36) gilt: $\alpha_{KS} = 75,3^\circ$. Für $n_A = 1,333$ gilt entsprechend Gl. (37): $\alpha_G = 66,1^\circ$. Das bedeutet, die Bedingung nach Gl. (38) ist für $n_A < 1,410$ ($n_{A_{max}} = 1,410$) erfüllt. Da $n_{S_{min}} = n_{A_{max}}$, liegt $n_{S_{min}}$ für die SiO₂-Faser geringfügig über dem Betrag, der für die PMMA-Faser berechnet wurde.

Für die o. g. SiO₂-Faser gilt: ($n_S > 1,458$) \equiv Bereich A.

4.3.2 Aufbau

Die Optodenköpfe bestehen aus 15 cm langen, modifizierten Segmenten der o. g. „Standard PMMA-Faser“ bzw. der o. g. HCS[®]-Quarzglasfaser. Wesentliche Kenngröße ist dabei, dass in einem bestimmten Bereich (6 ... 20 mm Länge) das Cladding durch eine pH-sensitive Schicht substituiert ist. Die Stirnfläche auf der Seite der Beschichtung ist verspiegelt, wie aus Abb. 17 erkennbar ist.

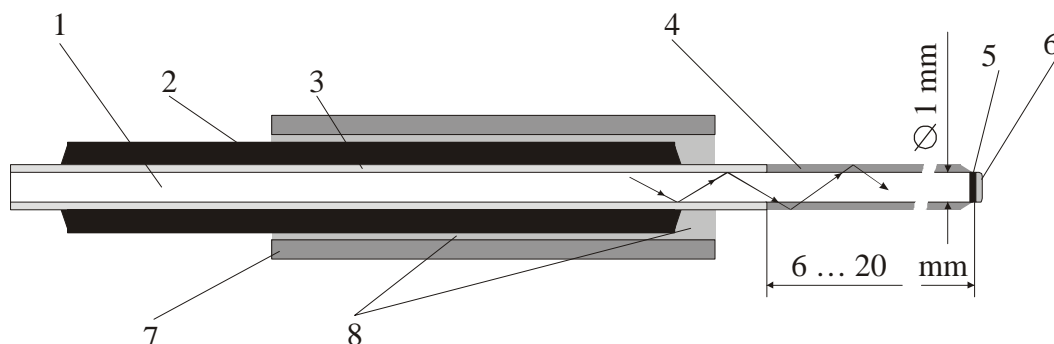


Abb. 17: Schematische Darstellung eines Optodenkopfes, bestehend aus einem LWL-Segment mit dem Faserkerndurchmesser von 1 mm (Zeichnung nicht maßstäblich),
 1 Faserkern, 2 Coating, 3 Cladding, 4 pH-sensitive Schicht, 5 Verspiegelung, 6 Abdeckschicht, 7 Schaft, 8 Epoxidharz.

An der linken, nicht verspiegelten Stirnfläche werden mittels eines Glasfaserbündels bestimmte Wellenlängen eingekoppelt bzw. es wird die zurückgeführte Strahlung zum Detektor geleitet (vgl. Kapitel 4.4.2). Für die metallische Spiegelschicht wurde Platin bzw. Gold eingesetzt.

4.3.3 Herstellungstechnologie

Optodenköpfe auf Basis von PMMA-Faser-Segmenten

Schritt 1: Die beiden Stirnflächen von 15 cm langen Segmenten werden durch Nassschleifen bearbeitet. Unter Verwendung einer RotoPol-25 Schleif-Poliermaschine (Fa. Struers, Rodovre, Dänemark) wurde nacheinander Siliziumkarbid-Nassschleifpapier der Körnungen 500, 800, 1200, 2500 und 4000 eingesetzt. Anschließend erfolgte das Polieren mit Diamantsuspension (Korngröße $1/4 \mu\text{m}$) unter Verwendung von Poliertüchern (Abb. 18).

Schritt 2: Jeweils eine Stirnfläche der Segmente wird mit Gold besputtert (Sputtergerät SCD 005, Fa. BAL-TEC AG, Balzers, Liechtenstein). Die Beschichtung erfolgte in drei identischen Zyklen in je 60 s (25 mA, 35 mm zwischen Probe und Target). Für das verwendete Betriebsgas Argon (0,05 mbar) resultiert lt. BAL-TEC AG eine Schichtdicke von ca. 100 nm.

Schritt 3: Partielles mechanisches Entfernen des Coatings.

Schritt 4: Die Goldschicht wird mit einem SMD-Kleber (Fa. Heraeus GmbH, Hanau, Produktbezeichnung PD 944) abgedeckt (manuell). Die Aushärtung des Klebers erfolgte in einer Stunde bei 70 °C.

Schritt 5: Es wurde nach mehreren Testreihen überraschend gefunden, dass sich das Cladding bei Normdruck und Normtemperatur in einem Gemisch von Luft und THF bei dessen Sättigungsdampfdruck zersetzt und vom Faserkern ablösen lässt. Dies geschieht nach einer Einwirkzeit des Gasgemisches von 60 s. In dieser relativ kurzen Einwirkzeit wird der Faserkern selbst nicht angegriffen. Die auf dem Faserkern verbliebenen abgelösten Reste des Claddings werden mit einem weichen mit THF-getränkten Tuch entfernt.

Schritt 6: Das Anbringen des Schaftes aus Edelstahl (Stahlsorte 1.4571) erfolgt mittels Kautschuk-Form-Technik und Verwendung von kalthärtendem Epoxidharz.

Schritt 7: Aufbringen der sensitiven Schicht (vgl. unten).

Optodenköpfe auf Basis von SiO₂-Faser-Segmenten

Die hierzu eingesetzten Geräte wurden bereits oben genannt.

Schritt 1: Schleifen und Polieren der Stirnflächen (Abb. 18).

Schritt 2: Partielles mechanisches Entfernen des Coatings.

Schritt 3: Thermisches Entfernen des polymeren Claddings mit einer H₂-Flamme.

Schritt 4: Die Stirnfläche auf der Seite des entfernten Claddings wird mit Platin durch thermische Reduktion von gelösten Platinresinaten und anschließendes Einbrennen über dem Transformationspunkt des Glases beschichtet.

Schritt 5: Abdecken der Verspiegelung mit dem SMD-Kleber.

Schritt 6: Anbringen eines Schaftes aus Edelstahl.

Schritt 7: Aufbringen der sensitiven Schicht (vgl. unten).

Diskussion der Herstellungstechnologien

Auf Grund der unterschiedlichen Härte der eingesetzten LWL-Kernmaterialien, wurden unterschiedliche Ergebnisse für die Güte der Kanten zwischen Stirn- und Mantelflächen der Faser-Segmente erzielt. Dazu sind zwei mikroskopische Aufnahmen dargestellt.

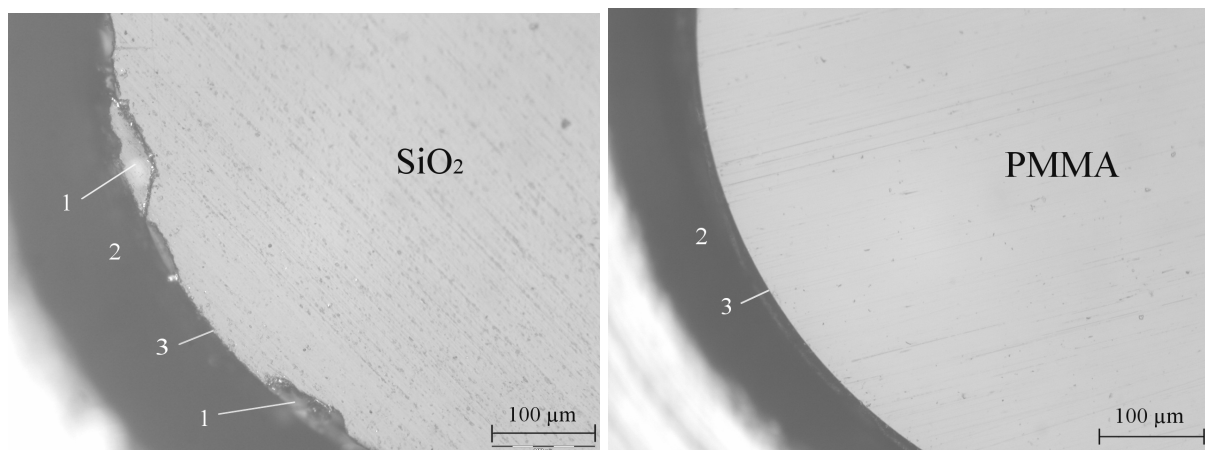


Abb. 18: Ausschnitte polierter Stirnflächen für eine PMMA- bzw. eine SiO₂-Faser (Cladding und Coating sind entfernt, lichtmikroskopische Aufnahmen), 1 Ausbrüche, 2 Luft, 3 Kante zwischen Stirn- und Mantelfläche.

Mit den wesentlich weicheren LWL-Kernen aus PMMA wurden, mit der hier vorgeschlagenen Technologie, günstigere Eigenschaften erzielt.

Weiterhin ist anzuführen, dass gesputterte Goldschichten auf SiO₂-Stirnflächen keine ausreichende Haftfestigkeit aufwiesen. Die, vor diesem Hintergrund, eingesetzten Platinierungen wurden manuell aufgebracht. Hingegen konnten mehrere PMMA-

Fasersegmente gleichzeitig bei definierten, reproduzierbaren Bedingungen besputtert werden. Die PMMA-Faser ist in dieser Hinsicht vorteilhafter.

Beschichtung der Optoden mit pH-sensitiven Membranen

Für das Copolymerisat von HEMA, Benzoinmethylether und BS121-EMA: Es wurde ein gasdichtes Gehäuse mit einem Quarzglasrohr 17×1 mm (12 cm lang) verbunden. Über dieses Rohr wurde das Gehäuse mit Stickstoff gespült (ca. 500 mL min⁻¹). In dem gasdichten Gehäuse wurden Optoden, welche sich mit dem zu beschichtenden Bereich innerhalb des SiO₂-Rohres befanden, in Rotation (ca. 2 U/min) um ihre Längsachse versetzt. Der o. g. UV-Strahler wurde im Abstand von 4 cm neben dem SiO₂-Rohr justiert. Der beschriebene Aufbau ist in Abb. 19 grafisch dargestellt.

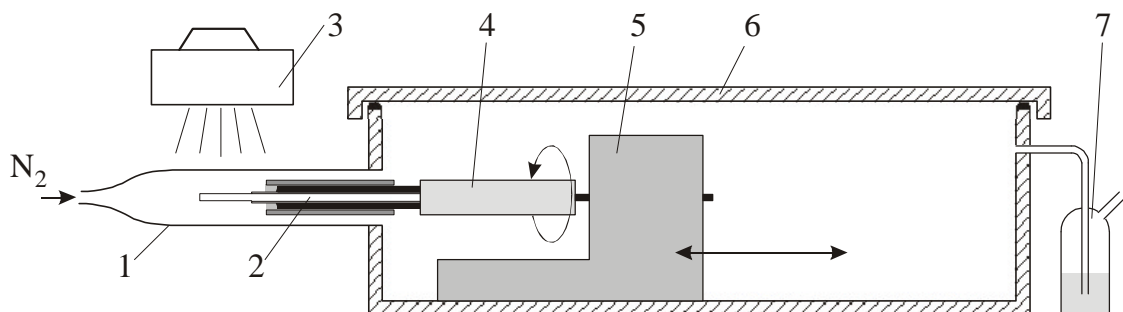


Abb. 19: Aufbau zur Beschichtung von Optoden mit dem Copolymerisat von HEMA, Benzoinmethylether und BS121-EMA.

1 SiO₂-Rohr, 2 Optode, 3 UV-Strahler, 4 Zwischenstück, 5 Motor mit Getriebe, 6 Gehäuse mit Deckel, 7 Vorrichtung zur Vermeidung von Rückdiffusion.

Die zu beschichtende Fasermantelfläche wurde in den Cocktail (vgl. Kapitel 4.1.3) eingetaucht und mit der Geschwindigkeit von etwa 0,5 mm/s aus dem Gemisch gezogen und danach umgehend entsprechend Abb. 19 die Polymerisation durchgeführt. Die Bestrahlungszeit betrug vier Stunden. Es wurden auch Beschichtungen mit der entsprechenden Monomermischung, die keinen Farbstoff enthielt, vorgenommen.

Für PVC-Flüssigmembranen: Die Beschichtung erfolgte im Tauchverfahren mit der Ziehgeschwindigkeit 0,5 mm/s. Anschließend wurden die Optoden bei Laboratmosphäre und Lichtabschluss 24 h aufbewahrt. Die eingesetzten Cocktails sind in Kapitel 4.1.4 aufgeführt. Es wurden auch Beschichtungen mit entsprechenden Cocktails, die keinen Farbstoff enthielten, vorgenommen.

Für alle Beschichtungen gilt: Die jeweilige Beschichtungslänge sowie resultierende Schichtdicken d_D sind bei den jeweiligen Ergebnissen angegeben.

4.4 Untersuchungen mit Optoden

4.4.1 Messzelle

pH -Messungen mit Optoden wurden unter Verwendung einer themostatierbaren Durchlaufmesszelle durchgeführt, die in Abb. 20 schematisch dargestellt ist.

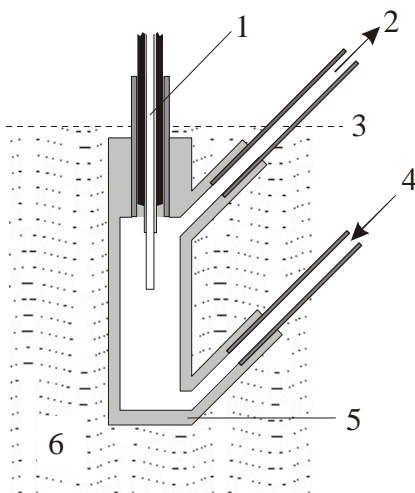


Abb. 20: Durchlaufmesszelle mit Optode
 1 Optode, 2 Ablauf für Pufferlösung, 3 Füllstand der Thermostatierflüssigkeit, 4 Zulauf für Pufferlösung, 5 Messzelle aus Elastolan, 6 Thermostatierflüssigkeit.

Mit der Messzelle, die aus Polyurethan (Handelsname: Elastolan) besteht, konnten die Eindichtungen von Optodenschaft bzw. der Anschlusschläuche mit jeweils einer Übergangspassung erfolgen. Der Probenwechsel wurde mittels einer Membranpumpe bzw. Vorratsflaschen durchgeführt (25 °C).

Die präparierten und beschichteten Optoden wurden mit Pufferlösung (T-Puffer; $J = 0,1 \text{ M}$; $pH = 8,5$) in der o. g. Messzelle unter Lichtabschluss bei Raumtemperatur mind. 24 h konditioniert. Erst im Anschluss erfolgten erste Messungen. Die anschließende Lagerung erfolgte unter den Bedingungen der Konditionierung.

4.4.2 Signalverarbeitung, Elektronik und Faseroptik

4.4.2.1 Untersuchungen mit einem Wellenlängenspektrum

Zur Aufzeichnung der wellenlängenspezifischen Absorption der pH -sensitiven Optodenbeschichtungen, für Untersuchungen mit Optoden deren Beschichtung keinen Farbstoff enthielt und für Untersuchungen mit Optoden ohne Beschichtung wurde ein faserop-

tisches Fotodiodenarray (PDA)-Spektrometer verwendet (Typ: CDIPDA 380-1100/2.4, Fa. Sentronik, Dortmund). Als optischer Eingang fungiert ein in F-SMA-Technologie (eine Standardbezeichnung für LWL-Steckverbinder auf Basis von Stirnflächenkopplung) eingefasstes Quarzglasfaserstück mit einem Faserkerndurchmesser von 500 μm . Der spektrale Messbereich des Gerätes überstreicht 380-1100 nm.

Als Lichtquelle wurde eine Wolfram-Halogen-Lampe eingesetzt (Typ: HL-2000-FHSA-LL; Fa. Ocean Optics, Duiven, Niederlande; Wellenlängenbereich: 360 - 2000 nm). Der Faseranschluss ist ebenfalls in F-SMA-Technologie ausgeführt.

Lichtquelle und Spektrometer wurden mit einem geteilten Faserbündel (Fa. CeramOptec GmbH, Bonn) verbunden, welches in Abb. 21 dargestellt ist. Als Einzelfasern wurden Quarzglas-Multimode-LWL (\varnothing Faserkern 50 μm , \varnothing mit Cladding 60 μm , \varnothing mit Coating 70 μm) eingesetzt ($NA = 0,22$).

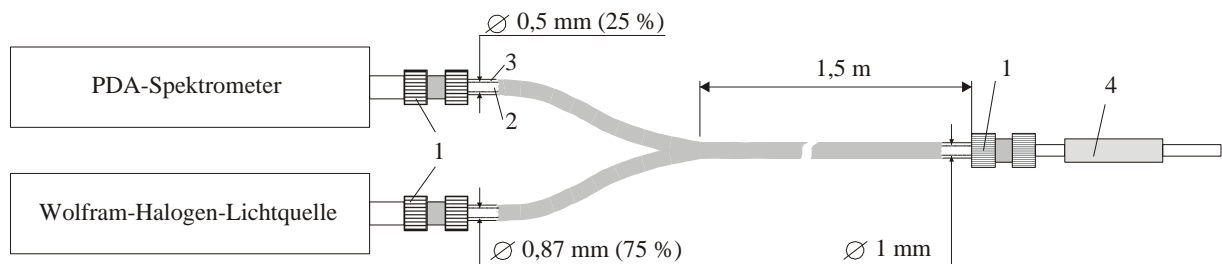


Abb. 21: Versuchsaufbau für die Untersuchung von Optodenbeschichtungen mit einem Wellenlängenspektrum.
1 F-SMA-Verbindungen, 2 Faserbündelkern, 3 Coating des Faserbündels, 4 Optode.

Der Wechsel der verschiedenen Pufferlösungen wurde mit der o. g. Durchlaufmesszelle durchgeführt. Zur Referenzbildung wurden Vergleichsoptoden mit dem jeweils identischen Faserkernmaterial eingesetzt.

4.4.2.2 Untersuchungen mit zwei Wellenlängen

Zur Erzeugung von verschiedenen Wellenlängenbändern wurden Lumineszenzdioden (LEDs) eingesetzt. Das in seiner Intensität durch den Optodenkopf wellenlängenselektiv modulierte Licht wurde mittels einer Fotodiode in ein elektrisches Signal gewandelt. Die optische Verbindung zwischen LEDs, Fotodioden und dem Optodenkopf wurde mit einem Faserbündelnetzwerk auf Basis von Multimode-LWL realisiert. Um eine hohe Flexibilität zu gewährleisten, wurde für den Laborbetrieb ein programmierbarer Datenlogger auf

Basis eines IBM[®]-PC mit dem Betriebssystem MS-DOS mit integriertem Analog-Digital (A-D)-Wandlersystem (Typ: DAS800, Fa. Keithley, Cleveland, USA) aufgebaut. Das DAS800-System verfügt über acht analoge Eingänge (Datenbreite jeweils 12 bit) und einen 4 bit Digital-Ausgang.

Referenzierung sowie LEDs und ihre Ansteuerung

Die Referenzierung der Messwerte erfolgte nach dem Prinzip der getrennten Generierung eines *Aktiv-Signals*, welches durch eine *Aktiv-Wellenlänge* I_a verursacht wird und eines *Referenz-Signals*, welches durch eine *Referenz-Wellenlänge* I_r verursacht wird. Bei den genannten Wellenlängen handelt es sich jeweils um eine mittlere Wellenlänge eines Wellenlängenbandes entsprechend der Abstrahlcharakteristik der jeweiligen LED.

Für I_a wurde ein Wert gewählt, der sich im Bereich der langwelligsten Absorptionsbande des immobilisierten Styrylacridins befindet. I_r wurde in den Infrarot (IR)-Bereich außerhalb der genannten Absorptionsbande gelegt, wobei darauf geachtet wurde, dass es zu keinerlei Überschneidungen des Wellenlängenbandes von I_r und der langwelligsten Absorptionsbande des Farbstoffes kommt.

Die Zwei-Wellenlängen-Referenzierung der Messwerte zur Kompensation von Einflüssen wie Microbending, Temperatur oder Druck auf optische Strecken, die mit Multimode-LWL realisiert sind, ist aus der Literatur bekannt [84, 85].

Für die in dieser Arbeit durchgeführten Messungen mit *pH*-Optoden auf Basis von Styrylacridinabkömmlingen wurde für die Generierung von I_a die Galliumaluminiumarsenid (GaAlAs)-Lumineszenzdiode SFH 460 (LED_a, $I_{peak} = 660$ nm) bzw. für die Generierung von I_r die Galliumarsenid (GaAs)-IR-Lumineszenzdiode SFH 400 (LED_r, $I_{peak} = 950$ nm) eingesetzt (Fa. OSRAM Semiconductors, Regensburg). Eine Auswahl der technischen Daten ist in **Anhang A** enthalten. Ausführliche Angaben befinden sich unter [86]. Gründe für die Auswahl waren u. a. die relativ hohen Strahlstärken, die bis zu 300 mW/sr betragen, und der geringe Abstrahlwinkel von $\pm 6^\circ$, der eine effektive Faserankopplung ermöglichte.

Ferner wurde die in Abb. 22 dargestellte Schaltung entwickelt, mit der mittels des oben genannten 4 bit Digital-Ausgangs des (A-D)-Wandlersystems eine der o. g. LEDs softwaregetrieben im Pulsbetrieb angesteuert werden kann.

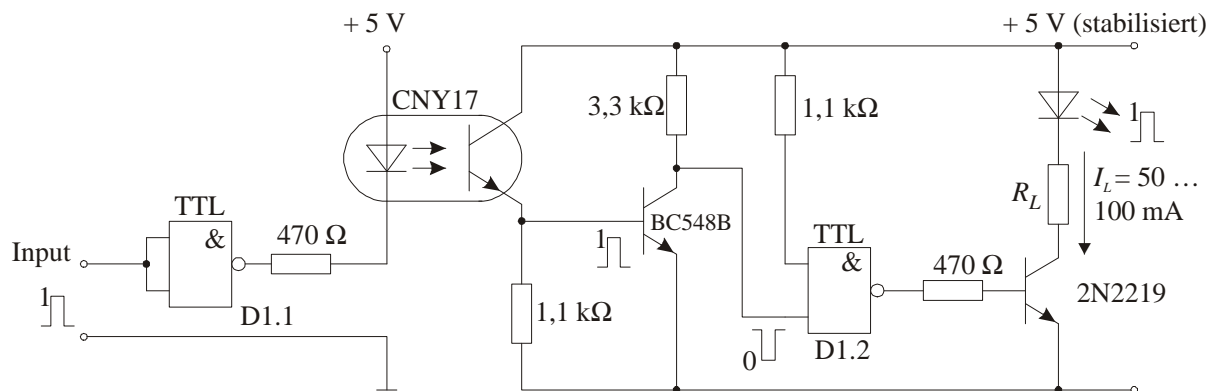


Abb. 22: Schaltung zur Ansteuerung von LEDs.

Zur galvanischen Trennung zwischen den Digital-Ausgängen des DAS800-Systems und der Elektronik zum Betreiben der LEDs wurden Optokoppler eingesetzt. Das Signal am Fototransistor wurde durch Emitterauskopplung nichtinvertierend weitergeleitet. Der mit dem Signal angesteuerte Transistor BC548B, für den im gesättigten Zustand ein Kollektorstrom I_C von ca. 1,5 mA eingestellt wurde, gewährleistet auf Grund der hohen Stromverstärkung B_N von ca. 300 einen nahezu unbelasteten Ausgang am Optokoppler.

Auf eine Stromauskopplung [87] am Fototransistor wurde verzichtet, da Verzögerungs- bzw. Anstiegszeiten im 10 μs -Bereich für den Einsatz hier unproblematisch sind.

Als elektronischer Schalter für die jeweilige LED wurde der Schalttransistor 2N2219 eingesetzt. Für Lastströme I_L bis 100 mA ist bei der Stromverstärkung $B_N = 50$ von Transistor 2N2219 der Ausgang vom Gatter D1.2 (im High-Zustand) mit 2 mA belastet. Dieser Wert ist für den hier vorliegenden Anwendungsfall von Gatter D1.2 zulässig.

Genaue Angaben zur zeitlichen Ansteuerung der LEDs erfolgen unten.

Fotostromverstärker

Zur Verstärkung des durch die Optodenanordnung modulierten Fotostromes I_F wurde die in Abb. 23 dargestellte Schaltung mit Operationsverstärkern (OV) aufgebaut und eingesetzt. Die relative spektrale Sensitivität der verwendeten Silizium-PIN-Fotodiode SFH 203 P (Fa. OSRAM Semiconductors, Regensburg [86]) ist in **Anhang A** dargestellt.

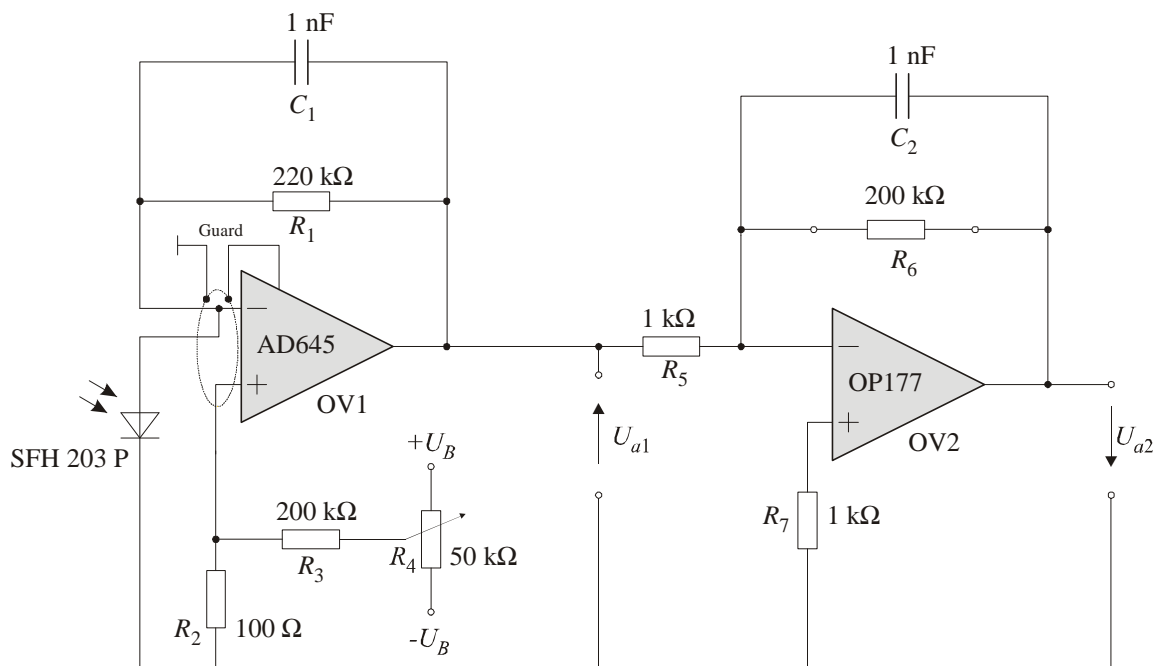


Abb. 23: Fotostromverstärker.

In der ersten Verstärkerstufe wird I_F mit Hilfe eines Strom-Spannung (I - U)-Wandlers in eine zur detektierten Beleuchtungsstärke proportionale Spannung umgewandelt. Die Ausgangsspannung am I - U -Wandler U_{a1} ergibt sich in Abhängigkeit von I_F zu (Verstärkung des Operationsverstärkers $V \neq \infty$, sonst idealer OV):

$$U_{a1} = -I_F \cdot \frac{R_1}{1 + \frac{1}{V}} \quad (43)$$

Um in der ersten Verstärkerstufe auf Höchstohmwiderstände für R_1 verzichten zu können, wurde der Fotostromverstärker mit zwei Stufen realisiert. Sehr hochohmige Widerstände haben ungünstige Eigenschaften wie geringe Genauigkeit, hoher Temperaturkoeffizient und geringe zeitliche Stabilität.

Die Fotodiode wurde im sogenannten fotovoltaischen Modus betrieben. Das bedeutet, die Spannung U_F über der Fotodiode ist nahezu Null. Dies ist auf die *virtuelle Masse* am invertierenden Eingang des OV im Fall der verwendeten Schaltung zurückzuführen. Gegenüber dem fotoleitenden Modus, bei dem die Kathode der Fotodiode an eine positive Spannung angeschlossen wird, hat der fotovoltaischen Modus folgende Vorteile [88]:

- Die Übertragungskennlinie des I - U -Wandlers weist eine höhere Linearität auf.
- Das Driften des Fotodunkelstromes ist vernachlässigbar.
- Das Stromrauschen der Fotodiode ist vernachlässigbar.

Für OV1 wurde ein rauscharmer Typ (AD645; Fa. ANALOG DEVICES) mit einer Eingangsstufe mit Sperrschicht-Feldeffekttransistoren (S-FET) eingesetzt. Damit wurde ein geringer Eingangsruhestrom ($I_B = 1,5 \text{ pA}$) und ein geringes Eingangsstromrauschen ($I_R = 11 \text{ fA}$ [0,1 bis 10 Hz]) realisiert. Geringe Werte, besonders für I_B , sind für OV's in I - U -Wandlern zur Fotostromverstärkung erforderlich, da durch sie die Nachweisgrenze bestimmt wird. Der nachweisbare Fotostrom liegt ein bis zwei Größenordnungen über den Werten von I_B und I_R .

Der Integrationskondensator C_1 dient der Frequenzgangkorrektur und führt bezüglich der Übertragungsfunktion des I - U -Wandlers zu einem Tiefpassverhalten. Aus der Berechnung des Amplitudenganges der ersten Verstärkerstufe ergibt sich die obere Grenzfrequenz f_o zu:

$$f_o = \frac{1}{2p \cdot C_1 \cdot R_1} \quad (44)$$

Mit den in Abb. 23 angegebenen Werten folgt: $f_o = 720 \text{ Hz}$. Mit diesem Betrag ist gewährleistet, dass Störsignale mit höheren Frequenzen auf dem Ausgangssignal unterdrückt werden. Andererseits kann die Schaltung auf Signaländerungen infolge Pulsbetrieb der LEDs (mit Intervallen im ms-Bereich) ausreichend schnell reagieren.

Der Schaltungsteil am nichtinvertierenden Eingang von OV1 dient dem Offsetabgleich, indem die Spannung an diesem Eingang einstellbar ist. Diese Methode ist besonders günstig für eine minimale Drift der temperaturabhängigen Offsetspannung [88].

Auf Grund des niederohmigen Ausgangs von OV1 wurde für OV2 ein bipolarer Typ (OP177; Fa. ANALOG DEVICES) eingesetzt. Dieser Ultrapräzisions-OV hat ein geringes Eingangsspannungsrauschen (118 nV) und eine sehr niedrige Offsetspannungsdrift (max. $0,1 \text{ } \mu\text{V}/^\circ\text{C}$). Es wurde die Grundschaltung des invertierenden Verstärkers verwendet. U_{a2} ergibt sich entsprechend Gl. (45).

$$U_{a2} = -\frac{R_6}{R_5} \cdot U_{a1} \quad (45)$$

Die Dimensionierung von R_7 wurde in der Hinsicht durchgeführt, dass die Eingangsruhestrome am invertierenden und am nichtinvertierenden Eingang von OV2 über Widerständen einen gleich großen Spannungsabfall erzeugen. Unter Verwendung des Knotenpunktsatzes ergibt sich für R_7 [87]:

$$R_7 = \frac{R_5 \cdot R_6}{R_5 + R_6} \quad (46)$$

Mit der in dieser Arbeit verwendeten Optodenanordnung in Verbindung mit den o. g. LEDs und dem in Abb. 23 dargestellten Fotostromverstärker wurden maximale Fotostrome I_F in der Größenordnung von 100 nA erreicht. Für diesen Wert von I_F und idealem Offsetabgleich ergibt sich $U_{a2} = 4,4$ V. Ist eine Optode in Folge $\Delta pH = 4$ (beispielhaft) in der Lage, die Transmission wellenlängenspezifisch auf 50 % zu verringern, halbiert sich der Betrag von U_{a2} . Wird die 12 bit A-D-Wandlung zwischen 0 und 10 Volt durchgeführt und werden der Änderung von U_{a2} vier pH -Einheiten zugeordnet (Linearisierung), ergibt sich eine theoretische Auflösung von 0,005 pH -Einheiten. Auch auf Grund der nicht-linearen Kennlinie von pH -Optoden ist dieser Wert als Überschlag anzusehen.

Erfassung und Berechnung der Messwerte sowie Faseroptik

Neben der Referenzierung der optischen Strecke zwischen den LEDs und der Fotodiode mittels zwei Wellenlängen wurde die von den LEDs abgegebene optische Strahlungsleistung gemessen. Diese gemessenen Werte wurden zur Berechnung des vollständig referenzierten Signals ($Signal_R$) mit verwendet (siehe unten). In diesem Zusammenhang wurden zwei Kanäle jeweils mit Fotodiode und Verstärker aufgebaut, so dass für jede Wellenlänge zwei optische Strecken entstehen. Die erste Strecke führt über den Optodenkopf zur Fotodiode von Kanal 1 ($K1$). Die zweite optische Strecke führt direkt zur Fotodiode von Kanal 2 ($K2$). Entsprechend dieser Vorgaben wurde die Faseroptik konzipiert. Der komplette Versuchsaufbau für die Untersuchungen mit zwei Wellenlängen, einschließlich Faseroptik, ist in Abb. 24 dargestellt.

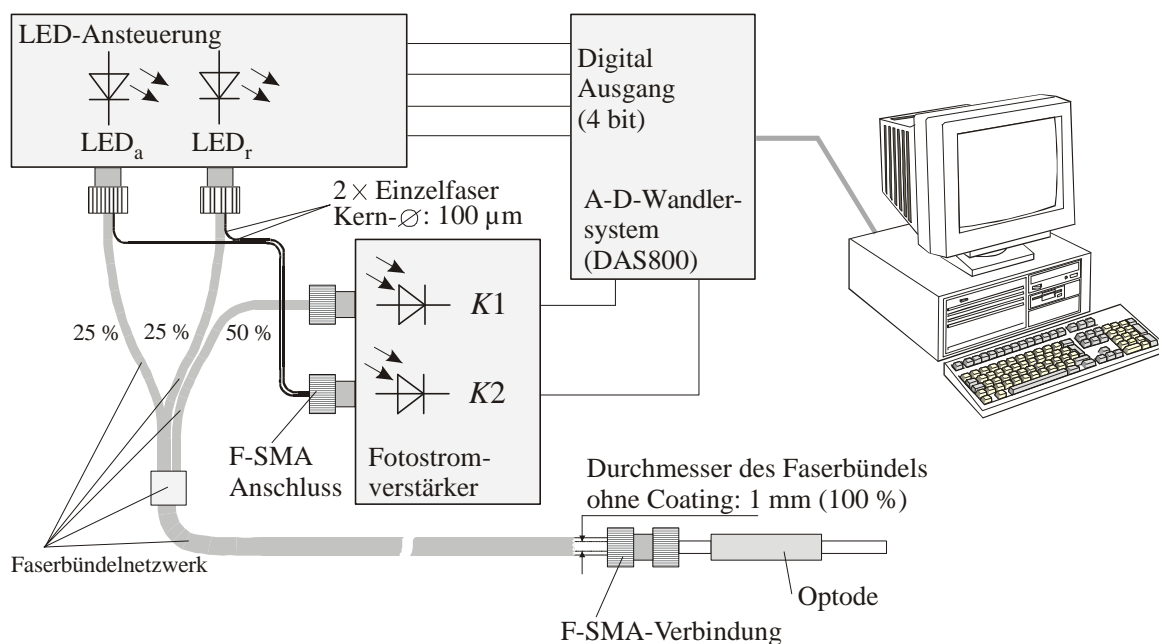


Abb. 24: Versuchsaufbau für Untersuchungen zur optischen pH -Messung mit zwei Wellenlängen.

Es wurde darauf geachtet, dass die beiden Fotostromverstärker auf dem gleichen Temperaturniveau liegen, die gleiche Verstärkung aufweisen und mit nahezu identischen Bauelementen aufgebaut sind.

Für das Faserbündelnetzwerk wurden die in Kapitel 4.4.2.1 angeführten Einzelfasern verwendet. Die Herstellung des Netzwerkes erfolgte durch die dort angegebene Firma.

Die zeitliche Erfassung der Signale $K1_{LEDa}$, $K2_{LEDa}$, $K1_{LEDr}$, $K2_{LEDr}$, $K1_{off}$ und $K2_{off}$ wird durch die Art und Weise der Ansteuerung der LEDs, die in Abb. 25 grafisch dargestellt ist, bestimmt. Weiterhin sind in Abb. 25 die Zeitpunkte für die Generierung der o. g. Signale angegeben. Das gesamte in Abb. 25 dargestellte Regime wurde mittels einer Software realisiert.

