

## **Abschlussbericht**

Verbundprojekt

**„Neue Optische Sensoren zur Detektion von PAK in Öl-Wasser-  
Gemischen“ (AquaPAK)**

Teilvorhaben

„Entwicklung von optischen PAK- Sonden“

Förderkennzeichen: 13N11343

Laufzeit: 01.03.2011 bis 28.02.2014

Vorgelegt vom

Leibnitz-Institut für Photonische Technologien e.V.  
Albert-Einstein-Str. 9  
07745 Jena

Teilprojektleiter:

Dipl.- Phys. Hartmut Lehmann



## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Aufgabenstellung	4
2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben geführt wurde	5
3 Planung und Ablauf des Vorhabens	7
4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde	8
5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen	9
6 Erzielte Ergebnisse	10
6.1 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises	60
6.2 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten	60
7 Voraussichtlicher Nutzen/Verwertbarkeit der Ergebnisse	60
7.1 Wissenschaftlicher und technischer Nutzen	60
7.2 Wissenschaftliche und technische Anschlussfähigkeit	61
8 Ergebnisse Dritter	61
9 Veröffentlichung der Ergebnisse	61

### Anlagen

-Erfolgskontrollbericht

-Berichtsblatt / Document Control Sheet

## 1. Aufgabenstellung

Gesamtziel des Vorhabens war die Untersuchung und Erprobung von reagenzfreien, optischen Sensoren zum quantitativen online Nachweis von gelösten und emulgierten Ölbestandteilen, insbesondere von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in der messtechnisch gestörten Umgebung von biologisch aktiven und/ oder durch Streuteilchen verunreinigtem Wasser. Mit diesem Messprinzip sollte die Grundlage gelegt werden erstmals im low-cost online Bereich zuverlässig sowohl im Wasser gelöste wie auch in lipophilen Tröpfchen emulgierte Ölbestandteile in verschiedensten Wassern (Bilgenwässer der Schifffahrt, Prozesswasser, Abwasser) in-situ quantitativ zu detektiert und analytisch zu klassifiziert. Die Erprobungen der neuen Sensorik sollte in Zusammenarbeit mit späteren Nutzern aus den Bereichen der Schifffahrt durchgeführt werden.

Ziel des Teilprojektes war die Erforschung der prinzipiellen Funktionsfähigkeit eines optischen Sensors zur zuverlässigen und preiswerten online Bestimmung von gelösten und emulgierten Ölbestandteilen, vorzugsweise von aromatischen und polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) in verschiedenen Wassern. Im Gegensatz zu bereits seit längerem kommerziell angebotenen Streulicht- und Fluoreszenzmeßgeräten zur Ölbestimmung in Wasser soll der zu entwickelnde Sensor weithin umgebungsunabhängig arbeiten können, d.h. auch ohne Kenntnis der biologischen Aktivität und des Trübstoffgehalts des Wassers oder der Aggregation der Ölbestandteile (gelöst oder emulgiert) verwertbare Ergebnisse liefern. Des Weiteren soll durch die Verwendung spektraloptischer Messmethoden in Verbindung mit einer chemometrischen Auswertung der gemessenen Spektren online eine qualitative und quantitative analytische Klassifizierung der detektierten Substanzen möglich sein. Diese Möglichkeit war bei der Öl- in- Wasser- Analytik bisher ausschließlich probennehmenden Verfahren mit anschließender Laborauswertung und den sehr teuren und aufwendigen Laserfluoreszenzspektroskopieverfahren (LIF) vorbehalten. Untersucht werden sollten dazu Sensoren auf der Grundlage optischer Trägerbauelemente mit speziellen Polymerüberzügen, deren optische Eigenschaften, insbesondere Absorption und Fluoreszenz, sich bei Adsorption der nachzuweisenden Substanzen reversible ändern und die folglich optisch gemessen werden können. Als optische Trägerbauelemente sollten sowohl Lichtleitfasern mit speziellen Polymerbeschichtungen, die einerseits in der Lage sind PAK reversibel anzureichern, und andererseits im Bereich der PAK- Absorptionsbanden sowohl transparent sind, als auch keine wesentliche Eigenfluoreszenz besitzen, als auch planare Strukturen mit analogen Eigenschaften untersucht werden. Die sich bei diesen Untersuchungen als geeignet erweisenden Strukturen sollten verwendet werden um daraus Sonden bzw. Sensoren herzustellen, die auf Grund ihrer Bauart die gleichzeitige Detektion der durch die o.g. Analyten hervorgerufene Absorption bzw. Fluoreszenz erlauben. Durch eine spezielle Gestaltung der Sensoren sollten kurze Sensorresponsezeiten im Minutenbereich erreicht werden. Angestrebt wurde ein Messbereich von 0 ppm bis 1000 ppm mit einer unteren Nachweisgrenze von 1 ppm und einer Sensoransprechzeit  $t_{95} < 3$  min für aromatische Ölbestandteile C10-C14.

## 2. Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben geführt wurde

Motivation für die Arbeiten im Rahmen des Gesamtprojektes „AquaPAK“ war das große potentielle wirtschaftliche Interesse, das für onlinefähige Öl- und PAK- Sensoren in der Schiffsbetriebstechnik, sowie in Wasseranalytik, Umweltmesstechnik, Prozessmesstechnik und Biotechnologie besteht. Ziel des Vorhabens war daher die grundlegende Erforschung eines neuartigen optischen Messgerätes zur Detektion, Qualifizierung und Quantifizierung von ölhaltigen (Ab-) Wassern, wie sie in technischen Prozessen entstehen und unfallbedingt oder absichtlich (z.B. im Schiffsmaschinenbetrieb als Bilgenwasser oder in Energieerzeugern als Kühlwasser) in die Umwelt freigesetzt werden können. Diese Freisetzungen tragen signifikant zur Verschmutzung von Meeren und Fließgewässern bei und gefährden somit mehrere gesellschaftlich relevante Bereiche, z.B. die Nahrungsmittelversorgung aus dem Meer, aber auch Ökosysteme und Tourismus. Die besonders problematischen, langzeittoxischen Anteile von Ölen bestehen im Wesentlichen aus polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK), deren Überwachung daher eine besondere Bedeutung zukommt. Auf Grund ihrer chemischen Struktur sind diese PAK mit spektraloptischen Methoden prinzipiell erfassbar. Im Rahmen dieses Vorhabens werden spektraloptische Sensoren als zuverlässige und störungsunempfindliche Ölwassersensoren erforscht.

Trotz zahlreicher in der Literatur beschriebener Ansätze und kommerziell verfügbarer Ölsensoren verschiedenster Bauart gelang es bisher noch nicht, optischen Sensoren für den Spurennachweis von PAK in stark kontaminiertem, d.h. trübem, durch organische oder anorganische Stoffe gefärbtem oder durch organische Bestandteile fluoreszierendem Wasser zu entwickeln. Neuere Forschungen auf dem Gebiet der Feststoffextraktionsmethoden (Solid Phase Micro Extraction –SPME-) und die Entwicklung preiswerter photonischer Detektorlösungen ließen es jedoch möglich erscheinen, verlässliche Sensoren für den Spurennachweis von SPME in Prozess- wie in Abwässern zu entwickeln.

Eine solche Entwicklung erschien durch die Bündelung der Kompetenzen der am Projekt beteiligten Partner möglich und aussichtsreich:

*Die TriOS Mess- und Datentechnik GmbH* ist seit Ihrer Gründung im Jahre 1998 tätig im Bereich der Entwicklung und Herstellung von optischen Messgeräten für die Meeresforschung/-technik. Zum derzeitigen Produktspektrum gehören spektralauflösende Lichtmessgeräte, Fluorometer, Prozessphotometer, sowie seit kurzem auch Steuerung- und Anzeigeeinheiten. Ein weltweites Händlernetzwerk dient der Vermarktung der Geräte. In zunehmendem Maße finden die entwickelten Geräte auch Einsatz in der Schifffahrt (z.B. in der PAK Überwachung bei der Rauchgasentschwefelung („seawater scrubbing“)). Hier wurden die von der TriOS GmbH entwickelten Sensoren und Verfahren zur PAK-Detektion mittels UV Fluoreszenz von der IMO übernommen und sind ab 2012 Pflicht auf allen Schiffsneubauten.

Seit Anfang 2003 befindet sich ein weiterer Geschäftszweig für die Industrieabwasserüberwachung im Aufbau (TriOS Industrial). In diesem Bereich werden neben Fluorometern für die Überwachung von Öleinleitungen vor allem Prozessphotometer vermarktet. Neben der online Nitratmessung werden hierbei die Geräte auch zur TOCeq/DOCEq und zur CSBeq Messung eingesetzt.

Das *Leibniz-Institut für Photonische Technologien e.V (IPHT)* verfügt über langjährige Erfahrungen bei der Entwicklung von Lichtleitfasern, mikrooptischen und anderen optischen Komponenten, spektralchemischen Sensoren und spektralen Messsystemen, biotechnischen Mikrosystemen und Mikrotechnologien. Schwerpunkt der Forschungen in den beiden profilbestimmenden Bereichen „Optische Fasern und Faseranwendungen“ sowie „Photonische Instrumentierung“ des IPHT sind photonische Technologien und deren Anwendung in den Lebenswissenschaften, in der Umwelttechnik und in der Materialforschung.

Im Bereich Optische Fasern und Faseranwendungen stehen moderne technologische Ausrüstungen zur Herstellung, Sensibilisierung und Charakterisierung von Lichtleitfasern ebenso zur Verfügung, wie Reinsträume mit moderner photo- und elektronenstrahl-lithographischer Ausrüstung für die Mikro- und Nanostrukturierung sowie chemische und physikalische Labors. Seit Jahren werden erfolgreich optische Spezialfasern, passive und aktive Faserkomponenten sowie faseroptische Sensoren und Sensorsysteme entwickelt. Die Entwicklung auf dem Gebiet der faseroptischen Sensoren umfasst u.a. hochempfindliche spektraloptische Chemo- und Biosensoren für die Umwelt-, Bio- und Medizintechnik, Sensornetzwerke, Optische Sensoren und Messsysteme auf der Basis von Komponenten und Technologien der Mikro- und Nanotechnik sowie Geräte und Verfahren zur optoelektronische Signalverarbeitung. Zu einer Vielzahl von Instituten und Firmen der Bundesrepublik und des Auslandes bestehen langjährige wissenschaftliche Partnerschaften und Kooperationsbeziehungen.

Mit modernsten Techniken und Verfahren nutzt das *Institut für Marine Ressourcen GmbH (IMARE)* verschiedene Bereiche aus der Meeresforschung für innovative und umweltschonende Konzepte, die in den verschiedensten Wirtschaftsbereichen einzusetzen sind: „Innovationen aus dem Meer für die Wirtschaft, Wissenschaft und Gesellschaft.“ Aktuell beschäftigt das IMARE rund 30 Mitarbeiterinnen und Mitarbeiter aus unterschiedlichen Fachdisziplinen. Sie arbeiten gemeinsam und übergreifend in fünf besonders zukunftsfähigen Schwerpunkten an Lösungen für Fragestellungen der Wirtschaft und Wissenschaft. Im Zuge der Nachwuchsförderung unterstützt das IMARE aktiv die Hochschullehre und bietet Studenten die Möglichkeit der Weiterqualifizierung (von Bachelor bis Promotion).

Die Abteilung „Marine Physik und Sensorik“ im IMARE nutzt sowohl standardisierte Methoden als auch neue Ansätze zur Überwachung der Meere, zum Umweltschutz und zum nachhaltigen Management aquatischer Ressourcen. Ein besonderer Schwerpunkt liegt in der Detektion von Substanzen und Organismen mit bio-optischen Sensoren und bildgebenden Verfahren. Dies umfasst die berührungsfreie Analyse von Kleinstlebewesen (z.B. Zooplankton) und suspendierten Substanzen wie Gelbstoff, Nitrat, Phosphat und Ammonium. Ein weiterer Fokus besteht in der Detektion von Gefahrenstoffen und -ereignissen wie Ölverschmutzungen und Algenblüten.

Die Einbindung assoziierter Verbundpartner (Briese Schifffahrt GmbH & Co. KG und Germanischer Lloyd) sollte es ermöglichen, derartige Sensoren modellhaft auf Schiffen der Reederei Briese im realen Betrieb zu testen.

### 3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Gesamtvorhaben wurde in mehreren Arbeitspaketen geplant, die teilweise eng zwischen den Projektpartnern verzahnt und aufgeteilt wurden. Im Rahmen dieses Abschlussberichtes werden allerdings nur diejenigen Arbeitspakete aufgeführt, die ganz oder teilweise im Rahmen des Teilvorhabens „Entwicklung von optischen PAK- Sonden“ bearbeitet wurden.

Das grundlagenorientierte **AP3000 („Erforschung der Sensorfaser und der Faser-sonde“)** war zur Erkundung und Optimierung der sensorischen und optischen Eigenschaften des eigentlichen Sensorelementes vorgesehen. Die Forschungsarbeiten dazu wurden in fünf Unter- AP aufgeteilt, die hauptsächlich am IPHT bearbeitet wurden.

In den materialwissenschaftlich orientierten AP3100 und 3300 sollten sowohl Grundlagenuntersuchungen zur werkstofftechnischen, chemischen und optischen Charakterisierung der für den Sensor als Anreicherungsschichten vorgesehenen Polymere als auch für das Design einer möglichen Sensorfaser bzw. eines Sensorchips durchgeführt werden. Die messtechnisch- analytisch orientierten Arbeitspakete 3200 und 3500 sollten dazu die erforderlichen Daten liefern.

Das vorwiegend technisch- konstruktiv angelegte Arbeitspaket 3400 war für die Konfektionierung des Sensorelementes zu einer zur der in AP4000 entwickelten Messtechnik kompatiblen und für die Messungen in AP5000 und AP6000 handhabbaren Sonde vorgesehen.

Um die aus den AP4000 bis 6000 folgenden Anforderungen, Erkenntnisse und Messwerte in die Entwicklung der Sensorfaser und der Sonde einfließen lassen zu können, wurde AP3000 projektbegleitend über die gesamte Projektlaufzeit konzipiert. Diese Konzeption sollte es erlauben, die applikativen AP 5000 und 6000, die im Wesentlichen von den Projektpartnern bearbeitet wurden, kontinuierlich bis Projektende mit Sensormaterial für die durchzuführenden Tests und Messungen zu versorgen.

In **AP5000 (Integration des Gesamtsystems)** sollten vom IPHT hauptsächlich Aufgaben bei der Integration der Messsonde in das Gesamtsystem (AP 5100) übernommen und die messtechnisch orientierten AP 5200 bis 5400 durch Übernahme spezieller Labormessaufgaben, besonders zur Abklärung von sensorspezifischen Problemen bei Messungen der Projektpartner, unterstützt werden. Speziell sollte in AP5100 (Integration von Faser-sonde und Messtechnik zum Gesamtsystem) die Faser-sonde in ihren optischen Parametern mit der verwendeten Messtechnik abgeglichen und optimiert werden. Das bei der Entwicklung der Sensormessplätze für das AP 3000 am IPHT gewonnene know-how sollte in AP 6000 zu den Projektpartnern transferiert werden um dort den Aufbau einer Simulationsumgebung zu unterstützen. Die Labor- und Feldvalidierung sollte mit eigener Auswertung der Messungen unterstützt werden.

Der Ablauf des Vorhabens folgte im Wesentlichen der vorgegebenen Planung.

Mit Vorliegen von faseroptischen und planaroptischen Sensormustern zum Milestone1 und einer Abwägung ihrer Vor- und Nachteile wurde die faseroptische Entwicklungslinie zum August 2012 beendet und die weitere Entwicklung auf planaroptische Sensoren konzentriert.

Das Teilprojekt konnte planmäßig am 28.02.2014 abgeschlossen werden.

#### 4. Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

Zu Projektbeginn waren bereits verschiedenen Verfahren und Techniken zur Analyse bzw. zum Nachweis von Öl und PAKs in Wasser bekannt. Die meisten der bekannten standardisierten Nachweisverfahren basieren auf Methoden der Umweltbundesbehörde der USA (EPA) oder sind an diese angelehnt. In den USA wird Öl mit der EPA- Methode 1664 nachgewiesen, die EPA Methoden 525, 610 und 625 beschreiben die Analyse von PAK in Trink- und Abwasser. Auch die Anreicherung der PAKs durch „liquid/liquid extraction“ (LLE) oder „solid phase extraction“ (SPE) und nachfolgende Separation und Quantifizierung durch Gaschromatographie- Massenspektrometrie (GC-MS) oder Fluoreszenz-Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC-FD) ist weit verbreitet und wird durch ISO 17993:2002 standardisiert. Bei allen diesen Methoden handelt es sich um probennehmende, diskontinuierliche Verfahren, die nur mit Laborkenntnissen und -materialien ausführbar sind. Ausgehend von diesen Verfahren wurden noch eine Reihe alternativer Ansätze entwickelt (z.B. „solid phase microextraction“ (King et al., 2004)<sup>1</sup>, „stir bar extraction“ (García-Falcón et al., 2004)<sup>2</sup>, „adsorption to PTFE“ (Li et al., 2002)<sup>3</sup>, und „laser desorption mass spectrometry“ (Weickhardt et al., 2002)<sup>4</sup>), die im Wesentlichen auf eine Anreicherung des nachzuweisenden Analytens vor Einsatz der genannten Laborverfahren abzielen. Praktisch alle dieser derzeit gängigen Messverfahren sind diskontinuierlich, kostenintensiv, zeitaufwändig und erfordert eine hohe Anzahl an Chemikalien und Arbeitsschritten. Dadurch bergen diese Messverfahren gleichzeitig ein hohes Risiko für Fehlerquellen.

