

LDA-LiF System zur Untersuchung grossräumiger kohärenter Strukturen in flacher turbulenter Strömung

C.F. Graf v. Carmer, Institut für Hydromechanik, Universität Karlsruhe

1 Einleitung

Punkt- und flächenorientierte Verfahren zur Erfassung von Konzentrationen wassergelöster Stoffe mit Hilfe Laser induzierter Fluoreszenz (LiF) werden seit mehr als einer Dekade erfolgreich eingesetzt, eg. WALKER (1987), ARCOUMANIS ET AL. (1990) für punktuelle Messungen, DEUSCH ET AL. (1996), CHEN & JIRKA (1999), SAKAKIBARA & ADRIAN (1999) für flächige Verfahren. Auch kombinierte Verfahren zur simultanen Bestimmung von Strömungsgeschwindigkeiten und Stoffkonzentrationen sind jüngst dokumentiert worden, eg. LEMOINE ET AL. (1996), COWEN & CHANG (1998). Zur Untersuchung der Turbulenzeigenschaften sowie des Impuls- und Massentransports von quasi-zweidimensionalen Wirbelstrukturen in flacher ebener Scherströmung wird hier der Einsatz eines **on-axis back-scatter LDA-LiF Systems** bei Konzentrationen des Fluoreszenz-Farbstoffes Rhodamin B von bis zu 0,5 mg/l vorgestellt. Mit dieser Messkonfiguration ist es möglich, die in den vorliegenden Strömungssituationen sehr dynamischen Massenfluxe bis in die Zeitskalen 3-dimensionaler Turbulenz aufgelöst zu erfassen. Bei Farbstoff-Konzentrationen dieser Größenordnung ist die Anwendung eines linearen Zusammenhangs zwischen Intensität der Anregung und Stoffkonzentration im Fluid völlig inadequat, daher wird ein **erweitertes Übertragungsmodell für hohe Konzentrationen** vorgeschlagen und kalibriert.

2 Messsystem für Laser induzierte Fluoreszenz

2.1 Fluoreszenz: Mechanismen und Stoffeigenschaften

Zur Verwendung in einem kombinierten LDA-LiF System wird ein Fluoreszenz-Farbstoff benötigt, welcher bei einer für die LDA erzeugten Laser-Wellenlänge zur Fluoreszenz anregbar ist. Das Emissionsmaximum muss dagegen möglichst weit von den genutzten LDA-Wellenlängen entfernt sein, um eine gute Signaltrennung zwischen LDA und LiF zu gewährleisten. Als Voraussetzung für eine gute Signalqualität sollte die emittierte Fluoreszenz-Intensität und damit die Quanten-Effizienz des Farbstoffes möglichst groß sein. Schliesslich sollte der Farbstoff bei hohen Anregungsintensitäten möglichst Photo-stabil sein, ein deutlicher Zerfall während der Bestrahlung durch Laserlicht ist nicht erwünscht. Ferner sind als Randbedingungen u.a. Löslichkeit, Toxizität, Entsorgbarkeit, Verfügbarkeit und Preis zu berücksichtigen.

Bei Verwendung eines Ar^+ -Lasers kommt wegen ihrer spektralen Verteilungen lediglich die Gruppe der Xanthen-Farbstoffe (esp. Uranin und Rhodamine) als Fluoreszenz-Farbstoff für ein LiF Messsystem in Betracht. **Uranin**, wasserlöslich, (i.e. Fluoreszeinnatrium) ist ein weitverbreiteter, wenig toxischer

Farbstoff, der sehr gut nachweisbar, wenig sorbtiv und preisgünstig ist. Dessen Extinktionsmaximum bei 491 nm stimmt sehr gut mit der blauen Wellenlänge 488 nm der LDA überein und garantiert so eine optimale Anregung. Leider fällt jedoch das Emissionsmaximum bei 512 nm fast mit der grünen LDA-Wellenlänge bei 514,5 nm zusammen. Weiterhin ist Uranin nicht ausreichend photo-stabil. Ein weiterer möglicher Xanthen-Farbstoff, das sog. **Eosin**, kommt wegen seiner starken Lichtempfindlichkeit ebenfalls nicht in Betracht. Aus der Klasse der **Rhodamine** lassen sich in erster Linie Rhodamin B und Sulforhodamin B verwenden. Gegenüber Rhodamin B erweist sich Sulforhodamin B als wenig sorbtiv, es ist außerdem sehr licht- und pH-beständig.

