

Vergleich verschiedener faseroptischer Fluoreszenzsonden

Dipl.-Phys. H. Hermes

11. November 2004

Zusammenfassung

Untersucht wurde, welchen Einfluss verschiedene faseroptische Sonden auf die Messgenauigkeit eines Fluorimeters haben. Insbesondere wurde ermittelt, welchen Einfluss die Bauform der Sonde auf die Nachweisgrenze des Fluorimeters hat. Die Untersuchung wurde mit dem Farbstoff Uranin durchgeführt.

Das Fluorimeter arbeitete mit optischen Filtern, nicht mit Monochromatoren. Diese Untersuchung ist nicht ohne weiteres auf Fluorimeter mit Monochromatoren übertragbar.

Es kamen 4 verschiedene Sonden zu Einsatz: 2 sehr einfache Sonden (Eigenbau) und je eine Sonde von Avantes und Hellma. Eine der Eigenbau-Sonden sowie die Sonde von Hellma benutzten eine 90° -Anordnung, die anderen beiden Sonden eine 180° -Anordnung.

Die Signalintensität war bei allen Sonden unterschiedlich. Allerdings ging das Signal bei kleinen Konzentrationen auf einen konstanten Wert, so dass die Nachweisgrenze bei den Eigenbau-Sonden und derjenigen der Firma Avantes ungefähr gleich war. Bei der Sonde von Hellma war die Abflachung der Signalkurve bei kleinen Konzentrationen weniger ausgeprägt, so dass diese Sonde eine deutlich niedrigere Nachweisgrenze erreicht.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Beschreibung der Sonden	2
2.1	Eigenbau, 180°-Anordnung	2
2.2	Eigenbau, 90°-Anordnung	3
2.3	Sonde der Firma Avantes	3
2.4	Hellma-Sonde	4
3	Versuchsdurchführung	4
4	Ergebnisse	6
4.1	Verbesserung der 90° Eigenbau-Sonde	6
5	Schlussfolgerungen	7

1 Einleitung

Bei vielen Messungen mit Fluorimetern ist eine möglichst niedrige Nachweisgrenze gefordert. In diesen Fällen sind alle Komponenten des Messsystems daraufhin zu optimieren. In dieser Untersuchung wurde der Einfluss der Sonde ermittelt.

Als Fluoreszenzfarbstoff wurde Uranin gewählt, da hiermit die meisten Erfahrungen vorlagen und ein entsprechend ausgerüstetes Fluorimeter zur Verfügung stand. Desweiteren sollten die Messergebnisse mit selbstgebauten Sonden vergleichbar sein, um die Nachteile sehr einfacher, kostengünstiger Sonden zu ermitteln. Diese Sonden wurden aus Kunststoff-Lichtleitern hergestellt und waren somit nicht für den UV-Bereich geeignet.

Das Fluorimeter arbeitete mit optischen Filtern, nicht mit Monochromatoren. Diese Untersuchung ist nicht ohne weiteres auf Fluorimeter mit Monochromatoren übertragbar.

2 Beschreibung der Sonden

Es wurden insgesamt 4 verschiedene Sonden untersucht. Zwei sehr einfache, selbstgebaute Sonden, die sehr preisgünstig sind. Der Preis wird vor allem durch die Arbeitszeit zum Polieren der Lichtleiter bestimmt. Weiterhin wurden Sonden der Firmen Avantes und Hellma getestet. Diese Sonden sind erheblich teurer, haben aber auch entsprechende Vorteile.



Abbildung 1: *Eigenbau-Sonde, 180°-Anordnung: Zwei Kunststofflichtleiter mit Durchmesser = $1000\ \mu\text{m}$. Durch die eine Faser wird das Anregungslicht geleitet, die andere Faser nimmt das in 180°-Richtung emittierte Licht auf und leitet es zum Detektor.*