Online fähige Alternativen sind Fluoreszenztechniken mit Leuchtdioden und Lasern zur schnellen Messung von Gefahrenstoffen in der Wassersäule. Hier sind beispielsweise das Handgerät „TD500D“ als Zweikanal-Fluorometer und das „enviroFluHC“ der TriOS GmbH für Messungen von Ölkonzentrationen im Wasser zu nennen, die im Handel erhältlich sind. Die handlichen Fluoreszenz Geräte basieren auf spektral auflösenden Sensoren, teils aber auch nur auf der Detektion von einem oder zwei ausgewählten Wellenlängenbereichen. Durch die Bestrahlung mit einer ultravioletten Lichtquelle wird die Fluoreszenz der im Wasser gelösten Ölgruppen angeregt wie es auch bei der Detektion von Öl auf Wasser verwendet wird (Zielinski et al., 2006)<sup>5</sup>. Durch die komplexen Einflüsse der verschiedenen Wasserinhaltsstoffe lassen sich bei diesen Geräten die gemessenen Stoffe jedoch nur eingeschränkt klassifizieren. Dies wird durch eine Laborstudie unter Verwendung des 10AU Fluorometers von Turner unterstützt, das im Test einzelne PAKs nicht zuordnen konnte (Lambert et al., 2003)<sup>6</sup> und als Laborgerät sowie aufgrund seiner Größe für einen Prozesseinsatz nicht geeignet ist.

Eine hauptsächlich in Prozesswässern eingesetzte Methode zur Detektion von Ölen ist die zeitaufauflösende Fluoreszenz (Bublitz et al., 1995, siehe KONTRAVISOR der Firma

---

1 King A.J., Readman J.W., Zhou J.L.; Determination of polycyclic aromatic hydrocarbons in water by solid-phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry; (2004) *Analytica Chimica Acta*, 523 (2), pp. 259-267.

2 Garcia-Falcon M.S., Cancho-Grande B., Simal-Gandara J.; Stirring bar sorptive extraction in the determination of PAHs in drinking waters; (2004) *Water Research*, 38 (7), pp. 1679-1684.

3 Xing-Fang Li, William R. Cullen, Kenneth J. Reimer; In situ extraction/preconcentration of PCBs and PAHs from aqueous samples using polytetrafluoroethylene tubing; *Analyst*, 2002, 127, 730–734

4 C. Weickhardt, K. Tönnies, D. Globig; Detection and Quantification of Aromatic Contaminants in Water and Soil Samples by Means of Laser Desorption Laser Mass Spectrometry; *Anal. Chem.*, 74, 4861 (2002)

5 Zielinski, O., Hengstermann, T., and Robbe, N.: Detection of oil spills by airborne sensors, in: *Marine Surface Films*, ed. Gade, M., Hühnerfuss, H., and Korenowski, G. M., 255–271, Springer, 2006.

6 Lambert P., Goldthorp M., Fieldhouse B., Wang Z., Fingas M., Pearson L., Collazzi E.; Field fluorometers as dispersed oil-in-water monitors; (2003) *Journal of Hazardous Materials*, 102 (1), pp. 57-79.

System)1 wofür zum Großteil Laser zur Anregung genutzt werden (Laser induzierte Fluoreszenz - LIF). Die Bestimmung von PAKs mit LIF ist in der Literatur mehrfach beschrieben, siehe Lewitzka et al. (2003)2 und Karlitschek et al. (1998)3. LIF Verfahren sind durch den Einsatz von Lasern teuer und ebenfalls anfällig für Quereinflüsse durch Trübungsstoffe und andere optisch aktive Stoffe im Wasser. LIF von Ölen und ihr Effekt auf Huminstoffe wurde beispielsweise von Löhmannsröben und Roch (2000)4 und Zimmermann et al. (1999)5 untersucht.

Eine weitere optische Alternative ist der Einsatz der IR- Freistrahlspektroskopie, wie sie z.T. zum Ölnachweis in der Nordsee verwendet wurde (Tyrie, 2005)6. Diese Methode setzt jedoch schwach streuende, im IR weitgehend transparente Proben voraus und ist daher nur in Spezialfällen anwendbar. Um diesen Nachteil der IR-Freistrahlspektroskopie zu umgehen, wurden in der Vergangenheit mehrfach Sensoren auf der Basis von IR- Lichtwellenleitern vorgeschlagen (Jakusch7, 1999, Mizaikoff8 2003, Karlowatz9 2004, Pejčić10, 2007 Alcudia-León11 2008), die sich jedoch sowohl wegen der mangelnden Verfügbarkeit und schwierigen Handhabung der IR- Lichtleiter und der gegenüber dem UV/VIS- Gebiet deutlich aufwendigeren Messgeräte nicht durchsetzen konnten.

Zusammenfassend existierten zu Projektbeginn eine Reihe von chemischen und optischen Messverfahren zur Detektion von PAKs und Ölen in Flüssigkeiten, die aber zumeist nicht prozessstauglich und nicht für komplexe Medien geeignet sind und die teilweise auf dem Einsatz sehr kostenintensiver Hochtechnologien basieren. Das in diesem Projekt vorgeschlagene kombinierte Verfahren von faseroptischen, spektralen Fluoreszenz- und Absorptionssensoren existiert zu Projektbeginn weder im Labormaßstab noch im Feldeinsatz (z.B. auf Schiffen).

## 5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine Zusammenarbeit erfolgte ausschließlich innerhalb des Projektes mit den direkten und den assoziierten Projektpartnern.

---

1 J. Bublitz, M. Dickenhausen, M. Grätz, S. Todt, and W. Schade; Fiber-optic laser-induced fluorescence probe for the detection of environmental pollutants; *Appl. Opt.* 34, 3223-3233 (1995)

2 Lewitzka F., Niederkrüger M., Marowsky G.; Application of Two-Dimensional LIF for the Analysis of Aromatic Molecules in water; in: P. Hering, J.P. Lay, S. Strey (Editors): „Laser in Environmental and Life Sciences“, 141-161, Springer Verlag, Berlin, 2003

3 Karlitschek, P.; Lewitzka, F.; Bünting, U.; Niederkrüger, M.; Marowsky, G.; Detection of aromatic pollutants in the environment by using UV-laser-induced fluorescence; *Applied Physics B Lasers and Optics*, Volume 67, Issue 4, pp. 497-504 (1998).

4 Löhmannsröben, H.-G., and T. Roch; In situ laser-induced fluorescence (LIF) analysis of petroleum product-contaminated soil samples; *J. Environ. Monit.* 2:17–22. 2000.

5 Zimmermann, U; Fluoreszenzspektroskopische Untersuchung der Struktur-Wechselwirkungseigenschaften von Huminstoffen und polycyclischen aromatischen Kohlenwasserstoffen; PhD thesis, Erlangen, 1999.

6 C. C. Tyrie; Comparing oil-in-water measurement: varying government regulations and measurement methods call for standardization; [www.worldoil.com/October-2005-Comparing-oil-in-water-measurement.html](http://www.worldoil.com/October-2005-Comparing-oil-in-water-measurement.html)

7 M. Jakusch, M. Janotta, B. Mizaikoff, K. Mosbach, K. Haupt; Molecularly Imprinted Polymers and Infrared Evanescent Wave Spectroscopy. A Chemical Sensors Approach; *Analyt. Chem.* 1999 71 (20), 4786-4791

8 Boris Mizaikoff; Mid-IR Fiber-Optic Sensors, *Analytical Chemistry* 2003 75 (11), 258 A-267 A

9 M. Karlowatz, M. Kraft, B. Mizaikoff, Simultaneous Quantitative Determination of Benzene, Toluene, and Xylenes in Water Using Mid-Infrared Evanescent Field Spectroscopy; *Analyt. Chem.* 2004 76 (9), 2643-2648

10 B. Pejčić, P. Eadington, A. Ross; Environmental Monitoring of Hydrocarbons: A Chemical Sensor Perspective; *Environmental Science & Technology* 2007 41 (18), 6333-6342

11 Alcudia-León Characterization of an Attenuated Total Reflection-Based Sensor for Integrated Solid-Phase Extraction and Infrared Detection; *Analytical Chemistry* 2008 80 (4), 1146-1151

## **6. Erzielte Ergebnisse**

Im Projekt wurden Ergebnisse materialtechnisch-grundlagenwissenschaftlicher und konstruktiv- applikationstechnischer Natur erzielt. Entsprechend dem Projektplan wurden die Untersuchungen auf materialtechnischem und grundlagenwissenschaftlichem Gebiet ergebnisoffen sowohl mit Zielrichtung einer möglichen Entwicklung von planar- wie auch faseroptische Sensoren durchgeführt. Beide Forschungsrichtungen wurden zunächst bis zum Vorliegen von Sensormustern, die einen Vergleich der Vor- und Nachteile beider Sensorbauformen und eine Entscheidung über die applikationstechnische Weiterführung der Entwicklung einer Sensorbauform bis zur Applikationsreife ermöglichte, gleichberechtigt geführt. Mit Vorliegen der Testergebnisse wurden als Folge der Abwägung der technisch- konstruktiven und anwendungstechnischen Aspekte der jeweiligen Sensorbauformen die Arbeiten zu faseroptischen Sensoren eingestellt und die weiteren Arbeiten auf das Gebiet der planaroptischen Sensoren konzentriert.

Entsprechend dieser Vorgehensweise ist die Darstellung der Ergebnisse in einen Grundlagenteil, der sowohl die grundlegenden Untersuchungen zu planar- wie zu faseroptischen Sensoren darstellt, in je einen technisch- applikativen Teil zu Fasersensoren und Planarsensoren und einen suppletiven Teil, der die im Laufe der Arbeiten gewonnene Erkenntnisse zur Sensorumgebung darstellt, gegliedert.

## **A- Materialtechnisch-grundlagenwissenschaftliche Ergebnisse**

### **A.1 Auswahl und Untersuchung der sensibilisierenden Schichten**

A.1.1 Auswahl der Schichtmaterialien

A.1.2 Untersuchung der Schichtparameter

A.1.3 Bestimmung der Anreicherungskoeffizienten an planaren Substraten

A.1.4 Fluoreszenzspektroskopischen Verhalten der Polymerschichten

A.1.5 Bestimmung der Ad- und Desorptionszeitkonstanten an planaren Substraten

### **A.2 Herstellung und Charakterisierung von Test- und Sensorfasern**

A.2.1 Herstellung von Test- und Sensorfasern

A.2.2 Spektrale und sensorische Charakterisierung der Sensorfasern

A.2.3 Spezifischen PAK- Sensitivität der Fasern

A.2.4 Untersuchung der Querempfindlichkeit der Sensorfasern

A.2.5 Wasserbeständigkeit und mechanische Langzeitstabilität

A.2.6 Thermodynamik der Adsorption und Desorption an Sensorfasern

## **B- Technisch- applikative Ergebnisse**

### **B.1 Entwicklung und Test von Fasersensoren**

B.1.1 Technische Möglichkeiten und Beschränkungen

B.1.2 Entwicklung thermisch desorbierbarer Fasersensoren

B.1.2.1 Sensorheizung mit zentralem Heizelement

B.1.2.2 Sensorheizung über Hohlkernfasern mit Innenleiter

B.1.2.3 Sensorheizung mittels metallbespulten Lichtleitfaser

B.1.3. Integration der Fasersonde in ein Meßsystem

B.1.4. Labortests

B.1.5. Bewertung der Fasersonden

### **B.2 Entwicklung und Test planarer Sensoren**

B.2.1 Zur Hydrodynamik der Adsorption und Desorption an planaren Sensoren

B.2.2 Technische Möglichkeiten und Beschränkungen planarer Sensoren

B.2.3 Herstellung dünner Sensorschichten

B.2.4 Aufbau thermisch desorbierbarer planarer Sensoren

B.2.5 Integration der planaren Sensoren in ein Messsystem

B.2.6 Labortests

B.2.6.1 Untersuchungsziele und Messaufbauten

B.2.6.2 Laboruntersuchungen an Headspace- Sensoren

B.2.6.3 Laboruntersuchungen an planaren Sensoren mit direktem Wasserkontakt

B.2.6.4 Laboruntersuchungen an thermisch desorbierbaren planarer Sensoren

## **C- Ergebnisse supplikativer Untersuchungen**

C.1 Veränderung der PAK- Konzentration über der Zeit in Proben endlicher Größe

## **Abschnitt A**

### ***Materialtechnisch-grundlagenwissenschaftliche Ergebnisse***

#### ***A.1 Auswahl und Untersuchung der sensibilisierenden Schichten***

##### ***A.1.1. Auswahl der Schichtmaterialien***

Der funktionsbestimmende Teil des zu entwickelnden optischen Sensors ist die Sensorschicht, die den nachzuweisenden Analyten anreichern und das zur photonischen Detektion dieses Analyten verwendete Licht weitgehend von der Analytmatrix, d.h. in diesem Falle dem zu untersuchenden Wasser, fernhalten soll. Als Sensorschicht/Anreicherungs material wurden in der SPME gebräuchliche Polymere aus den Gruppen der Silikone/Silane, der Fluorpolymere und der Acrylate untersucht.. Eine Vorauswahl der zu untersuchenden Polymere wurde nach Literaturlage getroffen, wobei die Hauptkriterien für die Vorauswahl der zu untersuchenden Materialien eine Brechzahl kleiner Quarz (<1.45), optische Transparenz und geringe oder keine Eigenfluoreszenz im für die photonische Detektion benutzten Wellenlängenbereich waren. Weitere Kriterien waren die Verwendbarkeit der Polymere als Beschichtungsmaterial für Glas bzw. keramische Oberflächen und die kommerzielle Verfügbarkeit der Polymere bzw. ihrer Ausgangsstoffe.. Ausgehend von diesen Kriterien wurden zunächst die für die Herstellung von Sensorschichten auf Glas maßgeblichen Parameter Haftung an Glas- und Quarzoberflächen, Schichtbildung und Porosität (als Streuung) an planaren Testsubstraten untersucht. Der Schichtauftrag der Sensorpolymere erfolgte auf chemisch gereinigten Quarzchips im Spincoating- Verfahren bei 23°C. Die Aushärtung der Schichten erfolgte entsprechend der Herstellervorgaben (s. Parameterangaben unter den entsprechenden Tabellen).

##### ***A.1.2. Untersuchung der Schichtparameter***

Die Messung der Schichtparameter Dicke, Härte und Schälzugfestigkeit wurden mit einem am IPHT vorhandenen Tastschnittgerät (Zeiss) zur Dickenmessung, einem Mikrohärtemessgerät (Fischer GmbH) zur Bestimmung der Härte nach Shore und einem Schälzugmessplatz zur Bestimmung der Schälzugfestigkeit von optischen Fasermänteln (IPHT) vorgenommen. Zur Charakterisierung der Schichtporosität das 90°-Streuverhalten der Schichten herangezogen.

Für die einzelnen Stoffgruppen ergaben sich folgende Werte nach Tabelle1:

Tab. 1: Thermisch härtende Silikone:

Bezeichnung	Hersteller	Härte (Shore A)	Schälzug- festigkeit (N)	Schicht- Dicke (µm)	Porosität (opt.)*
RTV601	Wacker Silic.	45	20,1	31,7	0,28
RTV604	Wacker Silic.	48	18,5	35,3	0,15
RTV615	Wacker Silic.	43	19,9	26,1	0,17
RTV615	General Electr.	42	18,2	29,7	0,19
Sylgard 186	Dow Corning	25	15,4	47,5	0,09
Elastosil LR7665	Wacker Silic.	57	23,8	38,8	0,20

\*Wert für VYCOR 7930 (28%, 5 nm mittl. Porendurchmesser) = 1

Tab. 2: UV- härtende Acrylate

Bezeichnung	Hersteller	Härte (Shore A)	Schälzug- festigkeit (N)	Schicht- Dicke (µm)	Porosität (opt.)*
PC 363	Luvantix Co. LTD	35	37,2	58,8	0,11
PC 370	Luvantix Co. LTD	37	37,6	52,1	0,17
CRI 37	Crystal Res. Inc	33	19,6	56,4	0,45 <sup>#</sup>
1D3-63	DSM	41	64,9	52,9	0,08

\*Wert für VYCOR 7930 (28%, 5 nm mittl. Porendurchmesser) = 1

<sup>#</sup> Messfehler wg. Oberflächenstruktur (ripple) wahrscheinlich

Tab. 3: Gelöste Fluorpolymere

Bezeichnung	Hersteller	Härte (Shore D)	Schälzug- festigkeit (N)	Schicht- Dicke (µm)	Porosität (opt.)*
Teflon AF1600 <sup>1</sup>	Du Pont	77	27,2	10,1	0,22
Teflon AF2400 <sup>2</sup>	Du Pont	74	27,6	6,5	0,29
Hyflon AD80 <sup>3</sup>	Solvay Solexis	53	19,6	6,9	0,43
Hyflon PFA <sup>3</sup>	Solvay Solexis	55-60 <sup>#</sup>	-	< 3 <sup>##</sup>	<0,01 <sup>###</sup>

\* Wert für VYCOR 7930 (28%, 5 nm mittl. Porendurchmesser) =1

<sup>#</sup> Literaturwert

<sup>##</sup> Messwerte wegen zu geringer Schichtdicke unsicher

<sup>1</sup> Teflon AF<sup>®</sup> sol. 601S2-100-6, Du Pont (enthält FC-40, 3M)

<sup>2</sup> Teflon AF<sup>®</sup> sol. 400S2-100-1, Du Pont (enthält FC-40, 3M)

<sup>3</sup> Gelöst in Perfluoro-2-Butyltetrahydrofuran (Fluorinert FC-75, 3M)

Von den untersuchten Polymeren erwies sich lediglich Hyflon PFA auf Grund seiner schlechten Löslichkeit und der zu geringen Schichtbildung als ungeeignet und wurde von den weiteren Untersuchungen ausgeschlossen.