Für das hier eingesetzte LDA-LiF System werden als mögliche Fluoreszenz-Farbstoffe **Sulforhodamin B** und **Rhodamin B** verwendet. Der letztgenannte Stoff weist eine höhere Extinktion auf und mit ihm liegen Messungen in anderen LiF Systemen vor, daher wird für die vorgestellten Ergebnisse zunächst Rhodamin B verwendet. Gleichzeitig wird auch die prinzipielle Eignung des wegen seiner geringeren Sorbtivität im praktischen Einsatz vorzuziehenden Sulforhodamin B bestätigt. In den Fluoreszenz-Spektren weist Rhodamin B ein Hauptmaximum der Extinktion bei 554 nm auf, das Emissionsmaximum liegt deutlich abgesetzt bei 576 nm. Bild 1 visualisiert die Fluoreszenz-Spektren von Rhodamin B zusammen mit einer Anregungswellenlänge von 514,5 nm und der Filter-Kennlinie 590 nm \pm 10 nm. In Tabelle 1 werden die wichtigsten Eigenschaften der gewählten Rhodamine im Vergleich zu Uranin aufgeführt.

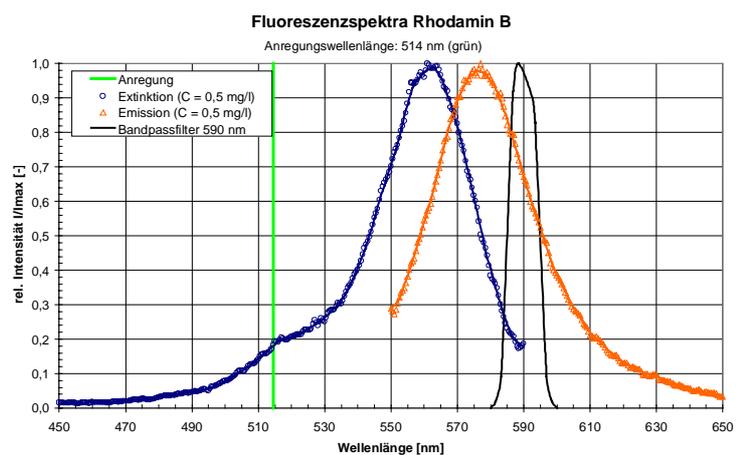


Bild 1: Extinktions-, Emissionsspektrum von Rhodamin B sowie Bandpassfilter zur Signaltrennung der LiF bei Anregungswellenlänge $\lambda_a = 514,5$ nm

	Rhodamin B	Sulforhodamin B	Uranin
C.I. Nr., Bezeichnung	45170 Basic Violet 10	45100 Acid Red 52	45350 Acid Yellow 73
Formel	$C_{28}H_{31}N_2O_3Cl$	$C_{27}H_{29}O_7N_2S_2Na$	$C_{20}H_{10}O_5Na_2$
Molmasse	479,02	580,65	376,28
Extinktionsmaxima [nm]	554 520, 355, 300	564 525, 342	491 322
Emissionsmaximum [nm]	576	583	512
Spezifische dek. Extinktion [$cm^{-1}mg^{-1}$]	0,227	0,155	0,2001
Molare dek. Extinktion [$cm^{-1}mol^{-1}$]	108000	89900	68130

Tabelle 1: Eingesetzte Fluoreszenz-Farbstoffe; vgl. GREEN (1990), KÄSS (1992)

2.2 Erweitertes Modell zur Beschreibung der konzentrationsabhängigen Fluoreszenz-Intensität

2.2.1 Grundlage einer Fluoreszenzintensität - Konzentrations Beziehung

Die beobachtbare Fluoreszenz-Intensität $I_f(z)$ an einem beliebigen Punkt b des Anregungsstrahles beträgt abhängig von der dortigen Konzentration $C(b)$ unter Vernachlässigung von Abschwächungseffekten des emittierten Lichtes der Wellenlänge λ_e zwischen Messvolumen und Empfänger:

$$I_f(b) = I_e(b) A \Phi L \varepsilon C(b) \quad (1)$$

wobei A der relative Öffnungswinkel des Empfängers [$^\circ/^\circ$], L die Länge des Messvolumens, Φ die Quanteneffizienz und ε der Extinktionskoeffizient sind. Die konzentrationsbedingte Strahlabschwächung der Anregung bezogen auf die Anfangsintensität I_0 beträgt zwischen Lichtquelle und Messvolumen

$$I_e(b) = I_0 e^{-\varepsilon \int_0^b C dz} \quad (2)$$

Für die Fluoreszenz-Intensität abhängig von der Anfangsintensität I_0 wiederum an einer Stelle b ergibt sich im Falle einer hinreichend¹ geringen Konzentration C im Fluid als linearer Zusammenhang

$$\begin{aligned} I_e(b) &= I_0 \\ I_f(b) &= I_0 A \Phi \varepsilon L C(b) \end{aligned} \quad (3)$$