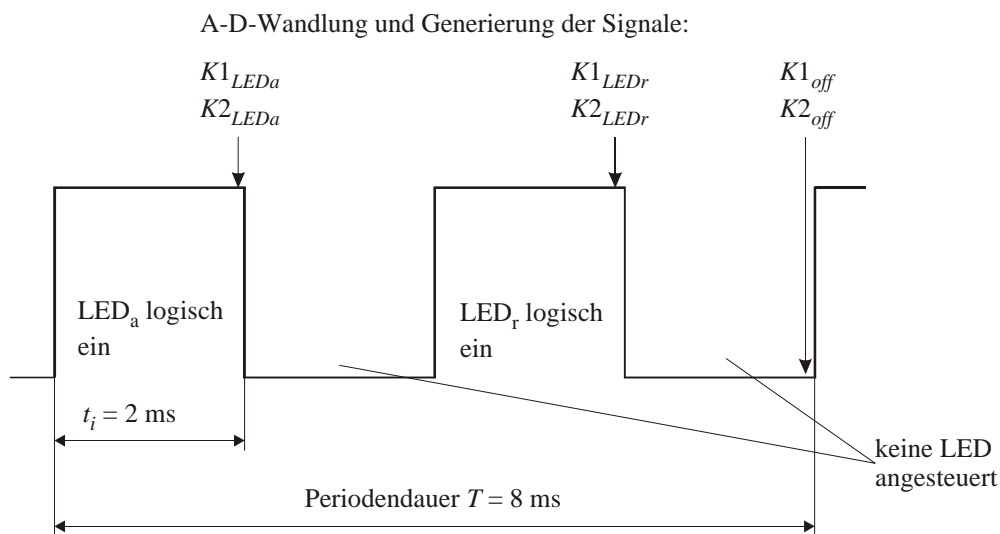


Abb. 25: Zeitliches Regime für die Ansteuerung der LEDs und Zeitpunkte für die Generierung der Signale $K1_{LEDa}$, $K2_{LEDa}$, $K1_{LEDr}$, $K2_{LEDr}$, $K1_{off}$ und $K2_{off}$.

Nach Ablauf von 1 s ($125 \times T$) erfolgt eine Pause mit der gleichen Zeitdauer. In dieser Zeit erfolgen die Mittelwertbildungen für die einzelnen Signale (z. B. $\overline{K1_{LEDa}}$) sowie die Berechnung des vollständig referenzierten Signals ($Signal_R$) entsprechend Gl. (47). Demzufolge werden Werte für $Signal_R$ mit einer Frequenz von 0,5 Hz abgespeichert.

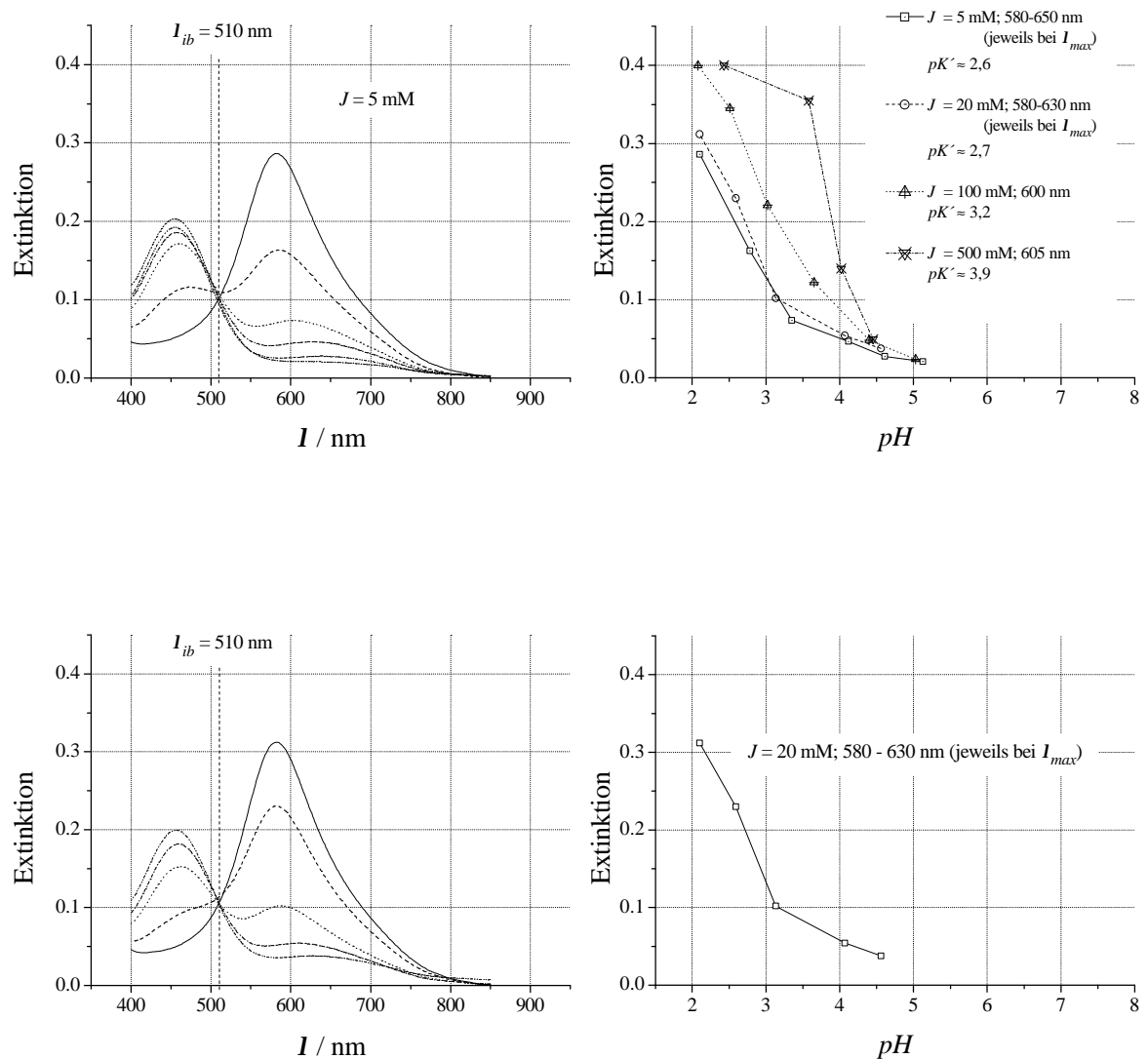
$$Signal_R = \frac{\left(\frac{\overline{K1_{LEDa}} - \overline{K1_{off}}}{\overline{K2_{LEDa}} - \overline{K2_{off}}} \right)}{\left(\frac{\overline{K1_{LEDr}} - \overline{K1_{off}}}{\overline{K2_{LEDr}} - \overline{K2_{off}}} \right)} \quad (47)$$

Die jeweiligen Differenzbildungen kompensieren Drifterscheinungen des Verstärkers sowie Einflüsse von Fremdlicht.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Messungen an gelösten Styrylacridinen

Für ein Gemisch aus $177 \mu\text{mol L}^{-1}$ *BS121* in Ethanol und T-Puffer im Volumenverhältnis 1:10 sind Ergebnisse, die u. a. den Einfluss der Ionenstärke des T-Puffers auf die Absorptionsspektren und die Kennlinien $E = f(\text{pH})$ zeigen, in Abb. 26 dargestellt. Die eingesetzten Küvetten bzw. das verwendete Spektrometer sind in Kapitel 4.1.1 angeführt.



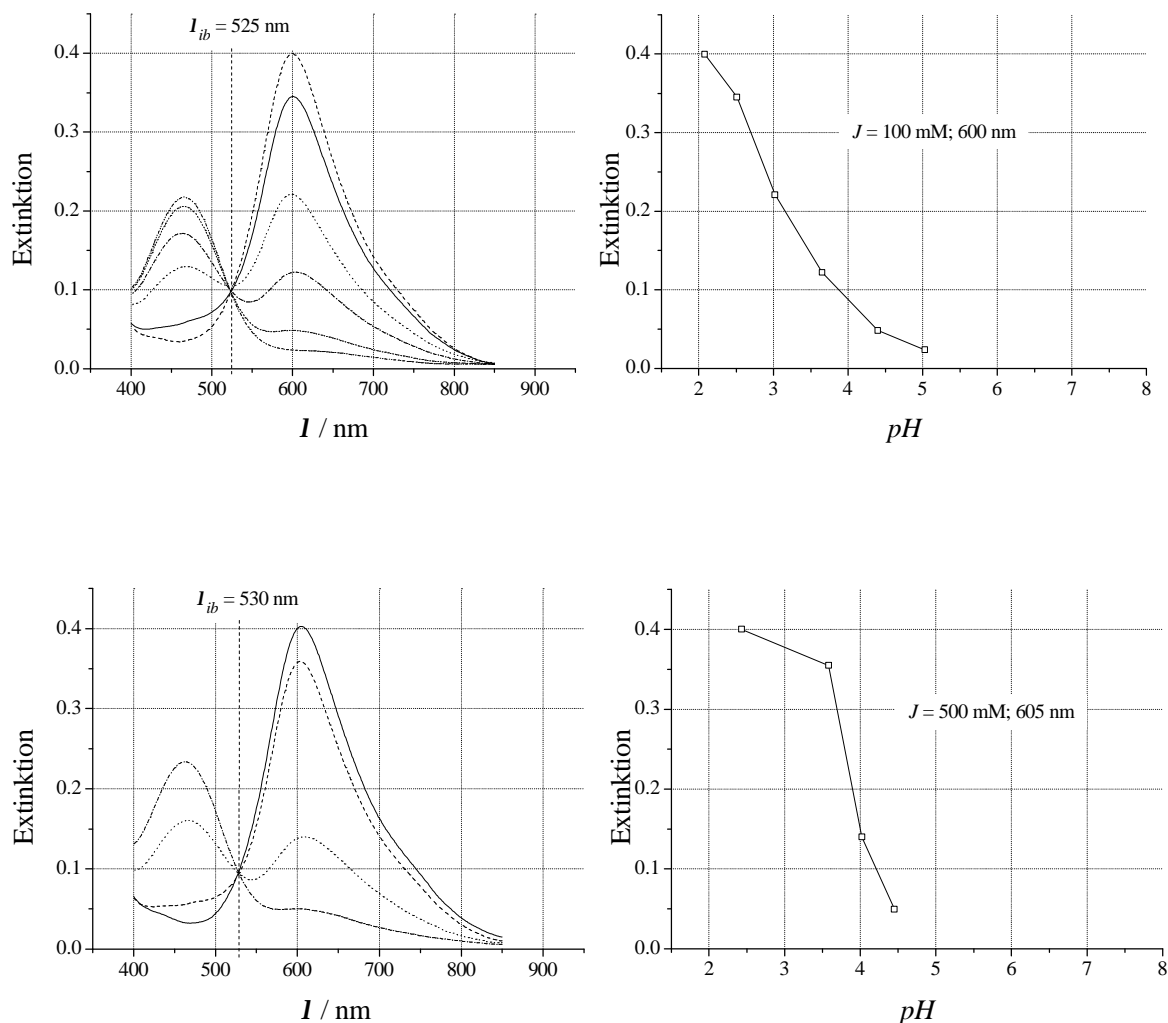


Abb. 26: Absorptionsspektren des Farbstoffes *BS121* bei Variation des pH -Wertes bzw. der Ionenstärke der Pufferlösung (linke Diagramme) sowie Kalibrierkurven (rechte Diagramme).

Gemisch aus $177 \mu\text{mol L}^{-1}$ *BS121* in Ethanol und T-Puffer unterschiedlicher Ionenstärke im Volumenverhältnis 1:10.

Mit den Ergebnissen in Abb. 26 kann der molare Extinktionskoeffizient der protonierten Form \mathbf{e}_{HA^+} von *BS121* ($M = 497,3 \text{ g mol}^{-1}$) unter Verwendung von Gl. (11) bestimmt werden [$E = 0,4$ (bei I_{max} , $J = 0,5 \text{ M}$)].

Mit $d = 1 \text{ cm}$ ergibt sich $\mathbf{e}_{\text{HA}^+} = 24900 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Ferner zeigen die jeweils rechten Diagramme in Abb. 26 völlig unerwartet, dass sich für das gelöste Styrylacridin *BS121* eine signifikante Abweichung der Kennlinie in Abhängigkeit von der Ionenstärke der Pufferlösung ergibt. Vergleichbare Messungen sind für Styrylacridine aus der Literatur nicht bekannt. Die $\text{p}K'$ -Werte vergrößern sich mit

zunehmender Ionenstärke, was qualitativ die Aussagen im Zusammenhang mit Gl. (13) bzw. Tab. 1 bestätigt [$(pK'_{J=x} - pK'_{J \neq x}) \geq \text{Null}$]. Quantitativ wurden jedoch Werte analog zu Neutralrot erwartet. Der Ladungstyp von Neutralrot und *BS121* ist identisch. Für Neutralrot sind experimentell ermittelte Werte für $\Delta pK'$ in Tab. 1 enthalten. Diese Werte stimmen gut mit den auf Basis der Davies-Näherung [vgl. Gl. (17)] berechneten Werten von $\Delta pK'$ überein. Die Aktivitätskoeffizienten f_{A^0} und f_{HA^+} in Gl. (13) wurden durch Anwendung der Davies-Näherung für die jeweilige Ionenstärke berechnet (vgl. Tab. 1).

Für die Experimente nach Abb. 26 mit dem Styrylacridinabkömmling *BS121* können die drastischen Abweichungen der Kennlinie in Abhängigkeit von der Ionenstärke des T-Puffers nicht nur mit der Anwendung der Davies-Näherung für die Bestimmung der Aktivitätskoeffizienten f_{A^0} und f_{HA^+} begründet werden.

Die Ladungszahl der jeweiligen Form des Farbstoffes geht quadratisch in die Gleichung der Davies-Näherung ein. Der relativ große Ionenstärkeeinfluss auf die Kennlinie, der in Abb. 26 dargestellt ist, würde erklärbarer, wenn eine der beiden Formen der Farbstoffes (protonierte bzw. deprotonierte Form) mehrfach geladen wäre, was jedoch aus der Literatur über Styrylacridine in keiner Weise hervorgeht [72-74].

Ebenfalls ein ungelöstes Problem, im Zusammenhang mit Experimenten nach Abb. 26, stellen die unterschiedlichen Anstiege der Kennlinie bei jeweils verschiedener Ionenstärke dar.

Weiterhin zeigen die jeweils linken Diagramme in Abb. 26, dass *BS121* im Bereich 580-650 nm ein gewisses solvatochromes Verhalten [Verschiebung der Wellenlänge des Absorptionsmaximums (I_{max}) der langwelligeren Absorptionsbande eines Chromophors] in Abhängigkeit vom *pH*-Wert zeigt. Zur Diskussion dieses Sachverhalts sei ein weiteres Ergebnis angeführt.

Bei Verwendung des Gemisches $18,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ *BS121* in Ethanol und T-Puffer ($J = 5 \text{ mM}$) im Volumenverhältnis 1:1 trat dieses Verhalten nicht auf. I_{max} bildet sich konstant bei 668 nm aus (siehe Abb. 27).

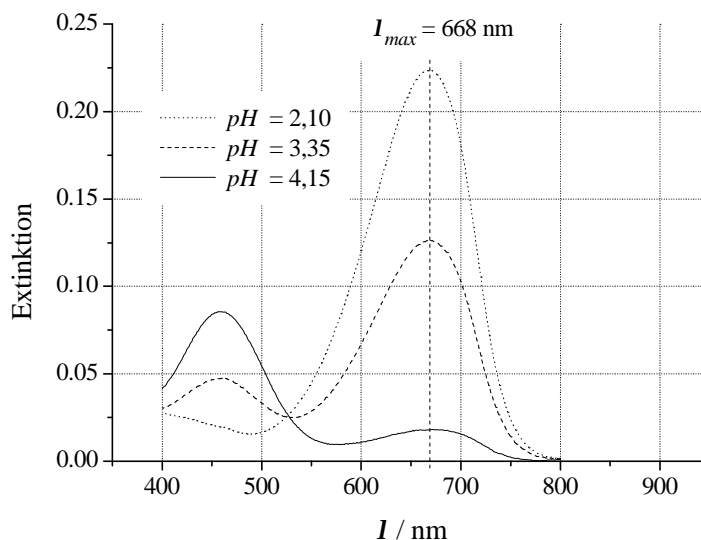


Abb. 27: Absorptionsspektren des Farbstoffes *BS121* bei Variation des *pH*-Wertes, Gemisch aus $18,1 \mu\text{mol L}^{-1}$ *BS121* in Ethanol und T-Puffer ($J = 5 \text{ mM}$) im Volumenverhältnis 1:1, $\epsilon_{HA^+} = 24600 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Die Polarität des Gemisches, welches für die Experimente nach Abb. 27 verwendet wurde, ist geringer als die Polarität des Gemisches, welches für die Experimente nach Abb. 26 verwendet wurde. Der jeweils unterschiedliche Anteil Ethanol ist dafür verantwortlich. Somit kann im Zusammenhang mit den unterschiedlichen Werten für die Wellenlänge des Absorptionsmaximums I_{max} :

- $I_{max} = 580\text{-}650 \text{ nm}$ für Experimente nach Abb. 26 ($\Delta I_{max} = 100\text{-}30 \text{ nm}$, vgl. folg. Text)
- $I_{max} = 668 \text{ nm}$ für Experimente nach Abb. 27 ($\Delta I_{max} = 12 \text{ nm}$, vgl. folg. Text)

die Art des solvatochromen Verhaltens von *BS121* bestimmt werden. Das Verhalten ist hypsochrom. Die Definition für den hypsochromen Effekt lautet: Befindet sich ein Chromophor (acidochromes Verhalten ist nicht erforderlich) in einer polaren Umgebung, so bildet sich I_{max} bei einem kleineren Wert aus, verglichen mit einer unpolaren Umgebung für das Chromophor [89]. Der Betrag von I_{max} , ermittelt in unpolarer Umgebung, minus den Betrag von I_{max} , ermittelt in polarer Umgebung, wird als Hypsochromie ΔI_{max} bezeichnet. In diesem Zusammenhang wird ein Ergebnis aus Kapitel 5.2.2.1 bereits hier diskutiert. Besteht die Mikroumgebung von *BS121*, entsprechend der Experimente nach Abb. 43, aus PVC mit einem Weichmacheranteil, wurde $I_{max} = 680 \text{ nm}$

ermittelt. Dieser Betrag wird in dieser Arbeit als Bezug zur Bestimmung der jeweiligen Hypsochromie eines Styrylacridinabkömmlings verwendet.

Vor dem Hintergrund der o. g. Definition für den hypsochromen Effekt wird das solvatochrome Verhalten, welches lediglich durch die Variation des pH -Wertes verursacht wird (vgl. Abb. 26 linke Diagramme), als phänomenologisch betrachtet. Es gibt zurzeit keine Erklärung. Nur die Variation des pH -Wertes ändert die Polarität der T-Pufferlösung nicht. Ferner wird aus Abb. 26 ersichtlich, dass diese Erscheinung mit zunehmender Ionenstärke weniger ausgeprägt ist.

Auch die Wellenlänge des isosbestischen Punktes I_{ib} verändert sich infolge unterschiedlicher Ionenstärken, wenn mit Gemischen entsprechend Abb. 26 gearbeitet wird. I_{ib} verschiebt sich für Experimente nach Abb. 26 von 510 nm für $J = 0,02$ M nach 530 nm für $J = 0,5$ M.

Die in diesem Abschnitt gewonnenen Erkenntnisse werden für die Diskussion von Ergebnissen bezüglich immobilisierter Styrylacridine herangezogen.

5.2 Untersuchungen zur Immobilisierung

5.2.1 Hydrophile Substrate und Matrices

5.2.1.1 Poröse Glasmembranen

Eigenabsorption

Die Eigenabsorption der drei verwendeten Arten poröser Glasmembranen ist in Abb. 28 dargestellt. Die Untersuchungen wurden in dest. H_2O unter Verwendung des in Abb. 9 dargestellten Versuchsaufbaus durchgeführt.

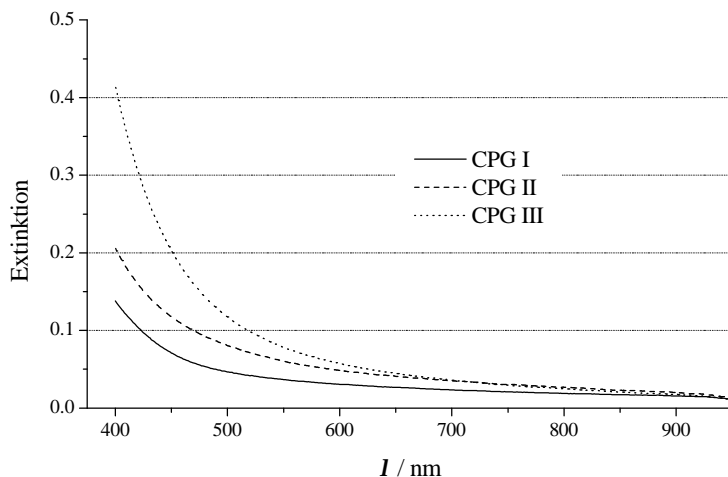


Abb. 28: Eigenabsorption von porösen Glasmembranen (Eigenschaften der Membranen vgl. Kapitel 3.1.1.5).

Die mittleren Abmessungen der Grenzflächen Quarzglas/Wasser im Porensystem liegen unterhalb der verwendeten Wellenlänge. Brechung, Beugung, Fresnelreflexion und Streuung der elektromagnetischen Strahlung, verursacht durch die genannten Grenzflächen, leisten mit sinkender Wellenlänge bzw. ansteigendem mittleren Porendurchmesser einen größeren Anteil zur sich einstellenden Eigenabsorption der Membranen. Eine äquivalente Erscheinung für den visuellen Spektralbereich ist das sinkende Auflösungsvermögen einer abbildenden optischen Apparatur mit ansteigender Wellenlänge.

Thymolblau immobilisiert

Um die Eignung der Membranen für die optische *pH*-Messung zu testen, wurde, wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, Thymolblau an CPG I, CPG II und CPG III immobilisiert. Die mit diesen Systemen erhaltenen Absorptionsspektren sind in Abb. 29 dargestellt.

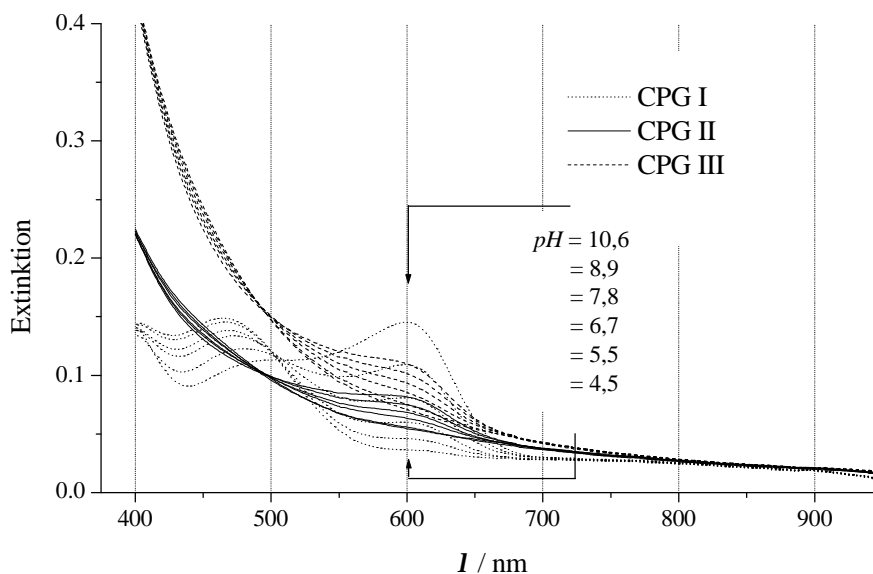


Abb. 29: Absorptionsspektren von Thymolblau immobilisiert an CPG I, CPG II und CPG III bei Variation des pH -Wertes, T-Puffer, $J = 0,1$ M, 5 Tage Lagerung.

Abb. 29 zeigt, dass es prinzipiell möglich ist, poröse Glasmembranen als Immobilisierungsträger einzusetzen. Die jeweilige Ausbildung eines isosbestischen Punktes zeigt, dass die beiden Formen des Farbstoffes [Dissoziation nach Reaktion (3)] sich in Abhängigkeit vom jeweiligen pH -Wert ausbilden. Auch nach ca. 200 Tagen Lagerung wurde qualitativ das gleiche Ergebnis erzielt. Derartige Ergebnisse, die auf Absorptionsspektren von CPG-Membranen und nicht auf diffusen Reflexionsspektren an kugelförmigen CPG-Granulaten basieren [50, 31], sind von anderen Autoren aus der Literatur nicht bekannt. Entsprechend der Höhe des Betrages für die spezifische Oberfläche (siehe Tab. 2) wird an CPG I die größte Farbstoffmenge gebunden. Der Konflikt zwischen Eigenabsorption der Membran und Absorptionsvermögen des Farbstoffes erhöht sich mit ansteigendem mittleren Porendurchmesser.

Styrylacridinabkömmling BS121-NHS immobilisiert

Die Unterschiede der Eigenabsorption der eingesetzten CPG-Membranen sind im Bereich der langwelligeren Absorptionsbande von *BS121*, zwischen 600 und 700 nm, gering. Um die günstigsten Bedingungen für Diffusionsvorgänge zu gewährleisten, wurden für die umfangreicheren Untersuchungen mit dem modifizierten Styrylacridin *BS121-NHS* Membranen des Typs CPG III, die den größten mittleren Porendurchmesser aufweisen, ver-

wendet. In Abb. 30 bis Abb. 33 sind Ergebnisse für eine Probe 1 dargestellt. Auszüge der erhaltenen Ergebnisse für eine Probe 2 sind in **Anhang B** dargestellt.

Spektrales Verhalten

Die in Abb. 30 angegebenen Ergebnisse zeigen, dass mit dem immobilisierten funktionalisierten Styrylacridin wesentlich höhere Absorptionswerte als mit Thymolblau erreichbar sind. Die Ursachen liegen in der geringeren Konzentration von Thymolblau in der Immobilisierungslösung bzw. in den exakten Vorkehrungen für die Ausbildung von kovalenten Bindungen zwischen dem funktionalisierten Styrylacridin *BS121-NHS* und der aminosilanisierten Porenoberfläche (vgl. Abb. 10). Die jeweiligen Immobilisierungsvorschriften sind unter Kapitel 4.1.2 angegeben.

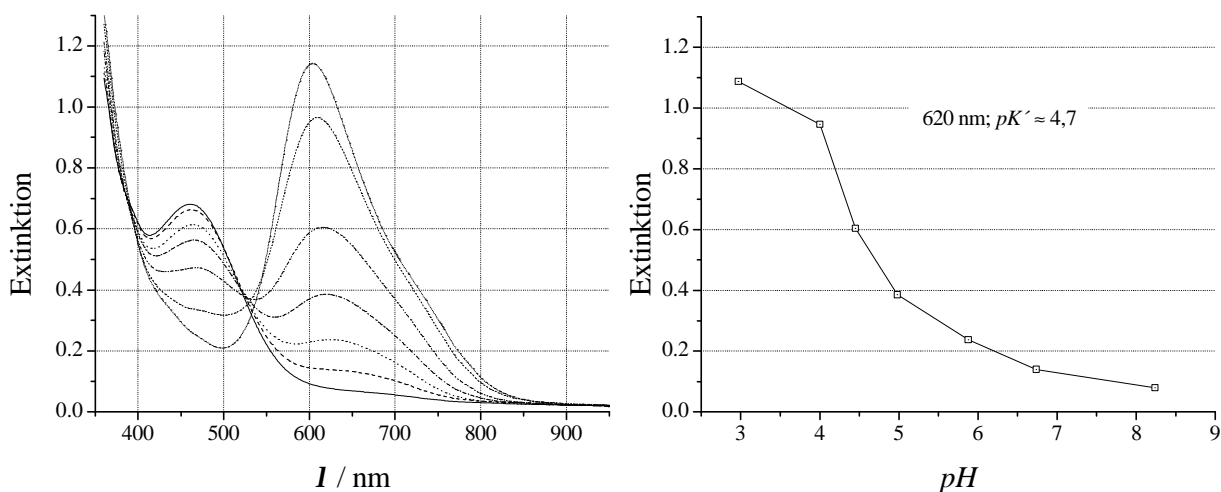


Abb. 30: Absorptionsspektren von *BS121*-CPG III (Probe 1) bei Variation des pH -Wertes (links) sowie Kalibrierkurve (rechts), T-Puffer, $J = 0,5$ M; Werte ermittelt jeweils 10 min nach Pufferwechsel, 2 Tage Lagerung.

Weiterhin zeigt Abb. 30 (links), dass sich das spektrale Verhalten von *BS121*-CPG III sehr ähnlich im Vergleich zu den Ergebnissen in Abb. 26 darstellt. Die Untersuchungen nach Abb. 26 wurden mit Gemischen aus $177 \mu\text{mol L}^{-1}$ *BS121* in Ethanol und T-Puffer im Volumenverhältnis 1:10 durchgeführt. Beide Formen des Farbstoffes (protonierte und deprotonierte Form) sind auch nach der Immobilisierung von *BS121-NHS* an CPG III spektral nachweisbar. Das bedeutet, die angewendete Immobilisierungsprozedur ist farbstoffschonend. Die Ausführungen in Kapitel 3.1.1.3 haben gezeigt, dass für die Immobilisierung von Chlorphenolrot an kugelförmigem CPG-Granulat [50] die Bande der protonierten Form nach der Immobilisierung nicht mehr nachgewiesen werden konnte.

Auch für die Untersuchungen an *BS121*-CPG III ist I_{max} , die Wellenlänge des Absorptionsmaximums der langwelligeren Absorptionsbande, vom pH -Wert abhängig [vgl. Abb. 30 (links)]. Diese Erscheinung wurde auch für den gelösten Farbstoff *BS121* (vgl. Abb. 26) nachgewiesen. Demzufolge wird davon ausgegangen, dass die Immobilisierungsprozedur für die pH -Abhängigkeit von I_{max} nicht verantwortlich ist.

Dynamische Einstellzeiten

Im Zusammenhang mit Abb. 30 wurde festgestellt, dass sich auch 10 min nach dem Pufferwechsel kein vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Daher wurden weitere Messungen mit Probe 1 im Zeitbereich bei $I = 620$ nm durchgeführt. Abb. 31 zeigt Ergebnisse, wobei zusätzlich die Ionenstärke variiert wurde.

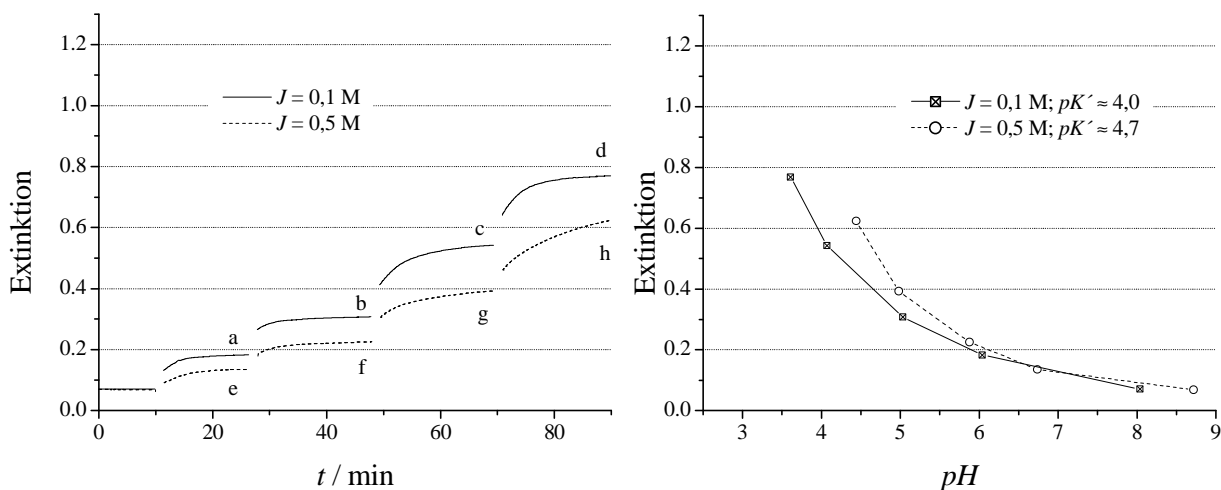


Abb. 31: Zeitlicher Verlauf der Extinktion bei Variation des pH -Wertes (links) sowie zugehörige Kalibrierkurven (rechts) bei zwei verschiedenen Ionenstärken, *BS121*-CPG III (Probe 1), $I = 620$ nm, T-Puffer, Lagerung 30 Tage, t_{90} -Zeiten in min: (a) 5,3; (b) 6; (c) 10,6; (d) 8; (e) 7,7; (f) 8,3; (g)³ 18,5; (h)³ 22,7.

Zu den dynamischen Einstellzeiten ist auszuführen: Es wird hier davon ausgegangen, dass hauptsächlich die Diffusionsvorgänge im Porensystem der CPG-Membran die dargestellten Einstellzeiten bestimmen. Diskussionen zum Einfluss der Ionenstärke auf die Kennlinie erfolgen unten.

Für eine planparallele Struktur (Membranphase) mit der Dicke d_M , die in eine weitere Phase Teilchen abgeben bzw. aus einer weiteren Phase Teilchen aufnehmen kann, bis ein

³ extrapoliert Werte

Konzentrationsausgleich zwischen Membranphase und der an beiden Seiten dieser Membranphase angrenzenden Phase erreicht ist, gilt nach [90] auf Grundlage der FICKschen Gesetze Gl. (48) [die Konzentration der Teilchen in der an die Membranphase angrenzenden Phase wird als konstant angenommen; die Diffusion erfolgt senkrecht zu den planen Grenzflächen zwischen beiden Phasen; Diffusion über die Ränder der Membran wird vernachlässigt].

$$1 - \frac{M_t}{M_\infty} = \frac{8}{p^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \cdot e^{-\frac{D \cdot (2n+1)^2 \cdot p^2 \cdot t}{4 \left(\frac{d_M}{2}\right)^2}} \quad (48)$$

M_t ... totale Menge der in bzw. aus der Membranphase diffundierten Teilchen nach der Zeit t

M_∞ ... wie für M_t , jedoch nach unendlicher Zeit

D ... Diffusionskoeffizient des Teilchens in der Membranphase [m^2/s^{-1}]

d_M ... geometrische Dicke der Membranphase

Für $M_t/M_\infty = 0,9$ wird t zu t_{90} und D kann für $n = 0$ mit ausreichender Genauigkeit berechnet werden. D ergibt sich für die genannten Bedingungen aus Gl. (48) zu:

$$D = \frac{-\ln\left(\frac{0,1 \cdot p^2}{8}\right) \cdot d_M^2}{p^2 \cdot t_{90}} \quad (49)$$

Gl. (49) kann auf die in Abb. 31 (links) dargestellten kinetischen Vorgänge übertragen werden. Das bedeutet, dass die dort angegebenen t_{90} -Zeiten in einem indirekt proportionalen Zusammenhang zum effektiven Diffusionskoeffizienten für hydratisierte Ionen im Porensystem D_{CPG} stehen ($d_M = 300 \mu\text{m}$). Demzufolge ergibt sich für den günstigsten Fall $t_{90} = 5,3 \text{ min} \rightarrow D_{CPG} = 0,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$ bzw. für den ungünstigsten Fall $t_{90} = 22,7 \text{ min} \rightarrow D_{CPG} = 0,14 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$.

Zum Vergleich seien folgende Diffusionskoeffizienten für gelöste Elektrolyte (ohne Beeinflussung durch ein Porensystem) angegeben [91]:

Tab. 6: Diffusionskoeffizienten [$\times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}^{-1}$] von in Wasser gelösten Elektrolyten bei $20 \text{ }^\circ\text{C}$ [91].

| | $c = 0,05 \text{ M}$ | $c = 0,1 \text{ M}$ | $c = 0,2 \text{ M}$ | $c = 0,5 \text{ M}$ |
|------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| HCl | 3,07 | 3,05 | 3,06 | 3,18 |
| LiCl | 1,28 | 1,27 | 1,27 | 1,28 |
| NaCl | 1,51 | 1,48 | 1,48 | 1,47 |

Offensichtlich wird die Diffusion der hydratisierten Ionen durch das mit Farbstoff beladene Porensystem gehemmt. In diesem Zusammenhang sei ein weiteres Ergebnis aus der Literatur zitiert.

Für CPG-Granulat (Partikelgröße ca. 100 μm) mit einer vergleichbaren Porengrößenverteilung wie bei den hier verwendeten CPG-Membranen wurde das Verhältnis des Selbstdiffusionskoeffizienten einer Flüssigkeit (Wasser, Methanol) ohne jegliche Beeinflussung \bar{D}_{frei} zum Selbstdiffusionskoeffizienten für die sich im Porensystem befindliche Flüssigkeit \bar{D}_P in [92] ermittelt. Für den mittleren Porendurchmesser 45 nm bzw. 5,8 nm wurde für $\bar{D}_{frei}/\bar{D}_P \approx 2$ bzw. ≈ 4 angegeben (für Wassermoleküle bei 20 °C).