Zur Bestimmung ihrer optischen Eigenschaften wurden die Polymere entsprechend der o.a. Prozessparameter auf einen Quarz- bzw. Siliziumchip aufgebracht und im Wellenlängenbereich von 200 nm bis 700 nm mit einem Spektralphotometers (SPECORD 400, CZ) hinsichtlich ihrer Transmission und mittels eines Spektral-ellipsometers (SE 850, Sentech) hinsichtlich ihrer Brechzahl vermessen (Fig 3-5). Für die UV- härtenden Acrylate wurde auf Grund ihrer starken Absorption im UV- Bereich

die Darstellung der Transmission durch Darstellung der logarithmischen Extinktion ersetzt. Die Transmission der Fluoropolymerschichten konnte auf Grund der geringen Schichtdicken nicht hinreichend genau ermittelt werden, deshalb wurden hier Literaturwerte [2] herangezogen.

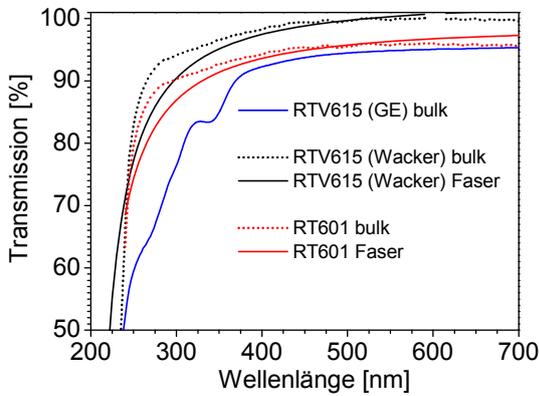


Fig. 3a: Transmission Silikone

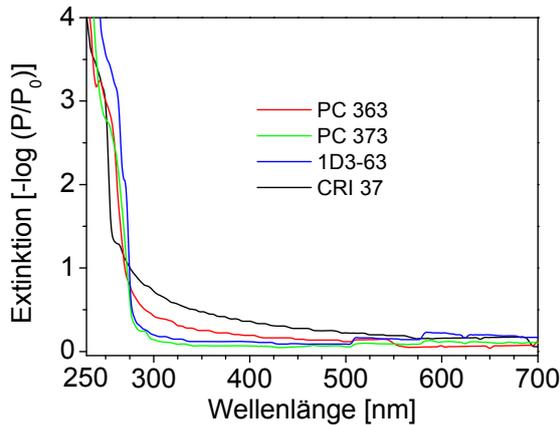


Fig. 4a: Extinktion Acrylate

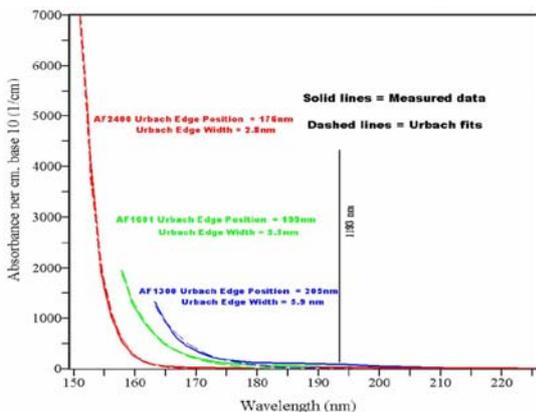


Fig. 5a: Absorption Teflon AF

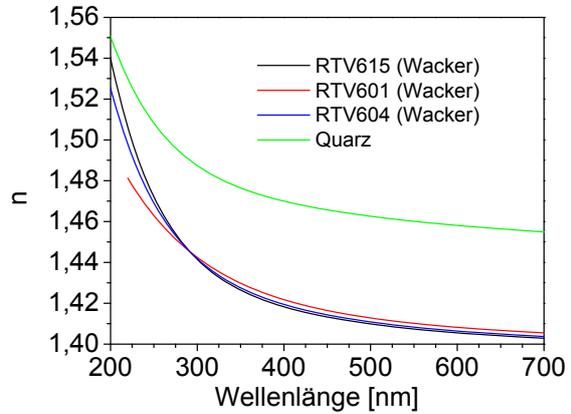


Fig. 3b: Brechzahl Silikone

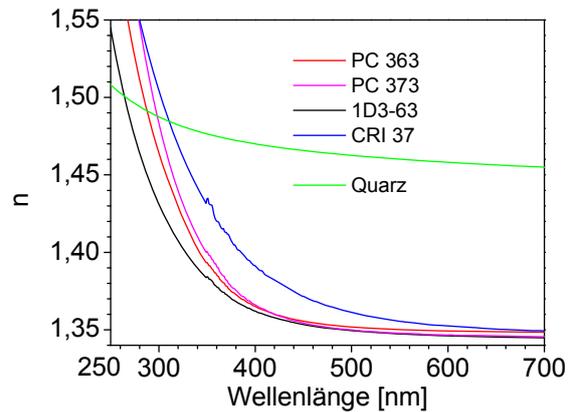


Fig. 4b: Brechzahl Acrylate

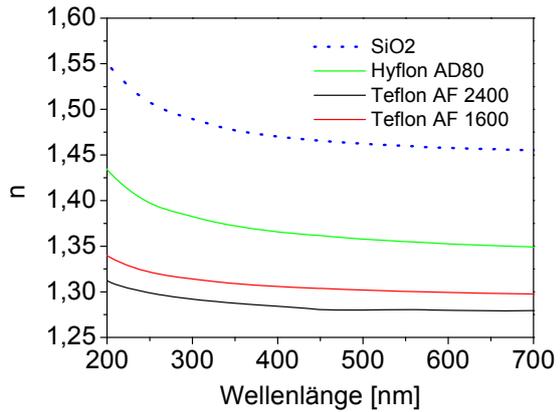


Fig. 5b: Brechzahl Fluoropolymere

[2] M. K. Yang, R. H. French, E. W. Tokarsky; Optical properties of Teflon® AF amorphous fluoropolymers; J. Micro/Nanolith. MEMS MOEMS 7(3), 033010 (2008)

Die Untersuchungen ergaben eine vom Standpunkt der Wellenleitung und Absorption her eine uneingeschränkte Einsetzbarkeit der untersuchten Fluorpolymere und Silikone im UV-VIS Bereich bis 200 nm Wellenlänge. Acrylate sind nur beschränkt bis maximal 300 nm Wellenlänge einsetzbar. Wegen ihrer steil ansteigenden Brechzahl im Wellenlängenbereich unterhalb von 350 nm ist ihr Einsatz als Fasermantel bereits unterhalb dieser Wellenlängen problematisch.

### A.1.3. Bestimmung der Anreicherungskoeffizienten an planaren Substraten

Zur Bestimmung der Anreicherungskoeffizienten von PAK in den verschiedenen Polymeren wurden Maßlösungen von PAK in Wasser hergestellt, in die Quarzchips, beschichtet mit den zu untersuchenden Polymeren, eingebracht wurden. Diese Proben wurden während der Adsorptionsphase der PAK in den Polymerschichten spektral-photometrisch überwacht. Nach Einstellung des Konzentrationsgleichgewichtes der PAK zwischen wässriger und Polymerphase wurde der Chip entnommen und die Absorptionsspektren der abgereicherten Probe und des Sensorchips vermessen. Aus dem Vergleich der Absorption der abgereicherten Probe mit der Absorption der ursprünglichen Maßlösung und dem Vergleich der Absorption des Sensorchips vor und nach der Adsorption der PAK kann bei bekannter Schichtdicke der Polymerschicht der Verteilungskoeffizient des PAK zwischen wässriger- und Polymerprobe bestimmt werden. Dieses Vorgehen ist in Fig. 7 beispielhaft für Naphthalin in RTV615 demonstriert. Fig. 7a zeigt im Insert den photometrischen Verlauf der Adsorption von Naphthalin bei der Naphthalin- Hauptabsorptionslinie (216nm) über der Zeit und im Hauptbild die Spektren der Lösung zu Beginn ( $t_0$ ) und zu Ende ( $t_1$ ) des Adsorptionsprozesses. Bild 10b zeigt die Absorptionsspektren des nativen und des Naphthalinbeladenen Sensorchips zu den Zeiten  $t_0$  und  $t_1$  sowie das um die Eigenabsorption des Sensorchips korrigierte Absorptionsspektrum des im PDMS adsorbierten Naphthalins.

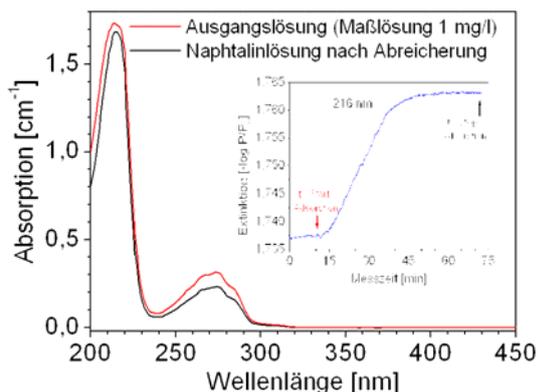


Fig. 6a: Absorption und Zeitkurve Lösung

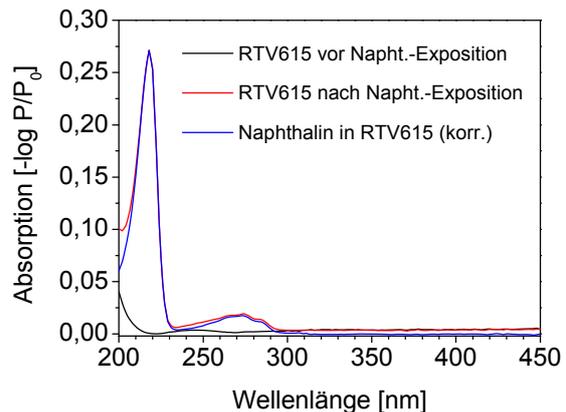


Fig. 6b: Absorption Sensorchip

Die so bestimmten Anreicherungskoeffizienten sind in Tab. 4-6 angegeben. Für PDMS sind außer den eigenen Messwerten Literaturwerte verfügbar, die zum Vergleich angefügt wurden.

Da im verwendeten Messverfahren nur ein begrenztes Lösungsvolumen ( $2 \text{ cm}^3$ ) eingesetzt wurde, liegen die bestimmten Werte auf Grund der Abreicherung des Analyts

in der Lösung grundsätzlich unterhalb der Literaturwerte, was jedoch keinen wesentlichen Einfluss auf die Verwendbarkeit dieser Werte hat. Zur Bestimmung der Anreicherungskonstanten in Acrylaten konnten auf Grund der hohen Eigenabsorption der Polymere nur PAKs mit starken Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich >300 nm herangezogen werden. Literaturwerte waren hier wie auch für Fluorpolymere nicht verfügbar.

Tab. 4: Thermisch härtende Silikone

Analyt	K <sub>ow</sub>	K <sub>PDMS</sub>	K <sub>RTV 601</sub>		K <sub>RTV 604</sub>		K <sub>RTV 615</sub>		K <sub>Syl 186</sub>		K <sub>LR7 665</sub>	
	[3]	[3]	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Naphtalen	2340	794	1430	1480	600	650	610	630	680	730	704	790
Acenaphthen	2,14 10 <sup>4</sup>	4270	2770	3010	3080	3350	3550	3810	4010	4110	4220	4270
Fluoren	1,51 10 <sup>4</sup>	5130	4260	4840	4110	4743	4850	5000	4770	4810	5110	5120
Phenanthren	2,88 10 <sup>4</sup>	8510	7280	7510	7360	7410	7600	7710	7880	8110	8310	8390
Fluoranthren	2,82 10 <sup>4</sup>	6460	5830	5851	5390	5410	5420	5580	5690	5700	5890	5940
Pyren	2,09 10 <sup>5</sup>	2,82 10 <sup>4</sup>	8510	9420	9380	9350	9940	9930	1,11 10 <sup>4</sup>	1,02 10 <sup>4</sup>	1,09 10 <sup>4</sup>	1,31 10 <sup>4</sup>

Tab. 5: UV- härtende Acrylate

Analyt	K <sub>PC 363</sub>		K <sub>PC 370</sub>		K <sub>RTV 615</sub>		K <sub>Syl 186</sub>		K <sub>LR7 665</sub>	
	A	B	A	B	A	B	A	B	A	B
Phenanthren	472	508	905	1140	1080	971	2150	810	503	390
Fluoranthren	690	1390	775	1480	1520	884	752	1330	820	958
Pyren	1010	1004	457	1710	308	662	915	520	603	901

Tab. 6: Gelöste Fluorpolymere

Analyt	K <sub>AF2400</sub>		K <sub>AF1600</sub>		K <sub>AD 80</sub>	
	A	B	A	B	A	B
Naphtalen	60	110	10	80	30	70
Acenaphthen	109	83	100	188	43	112
Fluoren	282	183	97	115	60	272
Phenanthren	320	575	992	761	78	180
Fluoranthren	633	741	590	801	390	257
Pyren	1050	1030	980	750	614	442

A- Bestimmung aus Abreicherung der Testlösung; B- Bestimmung aus Anreicherung im Testchip

#### **A.1.4 Untersuchungen zum fluoreszenzspektroskopischen Verhalten der Polymerschichten**

Zusätzlich zu den beschriebenen UV- spektroskopischen Untersuchungsmethoden wurde das Fluoreszenzverhalten von Polymer-Sensorschichten und von Polymer-Sensorschichten mit darin angereicherten PAK untersucht. Die Fluoreszenzuntersuchungen wurden an planeren Substraten in einem Fluoreszenzspektrometer (LS50B, Perkin-Elmer) durchgeführt. Die Bilder 7 bis 10 zeigen beispielhaft an PDMS- und Acrylatmaterial aufgenommene Fluoreszenzspektren einzelner PAK im Vergleich zu den entsprechenden Küvettenpektren. Um eine maximale Auflösung zu erhalten, wurden diese Spektren mit der minimalen Spaltbreite des LS50B (je 2,5 nm für Anregungs- und

Emissionsmonochromator) aufgenommen. Die Messung erfolgte mit einer variablen Stokes shift von je 5 nm zwischen den Einzelmessungen, beginnend jeweils bei einer Anregungswellenlänge von 200 nm.