2.2.2 Ursachen für eine Variation der Fluoreszenz-Intensität

Mit steigender Konzentration des Farbstoffs wird die Abweichung von einer direkten Proportionalität zur Fluoreszenz-Intensität immer gravierender und darf nicht mehr vernachlässigt werden. Die Größe der Fluoreszenz-Intensität, die letztendlich von einem Messsystem detektierbar ist, wird von einer Vielzahl von Faktoren bestimmt, welche sich grob gliedern lassen in

- Abschwächung der **Intensitäten der anregenden/emittierten Strahlen** (Transmissivität optischer Komponenten, konzentrationsbedingte Strahlabschwächung, trübungsbedingte Strahlabschwächung),
- **Variation der Quanteneffizienz** (Temperaturabhängigkeit, pH-Wert Abhängigkeit, Abhängigkeit von Wellenlänge der Anregung λ_a),
- **Quenching-Effekte** (Konzentrations-Quenching, Sauerstoff-Quenching, Quenching durch zusätzliche Stoffe),
- **weitere Ursachen** (photochemische Dekomposition, Sättigung der Absorption, optischer Aufbau).

¹ GUILBAULT (1973) stellt fest, dass eine Lösung weniger als 5% des einfallenden Lichts absorbieren darf, um noch eine Linearität zu gewährleisten. WALKER (1987) gibt als Abschätzung für die maximal zulässige Konzentration, bevor eine signifikante Strahlabschwächung innerhalb eines 10 mm langen Durchgangsweges auftritt, eine Größe von etwa 10^{-7} mol/l oder 37,6 $\mu\text{g/l}$ für Uranin an (entsprechend 47,9 $\mu\text{g/l}$ für Rhodamin B und 58,1 $\mu\text{g/l}$ für Sulforhodamin B).

Diejenigen Effekte, welche bei der Verwendung von Sulfo- und Rhodamin B im vorliegenden Einsatzfall massgeblich zu einem geänderten I_f - C Zusammenhang beitragen, werden identifiziert und nachfolgend in ein erweitertes Modell implementiert. Eine detailliertere Analyse wird an anderer Stelle präsentiert.

2.2.3 Implementation von Abschwächungseffekten

Abschwächung der Anregungs- und Emissionsintensität

Die Abschwächung der Ausgangsintensität I_0 des Anregungsstrahls der Wellenlänge λ_a beim Durchgang durch ein Trägerfluid führt zu einer geringeren Anregungsintensität I_e im Messvolumen und allein daher zu einem gegenüber I_0 abgeschwächten Luminiszenz-Signal I_f . Darüber hinaus unterliegt das aus dem Messvolumen mit I_e emittierte Signal der Wellenlänge λ_e auf dem Weg durch das Trägerfluid zum Empfänger weiterer Abschwächung. Die Reduktion der Strahlintensitäten ist im wesentlichen von den im Trägerfluid vorherrschenden Arten und Konzentrationen des Fluoreszenz-Farbstoffes, des LDA-seedings sowie unbeabsichtigter Trübungen abhängig.

Die **konzentrationsbedingte Abnahme der Strahlintensität** der Anregung wird durch einen exponentiellen Term in der Fluoreszenz-Gleichung berücksichtigt, für welchen der Extinktionskoeffizient ε des Fluoreszenz-Farbstoffes bekannt sein muss. Zur Bestimmung von ε wird die Abschwächung der Leistung der Anregungsstrahlen beim Durchgang durch ein Lösungsvolumen bekannter Konzentration gemessen. Bild 2 zeigt den Verlauf der bezogenen Strahlleistung mit variabler Rhodamin B Konzentration bei konstanter Durchgangslänge $b = 75 \text{ mm}$. Als Referenz-Leistung I_{ref} dient die Leistung beim Durchgang durch eine Lösung der Konzentration $C_{R,ref} = 0 \text{ } \mu\text{g/l}$. Wenn die Lösungstemperatur konstant gehalten wird, ergibt sich der Zusammenhang