Für die Ergebnisse bezüglich Abb. 31 können die folgenden Quotienten D_I/D_{CPG} berechnet werden. Dabei ist D_I der Diffusionskoeffizient für hydratisierte Ionen ohne Beeinflussung in den verwendeten Pufferlösungen. Gilt beispielsweise, wie in Tab. 6 angegeben, $D_I = 3,1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, ergeben sich für $t_{90} = 5,3 \text{ min} \rightarrow D_I/D_{CPG} = 52$ bzw. für $t_{90} = 22,7 \text{ min} \rightarrow D_I/D_{CPG} = 221$. Offenbar ist die Wechselwirkung der hydratisierten Ionen mit der Grenzschicht in den Poren höher als für ungeladene Spezies. Hinzu kommt, dass Selbstdiffusionskoeffizient und Diffusionskoeffizient für bestimmte Moleküle bzw. einen gelösten Elektrolyten nicht grundsätzlich übereinstimmen.

Zur vollständigen Klärung dieses Sachverhaltes sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Die unterschiedlichen Werte für D_{CPG} , die sich vor allem für $J = 0,5 \text{ M}$ zu kleineren pH -Werten hin verringern (vgl. Abb. 31, links), könnten demzufolge mit einer sich verändernden Grenzschicht in den Poren zusammenhängen. Die CPG-Membranen unterliegen einer vom pH -Wert und der Ionenstärke abhängigen Änderung der Oberflächenladungsdichte \mathbf{s} in der genannten Grenzschicht [46, 47].

Für VYCOR 7930[®] [48] (vgl. Kapitel 3.1.1.2) wurde dieses Verhalten in [93] untersucht. Es kommt bei einem bestimmten pH -Wert zur Ausbildung eines *Nullpunktes der Ladung* ($pH_{\mathbf{s}=0}$). $pH_{\mathbf{s}=0}$ bildet sich je nach Oberflächenbehandlung von VYCOR 7930[®] zwischen $pH = 4 \dots 6$ aus [93]. Für pH -Werte kleiner $pH_{\mathbf{s}=0}$ ist \mathbf{s} auf Grund von adsorbierten H^+ -Ionen positiv. Für pH -Werte größer $pH_{\mathbf{s}=0}$ ist \mathbf{s} auf Grund von adsorbierten OH^- -Ionen negativ.

Werden diese Ergebnisse auf die hier verwendeten Membranen des Typs CPG III angewendet, ergibt sich die Vermutung, dass eine negative Oberflächenladung die Diffusion von hydratisierten Ionen im Porensystem begünstigt.

Vor dem Hintergrund, dass die Membrandicke d_M quadratisch in Gl. (49) eingeht, sei noch angeführt: Setzt man die ermittelten Diffusionskoeffizienten für $d_M = 100 \mu\text{m}$ in

Gl. (49) ein, ergibt sich: für $D_{CPG} = 0,6 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \rightarrow t_{90} = 35 \text{ s}$ bzw. für $D_{CPG} = 0,14 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \rightarrow t_{90} = 2,5 \text{ min}$. Demzufolge sollte angestrebt werden, dünnere CPG-Membranen einzusetzen, die allerdings zum Zeitpunkt der Untersuchungen nicht zur Verfügung standen.

Ionenstärkeinfluss auf die Kennlinie $E = f(\text{pH})$

Bevor sich hier Diskussionen zur Abhängigkeit der ermittelten $\text{p}K'$ -Werte von der Ionenstärke anschließen, sei auf **Anhang B** verwiesen. Dort sind Ergebnisse bezüglich einer Probe 2 von *BS121*-CPG III für vier unterschiedliche Ionenstärken dargestellt. Die in Abb. 31 (rechts) dargestellten Resultate (Probe 1) zeigen die Reproduzierbarkeit der Messungen.

Entsprechend dem Ladungstyp der Styrylacridinabkömmlinge gilt, wie für *BS121* in Lösung (vgl. Abb. 26), auch für *BS121*-CPG III ($\text{p}K'_{J=x} - \text{p}K'_{J \leq x} \geq \text{Null}$). Die Auswirkungen des Ladungstyps auf die Ionenstärkeabhängigkeit des $\text{p}K'$ -Wertes werden in ihrer Qualität durch die Immobilisierung des Styrylacridins an einem hydrophilen Substrat nicht beeinflusst. Ein Überblick, der in Kapitel 5.1 und 5.2.1 angegebenen $\text{p}K'$ -Werte, ist in Tab. 7 zu sehen.

Die quantitativen Unterschiede für $J \leq 0,1 \text{ M}$ der genannten Abhängigkeit zwischen den Ergebnissen bezüglich Abb. 26 und den Ergebnissen bezüglich *BS121*-CPG III können wie folgt erklärt werden.

Wie bereits in Kapitel 1.2.2.2 ausgeführt, müssen für Immobilisierungen an hydrophilen Substraten die Indices von Gl. (26) auf Gl. (13) angewendet werden. Es wird davon ausgegangen, dass der Aktivitätskoeffizient der ungeladenen deprotonierten Form des Styrylacridins bezogen auf die Grenzschicht in den Poren ($f_{A^0})_{CPG}$ sowie die Aktivität des Wassers ($a_{H_2O})_{CPG}$ [ebenfalls bezogen auf die Grenzschicht in den Poren] durch die Variation der Ionenstärke nicht beeinflusst werden. Mit dieser Annahme ist die Veränderung von $(f_{HA^+})_{CPG}$, dem Aktivitätskoeffizienten der protonierten Moleküle des Styrylacridins bezogen auf die Grenzschicht in den Poren, für den Einfluss der Ionenstärke (für $J \leq 0,1 \text{ M}$) auf den Verlauf der Kennlinie bei der CPG-Immobilisierung verantwortlich. Das bedeutet, $(f_{HA^+})_{CPG}$ wird stärker von der Ionenstärke beeinflusst als der Aktivitätskoeffizient des protonierten Styrylacridins in Lösung f_{HA^+} . Wenn man die Einschränkungen, die bezüglich Gl. (17) vorgenommen wurden berücksichtigt, ist verständlich, dass die Abschätzung von Aktivitätskoeffizienten geladener Spezies, die sich an Ober-

flächen bzw. in Grenzschichten befinden, wo die Ionenstärke der angrenzenden Phase variiert, sehr schwierig ist. Ein Ansatz ist dennoch, dass der positive Wert von s für $pH < pH_{s=0}$ ($pH < 4 \dots 6$) in die effektive Ladung von HA^+ additiv eingeht. Wie der Ionenstärkeeinfluss auf die Kennlinie mit der Ladungsart bzw. der Ladungszahl von protonierter und deprotonierter Form eines Farbstoffes zusammenhängt, wurde in Kapitel 1.2.1.3 erläutert.

Insgesamt kann festgehalten werden, dass die Ionenstärke in der Mikroumgebung des Farbstoffes durch die Ionenstärke der Pufferlösung und die Oberflächenladungsdichte in den Grenzschichten der Poren bestimmt wird.

Einfluss verschiedener Puffersysteme auf die Kennlinie $E = f(pH)$

Spezifische Wechselwirkungen können bei hydrophilen Immobilisierungen zu Querempfindlichkeiten führen, die lediglich durch die Variation der im jeweiligen Puffersystem enthaltenen Ionen ausgelöst werden (bei konstanter Ionenstärke). Theoretische Untersuchungen zu dieser Problematik sind in Kapitel 1.2.1.4 angeführt. Die Ergebnisse in Abb. 32 geben für *BS121*-CPG III an, dass die dort eingesetzten Puffersysteme (in den Puffern enthaltene Ionen siehe Tab. 4) im Vergleich zum Einfluss der Ionenstärke auf die Kennlinie nur zu geringen Querempfindlichkeiten führen.

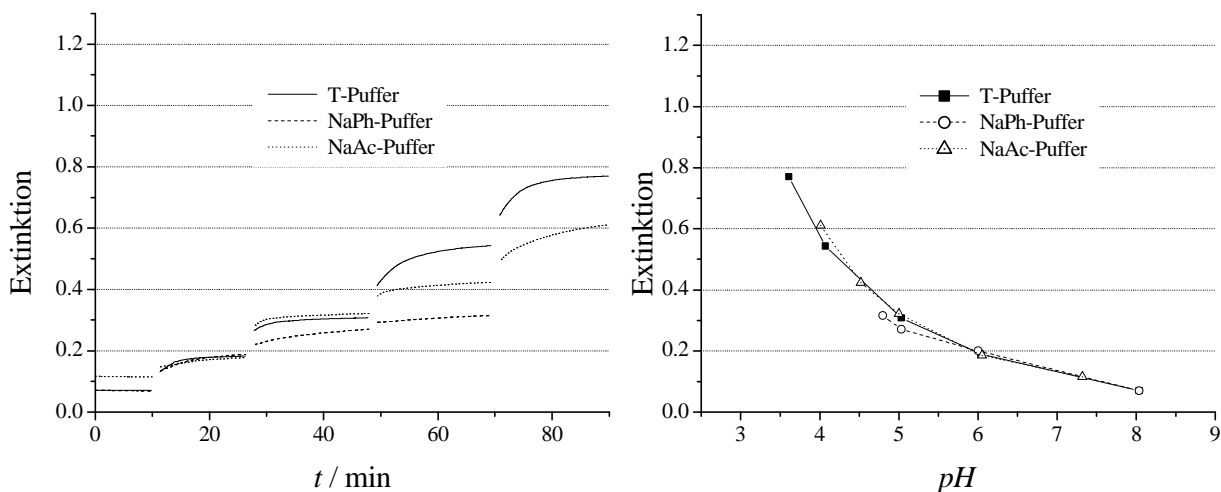


Abb. 32: Zeitlicher Verlauf der Extinktion bei Variation des pH -Wertes (links) sowie Kalibrierkurven (rechts) für drei verschiedene Puffersysteme, *BS121*-CPG III (Probe 1), $I = 620$ nm, $J = 0,1$ M, 30 Tage Lagerung.

Das NaPh-Puffersystem enthält vergleichsweise weder K^+ - noch CH_3COO^- -Ionen. Andererseits sind nur im T-Puffersystem $H_2BO_3^-$ -Ionen enthalten. Die Messwerte werden im

Verlauf der Arbeit mit entsprechenden Ergebnissen für andere Immobilisierungen von Styrylacridinabkömmlingen verglichen.

Stabilität der Kennlinie $E = f(pH)$

Abb. 33 zeigt Messungen zur Reproduzierbarkeit der Kennlinie bezüglich Probe 1.

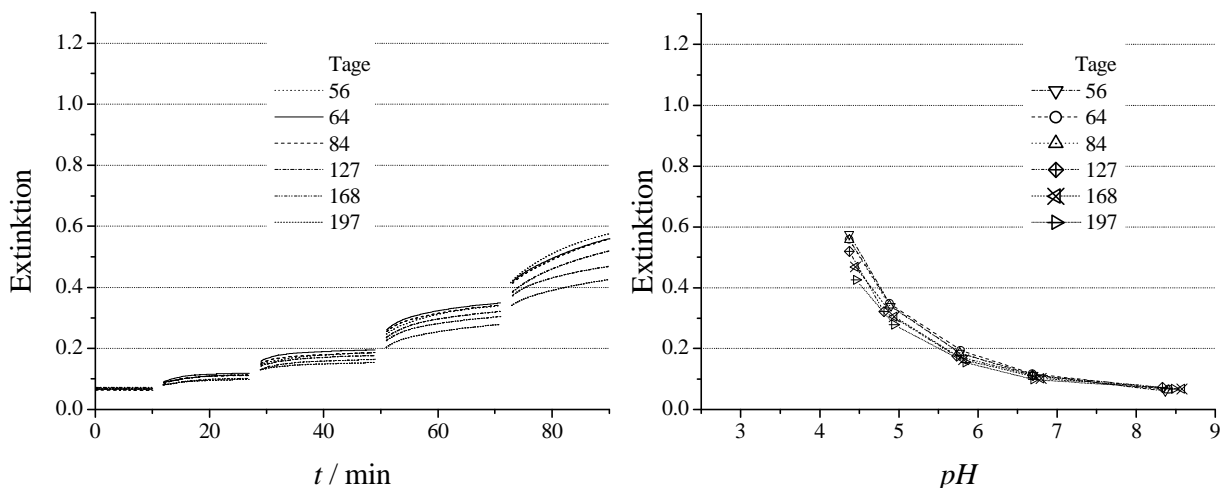


Abb. 33: Zeitlicher Verlauf der Extinktion bei Variation des pH -Wertes (links) sowie zugehörige Kalibrierkurven (rechts) nach verschiedenen Lagerzeiten, *BS121-CPG III* (Probe 1), $I = 620$ nm, T-Puffer, $J = 0,5$ M.

Die Ionenstärke 0,5 M wurde gewählt, um gleichzeitig die Reproduzierbarkeit der unterschiedlichen t_{90} -Zeiten für verschiedene pH -Bereiche nachzuweisen (vgl. auch Abb. 31). Diese unterschiedlichen t_{90} -Zeiten wurden bereits oben diskutiert.

Der Verlauf der Kennlinie ändert sich in einem wöchentlichen Messzyklus nur geringfügig, jedoch bei Messungen in monatlichen Abständen sind größere Abweichungen zu verzeichnen. Auch die kovalente Immobilisierung ist kein Garant für das Ausbleiben einer jeglichen Desorption von Farbstoff. Die Si-O-Si Bindungen in den Poren können empfindlich gegenüber Hydrolysisierung sein [39]. Dass ungebundene Farbstoffreste von der Immobilisierungsprozedur her in den Poren der Membran verblieben sind und während der Untersuchungen desorbierten, wird ausgeschlossen, da die Methode des Waschens der CPG-Membranen nach der Farbstoffanbindung äußerst effektiv ist. Die Art und Weise des Waschens der Membranen wurde in Kapitel 4.1.2 beschrieben.

5.2.1.2 Hydrogelmembranen

Kommerzielles Polymerisat aus HEMA (PolyHEMA_k)

Ein Ergebnis bezüglich der adsorptiven Immobilisierung von *BS121* in PolyHEMA_k ist in Abb. 34 dargestellt. Die Membranzusammensetzung wurde in Kapitel 4.1.3 angegeben.

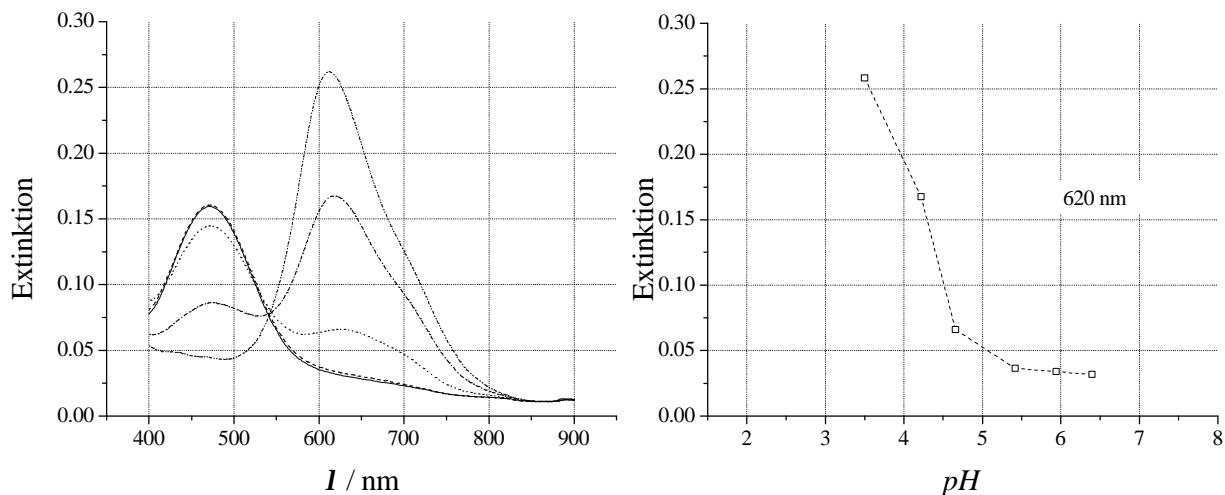


Abb. 34: Absorptionsspektren des Farbstoffes *BS121* bei Variation des *pH*-Wertes (links) sowie Kalibrierkurve (rechts), PolyHEMA_k-Membran ($d_S = 1,1 \mu\text{m}$), T-Puffer, $J = 0,1 \text{ M}$, Lagerzeit 1 h.

Die Ermittlung der Kennlinien für mehrere Ionenstärken bzw. andere Experimente waren für Untersuchungen nach Abb. 34 nicht möglich, da bereits während der Bestimmung einer Kennlinie die Desorption von Farbstoff festgestellt wurde.

In Abb. 35 ist die Ermittlung der Schichtdicke für die PolyHEMA_k-Membran (getrocknet), die für Experimente nach Abb. 34 verwendet wurde, grafisch dargestellt. Es wurde das o. g. *Atomic Force Microscope* im *Scanning Force Microscopy-Modus* eingesetzt. Die ermittelte Schichtdicke beträgt $1,1 \mu\text{m}$.

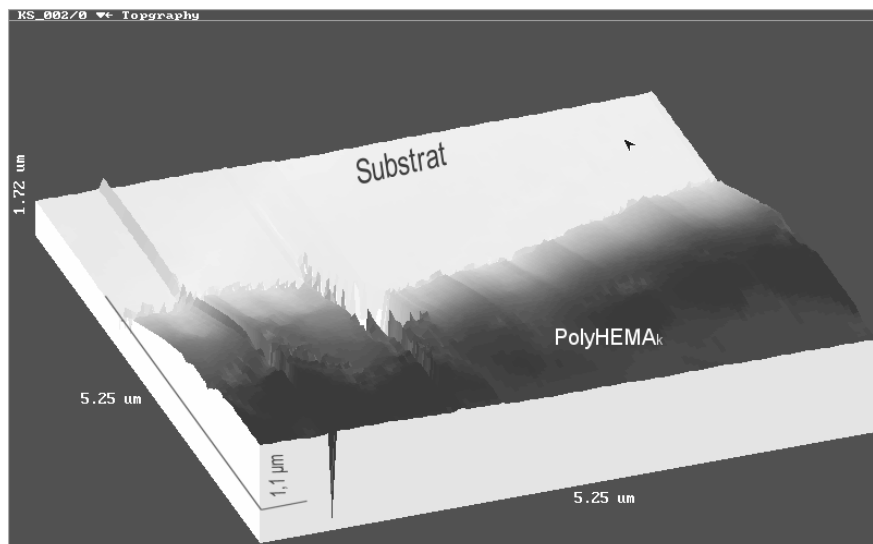


Abb. 35: Ermittlung der Schichtdicke für die PolyHEMA_k-Membran, die für Experimente nach Abb. 34 verwendet wurde (siehe auch Text).

Für weitere Untersuchungen mit der Immobilisierungsmatrix PolyHEMA_k wurde der Styrylacridinabkömmling *Je50* mit einer modifizierten (längeren) Seitenkette eingesetzt. Die Strukturen von *BS121* und *Je50* sind in Kapitel 4.1.3 angegeben. Das dreidimensionale Netzwerk von PolyHEMA_k besitzt im gequollenen Zustand eine gewisse Maschenweite. Daher können immobilisierte Moleküle ab einer ganz bestimmten Größe das Netzwerk nicht mehr verlassen.

Die Ergebnisse waren positiv. Die Bestimmung von vier Kennlinien mit je verschiedener Ionenstärke war für Membranen aus PolyHEMA_k mit immobilisiertem Farbstoff *Je50*, wie in Abb. 36 dargestellt ist, möglich.

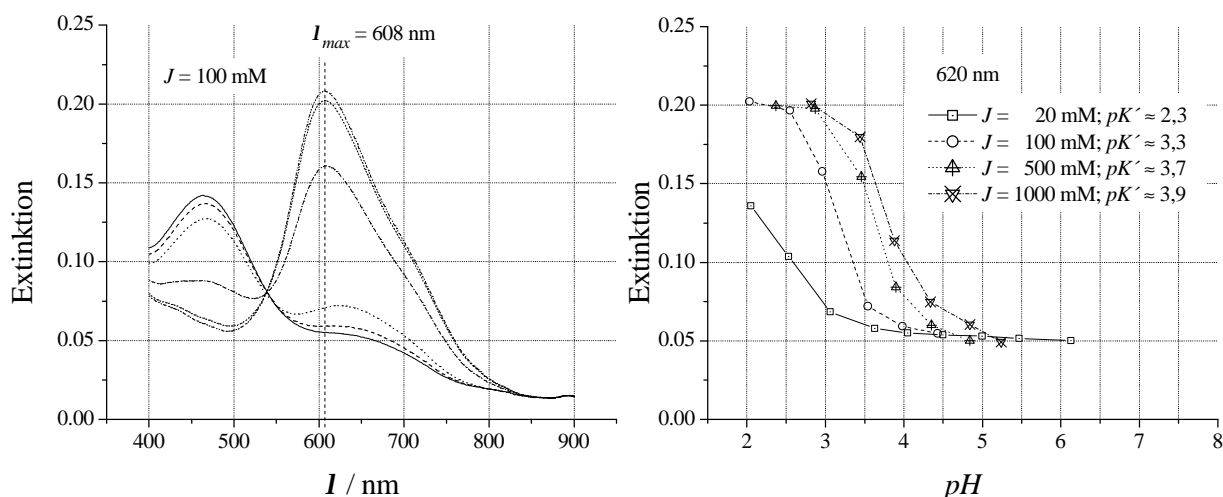


Abb. 36: Absorptionsspektren des Farbstoffes *Je50* bei Variation des pH -Wertes (links) sowie Kalibrierkurven (rechts) für verschiedene Ionenstärken, PolyHEMA_k-Membran ($d_S = 1,2 \mu\text{m}$), T-Puffer, Lagerzeit 1 h.

Nach 30 bzw. 70 Tagen Lagerung in T-Puffer ($J = 0,1 \text{ M}; pH = 8,5$) wurden 75 bzw. 50 % der Extinktion gegenüber Tag 1 ermittelt. Die dynamischen Einstellzeiten (t_{95}) lagen für hier verwendeten Pufferlösungen unter 30 s.

Für beide Styrylacridinabkömmlinge, die in PolyHEMA_k-Membranen immobilisiert wurden, ergeben sich, wie hier für $J = 0,1 \text{ M}$ dargestellt, keine signifikanten Unterschiede im spektralen Verhalten gegenüber *BS121*-CPG III (vgl. **Anhang B**). Diese Ergebnisse spiegeln den stark hydrophilen Charakter des Hydrogels wider. Das Phänomen der pH -Abhängigkeit von λ_{max} , der Wellenlänge des Absorptionsmaximums der langwelligeren Absorptionsbande, ist auch für die Immobilisierung von *BS121* bzw. *Je 50* in PolyHEMA_k vorhanden.

Die Ionenstärkeabhängigkeit der Kennlinie bezüglich Abb. 36 (rechts) zeigt qualitativ den für eine hydrophile Umgebung des Farbstoffes erwarteten Verlauf. Es ergibt sich wiederum $(pK'_{J=x} - pK'_{J \leq x}) \geq \text{Null}$. Dies wurde bezüglich *BS121*-CPG III bereits diskutiert. Quantitative Unterschiede des Ionenstärkeinflusses auf den Kennlinieverlauf zwischen den Ergebnissen bezüglich Abb. 36 (rechts) $[(pK'_{J=0,5 \text{ M}} - pK'_{J=0,1 \text{ M}}) \approx 0,4]$ und den Ergebnissen bezüglich *BS121*-CPG III [entsprechend **Anhang B**: $(pK'_{J=0,5 \text{ M}} - pK'_{J=0,1 \text{ M}}) \approx 0,7]$ können mit der verminderten Eigenladung der Hydrogelmatrix im Vergleich zu den Grenzschichten in den Poren des Glases begründet werden. In Kapitel

3.1.1.4 wurden die Ursachen für die höhere Oberflächenladungsdichte von CPG-Materialien im Vergleich zu Sol-Gel-Materialien genannt.

Der Einfluss der Ladung in der Mikroumgebung des Farbstoffes auf den Ionenstärkeeffekt wurde bereits oben diskutiert.

Copolymerisat von HEMA, Benzoinmethylether und BS121-EMA

Spektrales Verhalten des Farbstoffes und Stabilität der Kennlinie $E = f(\text{pH})$

Die Reproduzierbarkeit der Kennlinie für eine Probe des Copolymerisats *BS121-EMA* mit HEMA und Benzoinmethylether ist in Abb. 37 dargestellt. Die Membranzusammensetzung wurde in Kapitel 4.1.3 angegeben.

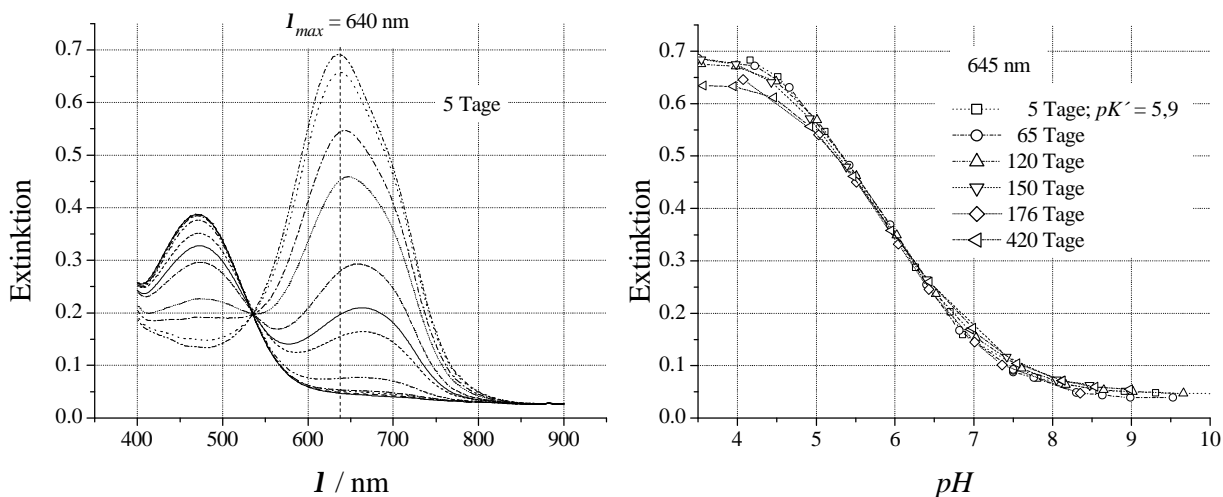


Abb. 37: Absorptionsspektren des Farbstoffes *BS121-EMA* bei Variation des pH -Wertes (links) sowie Kalibrierkurven nach verschiedenen Lagerzeiten (rechts), T-Puffer ($J = 0,1$ M), $d_S = 8$ μm .

Mit den Resultaten nach Abb. 37 wird die hervorragende chemische Stabilität des Styrylacridinabkömmlings *BS121-EMA* nachgewiesen.

Ferner ist die Methode der Copolymerisation, als Art und Weise der Realisierung der Immobilisierung, nachweislich wesentlich günstiger für eine langzeitstabile Verankerung des Styrylacridins im Hydrogel im Vergleich zur adsorptiven Immobilisierung des Styrylacridins in PolyHEMA_k .

Grafische Darstellungen zu Einstellzeiten werden bezüglich *BS121-EMA*-Hydrogelmembranen im Zusammenhang mit den Untersuchungen an Optoden gezeigt (siehe Kapitel

5.3.3.1). Für die Untersuchungen nach Abb. 37 wurden t_{95} -Zeiten zwischen 4 und 5 min ermittelt.

Für *BS121-EMA*-Hydrogelmembranen ist das Styrylacridin nicht, wie bei Verwendung von PolyHEMA_k als Immobilisierungsmatrix, im dreidimensionalen Netzwerk des Hydrogels eingeschlossen, sondern ist, als Folge der Copolymerisation, Bestandteil des Netzwerkes.

Dieser Unterschied könnte mit ein Grund dafür sein, dass die Hypsochromie ΔI_{max} für *BS121-EMA* (für 100 %ige Protonierung, $J = 0,1 \text{ M} \rightarrow \Delta I_{max} = 680-640 \text{ nm} = 40 \text{ nm}$; vgl. Abb. 37) geringer ausgeprägt ist als für *BS121* in PolyHEMA_k (für 100 %ige Protonierung, $J = 0,1 \text{ M} \rightarrow I_{max} = 680-610 \text{ nm} = 70 \text{ nm}$; vgl. Abb. 34), da die Polarität des Wassers nicht in der Weise wie bei PolyHEMA_k auf den Farbstoff wirken kann.

Für die Ergebnisse mit *BS121-EMA* nach Abb. 37 wurde, verglichen mit der Immobilisierung von *BS121* in PolyHEMA_k, eine geringere Steilheit der Kennlinie sowie ein veränderter Betrag für $pK'_{J=0,1 \text{ M}}$ ermittelt. Diese Unterschiede können ebenfalls mit der veränderten Mikroumgebung des Farbstoffes innerhalb des Hydrogels begründet werden.

Das Phänomen der *pH*-Abhängigkeit von I_{max} ist auch für die Untersuchungen nach Abb. 37 ausgebildet.

Ionenstärkeeinfluss auf die Kennlinie $E = f(\text{pH})$

Die Untersuchungen bezüglich Abb. 38 zeigen, dass der Einfluss der Ionenstärke auf die Kennlinie auch nach ca. einem Jahr Lagerung der Schicht nahezu unverändert ist.

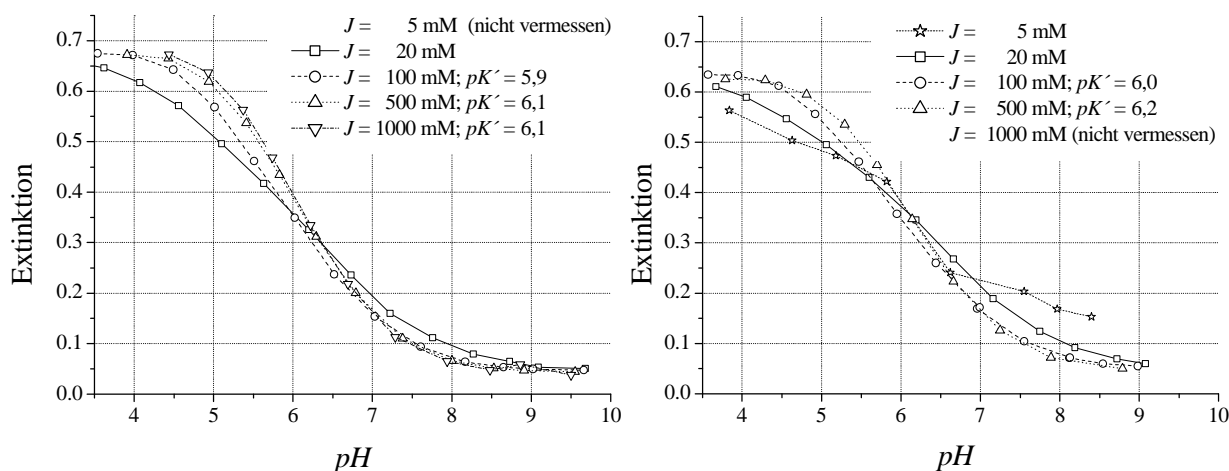


Abb. 38: Kalibrierkurven für *BS121-EMA* bei Variation der Ionenstärke nach 120 Tagen Lagerung (links) und nach 420 Tagen Lagerung (rechts), $I = 645 \text{ nm}$, T-Puffer, Schicht entsprechend Abb. 37.

Die Ausführungen im Zusammenhang mit Gl. (13) haben gezeigt, dass unterschiedliche Ionenstärken der wässrigen Probelösung zu unterschiedlichen Werten für pK' führen. Für die bisher diskutierten hydrophilen Immobilisierungen von Styrylacridinabkömmlingen wurde ein derartiges Verhalten durch experimentelle Untersuchungen nachgewiesen. Die Untersuchungen nach Abb. 38 unter Verwendung von *BS121-EMA* zeigen eine Abweichungen von diesem Verhalten. Die pK' -Werte der einzelnen Kalibrierkurven sind nahezu identisch, zeigen allerdings unterschiedliche Steilheiten.

Die pK' -Werte, die den einzelnen, in Abb. 38 dargestellten, Kennlinien zugeordnet werden können, stellen für $J < 100$ mM keinen signifikanten Parameter dar, der die Ionenstärkeabhängigkeit der Kennlinie quantifiziert. Daher wurde auf die Angabe der pK' -Werte für $J < 100$ mM hier verzichtet.

Das abweichende Verhalten von *BS121-EMA* für Untersuchungen nach Abb. 38 kann im Vergleich zu äquivalenten Messungen an *BS121-CPG III* (vgl. **Anhang B**) mit einer geringeren Oberflächenladungsdichte in der Mikroumgebung von *BS121-EMA* begründet werden. Der Einfluss der Ladung in der Mikroumgebung des Farbstoffes auf den Ionenstärkeeffekt wurde bereits in Kapitel 5.2.1.1 diskutiert.

Wenn man andererseits den unterschiedlichen Einfluss der Ionenstärke auf die Kennlinie für Untersuchungen nach Abb. 36 (PolyHEMA_k als Immobilisierungsmatrix für *Je50*) und für Untersuchungen mit *BS121-EMA* nach Abb. 38 vergleicht, ergibt sich folgende Vermutung: Offensichtlich hat auch die Polarität der Mikroumgebung des Farbstoffes und damit die sich einstellenden Hypsochromie einen Einfluss auf die Differenz der sich einstellenden Aktivitätskoeffizienten von protonierter und deprotonierter Form bzw. der Ionenstärkeabhängigkeit der Kennlinie des in hydrophiler Umgebung immobilisierten Styrylacridins. Dieser Ansatz würde auch das günstigere Verhalten des Ionenstärkeinflusses auf die Kennlinie bezüglich Abb. 38 gegenüber den Ergebnissen für *BS121* in Lösung (vgl. Abb. 26) erklären können. Weitere Überlegungen in diesem Zusammenhang werden für die Immobilisierung von *BS121* in Polyurethan-Hydrogel D4 dargelegt.

Die Schnittpunkte zwischen den einzelnen Kalibrierkurven könnten folgendermaßen erklärt werden: Die Ionenstärke in der Mikroumgebung des Farbstoffes wird durch die Ionenstärke der Lösung und die Ladungsdichte in der Immobilisierungsmatrix s' bestimmt. Demzufolge könnten die o. g. Schnittpunkte damit erklärt werden, dass die Ladungsdichte im Hydrogel s' vom pH -Wert und der Ionenstärke der Pufferlösung beein-

flusst wird. Diese Beeinflussung erfolgt dann so, dass ein Anstieg der Ionenstärke der Pufferlösung nicht in jedem Fall auch einen Anstieg der Ionenstärke in der Mikroumgebung des Farbstoffes zur Folge hat.

Einfluss verschiedener Puffersysteme auf die Kennlinie $E = f(pH)$

Die Untersuchungen wurden, wie Abb. 39 zeigt, mit vier verschiedenen Puffersystemen bei jeweils identischer Ionenstärke durchgeführt.

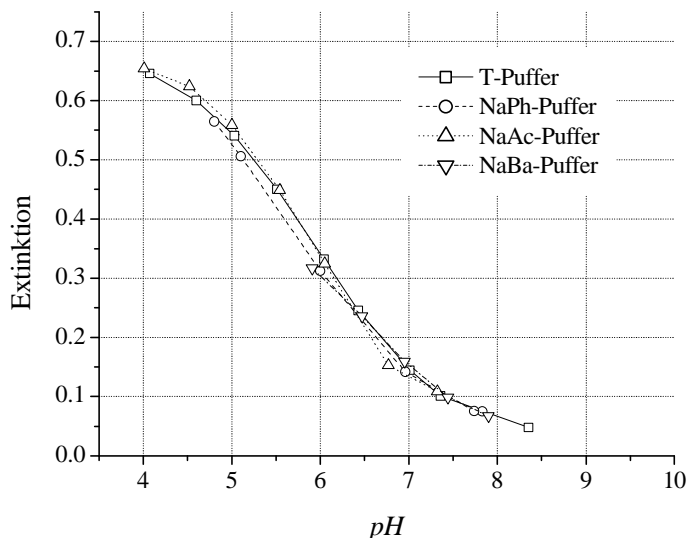


Abb. 39: Kalibrierkurven für *BS121-EMA* bei verschiedenen Puffersystemen, $I = 645 \text{ nm}$, $J = 0,1 \text{ M}$, 176 Tage Lagerung, Schicht entsprechend Abb. 37.