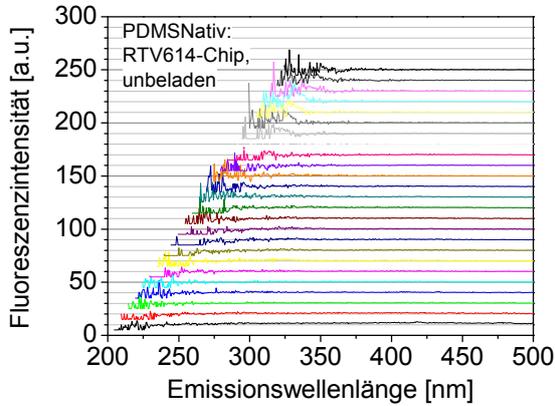


Fig. 7 a: PDMS- Quarzchip, ohne PAK

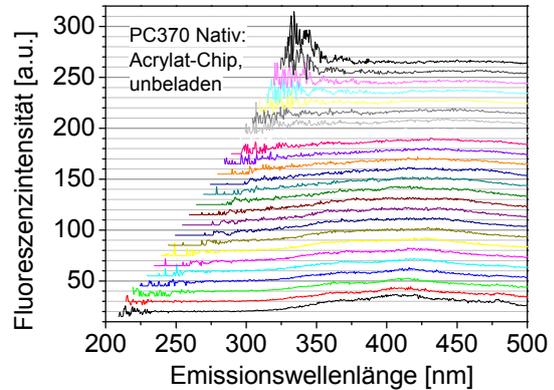


Fig. 7 b: Acrylat- Quarzchip, ohne PAK

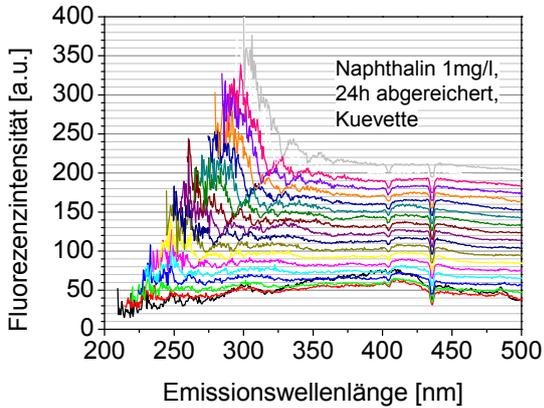


Fig. 8 a: Naphthalin in Kuvette, 1mg/l, 24h abgereichert mit RTV604- Sensorchip

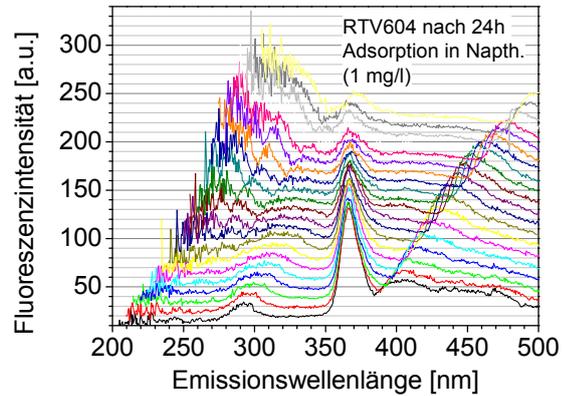


Fig. 8 b: RTV604- Sensorchip nach Anreicherung mit Naphthalin

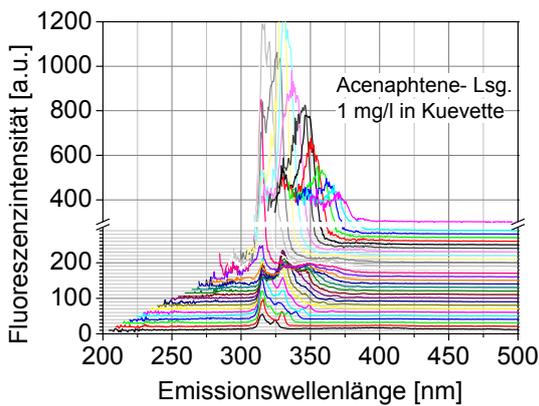


Fig. 9 a: Acenaphtene in Kuvette, 1mg/l, frisch

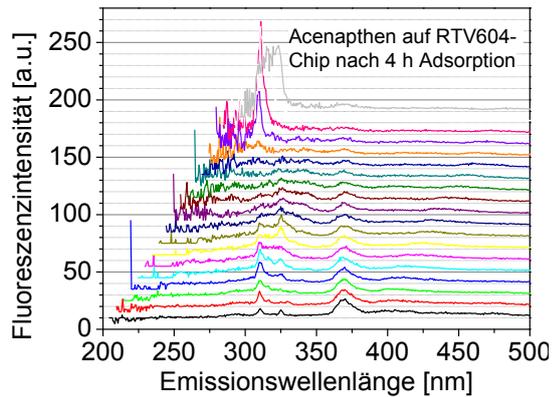


Fig. 9 b: RTV165- Sensorchip nach Anreicherung mit Acenaphtene

Orientierende Untersuchungen wurden auch an filtriertem Bilgenwasser vorgenommen. Das von Schwebeteilchen befreite Bilgenwasser wurde in der gleichen Weise wie die PAK- Lösungen untersucht.

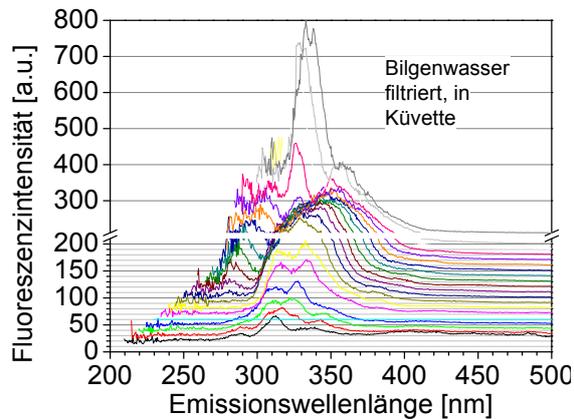


Fig. 10a: Filtriertes Bilgenwasser in Küvette

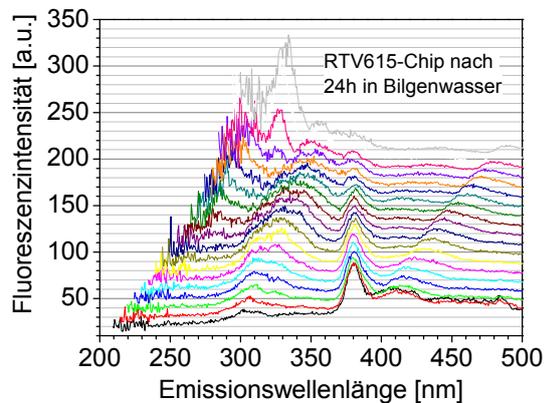


Fig. 10b: RTV615- Sensorchip nach 24h in filtriertem Bilgenwasser

Mit den durchgeführten Untersuchungen konnte die Möglichkeit eines Fluoreszenznachweises von PAK in PAK- anreichernden Polymerschichten nachgewiesen werden. Auf Grund der geringen Dicke der Polymerschichten war jedoch im beschriebenen Versuchsaufbau keine wesentliche Verbesserung des Fluoreszenzsignals gegenüber einer direkten Fluoreszenzspektroskopie der Testlösungen zu erwarten

#### **A.1.5. Bestimmung der Adsorptions- und Desorptionszeitkonstanten an planaren Substraten**

Die erreichbaren Sensorreaktionszeiten werden maßgeblich von der Geschwindigkeit bestimmt, mit welcher der nachzuweisende Analyt in die Sensorschicht eingelagert bzw. ausgetrieben werden kann. Die Bestimmung der Zeitkonstanten erfolgte an planaren Substraten methodisch analog zur Bestimmung der Anreicherungskoeffizienten, jedoch unter ständiger spektrometrischer Kontrolle und unter ständiger Umwälzung des Analytvolumen mittels Schlauchpumpe bei den Adsorptionsmessungen und Frisch-wasserspülung bei den Desorptionsmessungen. Die Bilder 11 a und b zeigen beispielhaft die mit einem Sensorchip in einer Naphthalinlösung (1 mg/L Naphthalin i.W.) gemessene Entwicklung der Absorptionsspektren über der Zeit (Fig. 11a) und die daraus bei einer Messwellenlänge von 217nm bei verschiedenen Anströmgeschwindigkeiten bestimmten Adsorptionskurven (Fig. 11b). Die Anströmgeschwindigkeit gibt die Strömungsgeschwindigkeit *parallel* zur Chipoberfläche an.

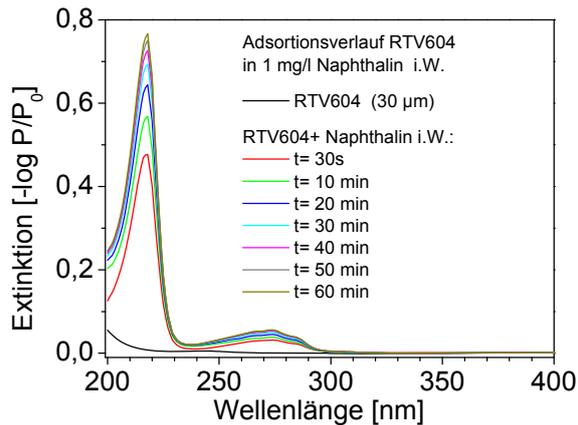


Fig. 11a: Absorptionsspektren Chip RTV604 in Naphthalinlösung (1mg/l) über der Zeit, 10 mm-Küvette, ohne Anströmung

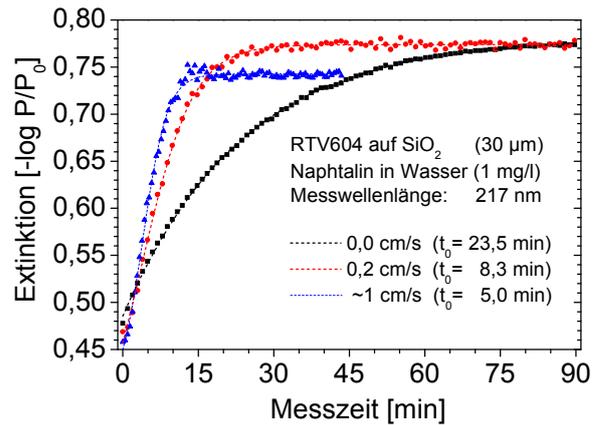


Fig. 11b: Absorptionskennlinien Chip RTV604 in Naphthalinlösung (1mg/l) über der Zeit bei verschiedenen Anströmgeschwindigkeiten, (23°C)

Analog zeigen die Bilder 12a und 12b das Desorptionsverhalten des Sensorchips. Wegen der Verschiebung des Konzentrationsgleichgewichtes des Naphthalins zugunsten des Polymers liegen bei sonst gleichen Messbedingungen die Desorptionszeitkonstanten deutlich über den Adsorptionszeitkonstanten (Fig 12 a/b).#

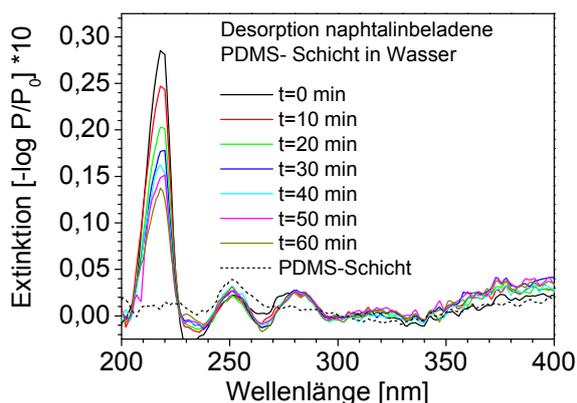


Fig. 12a: Desorption RTV604 in Wasser, Anströmung 0,2 cm/s (23°C), Darstellung normiert (PDMS als Referenz subtrahiert)

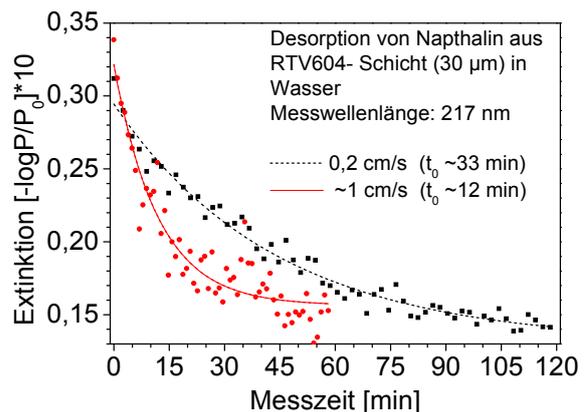


Fig. 12b: Desorptionskennlinien RTV604 in Wasser, versch. Anströmgeschwindigkeiten

Bei größeren Molekülen steigt die Zeitkonstante des Sensors und erreicht bei Pyren mehrere Stunden (Fig. 13a und 13b). In Abhängigkeit von der Anströmgeschwindigkeit des Sensors kann die Desorptionszeitkonstante für Pyren bei Raumtemperatur mehrere Tage betragen. Tabelle 7 und 8 listen die gemessenen Adsorptions- und Desorptionszeitkonstanten für die untersuchten Sensormaterialien auf. Aus Gründen der Forschungsökonomie wurden nur Sensormaterialien untersucht, die perspektivisch auch für die Sensorherstellung vorgesehen sind. Die Anzahl der Analyten wurde auf drei beschränkt, die Sensorreaktionszeiten wurden bei 0 cm/s und 1 cm/s Anströmung, die Desorptionszeiten nur bei 1cm/s Anströmung bestimmt. Zur Messung wurden die kürzestwelligen Absorptionsbanden der Analyten oberhalb 210 nm, bei Acrylaten oberhalb 320 nm Wellenlänge, herangezogen.

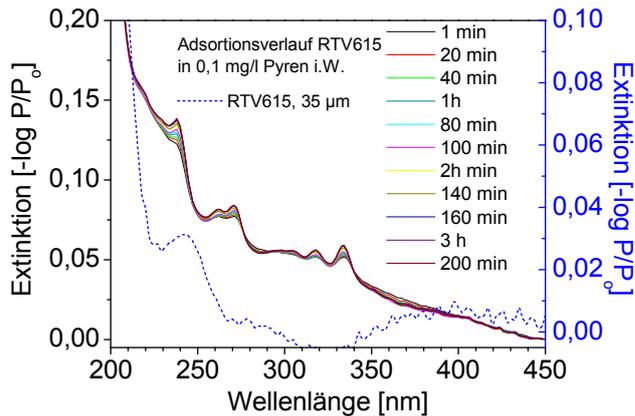


Fig. 13a: Absorptionsspektren Chip RTV615 in Pyrenlösung i.W. (0,1 mg/l), 10 mm- Kuvette, ohne Anströmung

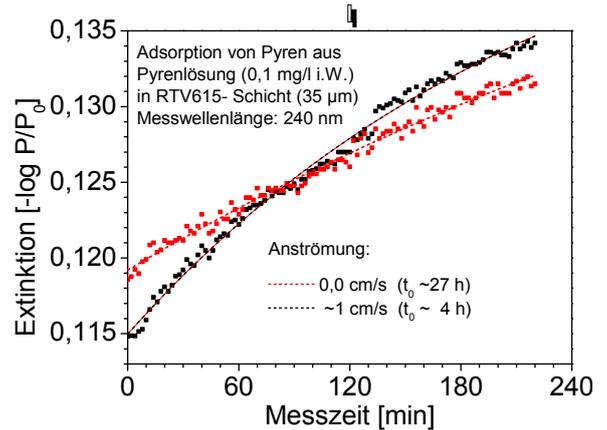


Fig. 13b: Absorptionskennlinien Chip RTV615 in Pyrenlösung (0,1 1 mg/l) bei verschiedenen Anströmgeschwindigkeiten

Tab. 7: Adsorptionskonstanten

Polymer	RTV 604 (~35 µm)		RTV 615 (~30 µm)		PC 370 (~50 µm)		AF 1600** (~10 µm)	
	0	1	0	1	0	1	0	1
Anströmung (cm/s)	0	1	0	1	0	1	0	1
Naphthalin (1 mg/l)	23 min	5 min	28 min	6 min	-*	-*	<30 s	<30 s
Acenaphthen (1 mg/l)	44 min	12 min	72 min	21 min	4,1 h	1,5 h	< 2 min	< 30 s
Pyren (0,1 mg/l)	> 24 h	5,2 h	>24 h	4 h	>24 h	~8 h	~18 min	< 4min

\* Keine Messung wg. zu kurzwelligen Absorptionsbanden

\*\* Messwerte wegen geringer Schichtdicke und geringer Anreicherung unsicher

Tab. 8: Desorptionskonstanten

Polymer	RTV 604 (~35 µm)		RTV 615 (~30 µm)		PC 370 (~50 µm)		AF 1600** (~10 µm)	
	0,2	1	0,2	1	0,2	1	0,2	1
Anströmung (cm/s)	0,2	1	0,2	1	0,2	1	0,2	1
Naphthalin (1 mg/l)	33 min	12 min	30 min	15 min	-*	-*	<2 min	<2 min
Acenaphthen (1 mg/l)	-	1,3 h	-	21 min	-	1,5 h	< 2 min	< 2 min
Pyren (0,1 mg/l)	-	> 3 d	-	>3 d	-	>5 d	-	~ 30 min

\* Keine Messung wg. zu kurzwelligen Absorptionsbanden

\*\* Messwerte wegen geringer Schichtdicke und geringer Anreicherung unsicher

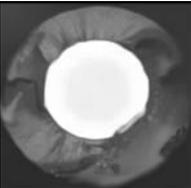
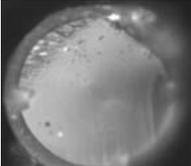
Zusätzlich zu den gezeigten Desorptionmessungen in Wasser wurden Desorptionsuntersuchungen in strömendem Stickstoff vorgenommen. In strömendem Stickstoff bei 120°C für längere Zeit (ca. 12h) gelagerte Sensorchips zeigten selbst bei hohen PAK- Konzentrationen eine vollständige Entladung von PAK.