$$I_e/I_{e,ref} = \exp(-b\varepsilon C) \quad (4)$$

Temperaturabhängigkeit der Quanteneffizienz

In den meisten organischen Fluoreszenz-Farbstoffen ist die Quanteneffizienz Φ temperaturabhängig. Die Änderung der Fluoreszenz-Intensität ist in der Regel klein, kann aber beispielsweise bei Rhodamin B etwa 2 %/K betragen. Der Extinktionskoeffizient ε dagegen weist keine signifikante Temperaturabhängigkeit auf, er beträgt bei Rhodamin B etwa 0,05 %/K (SAKAKIBARA & ADRIAN, 1999). Die Temperaturabhängigkeit des hier eingesetzten Fluoreszenz-Farbstoffes wird daher dessen Quanteneffizienz zugeschrieben, der Extinktionskoeffizient wird als praktisch temperaturinvariant angenommen.

Messungen der Fluoreszenz-Variation mit der Temperatur bei konstanter homogener Rhodamin B Konzentration von 50 $\mu\text{g/l}$ sind in Bild 3 dargestellt. Um die Reduktion der Quanteneffizienz Φ und damit die Abschwächung der Fluoreszenz mit zunehmender Temperatur zu erfassen, wird ein exponentieller

Ansatz verwendet, der sich hier auf eine Referenztemperatur T_0 von 20 °C bezieht.

$$\Phi = \Phi_{T_0} \exp(m_T(1 - T/T_0)) \quad (5)$$

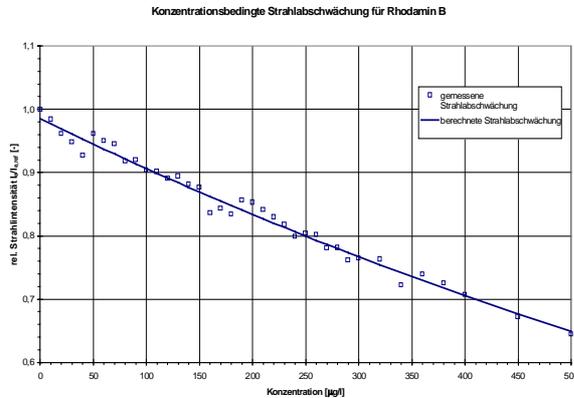


Bild 2: Abhängigkeit der relativen Strahlleistung von der Rhodamin B Konzentration bei Durchgangslänge $b = 75 \text{ mm}$

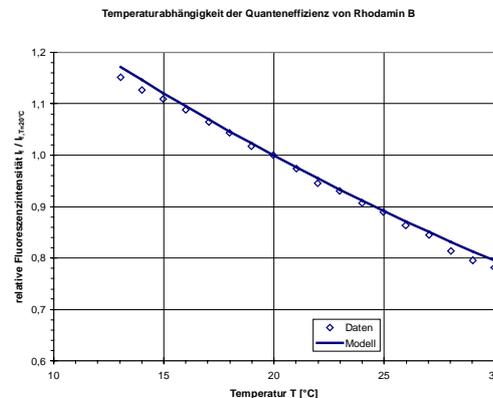


Bild 3: Temperaturabhängigkeit der Quanteneffizienz von Rhodamin B

Abschwächung durch Konzentrations-Quenching

Die Auswirkung einer Variation der Farbstoff-Konzentration nur im Messvolumen auf die erfasste Fluoreszenz-Intensität wird quantifiziert, wenn die Strahldurchgangslänge b durch die Lösung möglichst kurz gehalten wird, so dass konzentrationsbedingte Strahlabschwächung vernachlässigt werden kann. Die Lösungstemperatur wird erfasst und der Temperatureinfluss auf die Quanteneffizienz mit einem exponentiellen Term gemäß Gleichung (5) berücksichtigt. Die auf eine Referenzkonzentration von $C_{ref} = 50 \mu\text{g/l}$ bezogenen Fluoreszenz-Intensitäten zeigen ein exponentielles Verhalten, welches beschrieben werden kann durch

$$\frac{I_f}{I_{f,ref}} = \frac{C}{C_{ref}} \exp \left[m_T \left(\frac{T_{ref} - T}{T_0} \right) \right] \exp \left[-q_c (C - C_{ref}) \right] \quad (6)$$

wobei q_c [m^3/kg] ein konzentrationsbedingter Quenching-Koeffizient ist.