Abb. 39 zeigt, dass auch für die hydrophile Immobilisierung von *BS121-EMA* spezifischen Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle mit den Ionen der Pufferlösung im Vergleich zum Ionenstärkeeffekt nur einen geringen Einfluss auf den Verlauf der Kennlinie haben. Zum Einfluss verschiedener Puffersysteme auf die Kennlinie werden, unter Verwendung des Farbstoffes *BS121-EMA*, im Zusammenhang mit den Untersuchungen an Optoden weitere Ergebnisse vorgestellt. Weitere Diskussionen sind in Kapitel 5.2.3 angeführt.

Kommerzielles Polyurethan-Hydrogel D4

Für die Immobilisierung von *BS121* in einer Membran aus Polyurethan-Hydrogel D4 sind in Abb. 40 Ergebnisse für Untersuchungen im Spektralbereich zwischen 350 und 900 nm dargestellt. Die Membranzusammensetzung wurde in Kapitel 4.1.3 angegeben. Die dynamischen Einstellzeiten (t_{95}) lagen für die hier untersuchten Membranen unter 60 s.

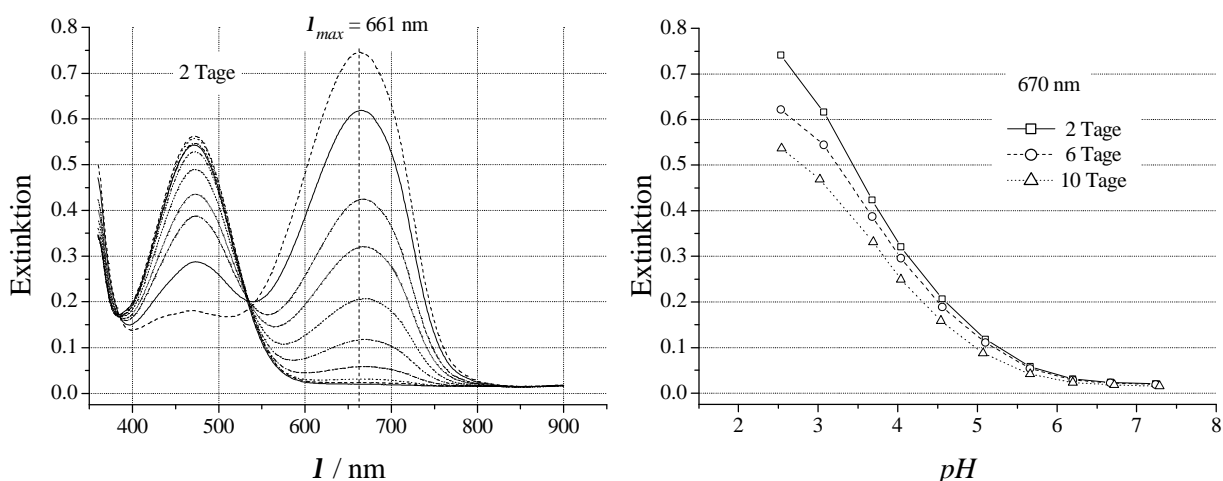


Abb. 40: Absorptionsspektren des Farbstoffes *BS121* bei Variation des *pH*-Wertes (links) sowie Kalibrierkurven nach verschiedenen Lagerzeiten (rechts), D4-Membran ($d_S = 10 \mu\text{m}$; Probe 1), T-Puffer ($J = 0,1 \text{ M}$).

Die Absorptionsspektren in Abb. 40 zeigen, dass die Hypsochromie ΔI_{max} , die *BS121* in der durch das D4-Hydrogel vorgegebenen Mikroumgebung zeigt [$\Delta I_{max} = 680 - 661 \text{ nm} = 19 \text{ nm}$ ($J = 0,1 \text{ M}$)], geringer ist im Vergleich zu dem bezüglich *BS121-EMA* ermittelten Wert. Diese Tatsache spiegelt deutlich die amphipile Eigenschaft des Hydrogels wider. Die im D4-Hydrogel enthaltenen lipophilen Gruppen sind dafür verantwortlich, dass die Mikroumgebung des Styrylacridins weniger polar, gegenüber den Verhältnissen bezüglich *BS121-EMA* als auch gegenüber der Verwendung von PolyHEMA_k als Immobilisierungsmatrix für *BS121*, ist. Bei genauer Betrachtung von Abb. 40 (links) ist zu erkennen, dass die *pH*-Abhängigkeit von I_{max} erneut ausgeprägt ist.

Die Untersuchungen nach Abb. 40 (rechts) zeigen, dass auch für die adsorptive Immobilisierung von *BS121* in D4-Hydrogel, eine relativ hohe Desorption von Farbstoff aus der Matrix zu verzeichnen ist. In diesem Zusammenhang wurden auch für die Immobilisierung von *Je50* keine günstigeren Verhältnisse erzielt.

Um für eine genaue Untersuchung des Ionenstärkeinflusses auf die Kennlinie den Einfluss eventueller Desorptionsvorgänge während der Bestimmung einer Kennlinie auszuschließen, wurden Kennlinien, wie in Abb. 41 dargestellt ist, mittels des ratiometrischen Verfahrens aufgezeichnet. Das bedeutet, die Werte auf der Ordinate der Diagramme in Abb. 41 entsprechen $E_{ratio} = E(I = 670 \text{ nm})/E(I = 471 \text{ nm})$.

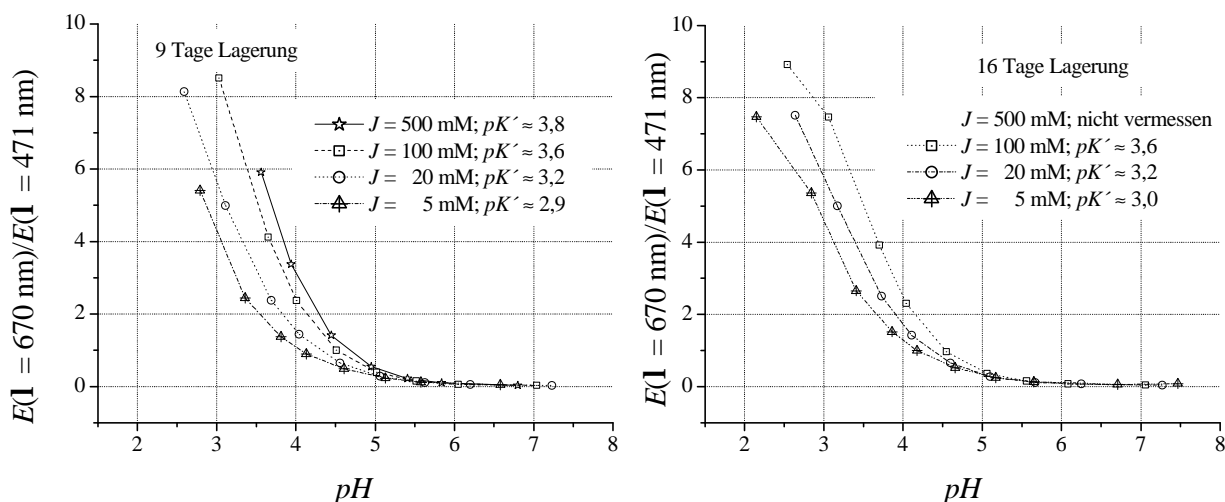


Abb. 41: Kalibrierkurven für *BS121* entsprechend dem ratiometrischen Verfahren bei verschiedenen Ionenstärken, D4-Membran ($d_S = 9 \mu\text{m}$; Probe 2), T-Puffer.

Die Resultate in Abb. 41 zeigen deutlich, dass durch Anwendung des ratiometrischen Verfahrens der Einfluss der Desorptionsvorgänge auf die Kennlinie kompensiert werden kann.

Auf Grund nicht vollständig vorhandener Kennlinien für die einzelnen Ionenstärken wird für Untersuchungen nach Abb. 41 willkürlich festgelegt, dass die Schnittpunkte für die Linie $E_{ratio} = 4,5$ mit den Linien, die Kalibrierpunkte verbinden, zur Bestimmung von $\Delta pK'$ -Werten herangezogen werden. Entsprechend dem Ladungstyp von *BS121* gilt wiederum $(pK'_{J=x} - pK'_{J \leq x}) \geq \text{Null}$. Die quantitativ geringere Ionenstärkeabhängigkeit der Kennlinie für den Übergang $J = 0,02 \rightarrow 0,1 \text{ M}$ [$(pK'_{J=0,1 \text{ M}} - pK'_{J=0,02 \text{ M}}) \approx 0,4$; vgl. Abb. 41] im Vergleich zu den Verhältnissen bezüglich Abb. 36 [PolyHEMA_k als Immobilisierungsmatrix für *Je50*, $(pK'_{J=0,1 \text{ M}} - pK'_{J=0,02 \text{ M}}) \approx 1,0$] bestätigt die im Zusammenhang mit *BS121-EMA* angeführte Vermutung, dass die Polarität der Mikroumgebung des Styrylacridins und damit die sich einstellende Hypsochromie mit einen Einfluss auf die Ionenstärkeabhängigkeit der Kennlinie hat.

5.2.1.3 Diskussion und Zusammenfassung

Stabilität der Kennlinie $E = f(\text{pH})$

Es ist davon auszugehen, dass die Instabilität der Kennlinie für die hier verwendeten Bedingungen nicht durch die ungenügende chemische Stabilität der Styrylacridinabkömmlinge verursacht wird. Vielmehr zeigt sich erwartungsgemäß, dass die adsorptive Immobilisierung der lipophilen Farbstoffe in hydrophilen Matrices (PolyHEMA_k, D4-Hydrogel) infolge von Desorptionsvorgängen nicht zu langzeitstabilen *pH*-sensitiven Membranen führen kann. Die kovalenten Immobilisierungen, die zum einen durch die Herstellung eines Copolymerisats aus *BS121-EMA*, HEMA und Benzoinmethylether und zum anderen durch die Reaktion des aktivierten Farbstoffes *BS121-NHS* mit aminosilanisierten CPG-Membranen realisiert wurden, weisen deutlich verbesserte Eigenschaften auf. Werden diese beiden Möglichkeiten der kovalenten Immobilisierung von Styrylacridinabkömmlingen miteinander verglichen, so ergeben sich günstigere Eigenschaften für *BS121-EMA*. Das bedeutet, dass die bereits in Kapitel 5.2.1.1 geäußerte Vermutung, dass die Si-O-Si Bindungen in den Poren des CPG's hydrolyseempfindlich sind, bekräftigt wird.

Ein Überblick über die hier zusammenfassend diskutierten Ergebnisse ist in Kapitel 5.2.3 in Tab. 8 angegeben.

Ionenstärkeinfluss auf die Kennlinie $E = f(\text{pH})$

Entsprechend dem Ladungstyp der Styrylacridinabkömmlinge gilt, wie für *BS121* in Lösung (vgl. Abb. 26), für alle hier untersuchten hydrophilen Immobilisierungen genannter Abkömmlinge $(\text{p}K'_{J=x} - \text{p}K'_{J \leq x}) \geq \text{Null}$. Eine Ausnahme existiert für das Copolymerisat von *BS121-EMA* mit HEMA für Ionenstärken kleiner 100 mM. In diesem Fall ist die Ermittlung von $\Delta \text{p}K'$ -Werten nicht repräsentativ für den Ionenstärkeinfluss auf die Kennlinie, wie Abb. 38 zeigt. Trotzdem kann prinzipiell festgehalten werden, dass die Auswirkungen des Ladungstyps auf die Ionenstärkeabhängigkeit des $\text{p}K'$ -Wertes in ihrer Qualität durch die Immobilisierung des Styrylacridins an einem hydrophilen Substrat nicht beeinflusst werden. Die bisher angegebenen Ergebnisse für die verschiedenen Immobilisierungen von Styrylacridinabkömmlingen zum Einfluss der Ionenstärke auf die Kennlinie sind in Tab. 7 zusammengefasst. Zum Vergleich werden die Ergebnisse bezüglich *BS121* in Lösung in Tab. 7 ebenfalls aufgeführt.

Tab. 7: Experimentell ermittelte Werte für pK' , $\Delta pK' = (pK'_{J=x} - pK'_{J<x})$ und ΔI_{max} für verschiedene hydrophile Immobilisierungen von Styrylacridinabkömmlingen.

| Styrylacridin-abkömmling* | Mikroumgebung des Farbstoffes | zugehörige Abbildung | pK' - und $\Delta pK'$ -Werte für unterschiedliche Ionenstärken J der T-Pufferlösung | | | | Hypsochromie ΔI_{max} [nm] für T-Puffer $J = 0,1 \text{ M}$ ($C_{HA^+} = C_{A^0+HA^+}$) |
|---------------------------|---|----------------------|--|---------------------|----------------------|----------------------|---|
| | | | $J = 5 \text{ mM}$ | $J = 20 \text{ mM}$ | $J = 100 \text{ mM}$ | $J = 500 \text{ mM}$ | |
| <i>BS121</i> | in Lösung | Abb. 26 | 2,6 0,1 | 2,7 0,5 | 3,2 0,7 | 3,9 | 80 |
| <i>BS121</i> | D4-Hydrogel | Abb. 40 Abb. 41 | 2,9 0,3 | 3,2 0,4 | 3,6 0,2 | 3,8 | 19 |
| <i>Je50</i> | PolyHEMA _k | Abb. 36 | –** | 2,3 1,0 | 3,3 0,4 | 3,7 | 72 |
| <i>BS121-EMA</i> | Copolymerisat mit HEMA | Abb. 37 Abb. 38 | %*** | % | 5,9 0,2 | 6,1 | 40 |
| <i>BS121-NHS</i> | Grenzschicht zwischen SiO ₂ und Pufferlösung | Anhang B | – | **** | 4,3 0,7 | 5,0 | 80 |
| <i>BS121-NHS</i> | Grenzschicht zwischen SiO ₂ und Pufferlösung | Abb. 31 | – | – | 4,0 0,7 | 4,7 | ***** |

* chemische Struktur dieser Verbindungen vgl. Abb. 8 und Kapitel 4.1.2 bis 4.1.4

** nicht vermessen

*** pK' -Werte nicht ermittelt, da nicht repräsentativ für den Ionenstärkeeinfluss auf die Kennlinie

**** pK' -Wert nicht ermittelt; für einzelne Messwerte, siehe Anhang B

***** Daten im Zeitbereich bei $I = 620 \text{ nm}$ ermittelt

Auf die Schwierigkeiten, die sich für die Interpretation quantitativer Unterschiede des Ionenstärkeinflusses auf die Kennlinie ergeben, wurde grundsätzlich in Kapitel 1.2.2.2 bereits hingewiesen. Die Immobilisierung eines Styrylacridinabkömmling in einer geladenen hydrophilen Grenzschicht (CPG) ist, wegen der erhöhten Beeinflussung von f_{HA^+}

durch die Ionenstärke der Lösung, der ungünstigste Fall. Als wesentliches Ergebnis der Untersuchungen kann festgehalten werden, dass offenbar geringere Werte für $\Delta pK'$ dann eintreten, wenn der Styrylacridinabkömmling eine geringe Hypsochromie zeigt bzw. sich in einer wenig polaren Mikroumgebung befindet.

Dynamische Einstellzeiten

Die adsorptiven Immobilisierungen auf Basis von PolyHEMA_k bzw. D4-Hydrogel zeigen die günstigsten dynamischen Einstellzeiten. Die signifikant größeren Einstellzeiten für die kovalente Immobilisierung von *BS121-EMA* sind ein weiteres deutliches Zeichen dafür, dass das Styrylacridin nicht, wie bei Verwendung von PolyHEMA_k als Immobilisierungsmatrix, im dreidimensionalen Netzwerk des Hydrogels eingeschlossen, sondern, als Folge der Copolymerisation, Bestandteil des Netzwerkes ist.

Die großen t_{90} -Zeiten für *BS121-CPG III* ($d_M = 300 \mu\text{m}$) wurden ausführlich diskutiert. Es ist anzustreben, dünnere CPG-Membranen einzusetzen, die jedoch zum Zeitpunkt der Untersuchungen nicht zur Verfügung standen.

Ein Überblick der hier zusammenfassend diskutierten Ergebnisse ist in Kapitel 5.2.3 in Tab. 8 angegeben.

5.2.2 PVC-Flüssigmembranen

5.2.2.1 Styrylacridin *BS121*

Spektrales Verhalten und dynamische Einstellzeiten

Die Ergebnisse für Untersuchungen im Spektralbereich zwischen 400 ... 900 nm für das Styrylacridin *BS121*, immobilisiert in einer PVC-Membran, sind in Abb. 43 dargestellt (für eine Probe 1). Die Membranzusammensetzung ist in Kapitel 4.1.4 angegeben. Die Ermittlung der Schichtdicke für diese Probe 1 ist in Abb. 42 dargestellt.

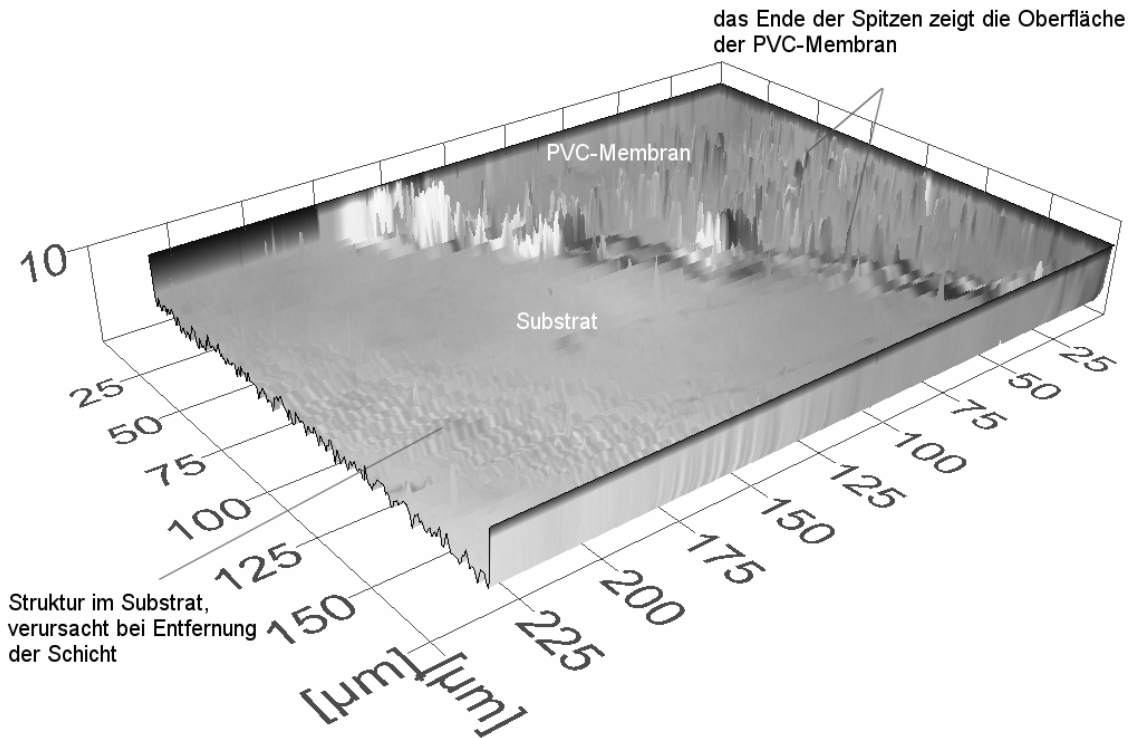


Abb. 42: Ermittlung der Schichtdicke für die PVC-Membran, die für Experimente nach Abb. 43 verwendet wurde, mit dem o. g. Auflichtmikroskop (500 fache Vergr.) und der Software *analySIS*[®] (Soft Imaging System GmbH, Münster) bzw. dem Modus *Extended Focal Imaging* zur Generierung von 3D-Bildern, ermittelte Schichtdicke ca. 6 μm .

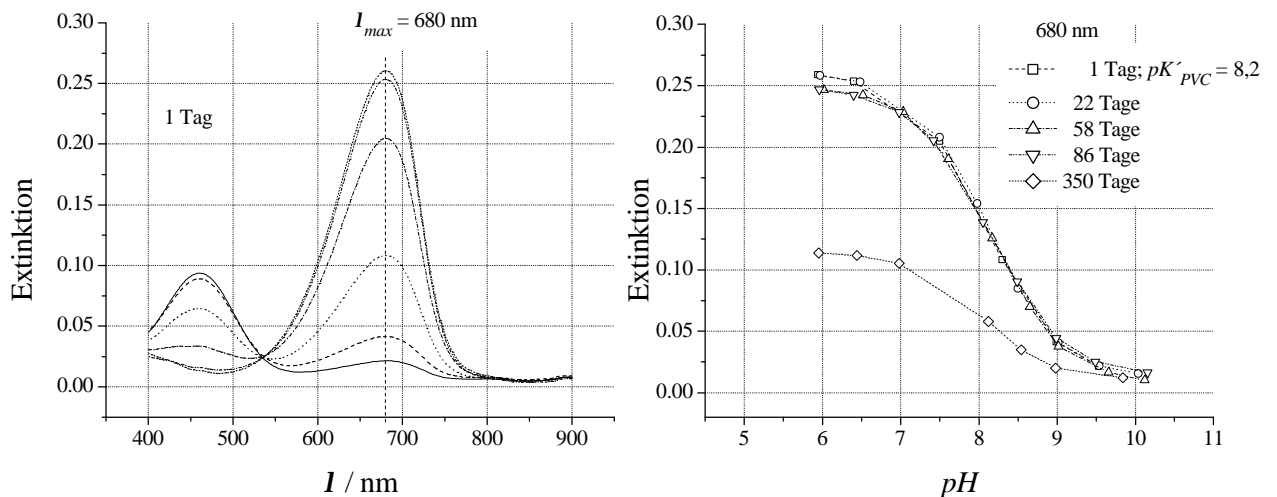


Abb. 43: Absorptionsspektren des Farbstoffes *BS121* bei Variation des *pH*-wertes (links) sowie Kalibrierkurven (rechts) nach verschiedenen Lagerzeiten, PVC-Membran ($d_S = 6 \mu\text{m}$; Probe 1), T-Puffer, $J = 100 \text{ mM}$.

Die Einstellzeiten für thermodynamische Gleichgewichte bei allen hier verwendeten Pufferlösungen lagen unter einer Minute ($t_{95} < 30$ s). Grafische Darstellungen zu Einstellzeiten werden bezüglich PVC-Flüssigmembranen im Zusammenhang mit den Untersuchungen an Optoden vorgestellt (siehe Kapitel 5.3.3.2). Diskussionen zur drastischen Abnahme der Sensitivität nach 350 Tagen Lagerung der Membran erfolgen unten.

Die lipophile, hydrophobe und unpolare Mikroumgebung von *BS121*, die hauptsächlich durch den Weichmacher bestimmt wird, ist dafür verantwortlich, dass sich I_{max} , wie aus Abb. 43 ersichtlich ist, bei 680 nm ausbildet. Dieser Wert wurde, wie in Kapitel 5.1 angeführt, als Bezug zur Bestimmung der jeweiligen Hypsochromie ΔI_{max} für die hydrophil immobilisierten Styrylacridinabkömmlinge verwendet.

Für die Experimente nach Abb. 43 ist die pH -Abhängigkeit von I_{max} nicht ausgebildet, was ein Zeichen für die hohe Lipophilie der Mikroumgebung des Styrylacridins ist.

Ionenstärkeinfluss auf die Kennlinie $E = f(pH)$

Untersuchungen zum Ionenstärkeinfluss auf die Kennlinie wurden, wie in Abb. 44 dargestellt ist, mit zwei verschiedenen Puffersystemen durchgeführt.

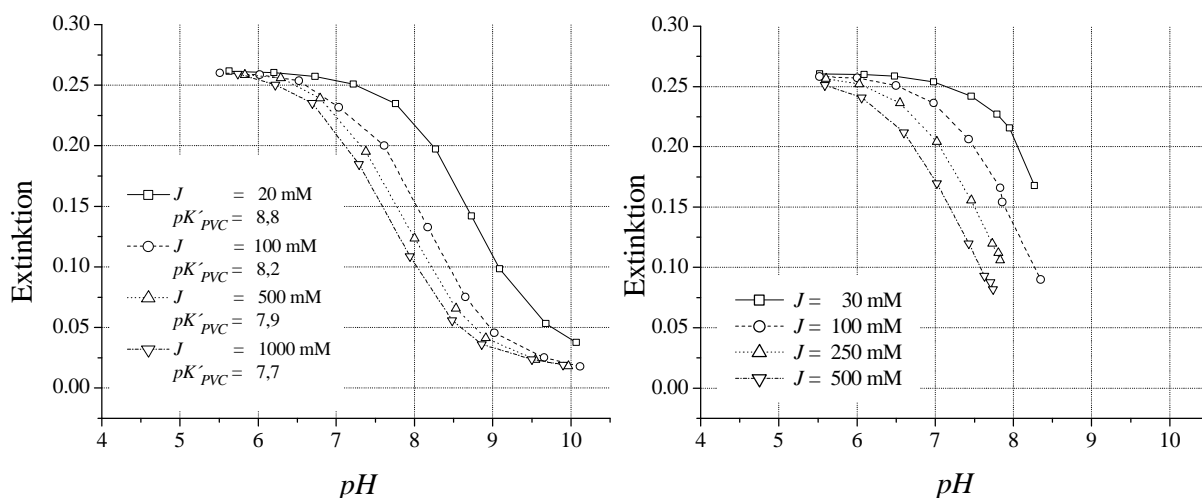


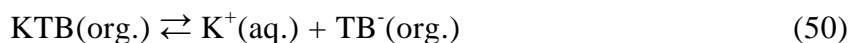
Abb. 44: Kalibrierkurven für den Farbstoff *BS121* bei Variation der Ionenstärke für T-Puffer (links) sowie für NaPh-Puffer (rechts), $\lambda = 680$ nm, [PVC-Membran (Probe 1)], Lagerzeit 9 Tage.

Die verschiedenen Kennlinien in Abb. 44 können mit der Theorie, die im Zusammenhang mit Abb. 5 in Kapitel 1.3 dargelegt wurde, prinzipiell erklärt werden.

Eine Zunahme der Konzentration an K^+ -Ionen bzw. an Na^+ -Ionen (Abb. 44, links bzw. rechts) führt zu kleineren Werten von pK'_{PVC} und zwar ohne Veränderung der Steilheit der Kennlinie [$(pK'_{PVC_{J=x}} - pK'_{PVC_{J \neq x}}) \leq \text{Null}$]. Genau dies wurde, wenn man für das Ionophor L von einem selektiven Ionophor für K^+ bzw. Na^+ ausgeht, in Abb. 5 (rechts) theoretisch vorausgesagt. Es sei hinzugefügt, dass eine Zunahme der Ionenstärke bei den jeweiligen Puffersystemen mit einem entsprechenden Anstieg der Konzentration der genannten Alkalimetall-Ionen einhergeht.

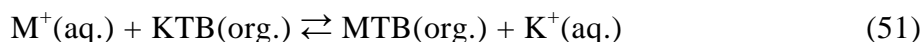
Allerdings wurde bei der PVC-basierten Immobilisierung von Styrylacridinen kein Ionophor verwendet, da das Ziel eine pH -Optode und keine ionenselektive Optode darstellt. Demzufolge kann die in Kapitel 1.3 angeführte Theorie für kationenselektive PVC-Optodenmembranen nur von ihrem Grundprinzip her herangezogen werden. Darauf aufbauend wird im Folgenden eine neue Hypothese zur Funktionsweise von pH -sensitiven PVC-Flüssigmembranen auf Basis von Styrylacridinen hergeleitet.

Es wird bei der in Kapitel 1.3 angeführten Theorie davon ausgegangen, dass das Kation K^+ der Verbindung Kaliumtetrakis-(4-chlorophenyl)-borat (KTB) während der Konditionierungszeit der Membran diese verlässt [vgl. Reaktion (50)] und die beschriebenen Abläufe, die eine negative Gegenladung benötigen, möglich werden:



$TB^-(\text{org.})$... Anionen von Kaliumtetrakis-(4-chlorophenyl)-borat in organischer Phase

Die folgende Reaktion wurden in Kapitel 1.3 bzw. in [24] vernachlässigt, da sie nicht an der theoretischen Optodenreaktion im Messbetrieb beteiligt ist bzw. abläuft.

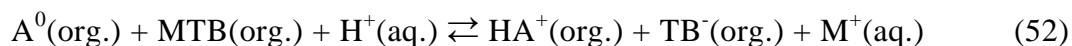


$M^+(\text{aq.})$... einwertiges Kation in wässriger Phase

$MTB(\text{org.})$... neutraler Komplex des TB^- -Anions mit einem einwertigen Kation in der organischen Phase

Diese nachträglichen Ausführungen zu Kapitel 1.3 waren notwendig, da sie für die folgende Hypothese zur Funktionsweise der pH -sensitiven PVC-Membranen mit immobilisierten Styrylacridinen von Bedeutung sind.

Es ist von folgender Gleichgewichtsreaktion für die hier verwendete PVC-basierte Immobilisierung von Styrylacridinen auszugehen:



$A^0(\text{org.})$... deprotonierte Form des Styrylacridins in der organischen Phase

$HA^+(\text{org.})$... protonierte Form des Styrylacridins in der organischen Phase

Wie in Kapitel 1.3 bereits angeführt, erfolgt auch die Gleichgewichtseinstellung nach Reaktion (52) in der Grenzschicht zwischen wässriger Probelösung und PVC-Membran (organische Phase) ab. Möglicherweise formieren sich die Spezies $HA^+(org.)$ und $TB^-(org.)$ zu einem neutralen Ionenpaar [78]. Zur Gewährleistung der Elektroneutralität muss für die flüssige Membranphase gelten:

$$c_{HA^+(org.)} = c_{TB^-(org.)} \quad (53)$$

Die totale Menge des Boratsalzes KTB in der Membranphase [$c_{MTB+TB^-(org.)}$] ergibt sich aus:

$$c_{MTB+TB^-(org.)} = c_{MTB(org.)} + c_{TB^-(org.)} \quad (54)$$

Die Gleichungen (31) und (32), die das Konzentrationsverhältnis \mathbf{a}_{org} definieren, gelten hier ebenfalls. Dabei ist zu beachten, dass sich A^0 und HA^+ hier auf die Formen eines Styrylacridinabkömmling beziehen. Mit den Gleichungen (31), (32), (53) und (54) kann die, mit Gl. (55) angegebene, Gleichgewichtskonstante K_{PVC} für Reaktion (52) aufgestellt werden. Die Erläuterungen, die zur Aufstellung der Gleichgewichtskonstante von Reaktion (29) angeführt wurden, gelten hier in gleicher Weise.

$$K_{PVC} = \frac{a_{M^+}}{a_{H^+}} \cdot \left(\frac{(\mathbf{a}_{org})^2}{(1 - \mathbf{a}_{org}) \cdot \left(\frac{c_{MTB+TB^-(org.)}}{c_{A^0+HA^+(org.)}} - \mathbf{a}_{org} \right)} \right) = \frac{a_{M^+}}{a_{H^+}} \cdot F'(\mathbf{a}_{org}) \quad (55)$$

- $c_{A^0+HA^+(org.)}$... Konzentration des immobilisierten Styrylacridin A in der organischen Phase
 \mathbf{a}_{org} ... Konzentrationsverhältnis [vgl. Gleichungen (31) und (32)]
 $c_{MTB+TB^-(org.)}$... Konzentration des Boratsalzes KTB in der organischen Phase
 F' ... Funktion

Durch Logarithmierung kann Gl. (55) in der folgenden Form geschrieben werden ($pH = -\lg a_{H^+}$; $pK_{PVC} = -\lg K_{PVC}$):

$$pH = -pK_{PVC} - \lg a_{M^+} + \lg \left(\frac{1}{F'(\mathbf{a}_{org})} \right) \quad (56)$$

Für die Umkehrfunktion von Gl. (56) $\mathbf{a}_{org} = f(pH)$ sind für vier verschiedene Verhältnisse $c_{MTB+TB^-(org.)} / c_{A^0+HA^+(org.)}$ die Funktionsverläufe in Abb. 45 (links) dargestellt.

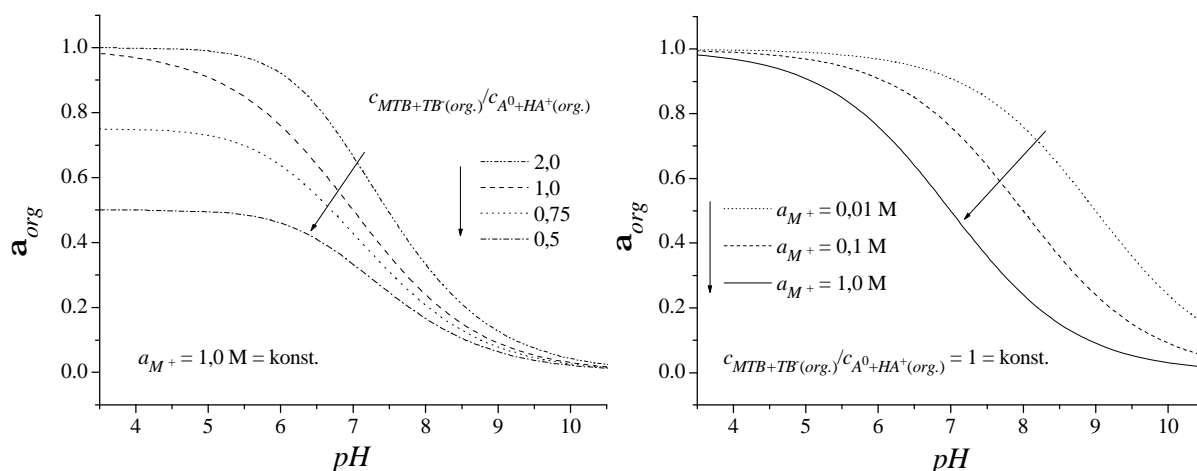


Abb. 45: Verläufe für die Umkehrfunktion von Gl. (56) für verschiedene Verhältnisse $c_{MTB+TB^-(org.)} / c_{A^0+HA^+(org.)}$ (links) sowie bei Variation von a_{M^+} (rechts), $pK_{PVC} = -7$.

Abb. 45 (links) zeigt, dass die Sensitivität einer pH -sensitiven Membranen auf Basis von PVC mit einem immobilisierten Styrylacridinen sowohl von der chemischen Stabilität dieses Farbstoffes als auch von der chemischen Stabilität des immobilisierten Boratsalzes KTB abhängt. Für $c_{MTB+TB^-(org.)} < c_{A^0+HA^+(org.)}$ ergeben sich maximal erreichbare Werte für a_{org} aus $c_{MTB+TB^-(org.)} / c_{A^0+HA^+(org.)}$. Für $c_{MTB+TB^-(org.)} > c_{A^0+HA^+(org.)}$ kommt es lediglich zu einer Verzerrung der Kennlinie.

Abb. 45 (rechts) zeigt, dass für die Zunahme der Aktivität a_{M^+} die Werte für $pK'_{PVC} = -pK_{PVC} - \lg a_{M^+}$ sinken. Dies begründet die unterschiedlichen Kennlinien in Abb. 44, wiederum mit dem Hintergrund, dass die Zunahme der Ionenstärke der verwendeten Pufferlösungen zu einer Zunahme von a_{M^+} führt. Betrachtet man bei einem konstanten pH -Wert, z. B. $pH = 8$, die unterschiedlichen in Abb. 44 dargestellten Extinktionswerte, ist zu erkennen, dass mit sinkender Ionenstärke $c_{HA^+(org.)}$ ansteigt. Dies bedeutet wiederum, dass sich das Gleichgewicht von Reaktion (52) infolge des relativen Mangels an $M^+(aq.)$ mehr nach rechts verschiebt.

Stabilität der Kennlinie $E = f(pH)$

Für die Experimente nach Abb. 43 wurde eine signifikante Abnahme der Sensitivität nach 350 Tagen Lagerung der PVC-Membran in T-Puffer ($J = 0,1 \text{ M}$; $pH = 8,5$) verzeichnet. Dieser Rückgang der Sensitivität ist entweder einer Inaktivität des immobilisierten KTB oder der Desorption von *BS121* zuzuschreiben.

Die chemische Stabilität eines Styrylacridinabkömmling wurde durch die Experimente im Zusammenhang mit *BS121-EMA* nachgewiesen (vgl. Abb. 37). Demzufolge wird auch für *BS121* von einer vergleichbaren chemischen Stabilität ausgegangen.

Einfluss verschiedener Puffersysteme auf die Kennlinie $E = f(\text{pH})$

Die Untersuchungen wurden, wie aus Abb. 46 hervorgeht, mit drei verschiedenen Puffersystemen durchgeführt.