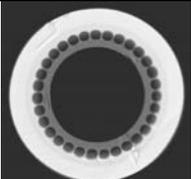
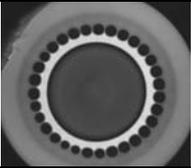
## A.2 Herstellung und Charakterisierung von Test- und Sensorfasern

### A.2.1 Herstellung von Test- und Sensorfasern

Ausgehend von den o.g. Untersuchungen wurden Testfasern mit Polymerbeschichtungen nach Tab.1 in Vollfaser- und Hohlfasergeometrien verzogen. Hergestellt wurden für Anwendungen im UV-Bereich geeignete Sensorfasern aus F100- Quarzmaterial und Fasern für Technologiestudien, die der Strukturierungs- und Beschichtungserprobung dienen. Für diese Fasern wurde als Quarzmaterial das nur bedingt UV-geeignete, jedoch deutlich billigere Industrie- Quarzglas SQ-JGW verwendet

Tab. 9: Testfasern

Tab. 9a: Sensorfasern							
Typ	Abbildung	$\varnothing_{\text{Kern}}$	$\varnothing_{\text{Loch}}$	$\varnothing_{\text{Coat.}}$	d <sub>Coat.</sub>	Länge	Material
79y		125 $\mu\text{m}$	-	230 $\mu\text{m}$	52 $\mu\text{m}$	50 m	F100 CRI 37
80y		200 $\mu\text{m}$	127 $\mu\text{m}$	282 $\mu\text{m}$	42 $\mu\text{m}$	46m	F100 RTV615
103y		123 $\mu\text{m}$	-	140 $\mu\text{m}$	8 $\mu\text{m}$	53 m	F100 AF1600
104y		202 $\mu\text{m}$	140 $\mu\text{m}$	282 $\mu\text{m}$	40 $\mu\text{m}$	46m	F100 RTV604
129y		123 $\mu\text{m}$	-	162 $\mu\text{m}$	20 $\mu\text{m}$	100 m	F100 3x AF2400 <sup>(1)</sup>

480b1		125 µm	64 µm	210 µm	42 µm	30 m	SQ-JGW RTV604
480b4		200 µm	96 µm	277 µm	38 µm	30 m	SQ-JGW PC370
494b		125 µm	-	146 µm 230 µm	10 µm 35 µm	100m	SQ-JGW AF1600 RTV604 <sup>(2)</sup>

F100: UV-Quarz, Hereaeus Tenevo; SQ-JGW: Synthetisches Quarzglas (Industriequarz)

<sup>(1)</sup> Grundbeschichtung mit Teflon AF<sup>®</sup> sol. 400S2-100-1 während des Faserziehprozesses und zweimalige Nachbeschichtung mit Teflon AF<sup>®</sup> auf der kalten Faser

<sup>(2)</sup> Beschichtung mit Teflon AF<sup>®</sup> sol. 601S2-100-6/ RTV604-Mischung; Doppelschichtbildung durch Entmischung

Die Vollkernfasern (79y, 103y, 129y) dienen vorrangig der Erforschung der spezifischen Sensitivität des PAK-Sensors und als Referenzbauelemente für die Hohlkernfasern, während die Hohlkernfasern (80y, 104y) der Erforschung der Möglichkeiten einer Beeinflussung der Adsorptions- und Desorptionszeiten von PAK im Fasermantel mittels einer im Hohlkern einbaubaren Faserheizung dienen. Die Technologiestudie 480bX (mikrostrukturierte Faser) diente der Erforschung der Möglichkeit einer optischen Trennung zwischen Hohlkern und Quarz-Wellenleiter, um die durch das Einbringen einer Faserheizung in den Kern einer konventionellen Hohlkernfaser stark ansteigende Faserdämpfung zu reduzieren.

Mit der Technologiestudie 494b (Ziehversuch) wurde die Möglichkeit, durch dynamische Phasenmischung während des Faserbeschichtungsprozesses eine Art Copolymer aus Teflon AF und PDMS- Materialien herzustellen, untersucht. Dieser Versuch diente dem Ziel, die Brechzahl des entstehenden Copolymers im tiefen UV-Gebiet (200- 230nm) so weit abzusenken, dass die durch die Dispersion des PDMS resultierende Aperturverminderung in diesem Bereich gemildert und so die Wellenleitung in PDMS- gemantelten Lichtleitfasern in diesem Spektralgebiet verbessert wird. Allerdings konnten keine technologisch realisierbaren Faserziehparameter gefunden werden, bei der ein annähernd homogener Fasermantel erzeugt wird. Durch die Phasentrennung zwischen den Polymeren erfolgte bei allen Versuchen entweder eine Doppelschichtbildung oder ein Abreißen des Polymerfilms unter dem Ziehprozess.

### A.2.2 Spektrale und sensorische Charakterisierung der Sensorfasern

An den Testfasern wurden mittels verschiedenen Faserkonfigurationen die Absorptionen der PAK gemessen, wobei Naphthalin und Pyren als Leitsubstanzen dienten. Verwendet wurde eine Xe-Blitzlampe als Lichtquelle und ein MMS-UV/VIS Kompaktspektrometer (Zeiss) als Spektralsensor. Bild 14 zeigt das mit dieser Anordnung über eine 35 cm lange 104y- Faser gemessene Intensitätsspektrum für die Faser in Wasser und in Naphthalinlösung (1 mg/l). Durch die spektrale Emission der Xe-Blitzlampe wird der messtechnisch nutzbare Spektralbereich im UV auf Wellenlängen  $> 215$  nm beschränkt. Fig. 15 zeigt mit der o.a. Anordnung gemessene Absorptionsspektrum von Naphthalin mit einem Wasserspektrum als Referenz. Die mit der Faser gemessenen Absorptions-zeitkonstanten sind mit den Zeitkonstanten der an planaren Substrate (Fig. 11-13) gemessenen Werten vergleichbar (Fig.14).

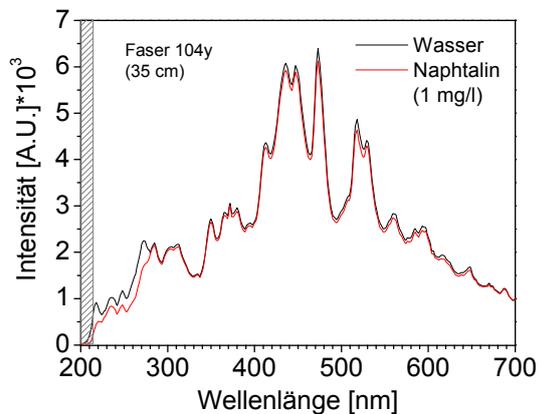


Fig. 14: Energiespektrum der Messanordnung mit 35 cm Faser 104y mit Faser in Wasser und in 1mg/L Naphthalinlösung.

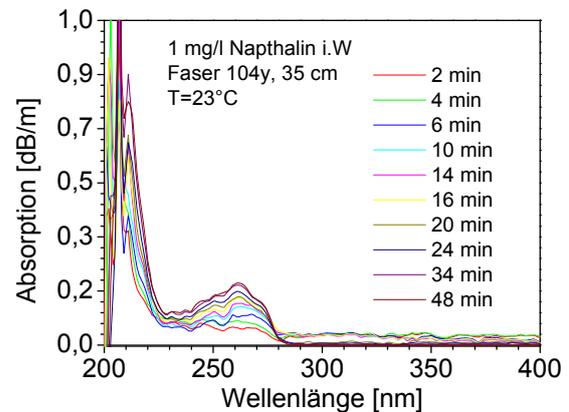


Fig. 15: Absorptionsspektren 35 cm 104y in Naphthalinlösung (1mg/l) über der Zeit, ohne Anströmung, Referenzspektrum Wasser

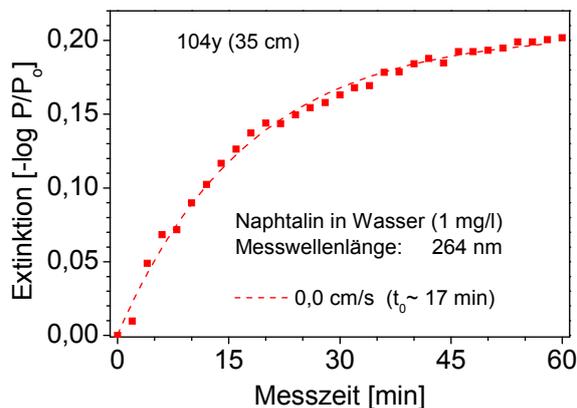


Fig. 16: Absorptionskennlinien 104y in Naphthalinlösung (1mg/l) bei 264 nm Wellenlänge, ohne Anströmung (23°C)

### A.2.3 Spezifischen PAK- Sensitivität der Fasern

Zur Untersuchung der Sensitivität wurden die Faserproben mit optischen Steckern terminiert und in Glasröhren eingeklebt, die mit Zu- und Abflüssen für Mess- und Spülflüssigkeiten ausgerüstet wurden. In dieser Konfiguration wurden an verschiedenen Fasertypen die Absorptionsspektren diverser PAK über die Zeit bestimmt, wobei Naphthalin, Pyren und Phenanthren als Leitsubstanzen dienten. Die Messröhre wurde dazu über Lichtleitfasern mit einer Xe-Blitzlampe (RSL3100, Perkin-Elmer) als Lichtquelle und einem MMS-UV/VIS Kompaktspektrometer (Zeiss)

als Spektroskop verbunden. Der messtechnisch nutzbare Spektralbereich dieser Anordnung liegt zwischen 215nm und 720nm.

Die Bilder 17 und 18 zeigen die mit dieser Anordnung und dem Sensor AQ06 (Faser 104y/ 35cm, gestreckt in Messröhre) gemessenen Intensitätsspektren in Wasser und in Naphthalinlösung (1 mg/l i.W.), die Bilder 19 und 20 die gleichen Darstellungen für Phenanthren i. W. (0,1 mg/l), gemessen mit AQ07 (Faser 480b1/ 35cm, gestreckt in Messröhre)

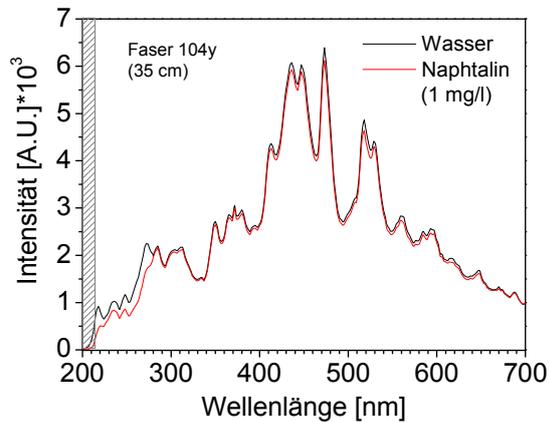


Fig. 17: Energiespektrum der Messanordnung mit 35 cm Faser 104y (AQ06) mit Faser in Wasser und in 1mg/L Naphthalinlösung.

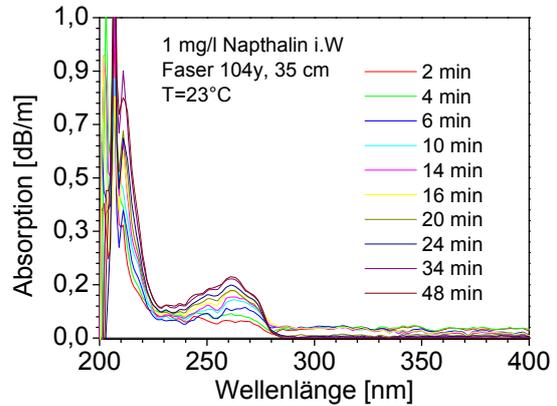


Fig. 18: Absorptionsspektren 35 cm 104y (AQ06) in Naphthalinlösung (1mg/l) über der Zeit, ohne Anströmung, Referenzspektrum Wasser

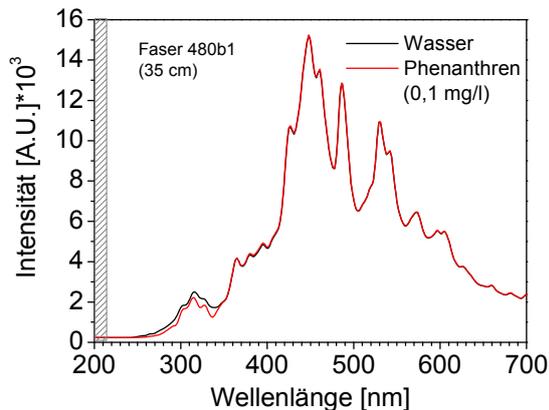


Fig. 19: Energiespektren: Wasser und 0,1mg/L Phenanthren i.W., Sensor AQ07

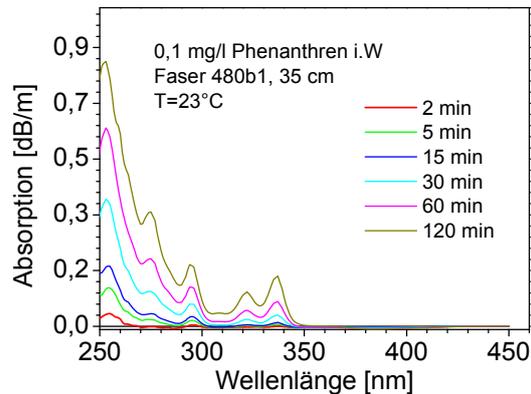


Fig. 20: Absorptionsspektren mit Sensor AQ07, 0,1mg/L Phenanthren i.W., Anströmung 0,5 cm/s

Die vorgenommenen Untersuchungen zeigten die prinzipielle Brauchbarkeit der hergestellten Sensorfasern für die PAK- Bestimmung in Bilgenwasser. Die spezifische Sensitivität der Fasern (in  $[dB \cdot m^{-1} \cdot mg \cdot l^{-1}]$ ) gegenüber den untersuchten Analyten hängt neben der Temperatur von den Strukturparametern und der Sensorbeschichtung ab, zeigt jedoch für die PDMS- beschichteten Fasern hauptsächlich eine Abhängigkeit vom Außendurchmesser des wellenleitenden Kerns. Die für die einzelnen Fasertypen ermittelten spezifischen Sensitivitäten sind in Tabelle 10 angegeben.

Tabelle 10: Spezifische Sensitivität der untersuchten Testfasern bei 23°C

Analyt	Wellenlänge [nm]	Sensitivität (dB*m <sup>-1</sup> *mg*l <sup>-1</sup> )					
		78y (AQ03)	80y (AQ04)	104y (AQ06)	129y (AQ09)	130y (AQ21)	480b1 (AQ07)
Naphthalen	217	10,1 / -	6,1 / -	6,9 / -	0,83	10,7 / -	8,8
Fluoren	261 / 300	n.a.	12,4 / 4,4	n.a.	-*	21,7 / 7,7	21,3 / 7,2
Phenanthren	255 / 295	19,0	11,1 / 3,9	12,6 / 4,4	-*	19,4 / 7,8	18,7 / 6,9
Pyren	271 / 334	31,3 <sup>#</sup>	18,1 / 17,9	20,5 / 20,2	1,3	31,7 <sup>#</sup> /31,4 <sup>#</sup>	26,8 <sup>#</sup> /30,4 <sup>#</sup>

\* nicht gemessen wegen Faserbruch unter der Messung

<sup>#</sup> Unsicher wegen hoher Extinktion

#### A.2.4 Querempfindlichkeiten der Sensorfasern

Untersucht wurde die Querempfindlichkeit der Fasern gegenüber verschiedenen Kohlenwasserstoffen, biogenen Farbstoffen, Mineralsäuren und Partikeln (Trübungen).

Wie zu erwarten, zeigten alle Sensorfasern eine Querempfindlichkeit gegen unpolare Kohlenwasserstoffe und –Kohlenwasserstoffgemische, wie BTEX, Benzin, Diesel und Petroleum bzw. Kerosin. Da die Querempfindlichkeiten im Wesentlichen durch das Beschichtungsmaterial und praktisch nicht durch die Struktur der Sensorfasern bestimmt wird, wurden diese Untersuchungen nur an ausgewählten Fasertypen durchgeführt.

Die Bilder 6 und 7 zeigen beispielhaft die mit dem Sensor AQ06 gemessenen Intensitäts- bzw. Absorptionsspektren von Benzol und Toluol (1 mg/l i.W.), die Bilder 8 und 9 in gleicher Darstellung die Spektren für Benzin (0,1 mg/l), und Kerosin.