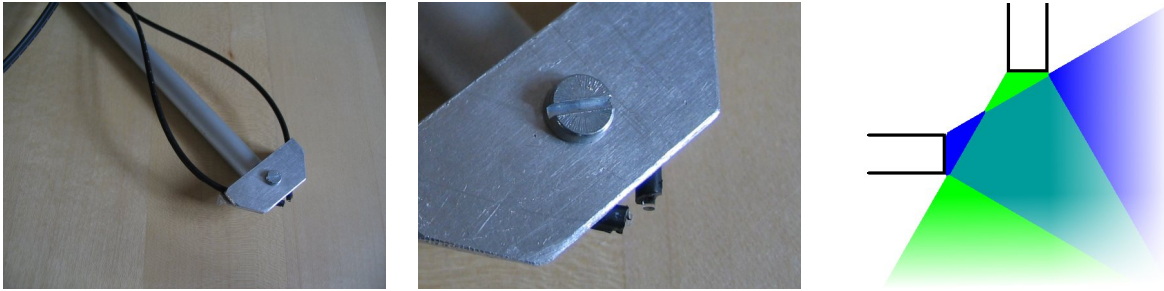


Abbildung 2: *Eigenbau-Sonde, 90°-Anordnung: Zwei Kunststofflichtleiter mit Durchmesser = $1000\ \mu\text{m}$ in 90° Anordnung. Durch die eine Faser wird das Anregungslicht geleitet, die andere Faser nimmt das in 90°-Richtung emittierte Licht auf und leitet es zum Detektor.*

2.1 Eigenbau, 180°-Anordnung

Die einfachste Sonde besteht aus einem duplex Kunststoff-Lichtleiter dessen optische Fasern parallel enden (siehe Abb. 1). Das aus der einen Faser austretende Licht regt den gelösten Farbstoff zur Fluoreszenz an (in Abb. 1 rechts, blau). Derjenige Teil des Fluoreszenzlichts, der in die zweite Faser einfällt (grün) trägt zum Signal bei.

Die Sonde ist sehr einfach herstellbar. Vorteil sind die geringen Kosten. Nachteil ist die mechanische Empfindlichkeit und die nicht vorhandene Abschirmung von Umgebungslicht. Hier wurde eine Kunststofffaser benutzt, prinzipiell wäre aber auch jede andere Faser (z.B. Quarzglas-) denkbar. Damit wäre dann auch eine Messung im UV-Bereich möglich.

Es ist bei einer Messung darauf zu achten, dass sich der Sonde gegenüber keine reflektierende Wandung befindet, da reflektiertes Licht direkt in die zum Detektor führende Faser gelangen kann.

2.2 Eigenbau, 90°-Anordnung

Abbildung 2 zeigt eine Abwandlung der oben beschriebenen Sonde. hier stehen die Fasern senkrecht zueinander. Dies vermindert die Gefahr von Reflektionen. Es muss allerdings darauf geachtet werden, dass kein Licht direkt von der Anregungsseite in die Detektionsfaser gelangt.



Abbildung 3: Die Sonde von Avantes: Links die Sonde mit Reflektor, in der Mitte der abgeschraubte Reflektor. Rechts ist die ringförmige Anordnung der Anregungsfasern um die Detektionsfaser zu sehen.



Abbildung 4: Die Sonde von Hellma: Der Sondenkopf besteht aus einem Quarzglaskörper in einem Edelmantel. Der Glaskörper sorgt für eine 90° Anordnung von Anregungs- und Detektionslicht (rechtes Bild).

2.3 Sonde der Firma Avantes

Die Sonde der Firma Avantes benutzt im Prinzip eine 180°-Anordnung. Die zwölf 200 μm Anregungsfasern sitzen ringförmig um die 600 μm Detektionsfaser. Der Sondenkopf besteht aus einem zylindrischen Edelmantel ($\varnothing = 12 \text{ mm}$) Auf dem Sondenkopf kann ein Reflektor befestigt werden, der das Licht umlenkt und die Sonde vor Einstrahlung von Fremdlicht schützt.

2.4 Hellma-Sonde

Die Sonde der Firma Hellma besteht aus einem Glaskörper, in den die Lichtleiter eingebettet sind. Gegen mechanische Beschädigung und das Eindringen von Fremdlicht ist dieser durch ein Edelmantelrohr geschützt.

Der Glaskörper beinhaltet u.a. ein Prisma, welches das Anregungslicht umlenkt, so daß die Sonde in 90°-Anordnung betrieben wird.