Der Fehler, der durch die Vernachlässigung dieses Quenching Effektes entsteht, erreicht 1 Prozent bei $C = 40 \mu\text{g/l}$ und 10 Prozent bei $C = 400 \mu\text{g/l}$ Rhodamin B Konzentration.

2.2.4 Resultierender C- I_f Zusammenhang

Zur Beschreibung der detektierten Fluoreszenz-Intensität I_f werden folgende Abschwächungen und Abhängigkeiten berücksichtigt:

- Abminderung der empfangenen gegenüber der eingestrahnten Intensität aufgrund optischer Bauteile im Strahlengang durch einen Wirkungsgrad η_{opt} ,
- Konzentrationsbedingte Abminderung der Extinktions-Intensität I_e gegenüber I_0 mit exponentiellem Term gemäß Gleichung (4) unter Bestimmung eines Extinktions-Koeffizienten ϵ ,

- Temperaturabhängigkeit der Quanteneffizienz Φ gemäß Gleichung (5) unter Bestimmung eines Temperatur-Koeffizienten m_T ,
- Konzentrationsbedingte Abminderung der Fluoreszenz-Intensität im Messvolumen (i.e. Konzentrations-Quenching) gemäß Gleichung (6) unter Bestimmung eines Quenching-Koeffizienten q_c .

Zusammenfassend ergibt sich für den Zusammenhang zwischen tatsächlich gemessener Fluoreszenz-Intensität I_f und Farbstoff-Konzentration C die aus Gleichung (3) **erweiterte Form für eine homogene Konzentrationsverteilung** eines Fluoreszenz-Farbstoffes

$$I_f = I_0 \eta_{opt} A L \Phi_{T_0} \varepsilon C \exp[-b\varepsilon C] \exp[-q_c C] \exp[m_T (1 - T/T_0)] \quad (7)$$

wobei	I_0	[W]	gesamte eingestrahelte Intensität am Sondenkopf
	η_{opt}	[-]	Wirkungsgrad optischer Bauteile im Strahlengang
	A	[-]	Anteil des detektierbaren am emittierten Licht
	L	[m]	Längenausdehnung des Messvolumens
	Φ_{T_0}	[-]	Quanteneffizienz bei Referenztemperatur T_0
	ε	[m ² /kg]	Extinktions-Koeffizient
	C	[kg/m ³]	Farbstoff-Konzentration (konstant im Strahlengang)
	b	[m]	Länge des Durchgangsweges des Anregungsstrahls
	q_c	[m ³ /kg]	Quenching-Koeffizient
	m_T	[-]	Temperatur-Koeffizient

Für die Implementierung der Konzentrationsmessung in den Messaufbau wird zusätzlich eine Übertragungskonstante von dem am Photomultiplier anliegenden Spannungssignal U_f auf die entsprechende Fluoreszenz-Intensität benötigt. Wegen der gegenseitigen Abhängigkeit dieser Übertragungskonstante und der ebenfalls noch unbekanntem Quanteneffizienz Φ wird hier lediglich das Produkt beider Parameter quantifiziert. Eine Bestimmung der Quanteneffizienz des Fluoreszenz-Farbstoffes ist jedoch aus einer spektrofluorometrischen Vergleichsmessung problemlos möglich. Der Parameter P_0 beinhaltet der Übersichtlichkeit halber außerdem die durch die Empfangsoptik festgelegten Größen A und L . Um die variable Verstärkung des Photomultipliers berücksichtigen zu können, wird der Bestimmungsgleichung ein Verstärkungsfaktor f_v hinzugefügt, welcher der einzige, bei jeder Inbetriebnahme der LDA-LiF erneut zu bestimmende Faktor ist. Aus Gleichung (7) ergibt sich so als **gerätespezifische Umrechnungsgleichung**

$$U_f = I_0 \eta_{opt} f_v P_0 \varepsilon C \exp[-C(b\varepsilon + q_c)] \exp[m_T (1 - T/T_0)] \quad (8)$$

wobei	U_f	[V]	Spannungssignal der LiF
	f_v	[-]	Verstärkungsfaktor infolge von der Kalibrierung abweichender Signalverstärkung,
	P_0	[Vm/W]	Produkt aus Umrechnungskonstante, Quanteneffizienz, empfangenem Lichtanteil A und Längenausdehnung L des Messvolumens

Die Anwendbarkeit der Übertragungsgleichung von gemessenen Fluoreszenz-Intensitäten auf Stoffkonzentrationen zeigt Bild 4 für unterschiedliche Strahldurchgangslängen.