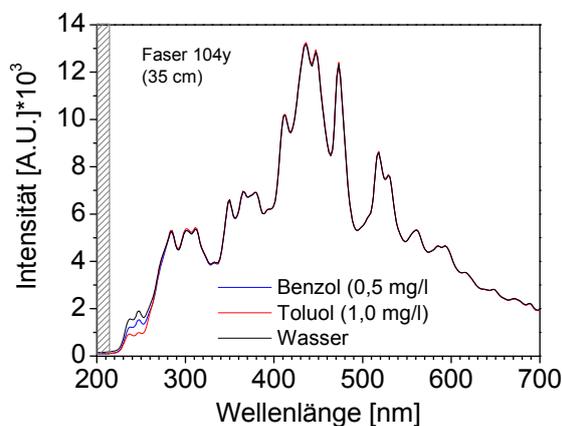


Fig. 21: Energiespektren der Messanordnung mit Sensor AQ06 für Benzol und Toluol in Wasser

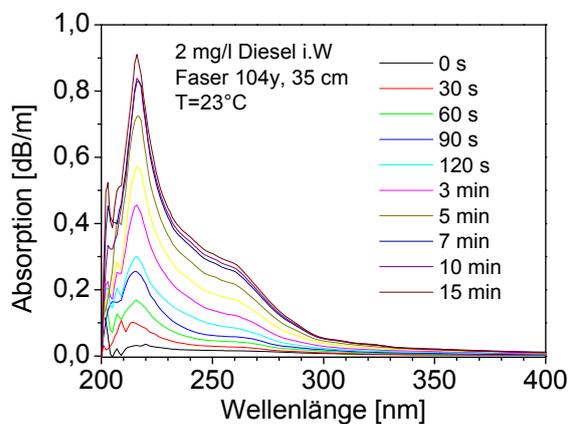


Fig. 22: Absorptionsspektren mit AQ06 für Benzol i.W über der Zeit, ohne Anströmung, Referenz Wasser

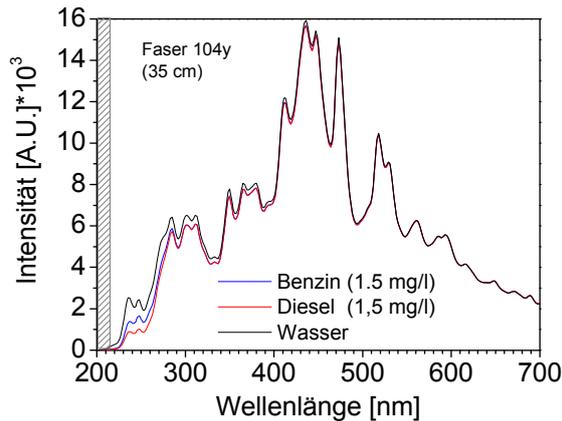


Fig. 23: Energiespektren der Messanordnung mit Sensor AQ06 für Benzin und Kerosin in Wasser

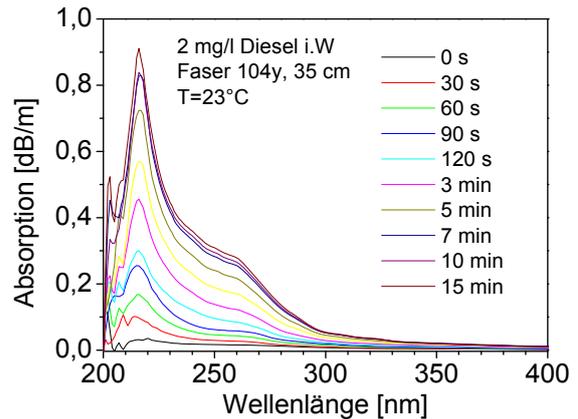


Fig.24: Absorptionsspektren mit AQ06 für Diesel i.W über der Zeit, ohne Anströmung Referenz Wasser

Der Einfluss anderer Störsubstanzen, insbesondere von biogenen Farbstoffen, Huminstoffen und streuenden Partikeln erwies sich als so gering, dass bei Messungen mit gestreckten Fasern in Messröhren bei konstruktiv sinnvollen Röhrenlängen keine quantifizierbaren Einflüsse erhalten werden konnten. Deshalb wurden die Fasern zur Messung in Glaskörpern aufgespult. Bild 10 zeigt einen derartigen Sensor (AQ14, Faserlänge 2,2 m) nach einer Messung in einer mit Formazin (500 NTU) und Eisenoxid getrübbten Lösung und Bild 11 die dabei erhaltenen Messspektren. Auch nach zweistündiger Einwirkzeit in gerührtem Wasser konnte keine Änderung des Energie- oder Absorptionsspektrums, die über die üblicherweise beobachtbaren Rausch- und Driftprozesse hinausging, beobachtet werden.



Fig. 25: Sensor AQ14 nach einer Messung in Formazin+ Eisenoxid

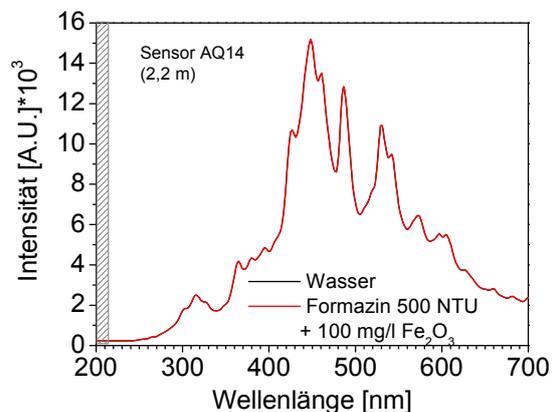


Fig. 26: Energiespektren der Messanordnung mit Sensor AQ14 für Trübungen in Wasser

Auch für Chlorophyll und Huminsäuren bei 10 mg/l konnten mit diesem Sensor keine Absorptionsspektren gemessen werden. Ebenfalls ohne messbaren Einfluss blieben mit diesem Sensor durchgeführte Messungen in synthetischem Meerwasser, je 5% verd. Schwefel- und Salzsäure und je 5% vol-% Ethanol und Aceton i.W. Gleichfalls nicht messbar waren Methan und Ethen, die sowohl als Gase wie auch in Wasser gelöst untersucht wurden. Refraktometrisch, d.h. durch eine optische „Verdünnung“ des Sensorpolymers durch eindiffundierte Stoffe, bewirken  $H_2S$  (aus 2g/l  $FeS$  in verd.  $HCl$ , pH 4,1) und  $NH_4$  (0,5 mg/l, aus Ammoniumnitrat bei pH 8) sowie n- Hexan, Ethanol und Aceton in höheren Konzentrationen (50 Vol-%) i.W. eine Veränderung der numerischen Apertur der Faser und damit eine Verschiebung der spektro-

metrischen Grundlinie. Dieser Effekt ist ähnlich der Veränderung der Einfügedämpfung durch Erwärmung der Faser (vgl. Bild). Bild 12 zeigt diesen Effekt für den Sensor AQ14 in einer 50%igen Ethanollösung, Bild 13 für den gleichen Sensor in 50% Aceton in Wasser im Vergleich zu einer thermisch induzierten refraktiven Veränderung der Faserdämpfung bei Sensor AQ29.

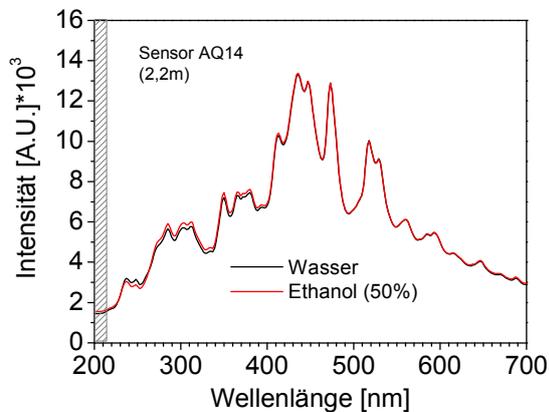


Fig. 27: Refraktometrisch induzierte Veränderung der durch die Faser transmittierten Leistung in 50% Ethanol i.W

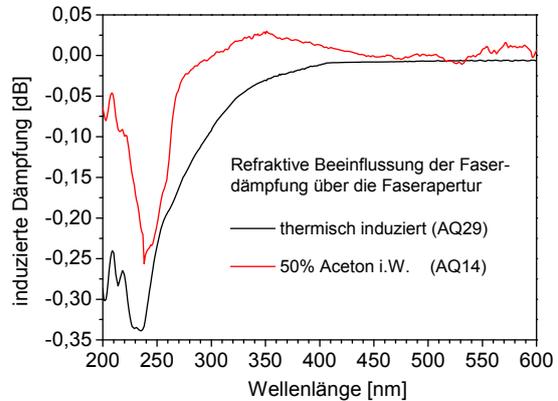


Fig. 28: Vergleich der chemisch und thermisch induzierten refraktometrischen Sensordämpfung

Ähnliche Effekte wurden mit Trichlormethan (2% i.W.) beobachtet, jedoch konnten diese Messungen, bedingt durch eine Ablösung des Glaskörpers an der Verbindungsstelle zwischen Glaskörper und Flansch unter dem Einfluss des Lösungsmittels und einem dadurch hervorgerufenen Faserbruch, nicht beendet werden.

### A.2.5 Wasserbeständigkeit und mech. Langzeitstabilität.

Die Stabilitätsuntersuchungen zur Wasserbeständigkeit der Fasern wurden an freitragenden, U-förmig gebogenen Faserproben mit 1 cm Biegeradius vorgenommen, die über mehrere Wochen abwechselnd in stehenden und gerührtem Salzwasser sowie unter fließendem Süßwasser gehalten wurden. Während die mit Teflon AF beschichteten Testfasern (103y, 129y, 494b) und die mit Stahldraht oder Rose-Metall gefüllten Hohlkernfasern (80y, 104y, 480b1) innerhalb weniger Tage entweder wegen Versprödung oder durch die mechanische Belastung der Metallfüllung brachen, zeigten sich die durch thermisches Spleißen wasserdicht verschlossenen Hohlkernfasern (80y, 104y, 480b1) ebenso wie die Vollkernfaser 78y, 130y und 131y sowie einige andere PDMS-gemantelte Fasern aus F300 (OH-armes Quarz, nicht für UV-Anwendungen geeignet), die in die Versuche einbezogen worden, während der gesamten sechsmonatigen Testphase als stabil.

Von der Vollkernfaser 130y, die mit einer Zieldicke von 12µm mit PDMS beschichtet wurde und bei deren Herstellung mehrere Meter Faser mit höherer Schichtdicke (ca. 20 µm zu Beginn des Ziehens, Faserbezeichnung 131y) und mit geringeren Schichtdicken (<12µm- ~2-3 µm bei Leerlaufen der Beschichtungsdüse zu Ende des Ziehprozesses) anfielen, wurden sowohl die reguläre Faser wie auch die Reststücken getestet. Während von den Faserstücken mit Schichtdicken <10 µm alle Proben während der Testphase in Folge von Versprödung brachen, überstanden von der regulären 12 µm- Faser von 10 Probestücken 8 und von der mit 20 µm beschichteten Faser alle Probestücken den Test.

## A 2.5 Thermodynamik der Adsorption und Desorption an Sensorfasern

Die Diffusion von Lösungsmitteln in Polymeren wird hauptsächlich durch die Anreicherungskonstante  $K$  (vgl. Tab.) und die Diffusionskonstante  $D$  definiert, wobei  $K$  das Verhältnis der Analytkonzentration im Polymer zur Analytkonzentration in der Probe nach Einstellung des Diffusionsgleichgewichtes und  $D$  die Diffusionskonstante nach dem 1. Fickschen Gesetz ist.

Die Temperaturabhängigkeit von  $K$  und  $D$  ergibt sich aus der Thermodynamik der Diffusion über die entsprechenden Enthalpiedifferenzen aus den bei der Temperatur  $T_0$  gemessenen Werten von  $K_0$  und  $D_0$  und der Differenz der freien Enthalpie des PAK in Polymer (PDMS) und Wasser ( $\Delta H_{\text{sorp}} = H_{\text{PDMS}}^E - H_{\text{w}}^E$ ) bzw. der Lösungsenthalpie ( $\Delta H_{\text{fus}}$ ) der PAK im Polymer zu

$$\ln K(T) = \ln K_0(T_0) + \Delta H_{\text{sorp}} R^{-1} (T^{-1} - T_0^{-1}) \quad \text{Eq.1}$$

$$\ln D(T) = \ln D_0(T_0) - \Delta H_{\text{fus}} R^{-1} (T^{-1} - T_0^{-1}) \quad \text{Eq.2}$$

mit  $K$ ,  $D$ ,  $K_0$ ,  $D_0$  in [J/mol],  $R$ - univ. Gaskonstante [8.13 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>],  $T$ ,  $T_0$  in K.

$\Delta H_{\text{sorp}}$  ist in PDMS für hydrophobe Analyten negativ (exotherm) und zeigt mit zunehmender Hydrophobität der PAK zunehmende negative Werte, während  $\Delta H_{\text{fus}}$  unter gleichen Bedingungen positiv ist und mit zunehmender Hydrophobität zunehmend positive Werte zeigt. Damit ist bei zunehmenden Temperaturen eine geringere Anreicherungsrate  $K$ , jedoch eine schnellere Diffusion des PAK im Polymermaterial zu erwarten. Beide Effekte sollten zu einer schnelleren Ausdiffusion des Analytens aus dem Polymer und damit zu einer schnelleren Regeneration des Sensors unter dem Messprozess führen.

Die Diffusionszeiten können mit den aus Eq. 1 und Eq. 2 erhaltenen Werten und der Fasergeometrie sowie der Dicke der Polymerschicht über die Ermittlung der Zeitkonstante  $\alpha$  abgeschätzt werden:

$$\alpha = DK^{-1} AV^{-1} d^{-1} \quad \text{bzw.} \quad t_c = \alpha^{-1}. \quad \text{Eq.3}$$

$A$ -Faseroberfläche,  $V$ - Faservolumen,  $d$ - Dicke des Polymermantels Die Zeitkonstante  $t_c$  ergibt sich als Kehrwert von  $\alpha$ .

Zur Untersuchung, in wie weit Temperatureffekte zur Verringerung der Adsorptions- und Desorptionszeitkonstanten der Sensorfasern genutzt werden können, wurden Desorptionsversuche mit verschiedenen Sensorfasern in fließendem Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen vorgenommen. Wie bei der Ermittlung der spezifischen PAK- Sensitivität der Fasern bzw. den Untersuchungen zur Querempfindlichkeit wurden dazu etwa 35 cm lange Sensorfasern in Messröhren mit Wasserzu- und Abfluss platziert. Vor Beginn der Messung wurden die Sensorfasern über mehrere Tage bei Raumtemperatur mit einer zirkulierenden Lösung des entsprechenden PAK in Wasser aufgeladen. Unter der Messung wurden die Fasern mit temperiertem Leitungswasser gespült und die Desorptionszeit gemessen.

Für Messungen oberhalb der Siedetemperatur von Wasser wurden Sensoren ähnlich AQ14 (Fig. 25) verwendet, die über mehrere Tage in Analytlösung mit PAK aufgeladen, zur Entfernung anhaftender PAK kurz mit Wasser gespült und dann mit

Heißluft aus einer Heißluftpistole beaufschlagt wurden. Diese Messungen wurden nur für PAK mit einer hinreichend hohen  $t_c$  ausgeführt, um eine Verfälschung der messwerte durch Ausdiffusion der PAK vor der Messung zu reduzieren.

Bilde 29 zeigt die für die wichtigsten monoaromatische BTEX während mehrere Messungen bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Anreicherungskoeffizienten  $K$ , Bild 30 die während der Desorptionsphase gemessene Desorptionszeit  $t_c$  für eine Sensorfaser 79y (Sensor AQ 18f) mit einer Polymerschichtdicke von 52  $\mu\text{m}$ . Zum Vergleich dazu sind die nach Eq.1-5 mit den Parametern aus [1] und [2] errechneten Werte angegeben.

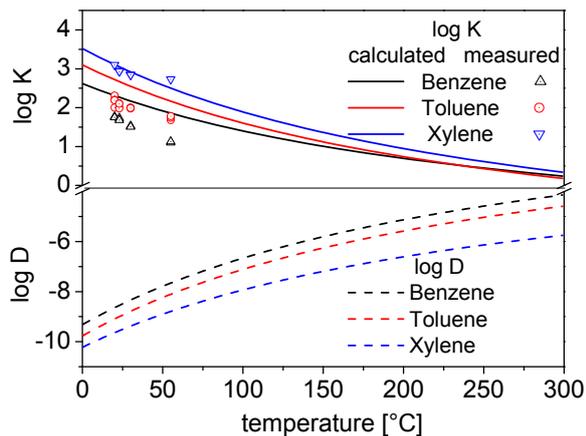


Fig. 29 Temperaturgang von  $\log K$  und  $\log D$  nach Literaturwerten im Vergleich zu realen Messungen für BTEX

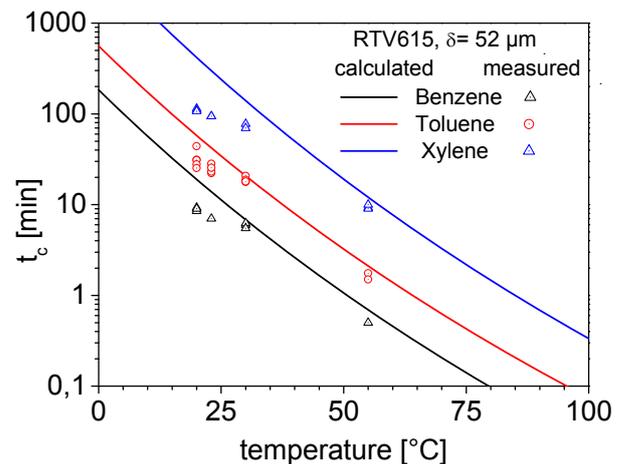


Fig. 30 Temperaturgang der Desorptionszeit nach Literaturwerten im Vergleich zu realen Messungen für BTEX

Die negativen Abweichungen der gemessenen Werte für  $K$  und  $t_c$  sind durch Abreicherung der Analyten in Folge von Adsorptionseffekte der Analyten an den Oberflächen der Versuchsanordnung und Verdunstung der Analyten erklärbar. Die Werte von  $t_c$  für 55°C sind wegen der Zeitkonstante der verwendeten Messanordnung, die im Bereich von 15s liegt, für Benzol und Toluol bereits mit etwa 100% Fehler behaftet. Desorptionsuntersuchungen mit 100°C heißem Wasser brachten auf Grund der im Sekundenbereich liegenden  $t_c$  keine quantitativ verwertbaren Ergebnisse.