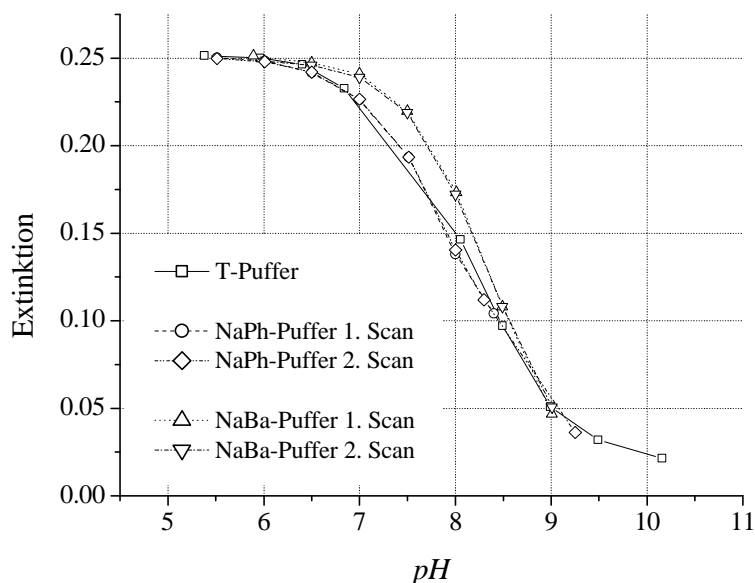
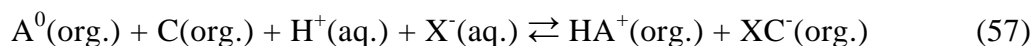


Abb. 46: Kalibrierkurven einer PVC-Membran mit immobilisiertem Farbstoff *BS121* ($d_s = 8 \mu\text{m}$; Probe 2) bei Einsatz verschiedener Puffersysteme, $I = 680 \text{ nm}$, $J = 0,1 \text{ M}$, Lagerzeit 1 Tag.

Signifikante Abweichungen der Kennlinie sind für das NaBa-Puffersystem zu verzeichnen. Für dieses Puffersystem kommen im Vergleich zum NaPh- bzw. T-Puffersystem keine weiteren Alkalimetall-Ionen hinzu. Die Konzentration der Alkalimetall-Ionen in den drei genannten Puffersystemen ist für die Ionenstärke $J = 0,1 \text{ M}$ nahezu identisch (vgl. Tab. 4). Die Puffersysteme unterscheiden sich in erster Linie durch verschiedene Anionen. Demzufolge wird davon ausgegangen, dass verschiedene Anionen den experimentell ermittelten und in Abb. 46 grafisch dargestellten Einfluss des Puffersystems auf die Kennlinie einer PVC-Membran mit immobilisiertem Styrylacridin *BS121* verursachen. PVC-Flüssigmembranen sind hydrophob. Demzufolge können spezifische Wechselwirkungen die oben genannten Querempfindlichkeiten nicht verursachen (siehe auch Kapitel 1.2.2.3). Hinzu kommt, dass der Einfluss des Puffersystems auf die Kennlinie für

Experimente nach Abb. 46 signifikant höher ist als für die hydrophile Immobilisierung von *BS121-EMA* (siehe Abb. 39). Die Begründung dafür wird im Folgenden dargelegt.

Wenn unterschiedliche Anionen die Kennlinie von PVC-Membranen mit immobilisierten Styrylacridinen beeinflussen können, ist neben der oben dargestellten Hypothese, die im Wesentlichen durch Reaktion (52) beschrieben wird, von weiteren parallel ablaufenden Mechanismen auszugehen. Die Protonierung der deprotonierten Moleküle des Styrylacridins $A^0(\text{org.})$ erfolgt dann nach dem Mechanismus der Koextraktion. Das bedeutet, ohne dass eine negative Gegenladung erforderlich ist, nehmen H^+ -Ionen [$H^+(\text{aq.})$] und Anionen [$X^-(\text{aq.})$] in der Grenzschicht zwischen wässriger Lösung und PVC-Membran an Reaktionen zur Komplexbildung teil. Eine mögliche Reaktion entspricht Gl. (57).



$X^-(\text{aq.})$... beliebiges einwertiges Anion in der wässrigen Phase
 $C(\text{org.})$... neutrales Ionophor für beliebige einwertige Anionen in der organischen Phase
 $XC^-(\text{org.})$... mit X^- komplexiertes neutrales Ionophor C in der organischen Phase

Welche Moleküle in den eingesetzten PVC-Membranen die Funktion des neutralen Ionophors C übernehmen ist nicht bekannt. Es wurde kein derartiges Ionophor immobilisiert. Das Ionophor C ist unspezifisch. Demzufolge wird das Anion, welches nach der Hofmeisterschen Reihe am meisten von einer lipophilen Membran bevorzugt wird [8], zur Komplexierung von $C(\text{org.})$ verwendet.

Das bedeutet für die Experimente nach Abb. 46: Der Anteil, der auf Grund von Reaktion (52) die Protonierung von *BS121* verursacht, sei bei Einsatz jedes verwendeten Puffersystems konstant (vgl. dazu Erläuterungen oben). Die Konstellation der Anionen ($C_8H_{11}O_3N_2^-$ ist das lipophilste Anion; vgl. Tab. 4) verschiebt das Gleichgewicht von Reaktion (57) bei Einsatz des NaBa-Puffersystems am meisten nach rechts. Demzufolge findet die Protonierung bei Einsatz des NaBa-Puffersystems bezogen auf das NaPh- bzw. T-Puffersystem bereits bei größeren *pH*-Werten statt.

5.2.2.2 Styrylacridin BS67

Die oben angeführte Hypothese im Zusammenhang mit Reaktion (52) kann auch bei Verwendung eines weiteren Styrylacridinabkömmlings (*BS67*) betätigt werden. Die erhöhte Konzentration an K^+ -Ionen bei jeweils größerer Ionenstärke (T-Puffer) verschiebt den Verlauf der Kennlinie bei konstanter Steilheit, wie in Abb. 47 dargestellt ist, zu kleineren *pH*-Werten hin.

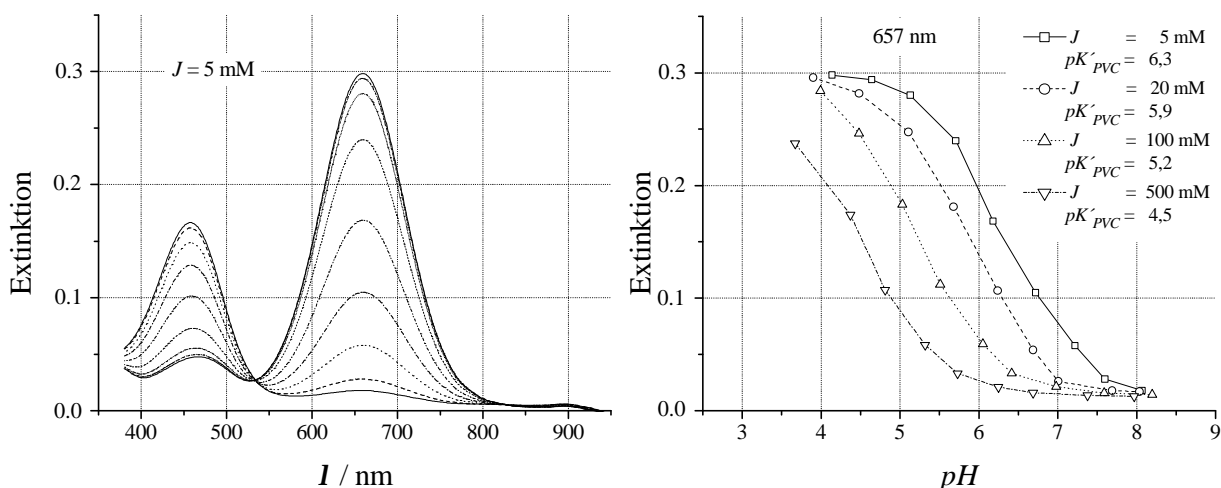


Abb. 47: Absorptionsspektren des Farbstoffes *BS67* bei Variation des pH -Wertes (links) sowie Kalibrierkurven (rechts) für unterschiedliche Ionenstärken, PVC-Membran ($d_S = 10 \mu\text{m}$), T-Puffer, 7 Tage Lagerung.

Die Ergebnisse in Abb. 47 zeigen, dass bei Verwendung von *BS67* ($R_1 = \text{OH}$, $R_2 = \text{NO}_2$) gegenüber *BS121* ($R_1 = \text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOCH}_3$; $R_2 = \text{H}$) der Wert von pK'_{PVC} (T-Puffer; $J = 0,1 \text{ M}$) um ca. minus drei pH -Einheiten verschoben ist. Das entsprechende Resultat für *BS121* ist in Abb. 44 dargestellt. Dieser veränderte Wert für pK'_{PVC} ist auf die NO_2 -Gruppe, die für *BS67* den Rest R_2 darstellt, in der Nähe (vgl. Abb. 8) des Acridin-Stickstoffes zurückzuführen [94]. Variationen des Restes R_1 führen nicht zu derart veränderten Werten für pK' bzw. pK'_{PVC} . Dies wurde für Gemische aus Propanol, Farbstoff und Pufferlösung in [68] bzw. jüngst in [94] und für Immobilisierungen in PVC in [95] angegeben.

Die veränderten Werte von pK'_{PVC} für *BS67* im Vergleich zu *BS121* ermöglichten für die Untersuchungen mit verschiedenen Anionen zusätzlich den Einsatz des NaAc-Puffersystems (Abb. 48). Der Vergleich zwischen NaAc- und NaBa-Puffersystem ist besonders interessant, da nur ein Anion substituiert ist (vgl. Tab. 4).

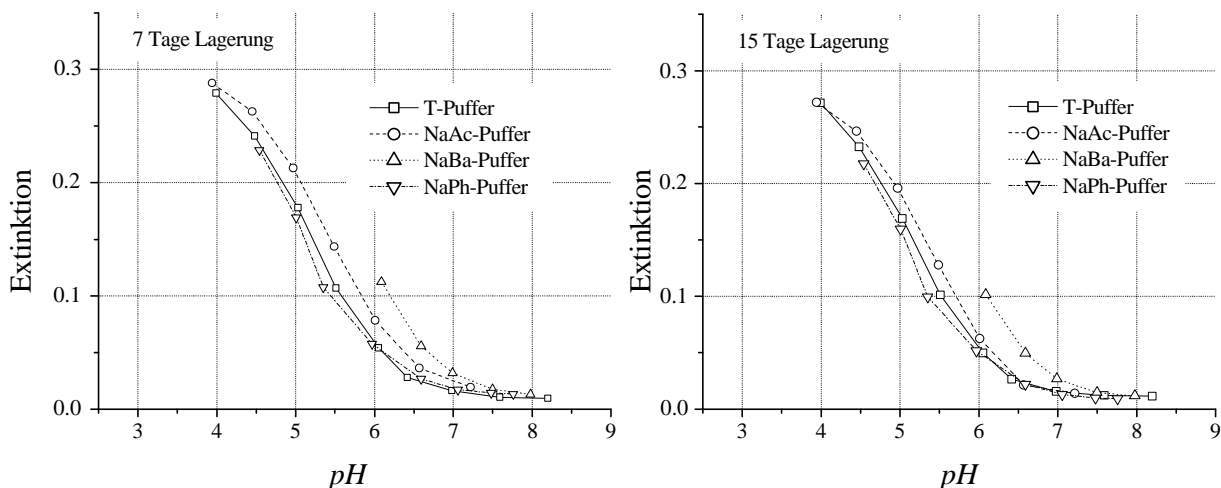


Abb. 48: Kalibrierkurven für *BS67* immobilisiert in einer PVC-Flüssigmembran bei Verwendung verschiedener Puffersysteme (nach zwei unterschiedlich Zeiten der Lagerung), $I = 657 \text{ nm}$, $J = 0,1 \text{ M}$, Membran wie Abb. 47.

Bei Anwendung des NaBa-Puffersystems erfolgt die Protonierung signifikant bereits bei größeren pH -Werten gegenüber der Anwendung des NaAc-Puffersystems. Die Gründe dafür wurden im Zusammenhang mit den Erläuterungen zu Reaktion (57) dargelegt. Offensichtlich wird das Barbiturat-Anion $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2^-$ von einer lipophilen Membran mehr bevorzugt als das Acetat-Anion.

Die signifikante Abnahme der Sensitivität innerhalb von acht Tagen Lagerung ist auf die im Vergleich zu *BS121* ($\text{R}_1 = \text{O}(\text{CH}_2)_5\text{COOCH}_3$) veränderte Seitenkette R_1 von *BS67* ($\text{R}_1 = \text{OH}$) zurückzuführen. Längere Seitenketten R_1 führten in [95] bei $\text{R}_2 = \text{konst.} = \text{H}$ zu verbesserten Stabilitäten der pH -sensitiven PVC-Membranen. Mit den Untersuchungen nach Abb. 43, die sich auf eine PVC-Membran mit immobilisiertem Farbstoff *BS121* beziehen, wurde nachgewiesen, dass eine verminderte aktive Konzentration von KTB für den raschen Sensitivitätsabfall bezüglich Abb. 48 nicht verantwortlich sein kann.

5.2.3 Diskussion und Zusammenfassung

Stabilität der Kennlinie $E = f(pH)$

Im Gegensatz zur Immobilisierung von Styrylacridinen an hydrophilen Substraten bzw. in hydrophilen Matrices ergibt sich für hydrophobe pH -sensitive PVC-Flüssigmembranen als Immobilisierungsmatrix für die diese Farbstoffgruppe neben der Problematik der chemischen Stabilität des Styrylacridins zusätzlich die analoge Problematik für das

anionische lipophile Austauschzentrum (Boratsalz; hier in Form von KTB). Die Reproduzierbarkeit der Kennlinie wird bei PVC-Flüssigmembranen mit immobilisiertem Styrylacridin sowohl durch die chemische Stabilität des Farbstoffes als auch durch die chemische Stabilität des eingesetzten Boratsalzes beeinflusst. Dieser Fakt wurde in Kapitel 5.2.2.1 theoretisch klar belegt. Ferner wurde mit den Ergebnissen in dieser Arbeit nachgewiesen, dass die hydrophile kovalente Immobilisierung von *BS121-EMA* gegenüber der Immobilisierung von *BS121* in einer PVC-Flüssigmembran eine höhere Stabilität der Kennlinie aufweist.

Die adsorptive Immobilisierung von *BS121* in hydrophilen Matrices (PolyHEMA_k, D4-Hydrogel) ist bezüglich der Stabilität der Kennlinie wesentlich ungünstiger gegenüber der Immobilisierung dieses Farbstoffes in einer lipophilen PVC-Matrix. Die Lipophilie von *BS121* ist dafür verantwortlich.

Die angeführten Aussagen bzw. die aus experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit stammenden Ergebnisse sind in Tab. 8 zusammengefasst.

Ionenstärkeinfluss auf die Kennlinie $E = f(pH)$

Der Einfluss der Ionenstärke der Pufferlösung auf die Kennlinie, der bei hydrophil immobilisierten Styrylacridinabkömmlingen in dieser Arbeit experimentell ermittelt wurde, wird in erster Linie durch die unterschiedlichen Aktivitätskoeffizienten von protonierter und deprotonierter Form des Farbstoffes verursacht. Diese experimentellen Ergebnisse stimmen mit der auf Grundlage des Ladungstyps der Styrylacridine hergeleiteten Gleichung $[(pK'_{J=x} - pK'_{J \neq x}) \geq \text{Null}]$ überein. Durch die Variation der hydrophilen Mikroumgebung eines Styrylacridins ist der Ionenstärkeinfluss auf die Kennlinie in seiner Quantität beeinflussbar. Eine Zusammenfassung der in dieser Arbeit gewonnenen Ergebnisse ist in Tab. 7 angeführt.

In PVC-Flüssigmembranen können die Aktivitätskoeffizienten von protonierter und deprotonierter Form des Styrylacridins nicht durch die Ionenstärke der angrenzenden wässrigen Lösung beeinflusst werden. Weitere Ausführungen zu dieser Aussage sind in Kapitel 1.2.2.3 enthalten. Die unterschiedlichen Kennlinien $[E = f(pH)]$ der untersuchten PVC-Membranen mit immobilisiertem Styrylacridin werden, bei Einsatz von Pufferlösungen mit unterschiedlicher Ionenstärke, nicht durch die Wirkung der Ionenstärke, sondern durch die in den verwendeten Puffern mit der Ionenstärke ansteigende Konzentration an Alkalimetall-Ionen verursacht. Dies wurde in Kapitel 5.2.2.1 klar dargelegt und

ist ein Ergebnis dieser Arbeit. Demzufolge gilt für derartige pH -sensitive PVC-Membranen: $(pK'_{PVC J=x} - pK'_{PVC J \neq x}) \leq \text{Null}$. Die experimentell mit den Untersuchungen nach Abb. 44 (*BS121*) bzw. nach Abb. 47 (*BS67*) ermittelten Werte für $\Delta pK'_{PVC}$ resultieren aus dem Funktionsmechanismus der Membranen und können nicht, wie bei hydrophilen Immobilisierungen von Styrylacridinen, durch die Variation der Mikroumgebung des Farbstoffes beeinflusst werden.

Derartige vergleichende Untersuchungen zur optischen pH -Messung, bei denen sehr ähnliche Abkömmlinge einer Farbstoffgruppe mit acidochromen Eigenschaften sowohl hydrophil als auch hydrophob immobilisiert wurden, sind von anderen Autoren nicht bekannt.

Einfluss des Puffersystems (der Ionenart) auf die Kennlinie $E = f(pH)$

In Kapitel 1.2.1.4 wurden theoretische Untersuchungen auf der Grundlage der sog. spezifischen Wechselwirkungs-Theorie durchgeführt. Diese Theorie wurde auf acidochrome Farbstoffe, die sich entsprechend Reaktion (4) verhalten (somit sind Styrylacridin-Farbstoffe eingeschlossen) angewendet. Dabei wurde ermittelt, dass besonders variierende Anionen in den eingesetzten Pufferlösungen spezifische Wechselwirkungen und damit Änderungen von $\Delta pK'$ auslösen können. Es sei hinzugefügt, dass sich diese theoretischen Untersuchungen auf gelöste Farbstoffe bezogen.

Besonders für *BS121-EMA* wurde nachgewiesen, dass für $J = 0,1$ M Puffersysteme mit jeweils unterschiedlichen Anionen keine signifikanten Querempfindlichkeiten verursachen. Spezifische Wechselwirkungen erlangen jedoch besonders für Ionenstärken $> 0,1$ M an Bedeutung. Die Messungen bezüglich *BS121-EMA* zeigen demzufolge, dass die durch die Immobilisierung veränderte Mikroumgebung des Styrylacridinabkömmlings den Effekt spezifischer Wechselwirkungen nicht verstärkt. Es sei hinzugefügt, dass die Ionenstärke in der Mikroumgebung des Farbstoffes durch die Ionenstärke der Pufferlösung und die Ladungsdichte in der Immobilisierungsmatrix bestimmt wird.

Für PVC-Flüssigmembranen kann die o. g. spezifische Wechselwirkungs-Theorie nicht angewendet werden, da sich der Farbstoff in einer hydrophoben Mikroumgebung befindet. Für die Experimente mit pH -sensitiven PVC-Membranen nach Abb. 46 (*BS121*) und nach Abb. 48 (*BS67*) wurden signifikante Querempfindlichkeiten gegenüber dem verwendeten Puffersystem ermittelt. Diese Querempfindlichkeiten sind auf Mechanismen im Zusammenhang mit der Hofmeisterschen Reihe zurückzuführen. Diese wurde in Verbindung mit Gl. (57) erläutert.

Neben Ergebnissen, die bisher bezüglich Kapitel 5.2 zusammenfassend diskutiert wurden, sind in Tab. 8 die jeweiligen Messbereiche pH -sensitiver Membranen mit immobilisierten Styrylacridinabkömmlingen sowie die Größenordnung der Einstellzeiten enthalten.

Tab. 8: Übersicht der in Kapitel 5.2 vorgestellten und diskutierten Ergebnisse auf Grundlage von experimentellen Untersuchungen zur Immobilisierung von Styrylacridinabkömmlingen.

| Styrylacridin-abkömmling mit Immobilisierungsmatrix bzw. Substrat | $pK'_{J=100\text{ mM}}$ $-pK'_{J=20\text{ mM}}$ (für T-Puffer) | Messbereich für T-Puffer ($J = 0,1\text{ M}$) [pH -Einheiten] | Relative Sensitivität nach {...}Tagen Lagerung der Membran in T-Puffer ($J = 0,1\text{ M}$, $pH = 8,5$) | Einfluss des Puffersyst. auf die Kennlinie ist signifikant | Einstellzeiten (t_{95}) und zugehörige Schicht- bzw. Membrandicke |
|---|--|---|--|--|---|
| <i>BS121-NHS</i> poröse Glasmembran (CPG III) # | (vgl. Tab. 7) | 3,0 – 6,0 (vgl. Anhang B) | 0,88 {71} 0,79 {112} (vgl. Abb. 33) | nein (vgl. Abb. 32) | > 6 min bei 300 μm |
| <i>Je50</i> in PolyHEMA _k # | +1,0 (vgl. Abb. 36) | 2,5 – 3,5 (vgl. Abb. 36) | 0,75 {30} 0,50 {70} | – ** | < 30 s bei 1,2 μm |
| <i>BS121-EMA</i> Copolymerisat mit HEMA # | (vgl. Tab. 7) | 4,5 – 7,5 (vgl. Abb. 37) | 0,97 {120} 0,91 {420} (vgl. Abb. 37) | nein *** (vgl. Abb. 39) | > 4 min bei 8 μm |
| <i>BS121</i> in D4-Hydrogel # | +0,4 (vgl. Abb. 41) | 2,5 – 4,5 (vgl. Abb. 41) | 0,72 {10} (vgl. Abb. 40) | – | < 60 s bei 10 μm |
| <i>BS121</i> in PVC-Membran ## | -0,6 * (vgl. Abb. 44) | 7,0 – 9,0 (vgl. Abb. 44) | 0,95 {86} 0,42 {350} (vgl. Abb. 43) | ja *** (vgl. Abb. 46) | < 30 s bei 6 μm |
| <i>BS67</i> in PVC-Membran ## | -0,7 * (vgl. Abb. 47) | 4,0 – 6,5 (vgl. Abb. 47) | 0,93 {8} (vgl. Abb. 48) | ja (vgl. Abb. 48) | < 60 s bei 10 μm |

hydrophil, ## hydrophob

* hier für $pK'_{PVC, J=100\text{ mM}} - pK'_{PVC, J=20\text{ mM}}$

** nicht vermessen

*** die Ergebnisse wurden durch Messungen mit Optoden verifiziert

Neben den oben in diesem Kapitel zusammenfassend diskutierten Sachverhalten zeigt Tab. 8, dass für die hydrophilen Immobilisierungen die Einstellzeiten dann ansteigen, wenn günstigere Stabilitäten für die Kennlinie erzielt wurden.

Der Nachteil von *pH*-sensitiven PVC-Membranen auf Basis von Styrylacridinabkömmlingen liegt in erster Linie in der geringeren Selektivität, vor allem gegenüber der hydrophilen Immobilisierung auf Basis von *BS121-EMA*.

Weitere Diskussionen zu Tab. 8 sind in Kapitel 5.2.1.3 enthalten.

5.3 Funktion von Optoden

Für die Untersuchungen an Optoden wurden das *pH*-sensitive Copolymerisat aus HEMA, Benzoinmethylether und *BS121-EMA* sowie PVC-Flüssigmembranen mit integriertem Styrylacridin *BS121* eingesetzt.

Die weitere Testung der adsorptiven Immobilisierung von Styrylacridinabkömmlingen in den Matrices PolyHEMA_k bzw. Polyurethan-Hydrogel D4 wurde im Zusammenhang mit Optoden, u. a. wegen der relativ hohen Desorption von Farbstoffmolekülen, nicht durchgeführt.

pH-sensitive CPG-Membranen könnten für die folgende Anwendung Bedeutung erlangen: Es ist geplant, derartige Membranen in Verbindung mit integrierten optoelektronischen Strahler-Empfänger-Baugruppen (LEDs und Fotodioden sind auf einem gemeinsamen Chip integriert; Hersteller: CiS Institut für Mikrosensorik gGmbH, Erfurt [96]) als Grundsensoren für Biosensoren einzusetzen [97]. Unter Verwendung bestimmter Enzyme ist unter anderem geplant, Sensoren zur Bestimmung bestimmter Gruppen von Pflanzenschutzmittelwirkstoffen aufzubauen. Bei der Rückführung der Detektion von Enzymreaktionen auf die *pH*-Messung ist der Ionenstärkeeinfluss auf die Kennlinie des optischen *pH*-Sensors nicht limitierend, da mit vorgegebenen Substratlösungen mit bekannter Ionenstärke gearbeitet wird [50].

5.3.1 Optodenanordnungen ohne Beschichtung bzw. mit Beschichtung ohne Chromophor

Um den Einfluss von physikalisch verursachten Querempfindlichkeiten bei Einsatz der in Kapitel 4.3.2 vorgestellten Optodenkonstruktionen zu quantifizieren, wurden Untersuchungen ohne Beschichtung mit *pH*-sensitiven Membranen bzw. mit Membranen, die

keine Farbstoffkomponente enthalten, durchgeführt. Wie in Kapitel 4.3.1 angeführt, wird für die entwickelten Optoden zugelassen, dass die Brechzahl der zu vermessenden wässrigen Lösung n_A in einem gewissen Bereich schwanken kann ($n_A = 1,333 \dots 1,370$). Demzufolge wurden dest. H_2O , verschiedene T-Pufferlösungen und eine 3 M KCl-Lösung für die Untersuchungen eingesetzt. Die in Abb. 49 angegebenen Brechzahlen der Lösungen wurden mit einem Abbe-Refraktometer bei 25 °C ermittelt.

Weiterhin wurde die in Kapitel 4.4.1 vorgestellte Messzelle eingesetzt. Die Untersuchungen wurden unter Verwendung des faseroptischen Spektrometers ebenfalls bei 25 °C durchgeführt. Optodenköpfe auf Basis von PMMA- bzw. SiO_2 -Faser-Segmenten (vgl. Kapitel 4.3.2) werden im weiteren Verlauf als PMMA- bzw. SiO_2 -Optoden bezeichnet.

Optodenanordnungen ohne Beschichtung

Werden die o. g. unterschiedlichen wässrigen Lösungen in die Messzelle mit eingebauter Optode nacheinander eingebracht, ergeben sich die in Abb. 49 dargestellten Ergebnisse. Die Länge des vom Cladding befreiten Abschnitts beträgt für die Untersuchungen nach Abb. 49 zwanzig Millimeter. Das entfernte Cladding wurde durch keinerlei Beschichtung ersetzt.

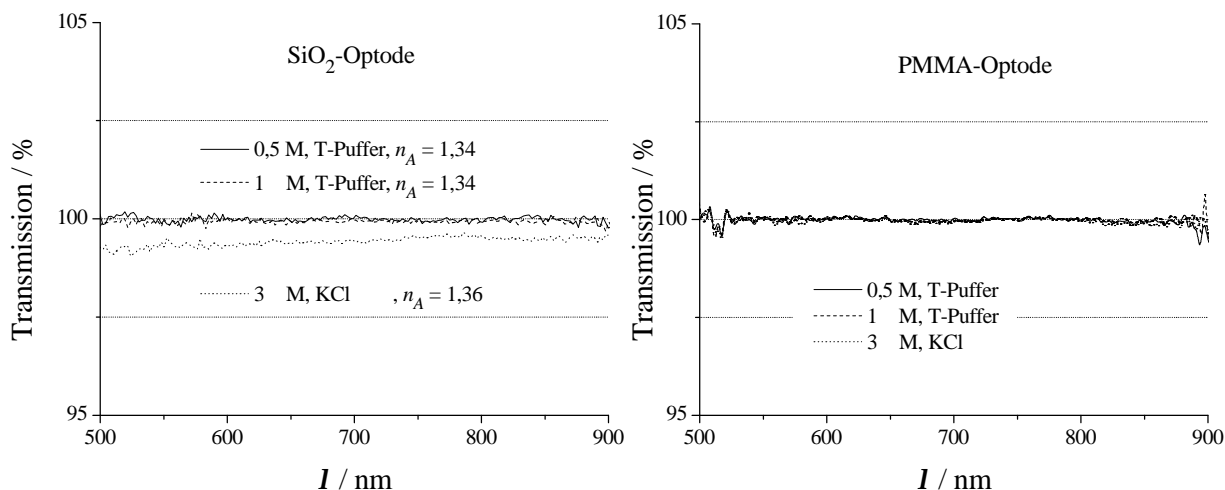


Abb. 49: Transmissionsspektren zur Quantifizierung des Einflusses der Ionenstärke bzw. der Brechzahl der wässrigen Lösung auf die Lichtführung im Optodenkopf ohne Beschichtung, Referenz: jeweils identischer Optodenkopf in dest. H_2O , Länge des vom Cladding befreiten Abschnitts 20 mm, jeweils Mittelwerte von fünf aufeinander folgenden Messungen, für Pufferlösungen: $pH = 6,9 \dots 7,1$.

Die in Kapitel 4.3.1 erläuterten strahlengeometrischen Untersuchungen für die eingesetzten Fasersegmente haben gezeigt, dass sowohl für die PMMA-Faser als auch für die SiO₂-Faser die Bedingung von Gl. (38) für die hier verwendeten Lösungen erfüllt ist (vgl. auch Abb. 13). Das bedeutet, dass der Wechsel zwischen den in Abb. 49 angegebenen wässrigen Lösungen innerhalb der Messzelle jeweils nicht zu einer signifikanten Variation der gemessenen Transmission führen sollte. Die abweichenden Messergebnisse für die SiO₂-Optode (vgl. Abb. 49) können folgendermaßen erklärt werden:

Es werden an einer Stelle im Strahlengang Moden angeregt bzw. Stahlen erzeugt, für die in 3 M KCl-Lösung die Bedingung von Gl. (38) nicht erfüllt ist. Diese Moden werden beim Übergang zur KCl-Lösung nicht mehr geführt und verlassen im Bereich des entfernten Claddings den Sensorkopf. Die Folge ist ein Absinken der gemessenen Transmission. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit werden derartige physikalisch bedingte Signaländerungen als refraktometrische Einflüsse bezeichnet.

Die Ursache für die unterschiedlichen Ergebnisse für die PMMA- bzw. SiO₂-Optode sind auf die unterschiedliche Qualität der Stirnflächen der jeweiligen Fasersegmente zurückzuführen. Diese unterschiedliche Qualität wurde bereits in Kapitel 4.3.3 diskutiert und ist dort beispielhaft in Abb. 18 grafisch dargestellt.

Ferner wurde für PMMA-Optoden eine günstigere Haftfestigkeit, sowohl bei Verwendung von PVC-Flüssigmembranen als auch von Hydrogelmembranen festgestellt. Dies wird auf die im Gegensatz zum silikatischen Material nicht vorhandene Oberflächen-Gelschicht des LWL-Kernmaterials zurückgeführt. Auf Grund dieser Befunde und Ergebnisse zu den unterschiedlichen Herstellungstechnologien für SiO₂- bzw. PMMA-Optoden (siehe Kapitel 4.3.3) werden nachfolgend PMMA-Optoden untersucht.

Optodenanordnungen mit Beschichtung

Weiterhin wurden die refraktometrischen Einflüsse bei Verwendung von PMMA-Optoden mit zusätzlich aufgebrachtter Beschichtung, die keinen Farbstoff enthält, ermittelt. Als Beschichtungen wurden entsprechend den Aussagen eingangs von Kapitel 5.3 PVC-Flüssigmembranen sowie das Copolymerisat aus HEMA und Benzoinmethylether (Hydrogel-Membran) verwendet. Die Länge der Beschichtung beträgt jeweils 20 mm. Die einzelnen Beschichtungsmethoden sind in Kapitel 4.3.3 beschrieben.

Abb. 50 zeigt mikroskopische Aufnahmen von mechanisch erzeugten Übergängen von einer PVC- bzw. von einer Hydrogel-Membran (trocken) zum LWL-Kern aus PMMA. Diese Übergänge wurden nach Abschluss der Charakterisierungen erzeugt.

Die Bestimmung der Schichtdicken d_D mit dem o. g. Auflichtmikroskop mittels Fokussierung auf unterschiedliche Ebenen konnte nicht erfolgreich durchgeführt werden, da die Fokussierung auf die Schichtoberflächen bzw. auf das Substrat (PMMA-Kern) keinen unterschiedlichen Schärfeeindruck lieferten. Daher wird für d_D jeweils von einem Wert im Bereich von 1 ... 2 μm ausgegangen. Werte in dieser Größenordnung wurden für Beschichtungen auf Optoden angestrebt.

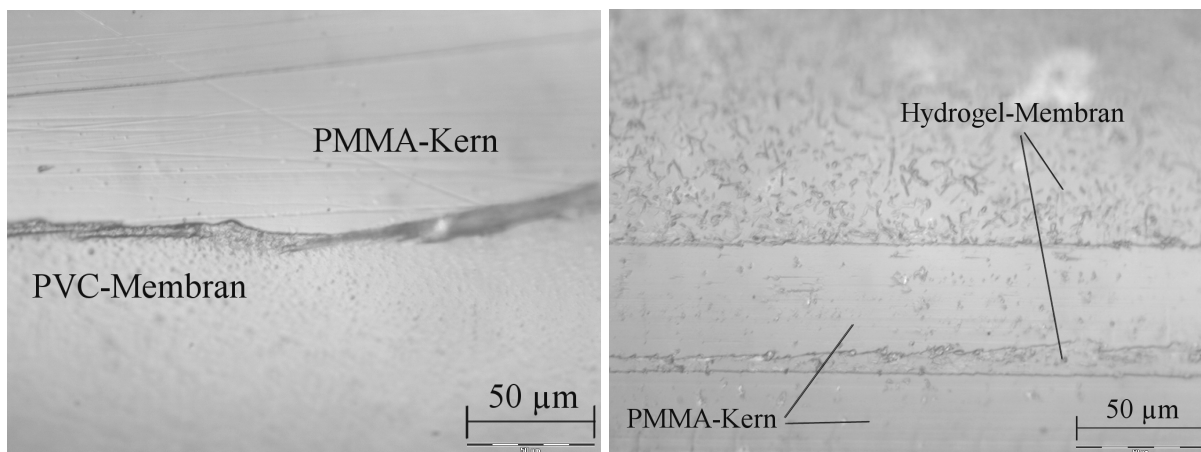


Abb. 50: Lichtmikroskopische Aufnahmen von Beschichtungen auf PMMA-Optoden, näheres siehe Text.

Für die Untersuchungen zu physikalisch verursachten Querempfindlichkeiten mit dem faseroptischen Spektrometer wurden wiederum, wie Abb. 51 zeigt, die eingangs von diesem Kapitel genannten wässrigen Lösungen verwendet. Die Untersuchungen wurden mit konditionierten Membranen durchgeführt.

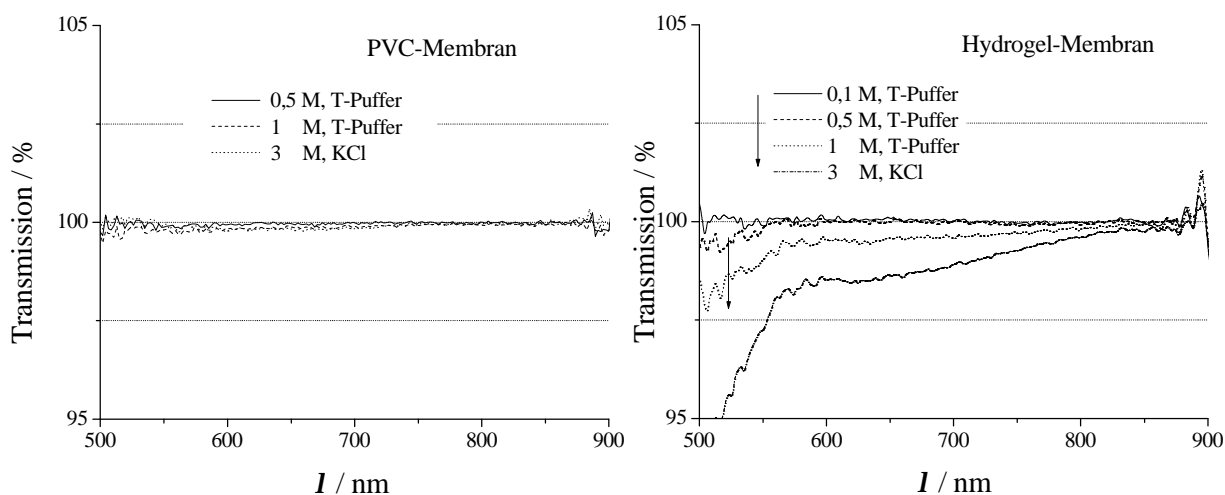


Abb. 51: Transmissionsspektren zur Quantifizierung des Einflusses der Ionenstärke bzw. der Brechzahl wässriger Lösungen auf die Lichtführung in einem

PMMA-Optodenkopf mit PVC-Membran (links) bzw. einer Membran aus dem Copolymerisat von HEMA mit Benzoinmethylether [Hydrogel-Membran] (rechts), Referenz: jeweils identischer Optodenkopf in dest. H₂O, Länge der Beschichtung 20 mm, jeweils Mittelwerte von fünf aufeinander folgenden Messungen, für Pufferlösungen: $pH = 6,9 \dots 7,1$.