Durch den relativ komplexen Aufbau der Sonde kann sich beim Eintauchen in die Probenflüssigkeit im Probenraum ein Luftpneinchluss bilden, der die Messung verfälscht. Dieses kann beim festen Einbau der Sonde durch eine günstige Lage bzw. Durchströmen der Sonde vermieden werden. Das Rühren im Becherglas (Siehe Kapitel 3) reichte nicht immer aus, um diesen Luftpneinchluss zu beseitigen. Meist ließ sich dieser jedoch durch ein Schräghalten der Sonde austreiben.

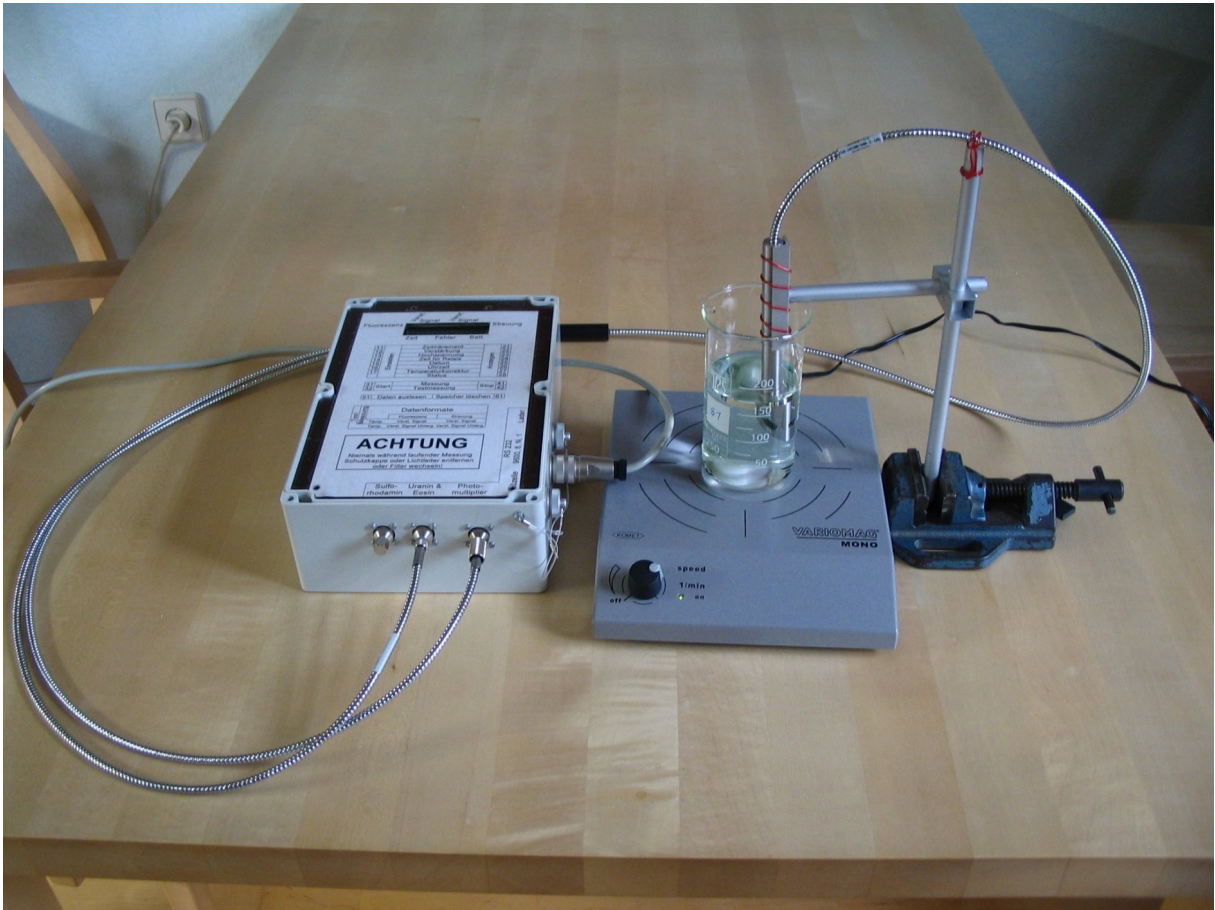


Abbildung 5: Der Versuchsaufbau: Die Sonden wurden senkrecht in ein Becherglas getaucht. Während der Messung wurde die Lösung gerührt.