Analoge Untersuchungen wurden mit Naphthalin, Phenanthren und Pyren durchgeführt. Bild 31 und 32 zeigt jeweils für Fasern mit unterschiedlicher Polymerbeschichtung die für Naphtalin und Bild 33 bzw. Bild 34 die für Phenanthren gemessenen Werte von  $K$  und  $t_c$  im Vergleich zu den theoretischen Werten. Für die Anreicherungskoeffizienten sind die für Testchips ermittelten Werte von  $K$  (vgl. Tab. 7) mit angegeben.

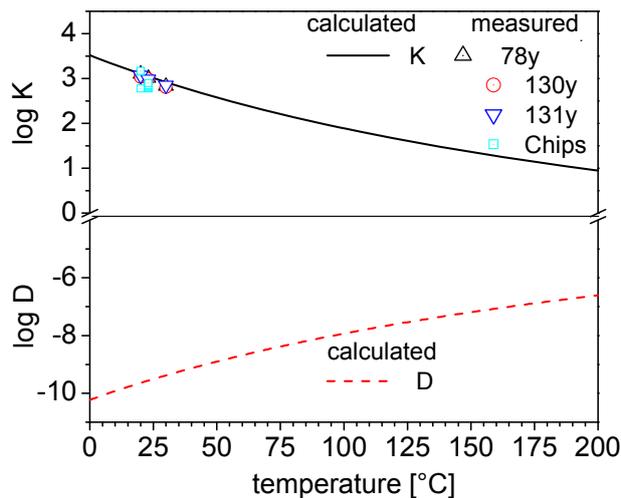


Fig. 31 Temperaturgang von log K und log D nach Literaturwerten im Vergleich zu realen Messungen für Naphtalin

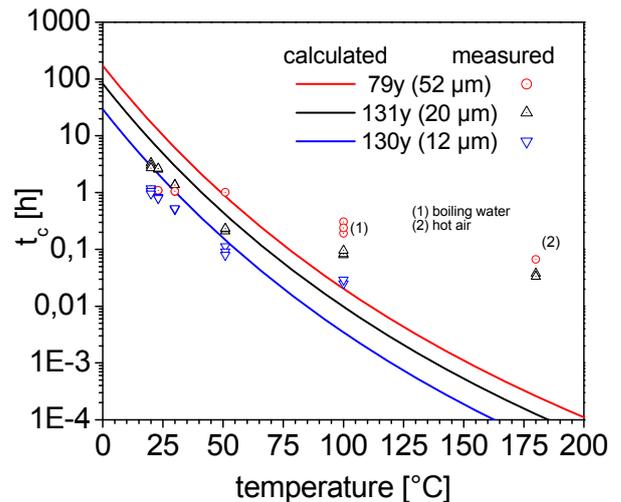


Fig. 32 Temperaturgang der Desorptionszeit nach Literaturwerten im Vergleich zu realen Messungen für Naphtalin

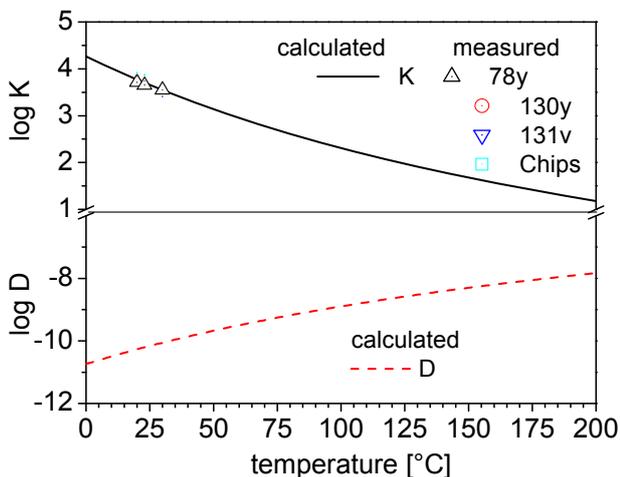


Fig. 33 Temperaturgang von log K und log D nach Literaturwerten im Vergleich zu realen Messungen für Phenanthren

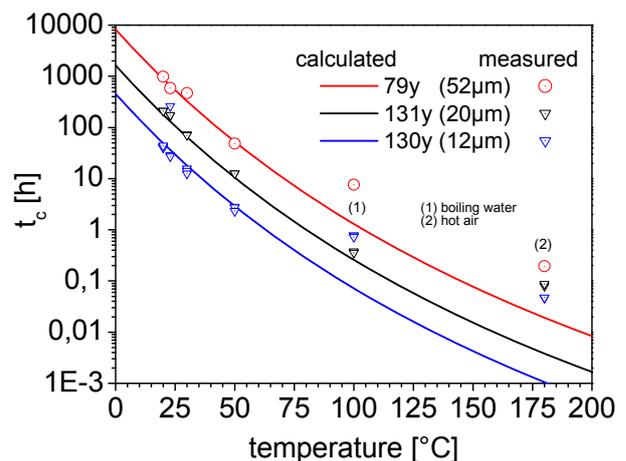


Fig. 34 Temperaturgang der Desorptionszeit nach Literaturwerten im Vergleich zu realen Messungen für Phenanthren

Die gemessenen Anreicherungskoeffizienten K und Absorptionszeitkonstanten  $t_c$  sind im Temperaturbereich  $< 55^\circ\text{C}$  sowohl mit den an planaren Substraten (Fig. 11-13, Tab. 7) Die experimentell erhaltenen Werte für höhere Temperaturen liegen tendenziell deutlich über den theoretisch vorhergesagten Werten. Ursache dafür könnte sowohl die Vernachlässigung der Temperaturabhängigkeit der bei der Rechnung benutzten Enthalpien  $\Delta H_{\text{sorp}}$  und  $\Delta H_{\text{fus}}$  als auch Probleme im Meßaufbau der Versuchsanordnung sein.

Dennoch konnte eine deutliche Erhöhung der Desorptionsgeschwindigkeit bei Erhöhung der Fasertemperatur bis hin zu Desorptionszeiten im unteren Minutenbereich selbst für große PAK nachgewiesen werden.

## **B.1 Entwicklung und Test von Fasersonden**

### **B.1.1 Technische Möglichkeiten und Beschränkungen**

Aus den Grundlagenuntersuchungen ergaben sich für die Entwicklung von PAK-Sensoren auf Faserbasis folgende Forderungen und Beschränkungen für das Sensorelement selbst und für die aufgebaute Fasersonde:

- Vom Standpunkt der mechanischen und chemischen Stabilität der Fasern und ihrer Wasserbeständigkeit her sind von allen untersuchten Beschichtungsmaterialien lediglich Fasern mit PDMS- Beschichtung für den Aufbau von Fasersonden geeignet.
- Die entwickelten und getesteten Sensorfasern sind hinreichend sensitiv auf PAK, um akzeptable Faserlängen im Meterbereich für den Nachweis von PAK im unteren ppm- Bereich zu erlauben.
- Die minimale Schichtdicke, mit der PDMS- gemantelte Quarzfasern noch die geforderten Parameter an Wasserresistenz, Stabilität und Standzeit einhalten können, liegt zwischen 10 und 20  $\mu\text{m}$ . Bei diesen Schichtdicken kann von einer hinreichenden Trennung des Anregungslichtes von der Messumgebung und damit auch von einer hinreichenden Umgebungsunabhängigkeit des Sensors, insbesondere hinsichtlich trüber Proben, ausgegangen werden.
- Bei PDMS- Schichtdicken von und über 10  $\mu\text{m}$  muss in Wasser für kleine PAK (C10-C12) mit einer Diffusionszeit von mindestens 3-5 Minuten, für mittlere PAK (C14-C14) von mindestens 15 Minuten und für große PAK (C14-C22) von Diffusionszeiten bis weit in den Stundenbereich gerechnet werden. Die Rediffusionszeiten (Entladezeiten der Sensoren in sauberem Wasser) müssen noch um eine Größenordnung höher angesetzt werden.
- Mit Ausnahme der Zeitkriterien erfüllten damit die entwickelten und getesteten Faserstrukturen mit PDMS- Mantel alle für den Aufbau einer Fasersonde erforderlichen Parameter.

Somit ergeben sich für Entwicklung der PAK- Sensoren und den Aufbau der Fasersonde hauptsächlich Entwicklungsaufgaben, die eine Beschleunigung der Analytaufnahme und- Abgabe durch das Sensorelement zur Aufgabe haben. Als Erfolg versprechend wurde dabei die Schaffung einer Möglichkeit, die Faser unter erhöhter Temperatur zu betreiben und/oder sie zum Zwecke der Desorption mit Luft bzw. einer geeigneten Spülflüssigkeit spülen zu können, angesehen.

## B.1.2 Entwicklung thermisch desorbierbarer Fasersensoren

### B.1.2.1 Sensorheizung mit zentralem Heizelement

Für eine technische Realisierung von Faserheizungen zur thermischen Entladung (Desorption) der Sensorfaser wurde zunächst der Ansatz verfolgt, innerhalb eines Sensorgehäuses einen Widerstandsheizkörper anzubringen, um das im Sensor befindliche Wasser- bzw. Luftvolumen aufheizen zu können. Zum Aufbau eines solchen Sensors wurde das bewährte Sensordesign AQ14 (Fig.25) mit einem zusätzlichen Mantel zu thermischen Isolierung und mit Spülanschlüssen auf der Sensoroberseite für die Füllung des Sensorvolumens mit Spülluft oder Spülwasser ergänzt.

Fig. 35 und 36 zeigen eine so entwickelte Fasersonde (AQ22) mit einem keramischen Heizelement (50W max.) im Zentrum des Sensors und einem als thermische Abschirmung wirkenden Montageflansch.

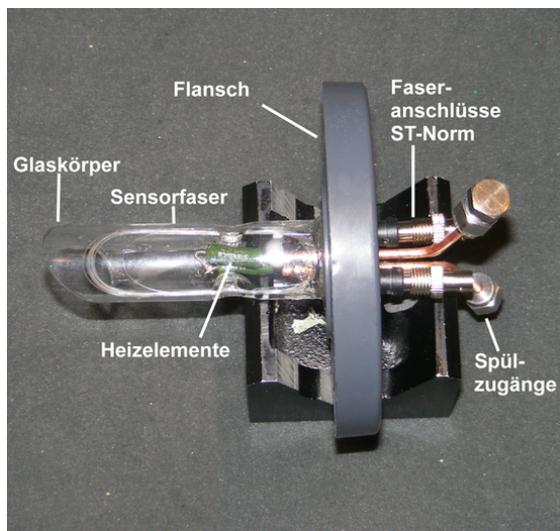


Fig 35: Sensorbaumuster AQ 22

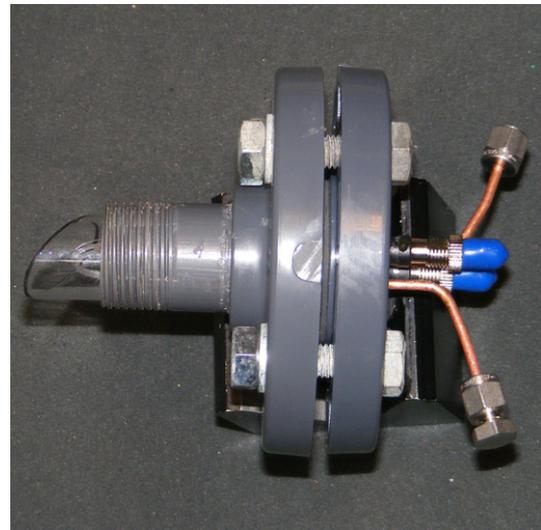


Fig. 36: Baumuster AQ22 im Montageflansch

Mit dieser Sonde konnten Adsorptions- und Desorptionsmessungen unter anwendungsnahen Bedingungen durchgeführt werden. Jedoch zeigte sich im Laufe der durchgeführten Tests, dass die Sensorheizung über eingebaute diskrete Heizelemente insbesondere bei aktiver Spülung des Sensors mit Luft oder Spülwasser nicht die erwünschte schnelle Aufheizung der Sensorfaser gewährleistet.

### B.1.2.2 Sensorheizung über Hohlkernfasern mit Innenleiter

Um eine Konzentration der Heizleistung auf die zu desorbierende Polymerschicht auf der Oberfläche der Lichtleitfaser zu erreichen wurde das Innere von Hohlkernfasern (80y, 480b) mit einem metallischen Heizleiter versehen. Untersucht wurde dabei zunächst eine Technologie zur Einführung eines 50 µm dicken Stahldrahtes in den Innenraum einer Hohlkernfaser 80y bzw. 104y. Die entwickelte Technologie ermöglichte die Installation des Heizleiters in Fasern bis etwa 55 cm Länge. Nach dieser Technologie wurden mehrere Sensoren in gestreckter Bauform und getestet (AQ04, AQ11, AQ12, AQ26). Versuche, diese Fasern auch in Sensoren mit Faserspulen (AQ24, AQ27) einzusetzen, scheiterten jedoch am schnellen Bruch dieser Sensoren. Fig. 37 zeigt ein nach dem Vorbild des AQ22-Sensors mit einer derartigen Faser aufgebautes Baumuster (AQ27).



Fig. 37: Sensor AQ27 mit mehrfach im Glasgehäuse gebrochener Sensorfaser)

Untersuchungen im Rahmen der Wasserbeständigkeitstests mit drahtgefüllten Fasern, die nicht in Sensoren eingebaut wurden, ergaben, dass offensichtlich bereits der mechanische Kontakt des Stahldrahtes mit der Innenwandung der Hohlkernfaser auch ohne thermische Belastung Mikrorisse initiiert, als deren Folge letztendlich ein Bruch der Faser eintritt.

Um längere Fasern mit elektrisch leitfähigem Kern zu erhalten, wurden Hohlkernfasern unter Druck mit niedrig schmelzenden Metalllegierungen (Rose-Metalle, Rp. 75°C- 96°C) gefüllt. Fig 38 zeigt links den Querschnitt einer mit Roses Metall gefüllten Mehrkammer-Faser, rechts das Bild je einer gefüllten und einer ungefüllten Faser.



Fig. 38: Mehrkammerfaser, gefüllt mit Roses Metall.

Mit dieser Methode konnten Fasern mit elektrisch leitfähigem Kern bis ca. 2 m Länge hergestellt und in Sensoren verbaut werden (AQ05, AQ08, AQ13, AQ26, AQ27, AQ28). Wegen des niedrigen Schmelzpunktes der verwendeten Metalle konnten jedoch keine hinreichend hohen Fasertemperaturen erreicht werden. Auch zeigten diese Fasern unter Langzeit- und Biegetests eine Tendenz zum Abreißen des Metallfadens im Faserinneren bzw. zum Bruch auf Grund innerer Spannungen. Technisch erscheint eine weitere Verfolgung dieses Prinzips unter Verwendung höher schmelzender Füllmetalle und Ringkernfasern wie 480b1 (Tab.9) jedoch für die Zukunft aussichtsreich. Wegen der dazu erforderlichen Hochtemperatur-/Hochdrucktechnik zur Faserfüllung war diese Entwicklung jedoch im Rahmen dieses Projektes nicht zu realisieren.

### B.1.2.3 Sensorheizung mittels metallbespulten Lichtleitfaser

Technisch realisiert werden konnte ein Bespulen der Faser 130y mit einem acrylatbeschichteten Heizdraht (Fig.39) Derartige Fasern können in beliebiger Länge hergestellt werden, zeigten sich bei den Langzeittests als bruch- und wasserfest, erreichen die angestrebten Empfindlichkeiten und können problemlos optisch konfektioniert und elektrisch kontaktiert werden.