Die unterschiedlichen refraktometrischen Einflüsse für die PVC- bzw. Hydrogel-Membran werden auf die verschiedenen Texturen der Membranen zurückgeführt (vgl. Abb. 50). Sowohl der linken als auch der rechten Darstellung in Abb. 51 kann entnommen werden, dass kürzere Wellenlänge höhere refraktometrische Einflüsse auslösen. Diese Erscheinung kann mit dem wellenlängenabhängigen Auflösungsvermögen erklärt werden.

Für Ionenstärken ≤ 500 mM kann bei Wellenlängen > 650 nm für beide Membranarten mit vernachlässigbaren refraktometrischen Einflüssen gerechnet werden.

5.3.2 Optische Eigenschaften von pH -sensitiven Membranen

Der Versuchsaufbau zur Bestimmung der Brechzahlen von pH -sensitiven Membranen unter Verwendung eines Goniometers wurde in Kapitel 4.2 beschrieben. Im Zusammenhang mit der Konstruktion von in dieser Arbeit entwickelten Optoden wurde in Kapitel 4.3.1 hergeleitet, dass die Brechzahl von Optodenbeschichtungen einen Einfluss auf die Sensitivität hat.

Entsprechend der Aussage, dass sich die weiteren Untersuchungen ausschließlich auf PMMA-Optoden beziehen, wurde ebenfalls PMMA als Material für den geteilten Zylinder verwendet. Als Matrices wurden das pH -sensitive Copolymerisat aus HEMA, Benzoinmethylether und *BS121-EMA* sowie PVC-Flüssigmembranen mit integriertem Styrylacridin *BS121* eingesetzt. Die Untersuchungen wurden mit konditionierten Membranen durchgeführt.

Die, für Diagramme in Abb. 52, auf der Ordinate aufgetragene Reflektivität ergibt sich aus dem Verhältnis der Signale an Messstelle M1 bzw. M2. Die genannten Messstellen sind in Abb. 12 dargestellt.

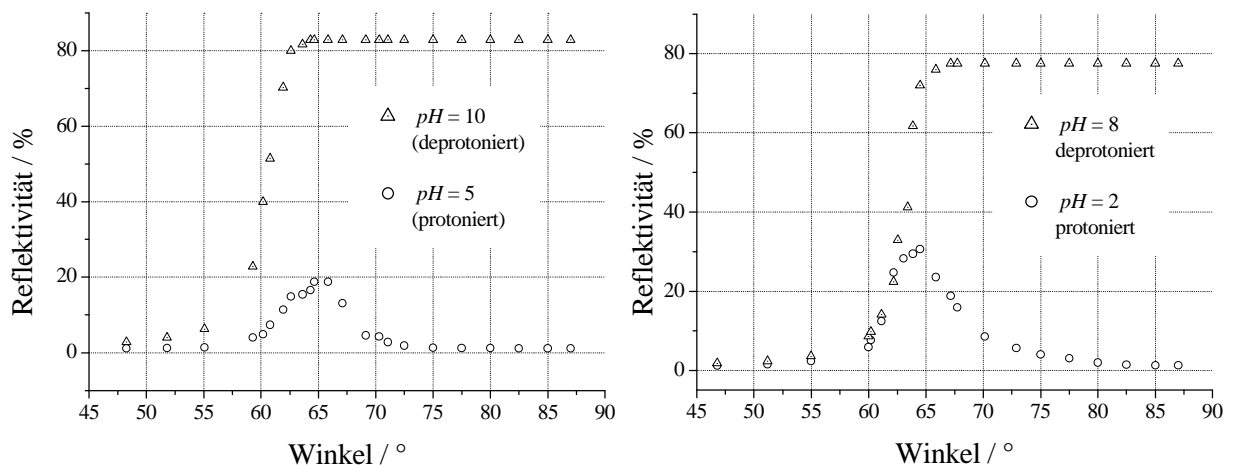


Abb. 52: Reflektivitäten als Funktion des Einfallswinkels (vgl. Abb. 12) der Laserstrahlung (670 nm) für *BS121* (PVC-Membran, $d_S = 10 \mu\text{m}$, links) und für *BS121-EMA* (Hydrogel-Membran, $d_S = 9 \mu\text{m}$, rechts), T-Puffer, $J = 0,1 \text{ M}$.

Das Ansteigen der Reflektivität für Winkel $> 55^\circ$ ist auf die einsetzende Totalreflexion an der Grenzfläche sensitive Schicht/wässrige Lösung zurückzuführen.

In Kapitel 4.3.1 wurden strahlengeometrische Untersuchungen an Multimode-LWL-Segmenten, bei denen partiell das Coating als auch das Cladding entfernt wurde, durchgeführt. Dabei wurde der Strahlengang auf die Ebene projiziert. Der Bereich des freigelegten LWL-Kerns wurde mit einer sensitiven Schicht versehen. Es wurde hergeleitet, dass das Eintreten von Totalreflexion an der Grenzfläche sensitive Schicht/wässrige Lösung, bezogen auf den Einfallswinkel α_{KS} , unabhängig von der Brechzahl n_S der sensitiven Schicht ist. Die genannten Zusammenhänge sind in Abb. 14 grafisch dargestellt.

Der in den Diagrammen von Abb. 52 auf der Abszisse aufgetragene Winkel ist zu dem o. g. Winkel α_{KS} äquivalent. Dies geht aus dem Vergleich von Abb. 12 und Abb. 14 hervor. Die Ergebnisse der Untersuchungen nach Abb. 52 im Winkelbereich $55 \dots 67^\circ$ spiegeln demzufolge die Brechzahlen des geteilten Zylinders ($n_{PMMA} = 1,49$) bzw. der Pufferlösung ($n_A = 1,34$) wider. Wird der Grenzwinkel für Totalreflexion für eine Grenzfläche PMMA/Pufferlösung nach Gl. (37) [hier $n_K \equiv n_{PMMA}$] mit den angegebenen Werten berechnet, ergibt sich $\alpha_G = 64,1^\circ$. Dies stimmt mit den Ergebnissen in Abb. 52 im Winkelbereich zwischen $55 \dots 67^\circ$ gut überein. Das bedeutet wiederum, die in Abb. 52 im genannten Winkelbereich gemessenen Änderungen der Reflektivität geben keine Auskunft über die Brechzahl der jeweiligen sensitiven Membran.

Für den Fall, dass die immobilisierten Farbstoffmoleküle deprotoniert vorliegen (Fall X), stellt sich im Winkelbereich für Totalreflexion eine konstante Reflektivität ein. Die gemessene Dämpfung ist in erster Linie auf Fresnelreflexionen an den verschiedenen Grenzflächen zurückzuführen.

Für den Fall, dass die immobilisierten Farbstoffmoleküle protoniert vorliegen (maximaler Extinktionskoeffizient; Fall Y) überlagern sich im Winkelbereich $> 60^\circ$ zwei Vorgänge. Entsprechend den Fresnelschen Gleichungen erfolgt der Übergang zur Totalreflexion kontinuierlich. In diesem Übergangsbereich und für weiter ansteigende Winkel erhöht sich die optische Weglänge in der sensitiven Schicht. Dadurch kommt es zur Ausbildung eines Maximums für die Reflektivität.

Die Ergebnisse für Fall Y dokumentieren jeweils, dass bis 87° kein Anstieg der Reflektivität zu verzeichnen ist. Demzufolge kommt es nicht zur Totalreflexion an den Grenzfläche PMMA/sensitive Schicht. Das Eintreten von Totalreflexion erfolgt kontinuierlich. Demzufolge kann ausgesagt werden, dass die Brechzahl der jeweiligen sensitiven Schicht die von PMMA nicht unterschreitet. Analoge Ergebnisse wurden für die Ionenstärken 5, 20, 500 und 1000 mM ermittelt.

Für PVC-Flüssigmembranen werden entsprechende Werte in der Literatur angegeben (vgl. Kapitel 3.2). Für PolyHEMA werden in [98] Brechzahlen über 1,5 angegeben.

Mit den Untersuchungen wurde für die speziell hier eingesetzten Membranen unter Realbedingungen bei der Wellenlänge 670 nm nachgewiesen, dass bei einer Kombination mit der PMMA-Optode der ungünstige Fall $n_S < n_K$ nicht eintritt.

5.3.3 *pH*-Optoden auf Basis von Styrylacridinen

5.3.3.1 Copolymerisat aus HEMA, Benzoinmethylether und *BS121-EMA*

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden unter Verwendung einer PMMA-Optode (*PM_E1*) mit einer *pH*-sensitiven Beschichtung aus HEMA, Benzoinmethylether und *BS121-EMA* (Copolymerisat) ermittelt. Der Aufbau der Optode sowie die Methode der Beschichtung sind in Kapitel 4.3.2 bzw. 4.3.3 beschrieben. Die Länge der Beschichtung beträgt 8 mm. Bezüglich der Bestimmung der Dicke für die *pH*-sensitive Beschichtung (trockene Schicht) ergeben sich vergleichbare mikroskopische Aufnahmen wie in Abb. 50 (rechts) dargestellt. Mit Bezug auf die diesbezüglichen Ausführungen wird

wiederum von einer Schichtdicke d_D im Bereich von 1 ... 2 μm ausgegangen. Für folgende Berechnungen wird 1,5 μm verwendet.

Untersuchungen mit einem Wellenlängenspektrum

Die Untersuchungen nach Abb. 53 wurden unter Verwendung der Messzelle, T-Pufferlösungen und des faseroptischen Spektrometers im Wellenlängenbereich zwischen 400 ... 900 nm ermittelt. Zur Referenzbildung wurde jeweils eine äquivalente Optode ohne pH -sensitive Beschichtung eingesetzt.

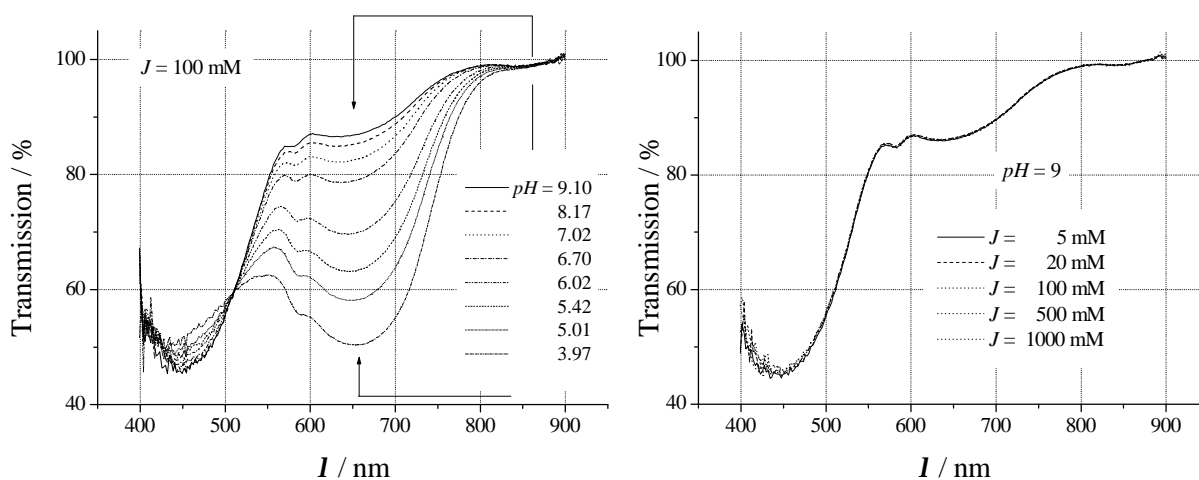


Abb. 53: Transmissionsspektren des Farbstoffes *BS121-EMA*, immobilisiert auf einer PMMA-Optode [*PM_E1*; Beschichtungslänge 8 mm, $d_D \approx 1,5 \mu\text{m}$] bei Variation des pH -Wertes (links) sowie Absorptionsspektren bei Variation der Ionenstärke, jedoch bei konstantem pH -Wert ($\Delta pH = \pm 0,1$, rechts), T-Puffer, 5 Tage Lagerung.

Unter Verwendung der Ergebnisse in Abb. 53 (links) kann die Sensitivität von *Optode PM_E1* mit den Untersuchungen nach Abb. 37 (äquivalente, plane, pH -sensitive Membran) verglichen werden. Es sei hinzugefügt, dass der Beschichtung von *Optode PM_E1* sowie der für Untersuchungen nach Abb. 37 verwendeten planen Membran dieselbe Monomermischung zugrunde liegt.

Vorerst seien die nötigen Berechnungen im Zusammenhang mit der planen Membran angeführt: Wird das in Gl. (11) angegebene Lambert-Beersche-Gesetz (LBG) auf die Ergebnisse in Abb. 37 (links) bei 640 nm angewendet, ergibt sich:

$$(E_1 - E_0)/d_S = (0,69 - 0,05)/8 \mu\text{m} = 0,08 \mu\text{m}^{-1} [E_1, E_0 \text{ vgl. Gl. (12) bzw. Kapitel 8}]. \text{ Dieser Wert ist, entsprechend dem LBG, für den Versuchsaufbau, der den Ergebnissen in}$$

Abb. 37 zugrunde liegt, für unterschiedliche Schichtdicken d_S bei identischen Versuchsbedingungen konstant.

Das LBG kann auf die Optodenkonstruktion, die für Untersuchungen nach Abb. 53 verwendet wurde, nicht in der oben angeführten Weise angewendet werden, da weder die optische Weglänge d , noch der tatsächliche Anteil der Strahlung, der d passiert, bekannt sind.

Trotzdem sei für Vergleiche der Wert für $E_1 - E_0 = \lg(1/0,5) - \lg(1/0,87) = 0,24$ angegeben (bei 640 nm; vgl. Abb. 53, links). Wird die Formel

$\{\lg(1/0,5) - \lg(1/0,87)\}/d_P = 0,08 \mu\text{m}^{-1}$ aufgestellt, ist d_P die theoretisch von der gesamten Strahlung, bezogen auf die betrachtete Wellenlänge, passierte optische Weglänge in der Schicht der Optode ($d_P = 3 \mu\text{m}$; $d_P/d_D = 3 \mu\text{m}/1,5 \mu\text{m} = 2$). d_P/d_D ist ein Maß für die Sensitivität der Optodenkonstruktion. Je größer der Quotient, desto größer ist die Sensitivität. Weitere Diskussionen zu diesem Ergebnis erfolgen in Kapitel 5.3.3.2.

Die Untersuchungen mit *Optode PM_E1* nach Abb. 53 (rechts) zeigen, dass die Experimente nach Abb. 51 (rechts) reproduzierbar sind. Pufferlösungen ($pH = 9 \pm 0,1$) mit unterschiedlicher Ionenstärke erzeugen für *Optode PM_E1* im Wellenlängenbereich $> 650 \text{ nm}$ keine messbaren refraktometrischen Querempfindlichkeiten.

Ferner ist zu erkennen, dass für diesen pH -Wert auch physikochemisch verursachte Querempfindlichkeiten nicht auftreten. Für Ionenstärken $\geq 20 \text{ mM}$ wurden äquivalente Ergebnisse in diesem pH -Bereich auch für entsprechende plane Schichten ermittelt (vgl. Abb. 38). Die in Abb. 55 (links) angegebenen, mit *Optode PM_E1* im LED-Betrieb ermittelten Messwerte, zeigen ebenfalls die Reproduzierbarkeit dieses Ergebnisses.

Untersuchungen mit zwei Wellenlängen

Weiterhin wurde *Optode PM_E1* im LED-Betrieb charakterisiert. Es wurden die Signaleinstellzeiten (siehe Abb. 54) sowie der Einfluss der Ionenstärke bzw. unterschiedlicher Puffersysteme auf die Kennlinie $Signal_R = f(pH)$ unter Verwendung der Messzelle ermittelt. Der für diese Messungen im Rahmen dieser Arbeit entwickelte faseroptische Messplatz wurde in Kapitel 4.4.2.2 beschrieben. Dort ist auch die Definition für das vollständig referenzierte Signal ($Signal_R$) angegeben.

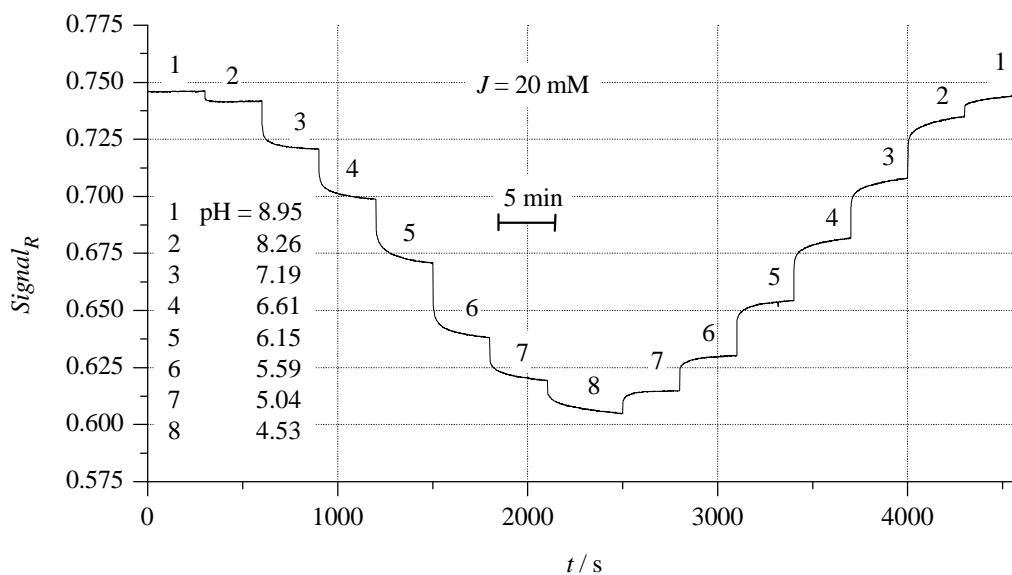


Abb. 54: Zeitlicher Verlauf von $Signal_R$ bei Variation des pH -Wertes, T-Puffer, Optode $PM_{EI}(BS121-EMA)$, Hydrogelmembran, Beschichtungslänge 8 mm, $d_D \approx 1,5 \mu\text{m}$, 7 Tage Lagerung.

Abb. 54 zeigt, dass sich für Wechsel mit jeweils sinkendem pH -Wert für Übergänge im Bereich kleinerer pH -Werte größere t_{90} -Zeiten als für Übergänge im Bereich größerer pH -Werte ergeben (für $1 \rightarrow 2$: $t_{90} < 60 \text{ s}$; für $5 \rightarrow 6$: $t_{90} \approx 5 \text{ min}$, für $7 \rightarrow 8$: $t_{90} > 6 \text{ min}$; vgl. Abb. 54).

Gleichartige Effekte wurden für Wechsel mit jeweils sinkendem pH -Wert für $BS121$ -CPG III bereits experimentell ermittelt. Diskussionen in diesem Zusammenhang sind oben in Verbindung mit Abb. 31 angegeben. Es wurde dort vorrangig die pH -abhängige Oberflächenladungsdichte der CPG-Membranen für die Variation der t_{90} -Zeiten verantwortlich gemacht. Die Farbstoffmoleküle von $BS121-EMA$ befinden sich nicht in einer Grenzschicht, wie es für $BS121$ -CPG III der Fall ist. Weiterhin laufen die Diffusionsvorgänge im Fall von $BS121-EMA$ nicht in einem Porensystem ab. Daher sind pH -abhängige Variationen der Ladungsdichte im Hydrogel ein eher unwahrscheinlicher Grund für die im Zusammenhang mit Abb. 54 ermittelten unterschiedlichen t_{90} -Zeiten. Es könnte sich demnach um eine spezifische Eigenschaft der hydrophil immobilisierten Styrylacridinabkömmlinge handeln.

Weiterhin ist Abb. 54 zu entnehmen, dass nach einer Serie von Messungen die Umkehr der Richtung der pH -Änderung für die jeweils nachfolgende Messabfolge etwas verringerte Signalthöhen im Vergleich zur vorherigen Serie ergibt, wenn die gleiche

Einstellzeit vorgegeben wird (Hysterese). Diese Erscheinung wurde für *Optode PM_E1* auch für vorgegebene Einstellzeiten von 10 min ermittelt. Es ist offenbar auf die bei chemischen Sensoren oft beobachtete Erscheinung zurückzuführen, dass die Adsorption von Ionen (hier H^+ - bzw. OH^- -Ionen) schneller erfolgt als die Desorption. Dies könnte im Fall von Hydrogelmembranen auf Basis von *BSI21-EMA* von besonderer Bedeutung sein, da das Styrylacridin, als Folge der Copolymerisation, Bestandteil des Netzwerkes des Hydrogels ist.

Es sei noch angeführt, dass bezüglich der Ergebnisse in Abb. 37 (äquivalente, plane, *pH*-sensitive Membran, $d_s = 8 \mu\text{m}$) trotz der größeren Schichtdicke keine im Vergleich zu den Ergebnissen in Abb. 54 größeren t_{90} -Zeiten ermittelt wurden. Dies könnte auf unterschiedliche Polymerisationsbedingungen zurückzuführen sein. Die plane Membran wurde als Film zwischen der Teflonplatte und einem Acrylträger polymerisiert (vgl. auch Kapitel 4.1.3). Die Polymerisation in Verbindung mit PMMA-Optoden wurde auf der Mantelfläche des Faserkerns durchgeführt (ohne Abdeckung, vgl. Kapitel 4.3.3). Es könnte sein, dass der mittlere Polymerisationsgrad für die Optodenbeschichtung größer ist als für die plane Membran und demzufolge die Erreichbarkeit des Farbstoffes für die hydratisierten Ionen der Pufferlösung erschwert ist. Hier sind noch weitere Untersuchungen erforderlich.

Die folgenden Diskussionen beziehen sich auf mit *Optode PM_E1* im LED-Betrieb ermittelte Kalibrierkurven. Die in Abb. 55 (links) für $J = 20 \text{ mM}$ dargestellte Kalibrierkurve ist den jeweiligen Plateauendwerten in Abb. 54 entnommen (für sinkende *pH*-Werte). Die darüber hinaus dargestellten Einzelmesswerte wurden analog für sinkende *pH*-Werte jeweils 5 min nach Pufferwechsel ermittelt.

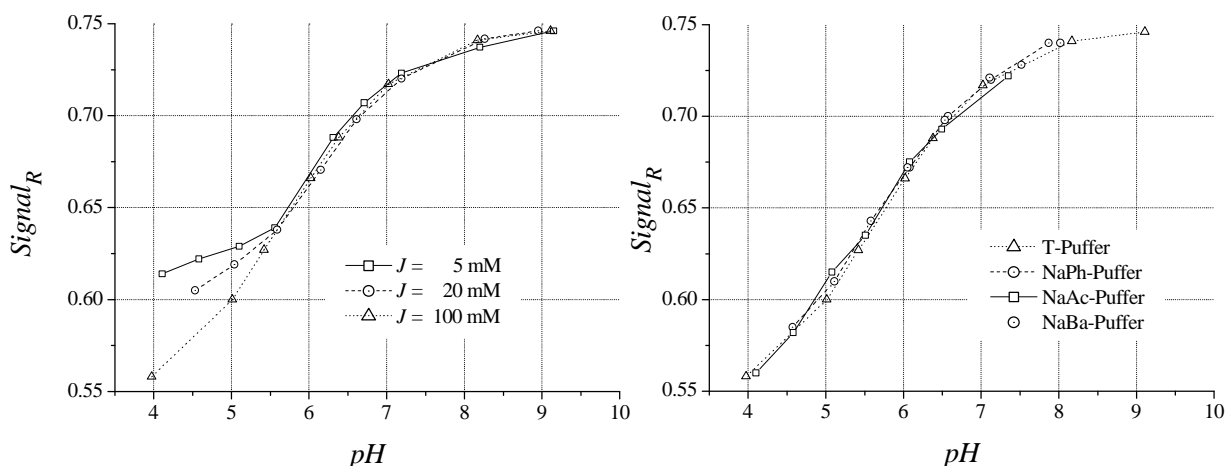


Abb. 55: Kalibrierkurven für *Optode PM_E1* (*BS121-EMA*, Hydrogelmembran, Beschichtungslänge 8 mm, $d_D \approx 1,5 \mu\text{m}$) bei Variation der Ionenstärke für T-Puffer (links) sowie für Variation des Puffersystems bei $J = 0,1 \text{ M}$ (rechts), 7 Tage Lagerung, LED-Betrieb.

Abb. 55 (links) zeigt, dass der Ionenstärkeeinfluss auf die Kennlinie von *Optode PM_E1* von seiner Qualität her mit den Ergebnissen, die an planen äquivalenten Membranen auf Basis von *BS121-EMA* (vgl. Abb. 38) ermittelt und diskutiert wurden, übereinstimmt. In beiden Fällen sind die Abweichungen zwischen den Kennlinien für $J = 20 \text{ mM}$ und 100 mM im Bereich $pH = 6 \dots 9$ geringer als im Bereich $pH = 3,5 \dots 6$. Allerdings wurden mit *Optode PM_E1* signifikant geringere Abweichungen zwischen den Kennlinien für $J = 5 \text{ mM}$ und für $J = 100 \text{ mM}$ im Bereich $pH = 6 \dots 9$ im Vergleich zu den Messungen an einer planen Membran ermittelt. Die oben angeführte Möglichkeit, dass der mittlere Polymerisationsgrad für die Optodenbeschichtung größer ist als für die plane Membran, könnte eine Ursache dafür sein.

Physikalische bzw. refraktometrische Ursachen, die auf die Optodenkonstruktion zurückzuführen sind, werden auf Grund der diesbezüglich oben angeführten und diskutierten Ergebnisse ausgeschlossen.

Abb. 55 (rechts) zeigt für *Optode PM_E1*, dass spezifische Wechselwirkungen der Farbstoffmoleküle mit den Ionen der Pufferlösung im Vergleich zum Ionenstärkeeffekt keinen signifikanten Einfluss auf den Verlauf der Kennlinie haben. Dieses Ergebnis, auf das bereits oben verwiesen wurde, wurde in Kapitel 5.2.3 bereits diskutiert.

5.3.3.2 PVC-Flüssigmembran mit *BS121*

Die in diesem Kapitel vorgestellten Ergebnisse wurden unter Verwendung einer PMMA-Optode (*PM_P1*) mit einer PVC-Flüssigmembran mit integriertem Styrylacridin *BS121* ermittelt. Der Aufbau der Optode sowie die Methode der Beschichtung sind in Kapitel 4.3.2 bzw. 4.3.3 beschrieben. Die Länge der Beschichtung beträgt 8 mm. Bezüglich der Bestimmung der Dicke für die *pH*-sensitive Beschichtung ergeben sich vergleichbare mikroskopische Aufnahmen wie in Abb. 50 (links) dargestellt. Mit Bezug auf die diesbezüglichen Ausführungen wird wiederum von einer Schichtdicke d_D im Bereich von 1 ... 2 μm ausgegangen. Für folgende Berechnungen wird $d_D = 1,5 \mu\text{m}$ verwendet.

Untersuchungen mit einem Wellenlängenspektrum

Die Untersuchungen nach Abb. 56 wurden unter Verwendung der Messzelle, T-Pufferlösungen und des faseroptischen Spektrometers im Wellenlängenbereich zwischen 400 ... 900 nm ermittelt. Zur Referenzbildung wurde jeweils eine äquivalente Optode ohne *pH*-sensitive Beschichtung eingesetzt.

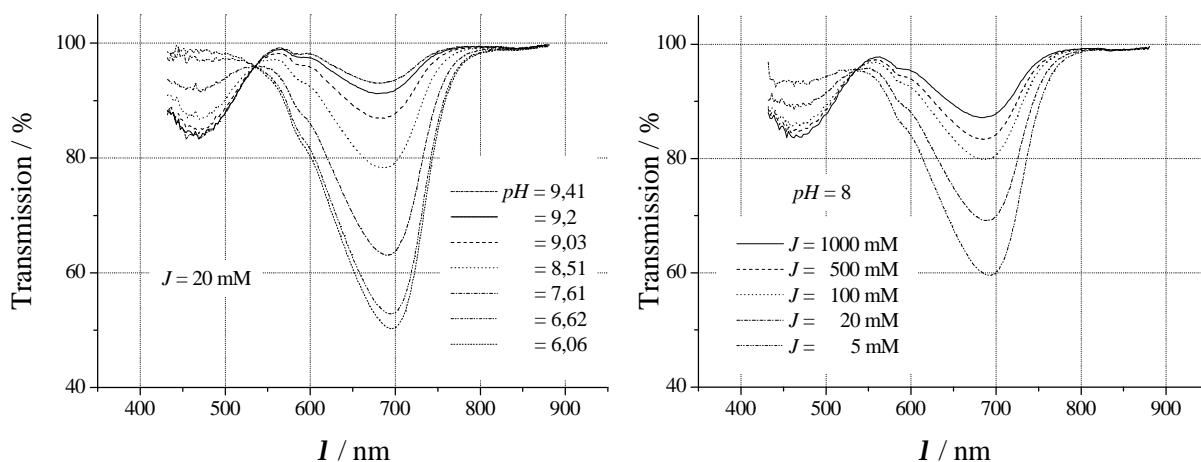


Abb. 56: Transmissionsspektren des Farbstoffes *BS121* bei Variation des *pH*-Wertes (links) sowie Absorptionsspektren bei Variation der Ionenstärke, jedoch bei konstantem *pH*-Wert ($\Delta\text{pH} = \pm 0,1$, rechts), PVC-Membran, Optode *PM_P1* (Länge der Beschichtung 8 mm, $d_D \approx 1,5 \mu\text{m}$), T-Puffer, 5 Tage Lagerung.

Unter Verwendung der Ergebnisse in Abb. 56 (links) kann die Sensitivität von Optode *PM_P1* mit den Untersuchungen nach Abb. 43 (äquivalente, plane, *pH*-sensitive Membran) verglichen werden. Es sei hinzugefügt, dass der Beschichtung von Optode *PM_P1*

sowie der für Untersuchungen nach Abb. 43 verwendeten planen Membran der selbe Cocktail zugrunde liegt.

Vorerst seien die nötigen Berechnungen im Zusammenhang mit der planen Membran angeführt: Wird das Lambert-Beersche-Gesetz (LBG) auf die Ergebnisse in Abb. 43 (links) bei 680 nm angewendet, so ergibt sich:

$$(E_1 - E_0)/d_S = (0,26 - 0,01)/6 \mu\text{m} = 0,042 \mu\text{m}^{-1} \quad [E_1, E_0 \text{ vgl. Gl. (12) bzw. Kapitel 8}].$$

Dieser Wert ist, entsprechend dem LBG, für den Versuchsaufbau, der den Ergebnissen in Abb. 43 zugrunde liegt, für unterschiedliche Schichtdicken d_S bei identischen Versuchsbedingungen konstant.

Das LBG kann auf die Optodenkonstruktion, die für Untersuchungen nach Abb. 56 verwendet wurde, nicht in der oben angeführten Weise angewendet werden, da weder die optische Weglänge d noch der tatsächliche Anteil der Strahlung, der d passiert, bekannt sind.

Für Abb. 56 gilt bei 680 nm: $(E_1 - E_0) = \lg(1/0,52) - \lg(1/0,98) = 0,28$ [hier E_0 extrapoliert; vgl. dazu Abb. 58 (links), für $J = 20 \text{ mM}$ und $pH = 9,4$ ist keine vollständige Deprotonierung vorhanden].

Es kann folgende Formel geschrieben werden: $\lg(1/0,52) - \lg(1/0,98)/d_P = 0,042 \mu\text{m}^{-1}$.

d_P ist die theoretisch von der gesamten Strahlung, bezogen auf die betrachtete Wellenlänge, passierte optische Weglänge in der Schicht von *Optode PM_P1*. Demzufolge gilt für *Optode PM_P1*: $d_P = 6,7 \mu\text{m}$.

d_P/d_D ist ein Maß für die Sensitivität von *Optode PM_P1*. Je größer der Quotient ist, desto größer ist die Sensitivität. Für *Optode PM_P1* gilt: $d_P/d_D = 6,7 \mu\text{m}/1,5 \mu\text{m} = 4,5$.

$d_P/d_D = 1$ bedeutet, dass mit der in Abb. 17 angegebenen Optodenkonstruktion in Form einer PMMA-Optode die gleiche Sensitivität wie für die einfache senkrechte Durchstrahlung der auf der Optode aufgetragenen Schicht (mit d_D) erreicht wird.

Für die Kombination PMMA-Optode/Hydrogel (*Optode PM_E1*, vgl. Kapitel 5.3.3.1) wurde $d_P/d_D = 2$ ermittelt.

Damit kann festgehalten werden, dass für die in Abb. 17 angegebene Optodenkonstruktion in Form einer PMMA-Optode mit einer pH -sensitiven Beschichtung aus polyHEMA bzw. einer PVC-Flüssigmembran für die Beschichtungslänge von 8 mm ein Wert d_P/d_D von ≥ 2 erreichbar ist.

Die Untersuchungen mit *Optode PM_P1* nach Abb. 56 (rechts) zeigen, dass die Experimente nach Abb. 51 (links) reproduzierbar sind. Pufferlösungen ($pH = 8 \pm 0,1$) mit unterschiedlicher Ionenstärke erzeugen für die Kombination PMMA-Optode/PVC-Membran, hier für *Optode PM_P1*, im Wellenlängenbereich > 500 nm keine messbaren refraktometrischen Querempfindlichkeiten. Dies wird hier besonders durch die Ausbildung des isosbestischen Punktes verdeutlicht.

Physikochemisch spiegelt das Ergebnis die Gleichgewichtseinstellung entsprechend Reaktion (52) wider und stimmt ferner mit den Ergebnissen in Kapitel 5.2.2.1 überein. Dort wurden ausführliche Diskussionen zum Einfluss der jeweils unterschiedlichen Konzentration an Alkalimetall-Ionen, der für Experimente nach Abb. 56 (rechts) eingesetzten Pufferlösungen, auf die Kennlinie $E = f(pH)$ von PVC-Flüssigmembranen mit integriertem Farbstoff *BS121* geführt.

Untersuchungen mit zwei Wellenlängen

Weiterhin wurde *Optode PM_P1* im LED-Betrieb charakterisiert. Es wurden die Signaleinstellzeiten (siehe Abb. 57) sowie der Einfluss der Ionenstärke bzw. unterschiedlicher Puffersysteme auf die Kennlinie $Signal_R = f(pH)$ unter Verwendung der Messzelle ermittelt. Der für diese Messungen im Rahmen dieser Arbeit entwickelte faseroptische Messplatz wurde in Kapitel 4.4.2.2 beschrieben. Dort ist auch die Definition für das vollständig referenzierte Signal ($Signal_R$) angegeben.

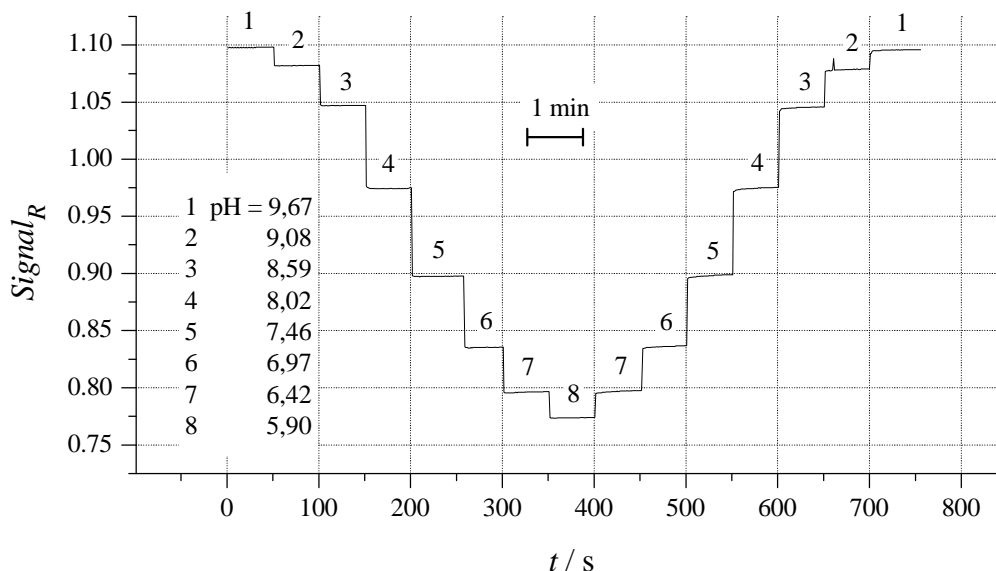


Abb. 57: Zeitlicher Verlauf von $Signal_R$ bei Variation des pH -Wertes, *Optode PM_P1* (PVC-Membran, Länge der Beschichtung 8 mm, $d_D \approx 1,5 \mu\text{m}$, *BS121*), T-Puffer ($J = 100$ mM), 7 Tage Lagerung.

Abb. 57 zeigt, dass mit *Optode PM_P1*, deren *pH*-Sensitivität auf einer PVC-Flüssigmembran beruht, deutlich kleinere t_{90} -Zeiten als für Untersuchungen nach Abb. 54 mit *Optode PM_E1*, die mit einer *pH*-sensitiven Hydrogelschicht versehen ist, erreicht werden.