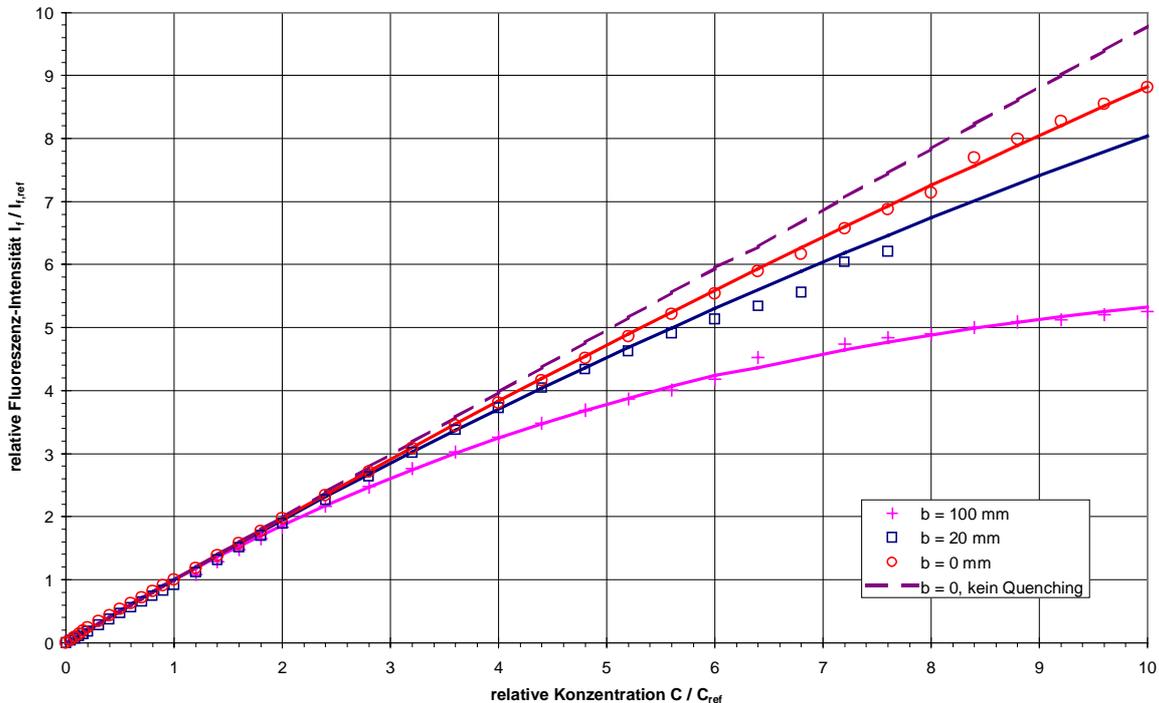


Bild 4: Normierte Fluoreszenz-Intensitäten in Abhängigkeit von Rhodamin B Konzentration zur Eichung und Verifizierung der Übertragungsgleichung (8). Referenzkonzentration $C_{ref} = 50 \mu\text{g/l}$

3 Einsatzbeispiel eines kombiniertes LDA-LiF System

Der Transport von Impuls und Masse in flacher ebener turbulenter Scherströmung, in welche durch die Umströmung eines kreiszylindrischen Körpers absolute und konvektive Instabilitäten eingebracht werden, soll exemplarisch die Anwendung des LDA-LiF Systems des Flachwasser-Versuchsstands am Institut für Hydromechanik aufzeigen. Zylindrische Störkörper mit einem Durchmesser $D > H$ rufen eine zusätzliche transversale Scherung der infolge Sohlereibung kontinuierlich vertikal gescherten Flachwasserströmung hervor. Treten Ablösungen auf, so entstehen groß-skalige quasi-zweidimensionale Wirbelstrukturen mit normal zur Sohle orientierten Wirbelvektoren, welche einen Großteil der zusätzlichen turbulenten kinetischen Energie enthalten und konvektiv transportieren. Ebenso dominieren sie Stofffluss und –ausbreitung im Nachlauf solcher Inselkörper.