3 Versuchsdurchführung

Für die Versuchsdurchführung wurde eine Verdünnungsreihe von 9 Lösungen Uranin angesetzt. Die Konzentration wurde von 81 ppb ausgehend jeweils gedrittelt.

Zur Messung wurden die Bechergläser mit den Lösungen auf einen Magnetrührer gestellt und die Sonde von oben senkrecht eingesetzt (siehe Abb.5).

Beginnend mit Wasser ohne Zusatz von Farbstoff wurden die Lösungen mit Aufsteigender Konzentration gemessen.

4 Ergebnisse

Die Messergebnisse sind in Abbildung 6 zusammengestellt.

Die beiden Eigenbausonden und die von Avantes zeigen einen ähnlichen Verlauf. Der höhere Signalpegel bei den Eigenbau-Sonden ist auf den größeren Lichtleiterquerschnitt zurückzuführen.

Bei kleinen Konzentrationen flacht das Signal ab und geht gegen den Signalpegel bei 0 ppm. Dass dieser > 0 ist, liegt daran, dass Anregungslicht in die Detektionsfaser ge-

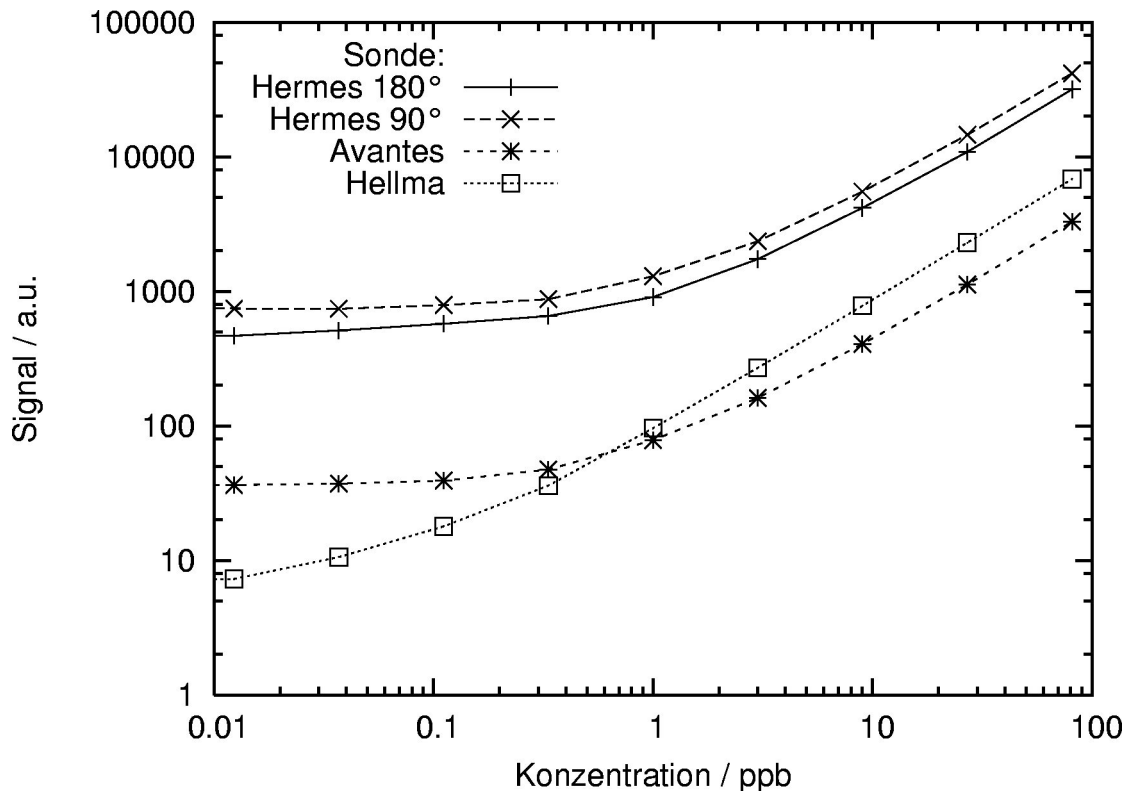


Abbildung 6: Die Messergebnisse der Verschiedenen Sonden im Vergleich.

langt. Bei der 180° Anordnung kann dies durch Reflexion z.B. an Gefäßwandungen geschehen. Bei der 90° Anordnung kann unter Umständen direkt Licht von einem Lichtleiter in den anderen fallen (siehe unten). Da die eingesetzten optischen Filter zur Trennung von Anregungs- und Fluoreszenzlicht nicht ideal sind, kann in diesem Fall doch etwas vom Anregungslicht zum Detektor gelangen und so das Messergebnis verfälschen.