Dieser Sachverhalt kann folgendermaßen diskutiert werden: Bezüglich *Optode PM_P1* finden die Komplexierungs- bzw. Dekomplexierungsvorgänge, die u. a. zur Protonierung bzw. Deprotonierung von *BS121* führen [vgl. Reaktion (52)], in der Grenzschicht zwischen wässriger Probelösung und der PVC-Membran (organische Phase) statt. Geschwindigkeitsbestimmend für die dynamischen Einstellzeiten sind jedoch die Diffusionsvorgänge in der organischen Phase. Dortige, durch die Komplexierung bzw. Dekomplexierung verursachten Konzentrationsunterschiede werden durch die genannten Diffusionsvorgänge ausgeglichen. Das Ergebnis von Abb. 57 demonstriert deutlich, dass der Diffusionskoeffizient für Spezies innerhalb der organischen Phase von *Optode PM_P1* [z. B. $\text{HA}^+(\text{org.})$] größer ist, als beispielweise für H^+ -Ionen innerhalb der hydrophilen Membranphase von *Optode PM_E1* (vgl. Abb. 54). Diese Aussage ist auf Grund der ca. identischen Schichtdicken d_D für die einzelnen Matrices möglich.

Ferner werden, wie Abb. 57 deutlich zeigt, die Diffusionsvorgänge in der PVC-Membran nur geringfügig von der wässrigen Probelösung (Richtung der *pH*-Änderung, *pH*-Bereich) beeinflusst. Darin spiegelt sich sowohl die Hydrophobie der PVC-Membran als auch der oben genannte Ort der Gleichgewichtseinstellung (Grenzschicht zwischen wässriger Probelösung und der PVC-Membran) wider. Ferner kann das Nichtvorhandensein von Hysteresereischeinungen damit erklärt werden.

Die folgenden Diskussionen beziehen sich auf mit *Optode PM_P1* im LED-Betrieb ermittelte Kalibrierkurven. Die in Abb. 58 (links) für $J = 100 \text{ mM}$ dargestellte Kalibrierkurve ist den jeweiligen Plateauendwerten in Abb. 57 entnommen (für sinkende *pH*-Werte). Die darüber hinaus dargestellten Einzelmesswerte wurden analog für sinkende *pH*-Werte jeweils 30 s nach Pufferwechsel ermittelt.

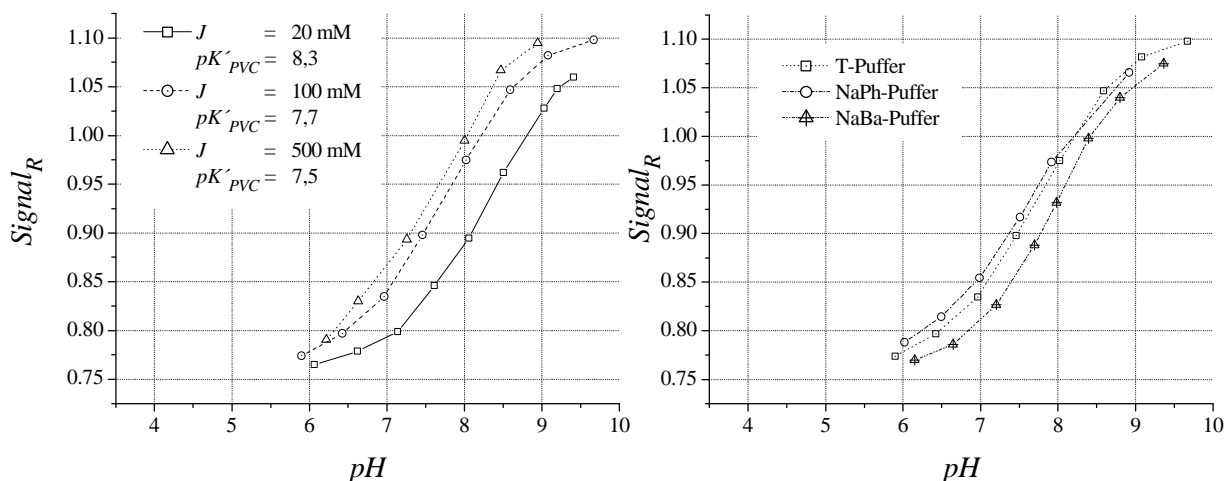


Abb. 58: Kalibrierkurven für *Optode PM_P1* (PVC-Membran, Länge der Beschichtung 8 mm, $d_D \approx 1,5 \mu\text{m}$, *BS121*) bei Variation der Ionenstärke für T-Puffer (links) sowie für Variation des Puffersystems bei $J = 0,1 \text{ M}$ (rechts), 7 Tage Lagerung, LED-Betrieb.

Abb. 58 (links) zeigt, dass der Ionenstärkeeinfluss auf die Kennlinie von *Optode PM_P1* von seiner Qualität her mit den Ergebnissen, die an planen äquivalenten PVC-Membranen mit *BS121* (vgl. Abb. 44) ermittelt und diskutiert wurden, übereinstimmt. Die mit den genannten Anordnungen jeweils ermittelten pK'_{PVC} -Werte sind in Tab. 9 enthalten.

Tab. 9: pK'_{PVC} -Werte für *BS121* ermittelt mit zwei verschiedenen Anordnungen.

| Ionenstärke des T-Puffers [mM] | pK'_{PVC} für <i>Optode PM_P1</i> (Abb. 58) | pK'_{PVC} für plane Schicht (Abb. 44) |
|--------------------------------|---|---|
| 20 | 8,3 | 8,8 |
| 100 | 7,7 | 8,2 |
| 500 | 7,5 | 7,9 |

Die Differenzen zwischen den pK'_{PVC} -Werten für die Optode bzw. die plane Schicht, die für die einzelnen Ionenstärken kontinuierlich sind, werden auf die dünnere Schicht im Falle der Optode bzw. die unterschiedliche Morphologie der jeweiligen Membran zurückgeführt. Diese Morphologieunterschiede können durch die jeweils verschiedene Beschichtungsmethode verursacht worden sein. Physikalische bzw. refraktometrische Ursachen, die auf die Optodenkonstruktion zurückzuführen sind, werden auf Grund der diesbezüglich oben angeführten und diskutierten Ergebnisse ausgeschlossen.

Abb. 58 (rechts) zeigt, dass besonders im Bereich $pH = 7 \dots 8$ die Kalibrierkurve für das NaBa-Puffersystem gegenüber den Kalibrierkurven für das NaPh- bzw. T-Puffersystem zu größeren pH -Werten hin verschoben ist.

Eine plane äquivalente PVC-Membran, für die der Einfluss des Puffersystem in Abb. 46 dargestellt ist, zeigt das gleiche Verhalten. Das bedeutet, die im Zusammenhang mit Abb. 46 angeführten Erläuterungen können hier ebenfalls angeführt werden. Die Protonierung von *BS121* in der PVC-Membran wird durch Kationenaustausch [vgl. Gl. (52)] und zu einem gewissen Teil auch durch Koextraktion von H^+ -Ionen und einwertigen Anionen aus der wässrigen Lösung [vgl. Gl. (57)] verursacht. Der Anteil, der durch Koextraktion verursacht wird, wird durch Vorgänge im Zusammenhang mit der Hofmeisterschen Reihe beeinflusst. Die unterschiedlichen Anionen, die in den einzelnen Puffersystemen enthalten sind, sind dafür verantwortlich. Ausführliche Diskussionen sind in Kapitel 5.2.2.1 enthalten.

5.3.3.3 Anwendungstechnische Aspekte

Die in dieser Arbeit entwickelten *Styrylacridin-Optoden* auf Basis von PMMA-Faser-Segmenten haben Eigenschaften, die nachfolgend zusammengefasst sind.

Bei Einsatz einer PVC-Flüssigmembran mit dem Styrylacridinderivat *BS121* wurden folgende Kennwerte ermittelt:

- dynamische Einstellzeiten $t_{95} < 30$ s
- Messbereich $pH = 7 \dots 9$ ($J = 0,1$ M)
- keine signifikanten Hystereseerscheinungen
- relative Sensitivität nach 350 Tagen Lagerung in T-Puffer ($J = 0,1$ M, $pH = 8,5$) ist gleich 0,42 (ermittelt an einer planen Schicht; vgl. Tab. 8)
- Querempfindlichkeiten gegenüber unterschiedlichen Konzentrationen an Alkalimetallionen treten auf (vgl. Abb. 58)
- Querempfindlichkeiten gegenüber unterschiedlichen Anionen in Mess- und Kalibrierlösung treten auf (vgl. Abb. 58)

Es ist einzuschätzen, dass derartige Optoden als kommerzieller Sensor unvorteilhaft sind. Der Hauptgrund dafür ist die zu geringe Selektivität. Hinzu kommt, dass die notwendigen Weichmacher nicht biokompatibel sind.

Bei Einsatz des Copolymerisats aus HEMA, Benzoinmethylether und *BS121-EMA* wurden folgende Kennwerte ermittelt:

- dynamische Einstellzeiten t_{90} im Bereich von 5 min
- Messbereich $pH = 4 \dots 8$ ($J = 0,1$ M)
- Hystereseerscheinungen treten auf (vgl. Abb. 54)

- Querempfindlichkeit gegenüber der Ionenstärke im Bereich $pH = 6 \dots 8$ ist gering (vgl. Abb. 55)
- keine signifikanten Querempfindlichkeiten gegenüber unterschiedlichen Anionen in Mess- und Kalibrierlösung (vgl. Abb. 55)
- relative Sensitivität nach 420 Tagen Lagerung in T-Puffer ($J = 0,1 \text{ M}$, $pH = 8,5$) ist gleich 0,91 (ermittelt an einer planen Schicht; vgl. Tab. 8)

Auf Grund des Funktionsprinzips der Optoden sollte die Brechzahl von Mess- und Kalibrierlösungen den Wert 1,37 (20 °C, Normdruck, 589 nm) nicht überschreiten.

Die Vorteile der entwickelten *Styrylacridin-Optoden* gegenüber einer Glasmembran-elektrode sind vor allem:

- Es wird kein Referenzelement benötigt.
- Die Miniaturisierbarkeit ist günstiger.
- Es besteht keine galvanische Verbindung zum Messmedium.
- Die Optoden könnten bei entsprechenden Stückzahlen als Einwegsensoren ausgeführt werden.

Es ist einzuschätzen, dass *Styrylacridin-Optoden* auf Basis von PMMA-Faser-Segmenten mit dem o. g. Copolymerisat aus HEMA, Benzoinmethylether und *BS121-EMA* das Potential für einen kommerziellen Sensor haben. Besonders vorteilhaft sind der relativ große Messbereich von vier pH -Einheiten, die relativ hohe Selektivität und die relativ hohe Stabilität der Kennlinie. Längerer Transport und Lagerung des Sensors sind als unproblematisch anzusehen. Der Grundbaustein der Immobilisierungsmatrix, PolyHEMA, ist biokompatibel. Ein mechanischer Schutz für den sensitiven Bereich müsste noch angebracht werden. Nachteilig sind die relativ großen Einstellzeiten sowie die auftretenden Hystereseerscheinungen. Durch Hysterese ausgelöste Messfehler können durch ein vorgeschriebenes Messregime minimiert werden. Bisher ungenügend sind die Sensoreigenschaften für einen Einsatz zur Prozessregelung zu bewerten. Hierbei würden sich Hystereseeffekte nachteilig auswirken. Weiterhin sind Messungen in Lösungen mit einer Ionenstärke $< 5 \text{ mM}$ als ungünstig anzusehen, da für diesen Ionenstärkebereich Kalibrierlösungen schwierig anwendbar sind. Bekanntlich wird die erreichbare Genauigkeit des ermittelten pH -Wertes durch die Art der Kalibrierung bestimmt. Die Kalibrierung mit mehr als zwei Pufferlösungen wird von den meisten Anwendern als unpraktikabel angesehen. Die Linearisierung der Kennlinie bei Einsatz von zwei Kalibrierlösungen führt zu einem Konflikt zwischen Messbereich und erreichbarer Genauigkeit. Dies muss einer jeweiligen Anwendung angepasst werden.

Zusammenfassend kann ausgesagt werden, dass *Styrylacridin-Optoden* mit dem Copolymerisat aus HEMA, Benzoinmethylether und *BS121-EMA* die günstigsten Eigenschaften für einen kommerziellen Sensor aufweisen.

6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit liefert einen Beitrag zur optischen pH -Messung. pH -Optoden können bekanntlich unter Einsatz von Fluoreszenzfarbstoffen oder von Absorptionsfarbstoffen aufgebaut werden, wobei letztere wegen des relativ geringen Aufwandes für die Instrumentierung von Interesse sind. Die Vorteile von pH -Optoden gegenüber elektrochemischen Sensoren sind vor allem: Es ist keine galvanische Verbindung zum Messmedium notwendig, sie lassen sich leicht miniaturisieren und es wird kein Referenzelement benötigt. Trotz einer großen Anzahl von Forschungsarbeiten zu Optoden sind langzeitstabile, selektive und schnell ansprechende pH -Optoden, wenn man als Vergleich die analogen Eigenschaften von elektrochemischen Sensoren heranzieht, bisher nicht bekannt.

In der vorliegenden Arbeit wurden neue acidochrome Farbstoffe aus der Gruppe der Styrylacridine auf unterschiedliche Art und Weise in bzw. an unterschiedlichen Substratmaterialien immobilisiert. Es wurden die sensorischen Eigenschaften der planen Anordnungen für potentielle optische pH -Sensoren auf Absorptionsbasis untersucht. Diese Arbeiten dienten dazu, theoretische Erkenntnisse für die Verwendung von Styrylacridinen für pH -Optoden zu gewinnen.

Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand darin, optische Sensorsysteme für die pH -Messung mit neuartigen Sensorköpfen unter Verwendung der im ersten Teil der Aufgabenstellung untersuchten pH -sensitiven Transducer aufzubauen und zu charakterisieren.

Die Arbeit untergliederte sich in folgende drei Komplexe:

Theoretische Untersuchungen zur Funktionsweise von acidochromen Farbstoffen für die optische pH -Messung

Gelöste acidochrome Farbstoffe: Die Funktionsweise von gelösten acidochromen Farbstoffen wurde theoretisch untersucht. Es wurde aufgezeigt, dass nichtlineare, sigmoidale Kennlinien $E = f(pH)$ auftreten. Der Schwerpunkt der Diskussionen wurde auf den Einfluss der Ionenstärke der Lösung auf die genannte Kennlinie sowie die sogenannten spezifischen Wechselwirkungen gelegt.

Bezüglich des Ionenstärkeinflusses auf die Kennlinie wurde mittels theoretischer Untersuchungen gezeigt, dass $\Delta pK'$ -Werte auf Grundlage der Davies-Näherung in guter Näherung vorausgesagt werden können. Dies wurde für Farbstoffe mit unterschiedlichem

Ladungstyp gezeigt. Ferner wurde dargelegt, dass der Ladungstyp des Farbstoffes in erster Linie das Vorzeichen sowie die Größe der jeweiligen $\Delta pK'$ -Werte bestimmt.

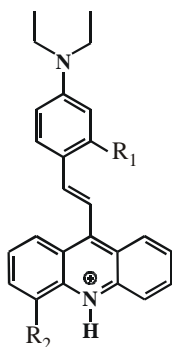
Unter Verwendung der spezifischen Wechselwirkungs-Theorie von Guggenheim wurde gezeigt, dass für Farbstoffe A, die wie folgt reagieren: $HA^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^0$, besonders variierende Anionen in der Lösung (bei konstantem pH -Wert) spezifische Wechselwirkungen zwischen diesen Anionen und der protonierten Form des Farbstoffes HA^+ auslösen können. Damit können Änderungen von $\Delta pK'$ verbunden sein.

Immobilisierte acidochromen Farbstoffe: Die sich in einer Immobilisierungsmatrix bzw. an einem Immobilisierungssubstrat bildende Mikroumgebung um den Farbstoff kann hydrophil bzw. hydrophob sein.

Aus Arbeiten von Janata geht hervor, dass keine vollständige Theorie existiert, um die Kennlinie $E = f(pH)$ für eine hydrophile Membran mit einem immobilisierten acidochromen Farbstoff zu beschreiben. Dies liegt in erster Linie daran, dass kein Formalismus existiert, um die Aktivitätskoeffizienten von geladenen Farbstoffspezies, die sich in einer Grenzschicht befinden, zu beschreiben.

Für Farbstoffe, die entsprechend der Gleichung $HA^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^0$ reagieren und sich in einer hydrophoben Mikroumgebung befinden, wurden theoretische Untersuchungen an PVC-Flüssigmembranen durchgeführt. Diese Membranen können bei konstantem pH -Wert ein einfach positiv geladenes Metallion M^+ ebenfalls über eine sigmoidale Kennlinie $E = f(M^+)$ nachweisen. Die Analogie zur optischen pH -Messung wurde erläutert. Es wurde dazu eine neuartige und übersichtliche Nomenklatur entwickelt, die auf der Nomenklatur, die im Zusammenhang mit gelösten Farbstoffen verwendet wurde, aufbaut.

Untersuchungen zur Immobilisierung von neuen 9-(4-Dialkylaminostyryl)-acridinen



Grundstruktur der untersuchten Styrylacridin-Farbstoffe

Die untersuchten Styrylacridin-Farbstoffe, deren Grundstruktur in der nebenstehenden Abbildung dargestellt ist, reagieren entsprechend der bereits genannten Beziehung: $HA^+ + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + A^0$. Die verwendeten Farbstoffe zeigen eine hohe chemischen Stabilität und Fotostabilität sowie eine gewisse Möglichkeit maßgeschneiderte Derivate zu synthetisieren.

Der Farbstoff *BS121* (vgl. Tabelle) wurde in gelöster Form zur Bestimmung des pH -Wertes von Pufferlösungen verwendet.

Dabei wurde festgestellt, dass eine relativ hohe Hypsochromie auftritt und dass die infolge von Ionenstärkeänderungen auftretenden $\Delta pK'$ -Werte durch Anwendung der Davies-Näherung nicht vollständig erklärt werden können.

Die wichtigsten innerhalb dieser Arbeit realisierten Immobilisierungsarten von Styrylacridinderivaten sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

In dieser Arbeit realisierte Immobilisierungen von Styrylacridin-Farbstoffen (Strukturformel vgl. Abbildung; die Positionen von R_1 und R_2 ist dort erkennbar)

| Kurzbez. des Derivates | Chemische Zusammensetzung von R_1 bzw. R_2 | Immobilisierungs-substrat bzw. -matrix | Art der Immobilisierung | Art der Mikroumgebung |
|------------------------|---|--|-------------------------|-----------------------|
| <i>BS121</i> | $R_1 = O(CH_2)_5COOCH_3$ $R_2 = H$ | D4-Hydrogel | adsorptiv | hydrophil |
| <i>Je50</i> | $R_1 = O(CH_2)_{10}COOCH_2-CH_3$ $R_2 = H$ | PolyHEMA _k | adsorptiv | hydrophil |
| <i>BS121-NHS</i> | $R_1 = O(CH_2)_5COO-(C_4H_4O_2N)$ $R_2 = H$ | CPG-Membran | kovalent | hydrophil |
| <i>BS121-EMA</i> | $R_1 = O(CH_2)_5COO-CH_2CH_2OOC(CH_3)C=CH_2$ $R_2 = H$ | PolyHEMA | kovalent | hydrophil |
| <i>BS121</i> | $R_1 = O(CH_2)_5COOCH_3$ $R_2 = H$ | PVC/Weichm. | adsorptiv | hydrophob |
| <i>BS67</i> | $R_1 = OH$ $R_2 = NO_2$ | PVC/Weichm. | adsorptiv | hydrophob |

Die Farbstoff/Matrix- bzw. Farbstoff/Substrat-Kombinationen wurden bezüglich des spektralen Verhaltens des Farbstoffes, des Ionenstärkeinflusses auf die Kennlinie, des Messbereichs, der Stabilität der Kennlinie, des Einflusses des Puffersystems auf die Kennlinie und der dynamischen Einstellzeiten untersucht. Hydrophil immobilisierte Styrylacridine wurden von anderen Autoren bisher nicht untersucht.

Hydrophile Mikroumgebung: In dieser Arbeit wurden erstmalig CPG-Membranen, die nach dem *VYCOR-Prozess* hergestellt wurden [44], als Substrat für die Immobilisierung von acidochromen Farbstoffen eingesetzt. An den gewonnenen Materialkombinationen wurden spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Gegenüber Membranen aus porösem Glas auf Basis von Sol-Gelen zeichnen sich CPG-Membranen u. a. durch eine höhere hydrolytische Stabilität, die Handhabbarkeit der Membranen ohne Substrat und einfache Möglichkeiten zur Oberflächenmodifizierung aus. Nach der Immobilisierung von *BS121-NHS* (vgl. Tabelle) an CPG-Membranen konnte sowohl die protonierte als

auch die deprotonierte Form des Farbstoffes nachgewiesen werden. Bisher ungünstig sind der hohe Ionenstärkeinfluss auf die Kennlinie $E = f(pH)$ dieser Materialkombination sowie Einstellzeiten von mehreren Minuten. Die ermittelten Einstellzeiten beruhen offenbar auf einer Porendiffusionshemmung für hydratisierte Ionen in der Pufferlösung. Für Wassermoleküle, die sich im Porensystem von kugelförmigem CPG-Granulat befinden (vergleichbarer mittlerer Porendurchmesser) [92], wurde eine wesentlich geringere Porendiffusionshemmung ermittelt (bezogen auf Selbstdiffusion). Hier sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Für die Immobilisierung in hydrophiler Mikroumgebung in Verbindung mit Hydrogelen wurde festgestellt, dass Hydrogelmembranen mit *BS121-EMA* (vgl. Tabelle) die günstigsten Eigenschaften zeigen. Für eine derartige Membran wurde nach 120 Tagen Lagerung in einer wässriger Lösung unter Lichtabschluss 97 % der Sensitivität gegenüber Tag Eins vermessen und $\Delta pK' = (pK'_{J=0,5\text{ M}} - pK'_{J=0,1\text{ M}}) = 0,2$ ermittelt.

Im Vergleich zu den Ergebnissen bezüglich CPG-Membranen sind diese genannten Eigenschaften ebenfalls günstiger. Für *BS121-NHS* immobilisiert an einer CPG-Membran wurde nach 112 Tagen 79 % der Sensitivität gegenüber Tag Eins vermessen und $\Delta pK' = (pK'_{J=0,5\text{ M}} - pK'_{J=0,1\text{ M}}) = 0,7$ ermittelt. Diese unterschiedlichen Werte für $\Delta pK'$ sind auf die geringere Oberflächenladungsdichte in der Mikroumgebung von *BS121-EMA* zurückzuführen. Die günstigere Stabilität der Kennlinie für *BS121-EMA* ist auf das Nichtvorhandensein von hydrolyseempfindlichen Si-O-Si-Bindungen zurückzuführen.

Als wesentliches Ergebnis der Untersuchungen ist festzustellen, dass offenbar geringere Werte für $\Delta pK'$ dann eintreten, wenn der Styrylacridinabkömmling eine kleinere Hypsochromie zeigt bzw. sich in einer weniger polaren Mikroumgebung befindet. Dies ist für die Immobilisierung von *BS121-EMA* der Fall.

Querempfindlichkeiten, die durch unterschiedliche Puffersysteme verursacht werden, sind bei *pH*-sensitiven Membranen mit hydrophil immobilisierten Styrylacridinderivaten gering.

Hydrophobe Mikroumgebung: Für *pH*-sensitive PVC-Flüssigmembranen mit Styrylacridinen wurde eine Hypothese zur Funktionsweise erarbeitet. Diese Hypothese besagt u. a., dass die aus einer Kennlinie bei einer bestimmten Ionenstärke ermittelbare Gleichgewichtskonstante für die Protonierungsreaktion bei Übergang zu einer größeren Ionen-

stärke sinkt. Für hydrophil immobilisierte Styrylacridine kehrt sich dieses Verhalten um. Die Ursachen für diese unterschiedlichen Mechanismen wurden erläutert.

Hydrophob immobilisierte Styrylacridine zeigen eine signifikante Querempfindlichkeit gegenüber unterschiedlichen Anionen, was auf Mechanismen im Zusammenhang mit der Hofmeisterschen Reihe zurückzuführen ist.

Untersuchungen mit neuen Optodenanordnungen

Hydrogelmembranen auf Basis von *BS121-EMA* und PVC-Flüssigmembranen mit integriertem Farbstoff *BS121* (vgl. Tab.) wurden in Optoden eingesetzt und untersucht. Die Membranen sind optisch dichter als wässrige Lösungen. So konnte die Möglichkeit, die Totalreflexion an der Grenzfläche *pH*-sensitive Membran/wässrige Lösung zu realisieren, genutzt werden. Die Optodenanordnungen erwiesen sich aus herstellungstechnologischer und optischer Sicht vorteilhaft, wenn Kunststoff-LWL-Segmente (Kernmaterial PMMA, \varnothing 1mm, Länge: 15 cm [PMMA-Optoden]) eingesetzt wurden (Es wurden auch Untersuchungen mit äquivalenten Fasersegmenten aus SiO_2 durchgeführt).

Die Kunststoff-LWL-Segmente wurden mit einer neuartigen Technik partiell vom Cladding befreit. In diesem Bereich wurde eine der o. g. sensitiven Schichten aufgebracht. Damit wurde eine Voraussetzung für die Herstellung von preiswerten Einwegsensoren geschaffen. Bei der Beschichtungslänge von 8 mm wurde ein Signal-Rausch-Verhältnis erzielt mit dem ohne den Einsatz von *Lock-In-Technik* mit einer Genauigkeit von ca. 0,01 *pH*-Einheiten gemessen werden kann (im Bereich des jeweiligen pK' -Wertes, physikochemische Querempfindlichkeiten ausgenommen).

Es wurde nachgewiesen, dass die Sensitivität der entwickelten Optoden vom Brechzahlverhältnis zwischen LWL-Kern und sensitiver Schicht abhängt. In diesem Zusammenhang wurden PMMA-Optoden und Optoden auf Basis von SiO_2 -Fasersegmenten untersucht. Um die Brechzahl der sensitiven Schichten zu vermessen, wurde eine goniometrische Messanordnung aufgebaut. Die ermittelten Brechzahlen der o. g. und im Zusammenhang mit Optoden eingesetzten *pH*-sensitiven Membranen sind geringfügig größer als die Brechzahl des Kernmaterials PMMA.

Für die entwickelten Optoden wurde ein Messsystem aufgebaut. Dieses besteht u. a. aus einer Ansteuereinheit für LED's, einer Auswerteeinheit für die von Photodioden generierten Signale, einer Datenloggereinheit und einer Faseroptik.

Unter Einsatz eines faseroptischen Spektrometers wurde gefunden, dass die entwickelten PMMA-Optoden im Gegensatz zu SiO₂-Optoden vernachlässigbare refraktometrische Querempfindlichkeiten zeigen.

pH-Messungen mit *Styrylacridin-Optoden* wurden unter Verwendung von PMMA-Faser-Segmenten vorgenommen. Für die Kombination PVC-Flüssigmembranen (*BS121*)/PMMA-Optode zeigte sich:

- ein sehr einfaches Aufbringen der sensitiven Schicht
- kleine dynamische Einstellzeiten ($t_{95} < 30$ s)
- Messbereich: $pH = 7 \dots 9$ ($J = 0,1$ M)
- keine Hystereseerscheinungen
- eine relativ geringe Selektivität

Für die Kombination PMMA-Optode/Hydrogel (*BS121-EMA/HEMA*) zeigte sich:

- eine relativ hohe Selektivität
- Messbereich: $pH = 4 \dots 8$ ($J = 0,1$ M)
- ein aufwändiges Aufbringen der sensitiven Schicht
- relativ hohe dynamische Einstellzeiten (t_{90} im Bereich von 5 min)
- Hystereseerscheinungen

Die mit planen Schichten in Küvettenversuchen gewonnenen Ergebnisse wurden auch mit Sensoranordnungen erhalten.

Anwendungstechnische Aspekte der neuen *pH*-Optoden werden abschließend diskutiert. Es ist einzuschätzen, dass *Styrylacridin-Optoden* unter Verwendung von PMMA-Faser-Segmenten mit Hydrogelmembranen auf Basis von *BS121-EMA* das Potential für einen kommerziellen Sensor haben.

7 Literaturverzeichnis

- [1] H. Galster: pH-Messung. Weinheim: VCH-Verlag, 1990.
- [2] O. S. Wolfbeis: Two Decades of Optical Chemical Sensors. Vortrag, Europt(r)ode VI Conference, Manchester, U.K., April 07-10, 2002.
- [3] M. J. P. Leiner: Optical sensors for in vitro blood gas analysis. *Sensors and Actuators B* 29 (1995), 169-173.
- [4] N. Opitz, D. W. Lübbers, P. P. Spiesser, H. J. Bisson: pH-Nanooptodes as probes for fluorescence photometrical determination of hydrogen ion activities in biological structures of nm size. *Arzneim. - Forsch.* 28 (1978), 715-716.
- [5] J. I. Peterson, S. R. Goldstein, R. V. Fitzgerald, D. K. Buckhold: Fiber optic pH probe for physiological use. *Anal. Chem.* 52 (1980), 864-869.
- [6] O. S. Wolfbeis: Optische Chemosensoren. Vortrag, 15th International Scientific Conference Mittweida, 7 -11. Nov. 2002.
- [7] J. Lin: Recent development and applications of optical and fiber-optic pH sensors. *Trends in Anal. Chem.* 19 (2000), 541-552.
- [8] K. Cammann, H. Galster: Das Arbeiten mit ionenselektiven Elektroden. Berlin: Springer-Verlag, 1996.
- [9] R. G. Bates: determination of pH. New York: John Wiley & Sons, 1973.
- [10] L. J. Henderson, *Am. J. Physiol.* 21 (1908), 173-179; K. A. Hasselbalch, *Biochem. Z.* 78 (1916), 112-144.
- [11] J. Janata: Do Optical Sensors Really Measure pH?. *Anal. Chem.* 59 (1987), 1351-1356.
- [12] Benutzerhandbuch Origin (Version 6). Northampton: OriginLab Corp. (USA), 1999.
- [13] B. Weidgans, T. Werner, O. S. Wolfbeis, M. Berthold, R. Müller, H. Kaden: Optische Chemosensoren für die pH-Messung. *Wissenschaftliche Berichte, Wissenschaftliche Zeitschrift der Hochschule Mittweida (FH), Mikrosystemtechnik und Sensortechnik*, Nr. 10 (2002), 10-17.
- [14] F. Salvatore, D. Ferri, R. Palombari: Salt Effect on the Dissociation Constant of Acid-Base Indicators. *J. Solution Chem.* 15 (1986), 423-431.
- [15] E. A. Guggenheim: *Applications of Statistical Mechanics*. Oxford: Clarendon Press, 1966.
- [16] G. Boisdé, A. Harmer: *Chemical and Biochemical Sensing with Optical Fibers and Waveguides*. Boston: Artech House Inc., 1996.
- [17] K. Seiler, W. Simon: Principles and mechanisms of ion-selective optodes. *Sensors and Actuators B* 6 (1992), 295-298.
- [18] J. Janata: *Principles of Chemical Sensors*. New York: Plenum Press, 1989.
- [19] T. Rosatzin, E. Bakker, K. Suzuki, W. Simon: Lipophilic and immobilized anionic additives in solvent polymeric membranes of cation-selective chemical sensors. *Anal. Chim. Acta* 280 (1993), 197-208.
- [20] D. Ammann: *Ion-Selective Microelectrodes*. Berlin: Springer-Verlag, 1986.

- [21] W. Simon, W. E. Morf, A. P. Thoma: Neutral Carrier Ion-selective Membrane Electrodes. In: E. Pungor (Hrsg.): Ion-Selektive Electrodes. Budapest: Akadémiai Kiadó, 1977, 13-24.
- [22] W. E. Morf, K. Seiler, P. R. Sørensen, W. Simon: New Sensors based on Carrier Membrane Systems: Theory and Practice. Ion-selective-Electrodes, Bd. 5. Budapest: Pergamon Press, Akadémiai Kiadó, 1989, 115.
- [23] W. E. Morf, K. Seiler, B. Lehmann, Ch. Behringer, S. Tan, K. Hartman, P. R. Sørensen and W. Simon: Mechanisms, Possibilities and Limitations of Carrier-Based Ion Sensors. Ion-selective-Electrodes, Bd. 5. Budapest: Pergamon Press, Akadémiai Kiadó, 1989, 141.
- [24] K. Seiler: Ion-Selective Optode Membranes. Fluka Chemie AG, Buchs (Schweiz), 1993.
- [25] A. Beltran, S. Miltsov, J. Alonso: Development of Optical Membranes based on PVC and Photopolymerisable Compositions using new Absorbing NIR-Dyes. Poster, Europt(r)ode VI Conference, Manchester, U.K., April 07-10, 2002.
- [26] C. K. Lo, M. M. F. Choi: Spectroelectrochemosensing of Cations by an Ionophore-Free PVC Membrane. Poster, Europt(r)ode VI Conference, Manchester, U.K., April 07-10, 2002.
- [27] O. S. Wolfbeis: Chemical Sensing Using Indicator Dyes. In: J. Dakin, B. Culshaw (Hrsg.): Optical Fiber Sensors – Applications, Analysis, and Future Trends. London: Artech House, 1997.
- [28] A. G. Mignani, F. Baldini: In Vivo Medical Sensors. In: J. Dakin, B. Culshaw (Hrsg.): Optical Fiber Sensors – Applications, Analysis, and Future Trends. London: Artech House, 1997.
- [29] J. O. W. Norris: Multimode optical fiber chemical sensors. In: K. T. V. Grattan, B. T. Meggitt (Hrsg.): Optical Fiber Sensor Technologie. London: Chapman & Hall, 1995.
- [30] E. J. Netto, J. I. Peterson, M. McShane, V. Hampshire: A fiber-optic broad-range pH sensor system for gastric measurements. *Sensors and Actuators B* 29 (1995), 157-163.
- [31] F. Baldini, A. Falai: Characterization of an optical fibre pH sensor with methyl red as optical indicator. In: Martellucci et al. (Hrsg.): Optical Sensors and Microsystems: New Concepts, Materials, Technologies. New York: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2000, 53-60.
- [32] F. B. M. Suah, M. Ahmad, M. N. Taib: Optimisation of the range of an optical fibre pH sensor using feed-forward artificial neural network. *Sensors and Actuators B* 90 (2003), 175-181.
- [33] B. D. MacCraith, C. M. McDonagh, G. O'Keeffe, A. K. McEvoy, T. Butler, F. R. Sheridan: Sol-gel coatings for optical chemical sensors and biosensors. *Sensors and Actuators B* 29 (1995), 51-57.
- [34] B. D. Gupta, N. K. Sharma: Fabrication and characterization of U-shaped fiber-optic pH-probes. *Sensors and Actuators B* 82 (2002), 89-93.
- [35] B. D. MacCraith: Enhanced evanescent wave sensors based on sol-gel-derived porous glass coatings. *Sensors and Actuators B* 11 (1993), 29-34.

- [36] I. Garces, F. Villuendas, I. Salinas, J. Alonso, M. Puyol, C. Domingues, A. Llobera: Analysis of optochemical absorbance sensor based on bidimensional planar ARROW microoptics. *Sensors and Actuators B* 60 (1999), 191-199.
- [37] M. Puyol, I. Salinas, I. Garces, F. Villuendas, A. Llobera, C. Domingues, J. Alonso: Improved Integrated Waveguide Absorbance Optodes for Ion-Selective Sensing. *Anal. Chem.* 74 (2002), 3354-3361.
- [38] H. Lehmann, G. Schwotzer, P. Czerney, R. Willsch: Intrinsic Fiber-Optic pH Sensor using NIR Dyes Immobilized in the Fiber Cladding by Sol-Gel Techniques. Poster, Europt(r)ode III Conference, Zurich, Switzerland, March 31-April 3, 1996.
- [39] G. Schulz-Ekloff, D. Wöhrle, B. Duffel, R. A. Schoonheydt: Chromophores in porous silicas and minerals: Preparation and optical properties, *Microporous and Mesoporous Materials* 51 (2002) 91-138.
- [40] G. E. Badini, K. T. V. Grattan, A. C. C. Tseung: Sol-gels with fiber-optic chemical sensor potential: Effects of preparation, aging and long-term storage. *Rev. Scientific Instruments* 66 (1995), 4034-4040.
- [41] A. Lobnik, I. Oehme, I. Murkovic, O. S. Wolfbeis: pH optical sensors based on sol-gels: Chemical doping versus covalent immobilization. *Anal. Chim. Acta* 367 (1998) 159-165.
- [42] F. Janowski, W. Heyer: Poröse Gläser. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1982.
- [43] F. Janowski, D. Enke: Porous Glasses. In: F. Schüth, K.S.W. Sing, J. Weitkamp (Hrsg.): *Handbook of Porous Solids*. Weinheim: WILEY-VCH, 2002.
- [44] K. Otto, F. Janowski, D. Enke, W. Heyer: Verfahren zur Herstellung von ultradünnen porösen Glasmembranen, Patentschrift DE 19848377 A1 (2000).
- [45] D. Enke, F. Friedel, F. Janowski, T. Hahn, W. Gille, R. Müller, H. Kaden: Ultrathin porous glass membranes with controlled texture properties. In: F. Rodriguez-Reinoso, B. McEnaney, J. Rouquerol, K. Unger (Hrsg.): *Characterization of Porous Solids VI. Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 144, Amsterdam: Elsevier, 2002, 347.
- [46] L. Ermakova, M. Sidorova, N. Jura: Electrochemistry of porous glass membranes in electrolyte solutions. *J. Membrane Sci.* 115 (1996), 11-19.
- [47] L. Ermakova, M. Sidorova, N. Jura, I. Savina: Adsorption and electrokinetic characteristics of micro- and macroporous glasses in 1:1 electrolytes. *J. Membrane Sci.* 131 (1997), 125-141.
- [48] P. B. Wakeling: What is Vycor glass? *Applied Optics* 18 (1979), 3208-3210.
- [49] S. J. Syracuse, D. J. Ferrell, E. A. Mendoza, A. N. Khalil, E. M. Schmidlin, R. A. Lieberman: Active intrinsic optical chemical sensor for the detection and measurement of carbon monoxide in air, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.*, 1994, 186-197.
- [50] M. P. Xavier, B. Vallejo, M. D. Marazuela, M. C. Moreno-Bondi, F. Baldini, A. Falai: Fiber optic monitoring of carbamate pesticides using porous glass with covalently bound chlorophenol red. *Biosensors and Bioelectronics* 14 (2000), 895-905.
- [51] K. Rauscher, J. Voigt, I. Wilke, K.-Th. Wilke: *Chemische Tabellen und Rechentafeln*. Leipzig: Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, 1962.