Während Bild 5 als typische Strömungssituation eine Wirbelstrasse bei $Re_D = 44.000$ zeigt, visualisiert Bild 6 eine entsprechende Zeithistorie der gemessenen horizontalen Geschwindigkeitskomponenten und der Rhodamin B Konzentration, woraus sämtliche Korrelationen und spektralen Energiedichte-

Verteilungen gewonnen werden können. Zu beachten ist, dass es sich hier um absolute Größen der Konzentration handelt, demzufolge ist eine exakte Quantifizierung der Stoffflüsse möglich.

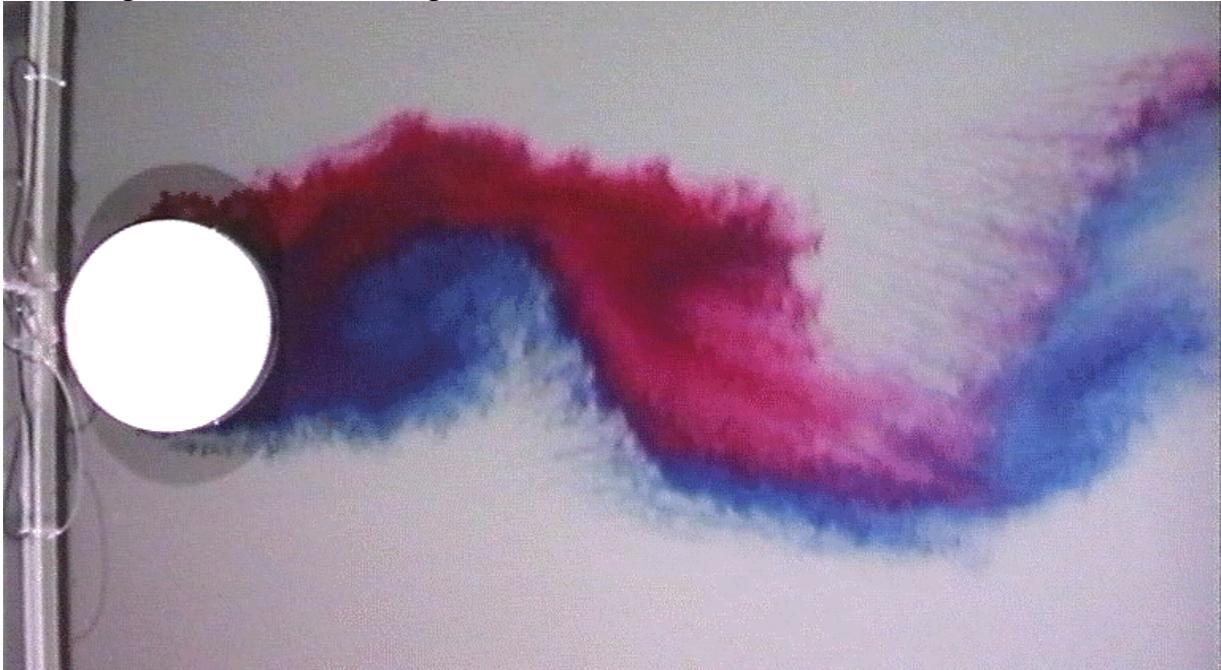


Bild 5: Wirbelstraße im Zylindernachlauf einer turbulenten Flachwasserströmung (Tiefe $H = 30 \text{ mm}$) bei $Re_D = 44.000$