Die Nachweisgrenze für diese Sonden liegt bei etwa 1 ppb. Sie wird nicht durch die absolute Höhe des Signalpegels beschränkt, sondern durch den oben beschriebenen Effekt.

Die Sonde von Hellma arbeitet in 90°-Anordnung und ist so konstruiert, dass wenig vom Anregungslicht in die Detektionsfaser gelangen kann. Dementsprechend ist die Nachweisgrenze deutlich niedriger.

4.1 Verbesserung der 90° Eigenbau-Sonde

Ausgehend von diesen Überlegungen wurde eine verbesserte Version der Eigenbausonde angefertigt. Ein kleines Blech sollte verhindern, dass Anregungslicht in die Detektionsfaser gelangt. Das Ergebnis ist in Abbildung 7 gezeigt. Das Verhalten der Sonde reicht nun an das der Firma Hellma heran.

5 Schlussfolgerungen

Es lassen sich relativ einfach Sonden bauen, die optisch an kommerziell verfügbaren Sonden herankommen. Die Vorteile kommerzieller Sonden liegen in der mechanischen Stabilität und chemischen Resistenz.

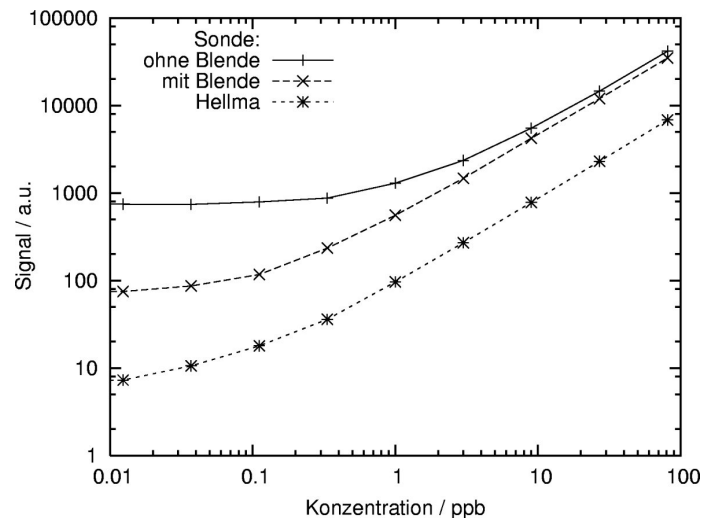
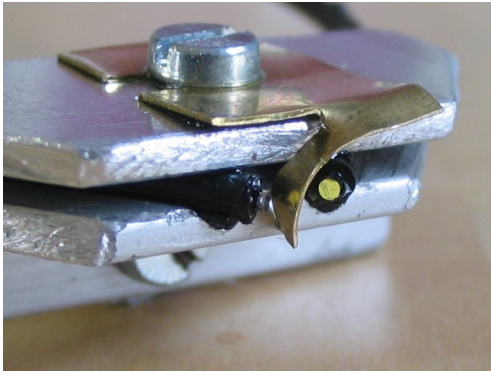


Abbildung 7: Verbesserung der 90°-Eigenbausonde: Ein kleines Blech schattet die Detektionsfaser ab. Die Nachweisgrenze lässt sich dadurch deutlich steigern.

Ein weiteres Argument für diese Sonden ist die gleichmäßigere Qualität.

Ein Eigenbau lohnt sich dann, wenn mit einer sehr einfachen Sonde gemessen werden kann und/oder große Stückzahlen benötigt werden. Zu Bedenken sind auch Arbeitszeit für Konstruktion, Bau und Test komplexerer Sonden, sowie evtl. Einschränkungen bei den Fertigungsmöglichkeiten.