- [52] R. T. Andres, R. Narayanaswamy: Fibre-optic pesticide biosensor based on covalently immobilized acetylcholinesterase and thymol blue. *Talanta* 44 (1997), 1335-1352.
- [53] F. Kohlrausch: *Praktische Physik, Band 1*. Stuttgart: Teubner-Verlag, 1996.
- [54] D. Enke: *Mesoporöse Molekularsiebe auf der Basis poröser Gläser*. Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 1998.
- [55] O. Wichterle, V. Kudela: Hydrogels. In: J.I. Kroschwitz (Hrsg.): *Encycl. Polym. Sci. Engng. Vol. 7*, New York: Wiley, 1991, 783-806.
- [56] J. Falbe, M. Regitz (Hrsg.): *RÖMPP CHEMIE LEXIKON*. 9. Auflage, Stuttgart: Thieme-Verlag, 1989.
- [57] J. Thiel, G. Maurer, J.M. Prausnitz: Hydrogele: Verwendungsmöglichkeiten und thermodynamische Eigenschaften. *Chem.-Ing.-Tech.* 67 (1995), 1567-1583.
- [58] M. Ranft: *Präparation funktionalisierter, mikrostrukturierter Hydrogele zum Nachweis von pH-Änderungen und enzymatischen Reaktionen mittels beugungsoptischer Methoden*. Dissertation, Ruprecht-Karls-Universität Heidelberg, 2001.
- [59] H. Hisamoto, M. Tsubuku, T. Enomoto, K. Watanabe, H. Kawaguchi, Y. Koike, K. Suzuki: Theory and Practice of Rapid Flow-Through Analysis Based on Optode Detection and Its Application to pH Measurement as a Model Case. *Anal. Chem.* 68 (1996), 3871-3878.
- [60] L. Pinchuk, E. C. Eckstein: Effects of Low Levels of Methacrylic Acid on the Swelling Behavior of Poly(2-hydroxyethyl Methacrylate). *J. Appl. Polym. Sci.* 29 (1984), 1749-1760.
- [61] M. Plaschke: *Untersuchungen zur Stabilisierung und Miniaturisierung kationenselektiver Schichten für die Entwicklung von optochemischen Mikrosensoren*. Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996.
- [62] E. Bartholomé et al. (Hrsg.): *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*. Bd. 19, Weinheim: VCH-Verlag, 1980.
- [63] Y. Dai, L. Tang, D. Qi: Study on pH sensitive polyurethane membranes. *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)* 43 (2002), 1269-1270.
- [64] D.-H. Lee, J.-W. Kim, K.-D. Suh: Amphiphilic urethane acrylate hydrogels: pH sensitivity and drug-releasing behaviors. *J. Appl. Polym. Sci.* 72 (1999), 1305-1311.
- [65] M. Berthold, R. Müller, B. Weidgans, T. Werner, O.S. Wolfbeis, H. Kaden: pH-Messung in Medien unterschiedlicher Ionenstärke mit optischen Sensoren, 2. Conference für Ionenanalytik (CIA) 2003, Berlin, 24.-26. Februar 2003.
- [66] C. Huber, I. Klimant, C. Krause, O. S. Wolfbeis: Dual Lifetime Referencing as Applied to a Chloride Optical Sensor. *Anal. Chem.* 73 (2001), 2097-2103.
- [67] D. Freiner, R. Kunz, D. Citterio, U. Spichiger, M. Gale: Integrated optical sensors based on refractometry of ion-selective membranes. *Sensors and Actuators B* 29 (1995), 277-285.
- [68] H. Lindauer, P. Czerney, U.-W. Grummt: 9-(4-Dialkylaminostyryl)-Acridines - A New Class of Acidochromic Dyes. *J. Prakt. Chem.* 336 (1994), 521-524.
- [69] N. Tyutyulkov, J. Fabian, A. Mehlhorn, F. Ditz, A. Tadjer: *Polymethine Dyes: Structure and Properties*. Sofia: St. Kliment Ohridski University Press, 1991.

- [70] H. Lindauer, P. Czerney, G. J. Mohr, U.-W. Grummt: New NIR absorbing acidochromic dyes and their application in sensor techniques. *Dyes and Pigments* 26 (1994), 229-235.
- [71] P. Czerney, H. Lindauer, G. J. Mohr, U.-W. Grummt: Proton-Carrier-Farbstoffe für den nahen Infrarot-Spektralbereich. Patentschrift DE 4341618 A1 (1995).
- [72] H. Lindauer, P. Czerney, U.-W. Grummt: NIR absorbing acidochromic non-symmetric trimethinium dyes containing acridinium and pyrylium end groups. *J. Prakt. Chem.* 337 (1995), 216-221.
- [73] P. Czerney, U.-W. Grummt: New near-infrared-absorbing acidochromic dyes and their application in sensor techniques. *Sensors and Actuators B* 38-39 (1997), 395-400.
- [74] V. Jesser: Synthese von neuen, langwellig absorbierenden, acidochromen Farbstoffen und deren Charakterisierung. Dissertation, Friedrich-Schiller-Universität Jena, 1999.
- [75] R. Müller, M. Berthold, H. Kaden, B. Schweder, P. Czerney: Dämpfungsarmer optischer Chemosensor mit erweitertem pH-Messbereich unter Einsatz neuer, kovalent gebundener Indikatorfarbstoffe. *Dresdner Beiträge zur Sensorik, Band 16*, Dresden: w.e.b. Universitätsverlag, 2002, S. 171-173.
- [76] P. Czerney, B. Schweder, R. Müller, M. Berthold, H. Kaden: pH-Messung on line mit miniaturisierten optischen Sensoren. *Chem.-Ing.-Tech.* 74 (2002), 652-653.
- [77] H. Kaden, R. Müller, M. Berthold, B. Schweder, P. Czerney: Optical pH-sensor with extended measuring range by application of new indicator dyes. *OPTO 2002 Congress, Erfurt 2002 (Posterbeitrag)*.
- [78] Persönliche Mitteilungen: G. J. Mohr, Institut für Physikalische Chemie, Friedrich-Schiller-Universität Jena, April 2003.
- [79] H. Lehmann, G. Schwotzer, P. Czerney, G. J. Mohr: Fiber-optic pH meter using NIR dyes. *Sensors and Actuators B* 29 (1995), 392-400.
- [80] R. Koncki, G. J. Mohr, O. S. Wolfbeis: Enzyme biosensor for urea based on a novel pH bulk optode membrane. *Biosensors and Bioelectronics* 10 (1995), 653-659.
- [81] G. J. Mohr, R. Koncki, P. Czerney, O. S. Wolfbeis: Diode-Laser Compatible PVC-Based Optrode for Physiological pH Values. Friedrich-Schiller-Universität Jena Unveröffentlichte Arbeit (1996).
- [82] J. A. Coch Frugoni: Tampone universale di Britton e Robinson a forza ionica costante. *Gazz. Chim. Ital.* 87 (1957) 403-407.
- [83] Z. Foltynowicz, W. Urbaniak, B. Marciniak, F. Janowski, W. Heyer: Effect of silane treatment on the pore structure of porous glasses. *Glass Technol.* 34 (1993), 206-209.
- [84] G. R. Jones, R. E. Jones, R. Jones: Multimode optical fiber sensors. In: K. T. V. Grattan, B. T. Meggitt (Hrsg.): *Optical Fiber Sensor Technologie*. Chapman & Hall, 1995.
- [85] W. Ecke, J. Hoffmann, T. Reuter, G. Schwotzer: Verfahren und Anordnung zum Bestimmen von die Lichtintensität beeinflussenden chemischen und/oder physikalischen Größen. Patentschrift DE 4133131 C1, 1993.
- [86] <http://www.osram.convergy.de/>

- [87] M. Seifart: Analoge Schaltungen. Berlin: Verlag Technik, 2002.
- [88] W.-D. Schmidt: Sensorschaltungstechnik. Würzburg: Vogel-Verlag, 2002.
- [89] R. Brdicka: Grundlagen der physikalischen Chemie. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1988.
- [90] J. Crank: The mathematics of diffusion. London: Oxford University Press, 1998.
- [91] J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy: Modern Electrochemistry. Vol. : Irnics, New York: Plenum Press, 1998.
- [92] J. Kärger, J. Lenzner, H. Pfeifer, H. Schwabe, W. Heyer, F. Janowski, F. Wolf, S. P. Zdanov: NMR Study of Adsorbate Self-Diffusion in Porous Glasses. J. Amer. Ceram. Soc. 66 (1982), 69.
- [93] W. Janusz, A. L. Dawidowicz, J. Szczypa: Surface charge and adsorption of sodium ions at the controlled porosity glasses/electrolyte interface. J. Mater. Sci. 26 (1991) 4865-4868.
- [94] B. Schweder, P. Czerney: Unveröffentlicht. In: Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg und Friedrich-Schiller-Universität Jena, AiF-Schlussbericht „Dämpfungsarmer optischer Chemosensor mit erweitertem pH-Messbereich unter Einsatz neuer, kovalent gebundener Indikatorfarbstoffe“ (2002).
- [95] R. Müller, M. Berthold: Unveröffentlicht. In: l. c. [94].
- [96] N. Winkler, D. Fassler, S. Pöhlmann, A. Steinke, D. Römhild, H. G. Ortlepp, A. Domanowski: New opto-chemical ammonia sensor. Sensor 2003 11th Internat. Confer., Proceedings (2003), 301-306.
- [97] R. Müller, H. Kaden, H. G. Ortlepp, A. Steinke, D. Fassler: Kompakter optischer Chemosensor. Patentanmeldung 10247482 vom 11.10.2002.
- [98] www.pharmacy.wisc.edu/courses/718-430/2000presentation/Tan.pdf.

8 Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

| | | |
|---|--|-----------------------------------|
| a_i | Aktivität der Spezies i | [mol L ⁻¹] |
| $(a_{H_2O})_{CPG}$ | Aktivität von Wasser bezogen auf Grenzschichten in CPG-Materialien | [mol L ⁻¹] |
| A | acidochromer Farbstoff | |
| A | Styrylacridinabkömmling | |
| $A^0, A^0(ORG.)$ | ladungsfreie deprotonierte Form eines acidochromen Farbstoffes A [(org.) ... in organischer Phase] | |
| $A^0, A^0(ORG.)$ | deprotonierte Moleküle eines Styrylacridinabkömmlings [(org.) ... in organischer Phase] | |
| A^x | deprotonierte Form eines acidochromen Farbstoffes A mit der Ladung x | |
| B_N | Gleichstromverstärkungsfaktor für Emitterschaltung | |
| $c_{A^0+HA^+},$ $c_{A^0+HA^+(ORG.)}$ | Konzentration eines acidochromen Farbstoffes A, bei dem die deprotonierte Form ladungsfrei ist und mit A^0 bezeichnet wird [(org.) ... in organischer Phase] | [mol L ⁻¹] |
| $c_{A^0+HA^+},$ $c_{A^0+HA^+(ORG.)}$ | Konzentration eines Styrylacridinabkömmlings [(org.) ... in organischer Phase] | [mol L ⁻¹] |
| c_i | Konzentration der Spezies i | [mol L ⁻¹] |
| $c_{i(ORG.)}$ | Konzentration der Spezies i in organischer Phase | [mol L ⁻¹] |
| $c_{L^0+ML^+(ORG.)}$ | Gesamtkonzentration des Ionophors L in organischer Phase | [mol L ⁻¹] |
| $c_{MTB+TB(ORG.)}$ | Konzentration von Kaliumtetrakis-(4-chlorophenyl)-borat in organischer Phase | [mol L ⁻¹] |
| C | Kondensator | |
| C(ORG.) | neutrales Ionophor für beliebige einwertige Anionen in organischer Phase | |
| d | optische Weglänge | [m] |
| d_D | geometrische Schichtdicke für Beschichtungen auf Optoden | [μ m] |
| d_M | Membrandicke | [μ m] |
| d_P | theoretisch passierte optische Weglänge | [μ m] |
| d_S | Schichtdicke von Polymermembranen, die sich auf einem Substrat befinden | [μ m] |
| D | Diffusionskoeffizient | [m ² s ⁻¹] |
| D_{CPG} | experimentell ermittelter Diffusionskoeffizient für hydratisierte Ionen im CPG-Porensystem | [m ² s ⁻¹] |
| \bar{D}_{frei} | Selbstdiffusionskoeffizient einer Flüssigkeit ohne Beeinflussung | [m ² s ⁻¹] |
| \bar{D}_P | Selbstdiffusionskoeffizient für eine Flüssigkeit im Porensystem | [m ² s ⁻¹] |
| D_I | Diffusionskoeffizient für hydratisierte Ionen ohne Beeinflussung | [m ² s ⁻¹] |
| e | Elementarladung | [A s] |
| E | Extinktion | |
| E_0 | gemessene Extinktion für $c_{HA^+} = 0$ | |
| E_1 | gemessene Extinktion für $c_{HA^+} = c_{A^0+HA^+}$ | |
| E_{ratio} | Quotient zweier Extinktionswerte | |
| Et | -CH ₂ -CH ₃ | |
| f | Frequenz | [s ⁻¹] |
| f_o | obere Grenzfrequenz | [s ⁻¹] |
| f | Funktion | |
| f_i | Aktivitätskoeffizient der Spezies i | |
| $(f_{A^0})_{CPG}$ | Aktivitätskoeffizient von deprotonierten Molekülen eines Styrylacridinabkömmlings bezogen auf eine CPG-Grenzschicht | |
| $(f_{HA^+})_{CPG}$ | Aktivitätskoeffizient von protonierten Molekülen eines Styrylacridinabkömmlings bezogen auf eine CPG-Grenzschicht | |
| $H^+, H^+(aq.)$ | Wasserstoffion [(aq.) ... hydratisiert] | |

| | | |
|--------------------------|--|--|
| HA^x | protonierte Form eines acidochromen Farbstoffes A mit der Ladung x | |
| HA^+ , $HA^+(org.)$ | protonierte und einfach positiv geladene Form eines acidochromen Farbstoffes A [(org.) ... in organischer Phase] | |
| HA^+ , $HA^+(org.)$ | protonierte Form eines Styrylacridinabkömmlings [(org.) ... in organischer Phase] | |
| I | Strom | [A] |
| I_B | Eingangsstrom | [A] |
| I_C | Kollektorstrom | [A] |
| I_F | Fotostrom | [A] |
| I_L | Laststrom | [A] |
| I_R | Eingangsstromrauschen | [A] |
| J | Ionenstärke | [mol L ⁻¹] |
| k | Laufvariable | |
| K^+ , $K^+(aq.)$ | Kaliumion [(aq.) ... hydratisiert] | |
| K | Dissoziationskonstante eines acidochromen Farbstoffes | |
| K_{PVC} | Konstante für ein Kationenaustauschsystem | |
| K_{PVC} | Konstante für ein <i>pH</i> -sensitives System auf Basis von PVC mit einem Weichmacheranteil sowie immobilisiertem Styrylacridin | |
| L | Ionophor, für einwertige Kationen M^+ selektiv | |
| $L^0(org.)$ | unkomplexierte Ionophormoleküle des Ionophor L in organischer Phase | |
| M^+ , $M^+(aq.)$ | einwertiges Kation [(aq.) ... hydratisiert] | |
| M_i | Molarität der Spezies <i>i</i> | [g mol ⁻¹] |
| M_t | totale Menge der in bzw. aus der Membranphase diffundierten Teilchen nach der Zeit <i>t</i> | |
| M_∞ | wie für M_t , nach unendlicher Zeit | |
| $ML^+(org.)$ | mit einem einwertigen Kation M^+ komplexierte Ionophormoleküle in organischer Phase | |
| $MTB(org.)$ | neutraler Komplex des Anions von Kaliumtetrakis-(4-chlorophenyl)-borat mit einem einwertigen Kation in organischer Phase | |
| n_A ; n_{A_max} | Brechzahl der wässrigen Lösung | |
| n_K | Brechzahl des LWL-Kerns | |
| n_S ; n_{S_min} | Brechzahl der sensitiven Schicht | |
| N | Avogadrokonstante | [mol ⁻¹] |
| NA | Numerische Apertur | |
| $pH_{s=0}$ | <i>pH</i> -Wert, bei dem $s = 0$, bezogen auf CPG-Grenzschichten | |
| pK | logarithmische Form der Dissoziationskonstante eines acidochromen Farbstoffes | |
| pK' | experimentell zugängliche Dissoziationskonstante eines acidochromen Farbstoffes für wässrige Mikroumgebung mit bestimmter Ionenstärke <i>J</i> (logarithmische Form) | |
| pK'_{PVC} | experimentell zugängliche Konstante eines Kationenaustauschsystems (logarithmische Form) | |
| pK'_{PVC} | experimentell zugängliche Konstante für ein <i>pH</i> -sensitives System auf Basis von PVC mit einem Weichmacheranteil sowie immobilisiertem Styrylacridin | |
| R | elektrischer Widerstand | [Ω] |
| R | molare Gaskonstante | [kg m ² s ⁻² mol ⁻¹ K ⁻¹] |
| R_x | organische Molekülekette (Rest) | |
| $Signal_R$ | vollständig referenziertes Optodensignal für LED-Betrieb mit zwei Wellenlängen | |
| t | Zeit | [s] |
| t_i | Impulsdauer | [s] |
| t_{90} ; t_{95} | Zeit, nach der 90 bzw. 95 % der vollständigen Signaländerung erfolgt ist | |

| | | |
|------------------|---|---|
| T | Temperatur | [K] |
| T | Periodendauer | [s] |
| $TB^-(org.)$ | Anion von Kaliumtetrakis-(4-chlorophenyl)-borat in organischer Phase | |
| U | Spannung | [V] |
| U_{a1}, U_{a2} | Ausgangsspannung | [V] |
| U_B | Betriebsspannung | [V] |
| U_F | Spannung über Fotodiode | [V] |
| V | Verstärkung | |
| $X^-(aq.)$ | beliebiges einwertiges Anion in der wässrigen Phase | |
| $XC^-(org.)$ | mit X^- komplexiertes neutrales Ionophor C in organischer Phase | |
| z_i | Ladungszahl der Spezies i | |
| a | Konzentrationsverhältnis $c_{HA^+}/c_{A^0+HA^+}$ | |
| $a_G; a_{G_SA}$ | Grenzwinkel für Totalreflexion | [°] |
| a_{G_KS} | Grenzwinkel für Totalreflexion | [°] |
| $a_{KS}; a_{SA}$ | Einfallswinkel | [°] |
| a_{org} | Konzentrationsverhältnis $c_{HA^+(org.)}/c_{A^0+HA^+(org.)}$ | |
| ΔI_{max} | Hypsochromie | [nm] |
| e_i | molarer Extinktionskoeffizient der Spezies i | [L mol ⁻¹ cm ⁻¹] |
| l | Wellenlänge | [nm] |
| l_a | Wellenlänge im Bereich der langwelligsten Absorptionsbande eines immobilisierten Styrylacridins | [nm] |
| l_{ib} | Wellenlänge des isobestischen Punktes | [nm] |
| l_{max} | Wellenlänge des Absorptionsmaximums | [nm] |
| l_r | Wellenlänge im IR-Bereich, außerhalb der langwelligsten Absorptionsbande eines immobilisierten Styrylacridins | [nm] |
| s | Oberflächenladungsdichte bezüglich CPG-Membranen | [A s m ⁻²] |
| s' | Ladungsdichte in einer hydrophilen Immobilisierungsmatrix | [A s m ⁻²] |
| y | Oberflächenpotential | [V] |

Wichtige Materialbezeichnungen

| | |
|-----------------------|--|
| CPG | Controlled Pore Glass |
| DOS | Bis(2-ethylhexyl)adipat (Weichmacher) |
| D4 | Polyurethan-Hydrogel, kommerzielles Produkt |
| EMA | Ethylmethacrylat |
| HEMA | 2-Hydroxyethylmethacrylat |
| KTB | Kalium tetrakis-(4-chlorophenyl)-borat (Boratsalz) |
| MAA | Methacrylsäure |
| NHS | Stickstoff-Hydroxysuccinimid |
| PolyHEMA | Poly(2-Hydroxyethylmethacrylat) |
| PolyHEMA _k | kommerzielles Produkt auf Basis von PolyHEMA |
| THF | Tetrahydrofuran |
| TOP | Tris(2-ethyl-hexyl)phosphat (Weichmacher) |

Andere Abkürzungen

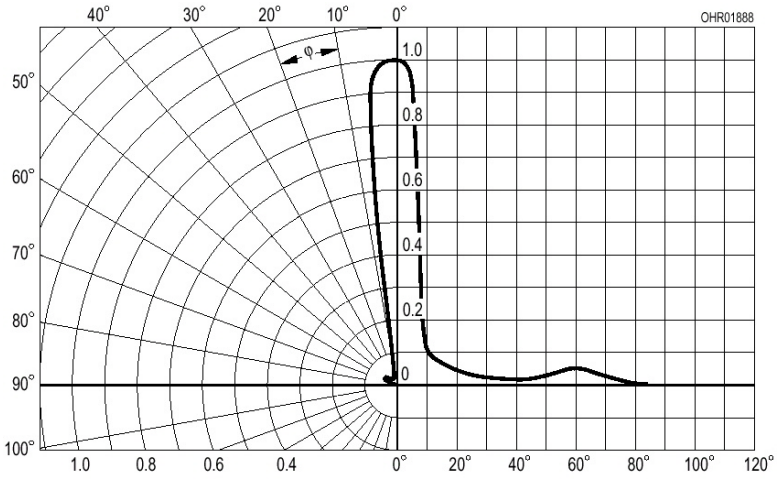
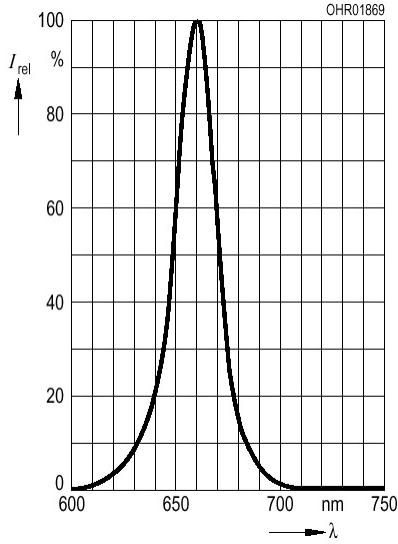
| | |
|-----|--------------------------|
| LBG | Lambert-Beersches-Gesetz |
| OV | Operationsverstärker |

Anhang A

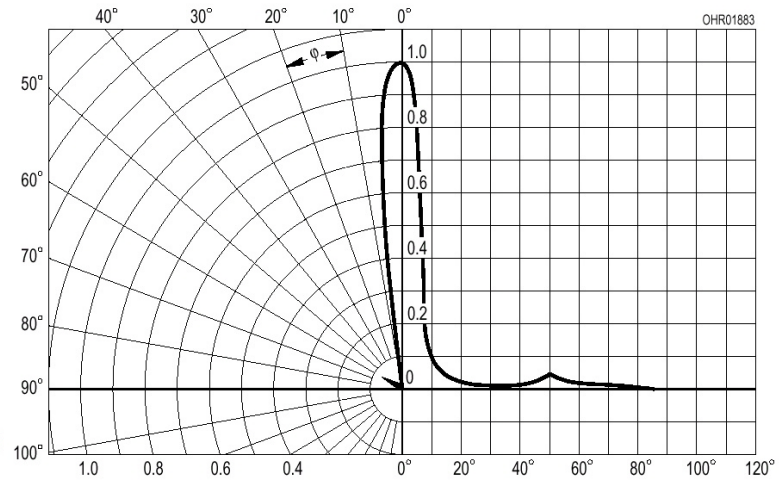
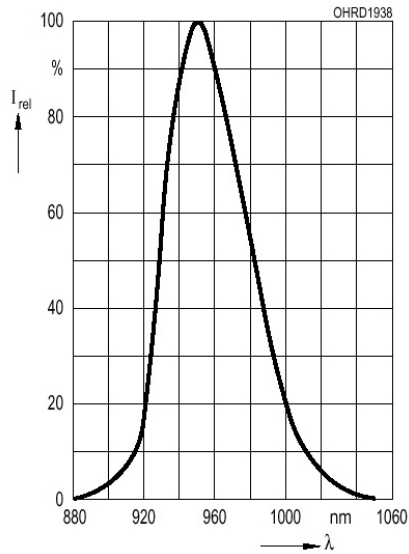
Ausgewählte Daten von eingesetzten optoelektronischen Bauelementen.

(jeweils links: Relative spektrale Emission bzw. Sensitivität; jeweils rechts: Abstrahlcharakteristik)

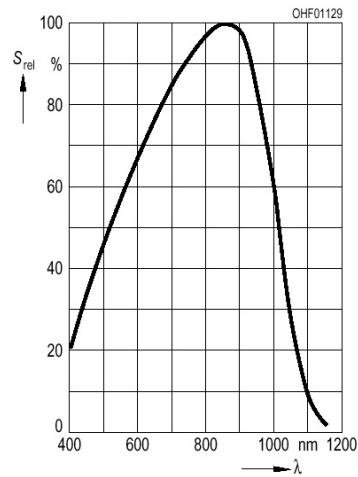
GaAlAs-Lumineszenzdiode SFH 460



GaAs-Lumineszenzdiode SFH 400

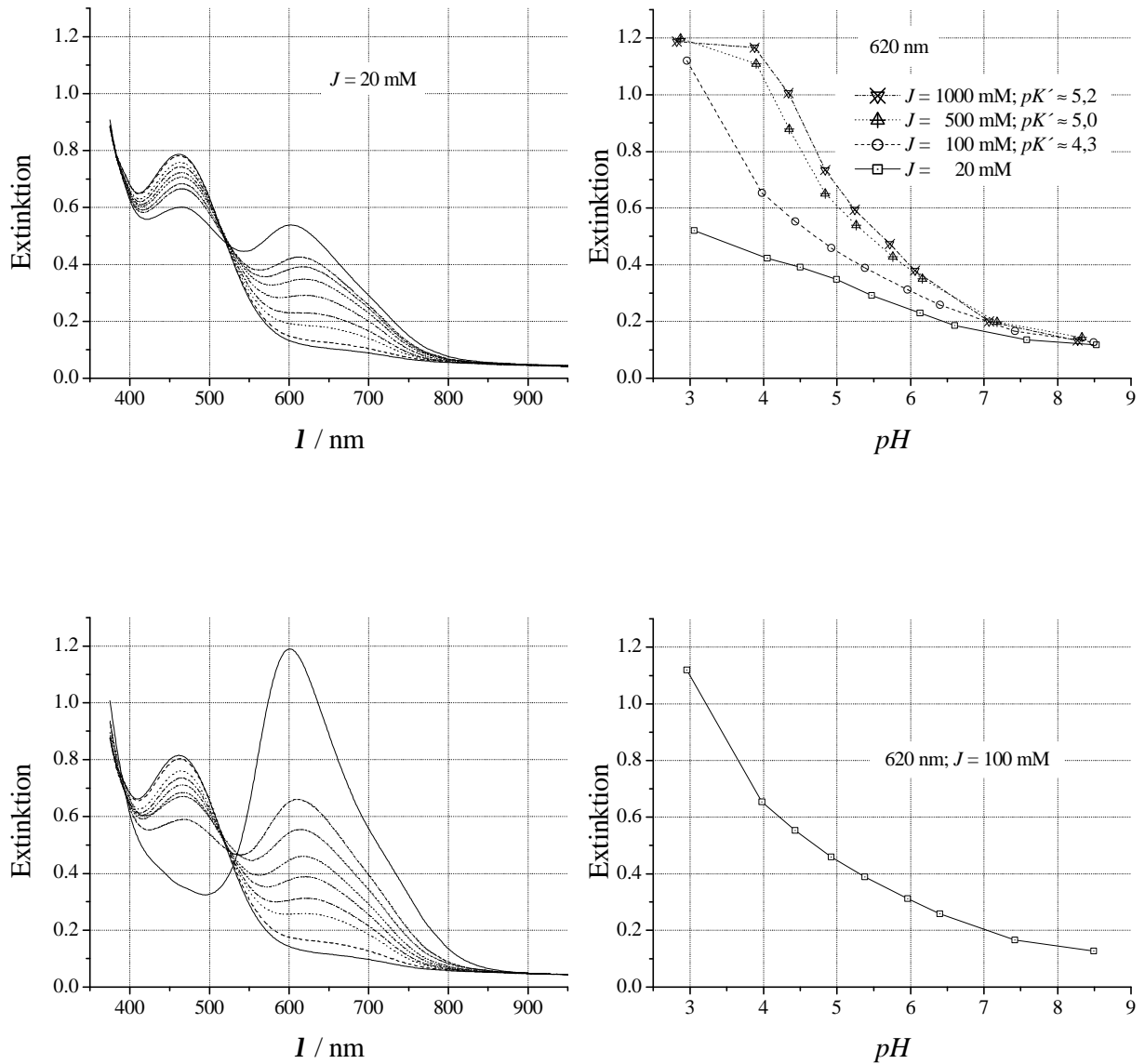


Fotodiode SFH 203 P

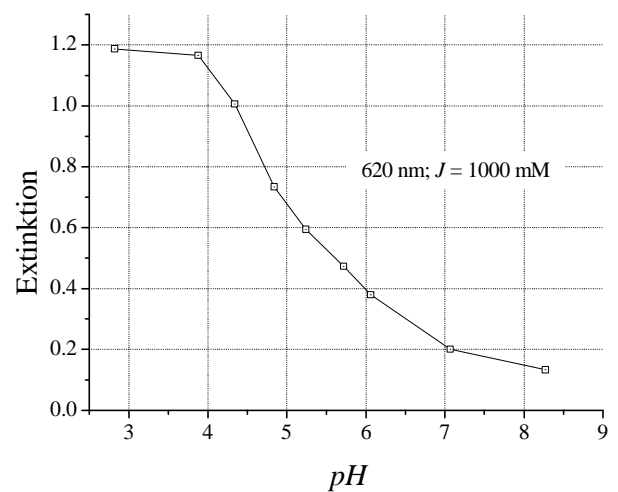
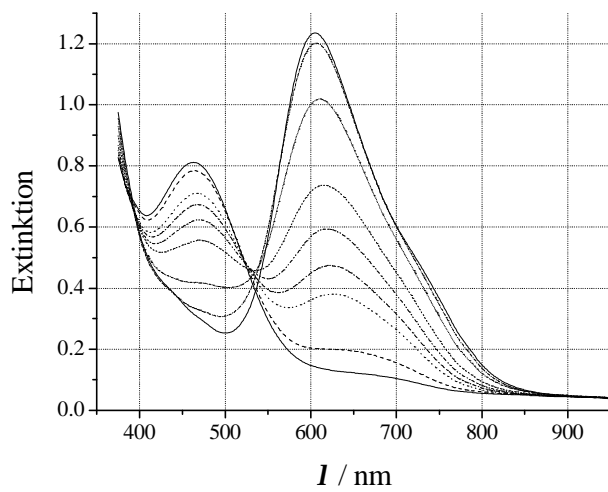
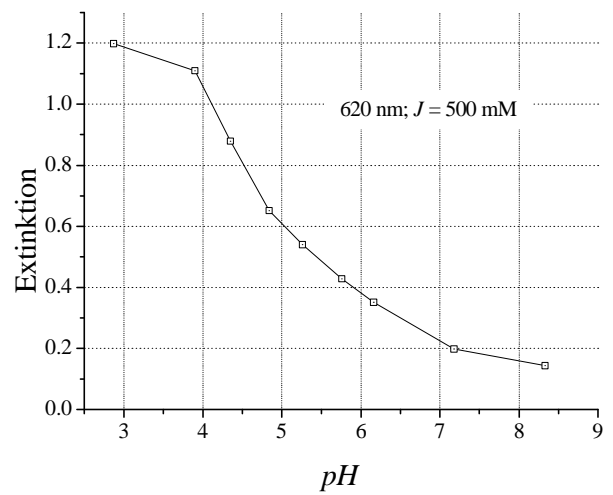
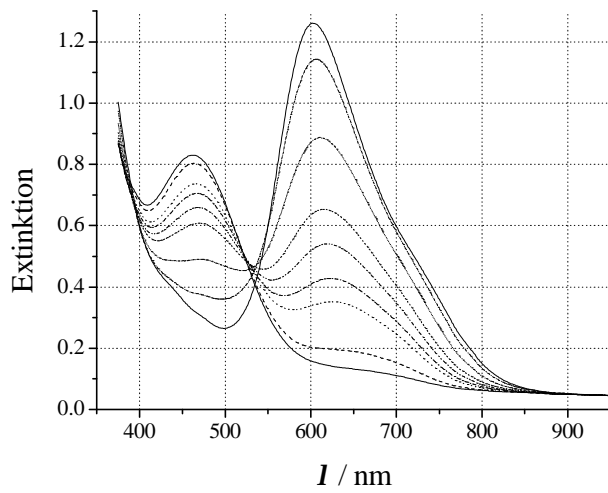


Anhang B

Auszüge von Ergebnissen für eine weitere Probe von *BS121*-CPG III (Probe 2).



Absorptionsspektren von *BS121*-GPG III (Probe 2) bei Variation des pH-Wertes (links) sowie Kalibrierkurve(n) (rechts), T-Puffer, Werte ermittelt jeweils 15 min nach Pufferwechsel, 15 Tage Lagerung.



Absorptionsspektren von *BS121*-GPG III (Probe 2) bei Variation des pH-Wertes (links) sowie Kalibrierkurve (rechts), T-Puffer, Werte ermittelt jeweils 15 min nach Pufferwechsel, 15 Tage Lagerung.

Schriftliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Insbesondere habe ich nicht die Hilfe einer kommerziellen Promotionsberatung in Anspruch genommen. Dritte haben von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form als Dissertation eingereicht und ist als Ganzes auch noch nicht veröffentlicht.

M e i ß e n, den 21.4.2004

Lebenslauf

| | | |
|----------------------------------|---------------|--|
| Name | | Ralf Müller |
| Anschrift | | Wolyniezstraße 4 01662 Meißen |
| Geburtsdatum/-ort | | 3.7.1969 in Meißen |
| Familienstand | | ledig |
| Schulbildung | 09/76 - 08/86 | Pestalozzi-Oberschule Meißen |
| | 09/90 - 08/91 | "Vorkurs für junge Facharbeiter" an der Ingenieurhochschule Mittweida Abschluss: Fachgebundene Hochschulreife Elektrotechnik |
| Wehrdienst | 11/89 - 08/90 | in Dresden |
| Studium | 09/91 - 08/95 | Studium Physikalische Technik an der Hochschule für Technik und Wirtschaft (FH) Mittweida Spezialisierung: Medizintechnik |
| Studienabschluss | 08/95 | Dipl.-Ingenieur (FH) (Note: gut) |
| Berufsausbildung | 09/86 - 07/88 | Lehre als Elektromechaniker Abschluss: Facharbeiterbrief Elektromechaniker |
| Berufserfahrung | 08/88 - 10/89 | Tätigkeit als Labormechaniker |
| | seit 09/96 | wissenschaftlicher Mitarbeiter am Kurt- Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg |
| Zusatz- qualifikation | 09/95 - 08/96 | Weiterbildungslehrgang an der Akademie für Weiterbildung und Wissenstransfer an der TU Dresden, Ausbildung zum "EU- Forschungs- und Entwicklungs-Projektleiter" |

Meißen, den 21.4.2004