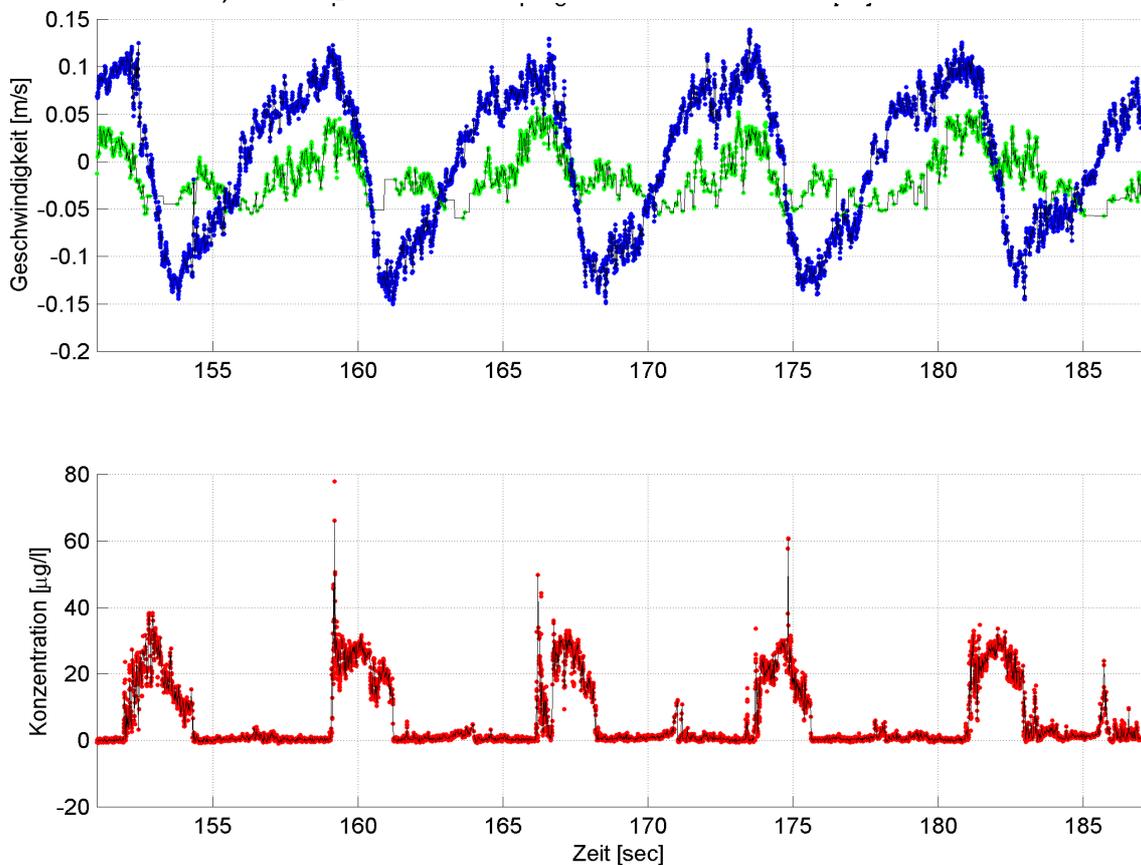


Bild 6: Zeitlicher Verlauf der absoluten Größen der horizontalen Geschwindigkeitskomponenten und der Konzentration einer LDA-LiF Messung

Literatur

- Andresen, P.; Strube, G. (1994): Laser induced Fluorescence. in: Mayinger, Franz (Hrsg., 1994): Optical Measurements. Techniques and Applications. Springer-Verlag Berlin, 243-272.
- Arcoumanis, C.; McGuirk, J.J.; Palma, J.M.L.M. (1990): On the use of fluorescent dyes for concentration measurements in water flows. *Exp. Fluids*, 10: 177-180.
- Chen, D.; Jirka, G.H. (1999): LIF Study of Plane Jet Bounded in Shallow Water Layer. *J. Hydr. Eng.*, 125(8): 817-826.
- Cowen, E.A.; Chang, K. (1998): Scalar Flux Velocimetry. ASCE Engineering Mechanics: Proceedings of the 12th conference.
- Crimaldi, J.P. (1997): The effect of photobleaching and velocity fluctuations on single-point LIF measurements. *Exp. Fluids*, 23, 325-330.
- Deusch, S.; Dracos, Th.; Rys; P. (1996): Establishment of a tomographic laser induced fluorescence system. In: Dracos, Th.: (Hrsg., 1996): Three-Dimensional Velocity and Vorticity Measuring and Image Analysis Techniques. Kluwer Academic Publishers Dordrecht, 277-297.
- Green, F.J. (1990): The Sigma-Aldrich Handbook of Stains, Dyes and Indicators. Aldrich Chemical Company Inc., Milwaukee.
- Guilbault, G.G. (1973): Practical Fluorescence. Theory, Methods, and Techniques. Dekker New York.
- Käss, W. (1992): Geohydrologische Markierungstechnik. Borntraeger, Berlin, Stuttgart.
- Lemoine, F.; Wolff, M.; Lebouche, M. (1996): Simultaneous concentration and velocity measurements using combined laser-induced fluorescence and laser Doppler velocimetry: Application to turbulent transport. *Exp. Fluids*, 20: 319-327.
- Sakakibara, J.; Adrian, R.J. (1999): Whole field measurement of temperature in water using two-color laser induced fluorescence. *Exp. Fluids*, 26: 7-15.
- Walker, D.A. (1987): A fluorescence technique for measurement of concentration in mixing liquids. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 20: 217-224.