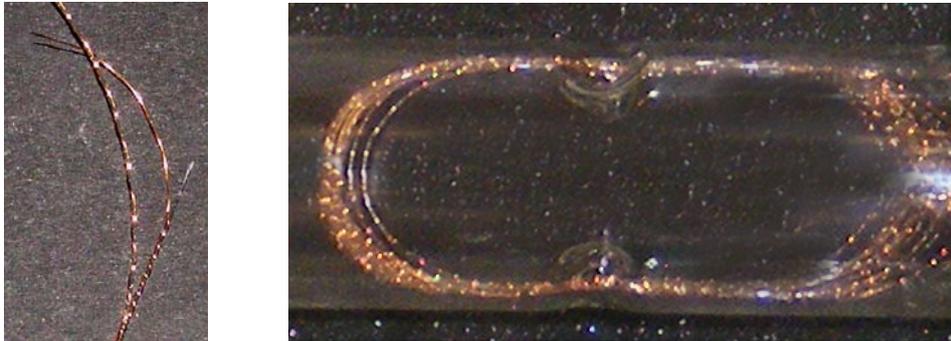


Fig. 39: Sensorfaser 130y, mit Heizdraht bespult: Faserstück (links) und Faserspule im Glasrohr (rechts)

Die maximale Betriebstemperatur der Faser liegt bei auf Grund der begrenzten thermischen Stabilität der Acrylatbeschichtung des Heizdrahtes bei 160°C. Die Verwendung der drahtbespulten Faser 130y ermöglichte den Aufbau von kompakten, schnell aufheizbaren Fasersonden. Unter Verwendung dieser Faser wurden in 1“-Standardflansche einschraubbare, spül- und ausheizbare Kompaktsensoren entwickelt (Fig. 40 und Fig. 41).

In der in Bild 41 gezeigten Sensorbauform wurden insgesamt 8 Sonden, davon fünf mit identischen Betriebsparametern (AQ48, AQ49, AQ50, AQ51, AQ52) gefertigt. Die Sonden AQ49, AQ50, AQ51, AQ52 und AQ54 wurden den Projektpartnern TRIOS und Univ. Oldenburg einbaufertig zur Verwendung übergeben.

Die spezifischen Sensitivitäten der bespulten Faser gegenüber ausgewählten BTEX und PAK sind in Tabelle 11, die untersuchten Querempfindlichkeiten in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 11 Spezifische Sensitivitäten AQ49

Analyt	Wellenlänge (nm)	Sensitivität (dB*m <sup>-1</sup> *mg*l <sup>-1</sup> )
Toluol	250	0,42
Naphthalin	265	3,4
Fluoren	261	20,9
Pyren	321	65,0
Phenanthrene	275	35,8
	336	23,8

Tabelle 12: Querempfindlichkeiten AQ49

+ unempfindlich gegen:
- verd. Alkohole/ Ketone/ Paraffine
- verd. Mineral- u. Huminsäuren
- Trübung (500 NTU Formazin) u. Eisenoxid
o Schwach empfindlich gegen:
- Ammoniak, H <sub>2</sub> S, O <sub>3</sub> (refraktometrisch)
- verd. lipophile Aliphaten (refraktometrisch)

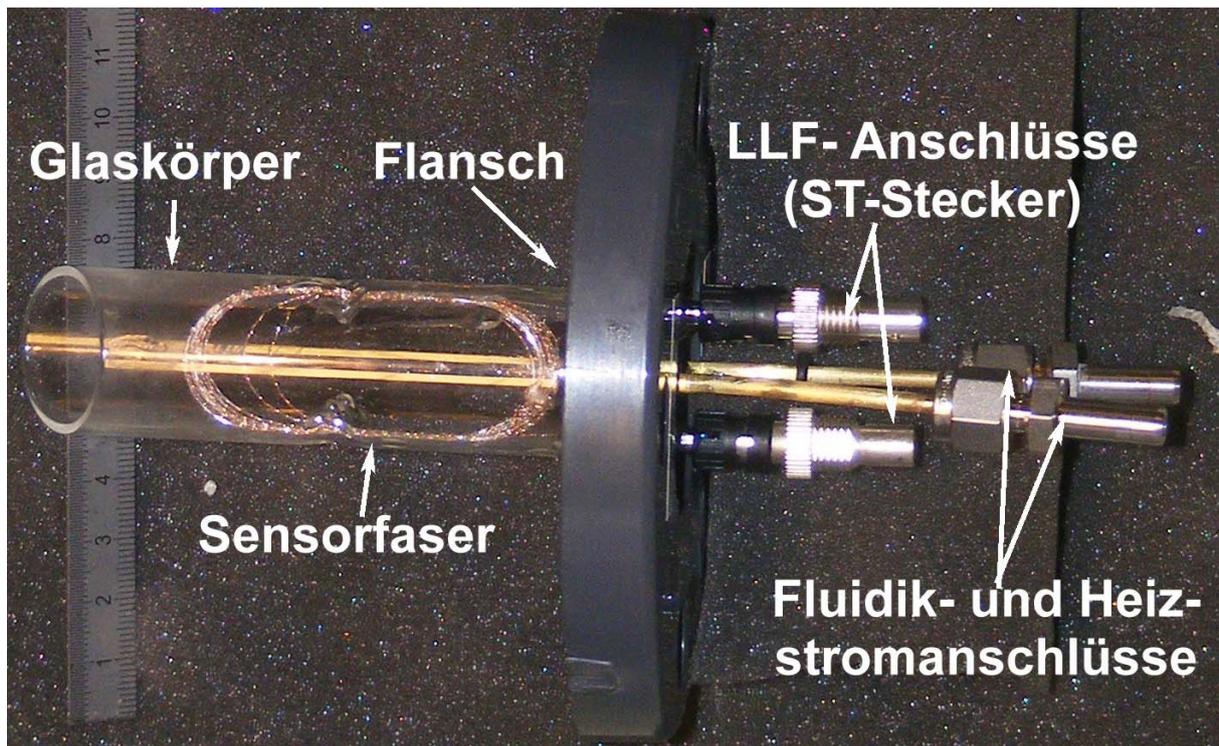


Fig. 40: Innerer Aufbau der Fasersonden mit bespulter Sensorfaser 130y

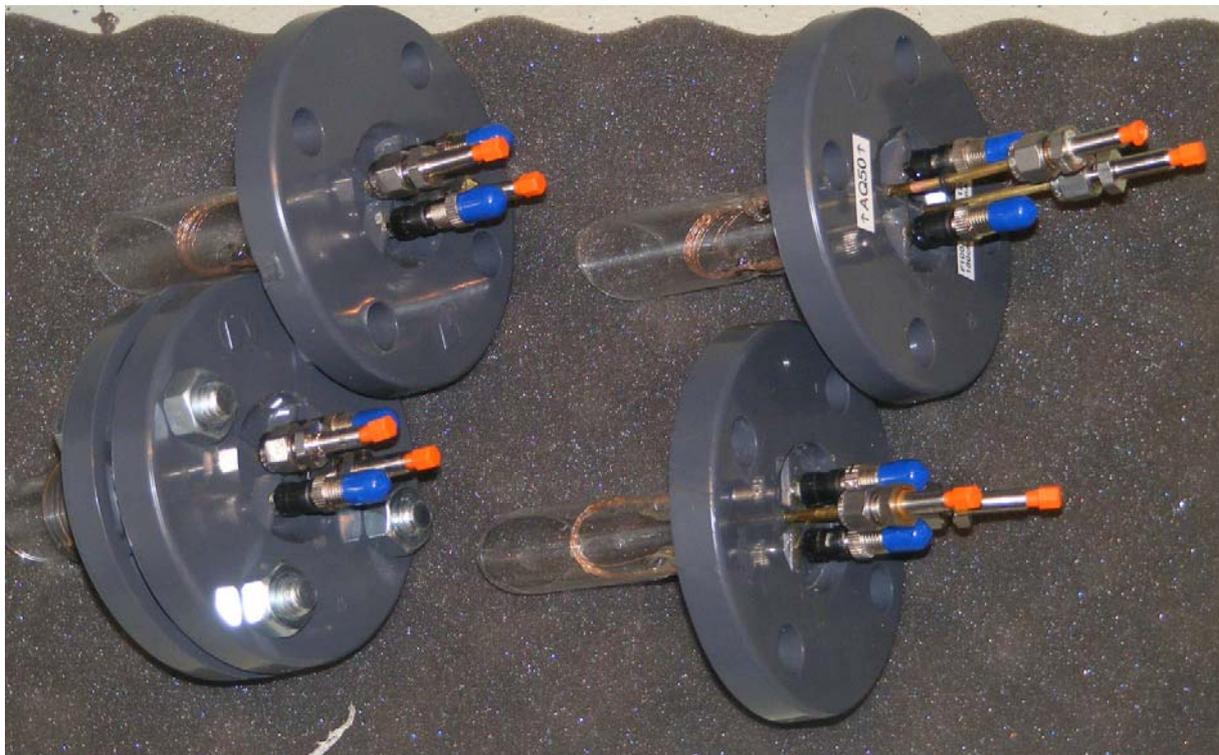


Fig. 41: Einbaufertige Sonden verschiedener Bauformen

### B.1.3. Integration der Fasersonde in ein Messsystem

Auf Grund des Funktionsprinzips der faseroptischen PAK- Sonde, welche die spektrale Absorption der PAK im UV- Gebiet zwischen 200 nm und 350 nm Wellenlänge als Meßgröße verwendet, wird zur Abfrage des Sensors ein UV- (Spektr)photometer-aufbau benötigt. Für Tests im Labor und beim Anwender wurde daher ein modulares Messsystem, bestehend aus einer unabhängigen Stromversorgung (USV), einem Blitzlampen- und einem Spektrometermodul zur optischen Sensorabfrage und einem Heiz- und Spülmodul entwickelt, das alle für den Sensorbetrieb notwendigen Komponenten zu einem Gesamtsystem integriert.

Die Sonden der Bauform AQ22 und AQ49-AQ59 wurden so konstruiert, dass sie in alle Standard- Flansche der Wassertechnik mit 1" Schraubanschluss (IG 1" PN10) montierbar sind. Durch die Verwendung von Lichtleitfasern mit Standard- ST- Kupplungen und von Spül- und Ausblasanschlüssen mit Standard- Fittings (6 mm NPT, Swagelok) sind die faseroptischen Sonden mittels Standard- UV- Lichtleitkabeln 200/220µm und mit 6mm/ 1/8" Schlauch- oder Rohrverbindungen an beliebige abge-setzte optische Meßsysteme bzw. an Fluidiksysteme zur Sensorspülung anschließbar.

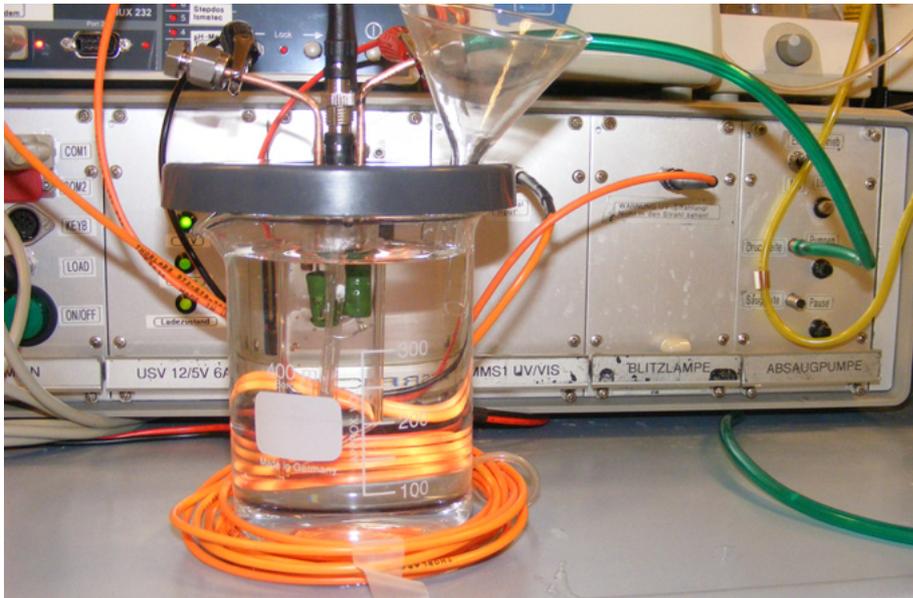


Fig. 42 Sensor AQ22 im Labortest mit dem spektrophotometrischen Messsystem

Fig. 42 zeigt den Sensor AQ22 in einem wassergefüllten Becherglas vor der modularen Labor- und Feldmesseinheit, angeschlossen über optische Kabel (orange) an die darin integrierte Blitzlampe und das Spektrometer und über einen Luftschlauch (grün) an eine Ausblaspumpe zur Sensorspülung mit Luft. Die elektrischen Anschlüsse zur Sensorheizung sind in diesem Bild noch nicht integriert. Für anwendungsnahe Untersuchungen in strömenden Medien wurde ein Rohrkreislauf mit einer Umwälzpumpe und mehreren Anschlussmöglichkeiten (Messpunkten) für Sensoren aufgebaut, aufgebaut, der einem Rohrsystem in einem Schiff nachempfunden wurde. Fig.43a zeigt den prinzipiellen Aufbau dieses Messkreislaufs mit Haupt- und Nebenstrommessstelle, Fig. 43b den mit der Fasersonde AQ54 am Hauptstrommesspunkt und einem Fluoreszenzphotometer EnviroFlu HC am Nebenstrommesspunkt ausgestatteten Messkreislauf. (vgl. Teil C).

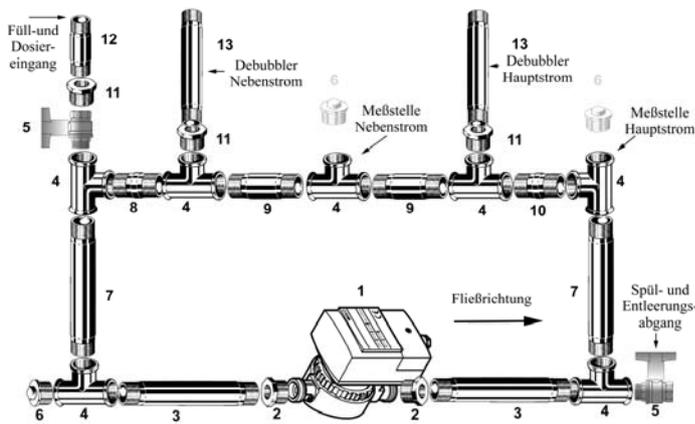


Fig. 43a: Prinzipaufbau Messkreislauf

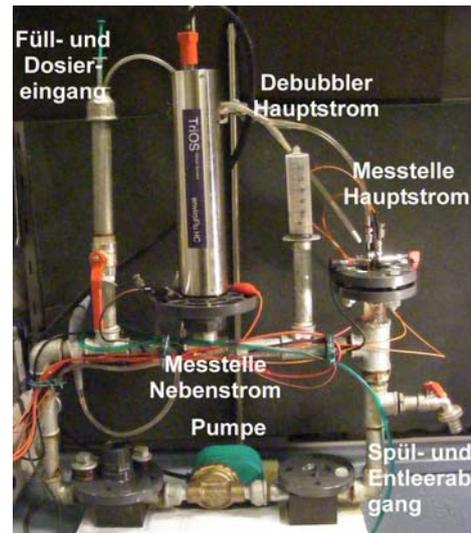


Fig. 43b: Ansicht Messkreislauf mit Faser-sonde am Hauptstrommesspunkt

#### B.1.4. Labortests

Die aufgebauten Funktionsmodelle der Fasersonden wurden im Labor bezüglich Handhabung, chemischer und mechanischer Stabilität, Ansprechverhalten, Reinigungs- und Regenerationsverhalten sowie Alterung und Standzeit überprüft. Um die Vergleichbarkeit der Methoden und Ergebnisse zu gewährleisten, wurden die beschriebenen Untersuchungen teilweise parallel am IPHT und bei TRIOS bzw. IMARE durchgeführt.

Die Labortests ergaben eine einwandfreie Handhabbarkeit und Funktion der Sonden, die auch von ausgewiesenen Nichtfachleuten an den vorgesehenen Meßstellen im Meßkreislauf platziert und an die modularen Labor- und Feldmesseinheit angeschlossen werden konnten. Die mechanische Stabilität des im Montageflansch verbauten Sensors erwies sich als ausreichend, wobei die gläserne Anströmnause des Sensorgehäuses und die Faser selbst bei Fehlbehandlung (Sturz, Manipulation mit Werkzeugen im Bereich der Sensorfaser) konstruktive Schwachpunkte darstellen. Die chemische Stabilität gegen verdünnte Säuren und Laugen und gegen Süß- wie Salzwasser erwies sich als ausgezeichnet, jedoch wurde eine Anfälligkeit der Verklebung des Flansches mit der gläsernen Sensorhülle gegen Lösungsmittel wie Aceton und Alkohol in höherer Konzentration festgestellt. Diese Anfälligkeit konnte durch Verwendung geeigneterer Klebstoffe verringert, jedoch nicht ganz beseitigt werden. Im Messkreislauf zeigten die untersuchten Sonden Standzeiten von über 4 Monaten.

Eine wesentliche Alterung der Sensoren über diesen Zeitraum konnte nicht festgestellt werden, jedoch erfolgte bei ungenügender Spülung der Sensoren eine Frischwasser eine schleichende Vergiftung der Sensoren. Derartig vergiftete Sensoren konnten durch Spülung mit 96%igem Alkohol wieder vollständig regeneriert werden.

Eine Reinigung der Sensoren durch andere Mittel als Spülung ist nicht zu empfehlen, da die empfindliche Faser durch mechanische Einflüsse leicht beschädigt werden kann.

Das Ansprechverhalten der Fasersonden in einer Simulationsumgebung wurde mit dem in Bild 43 gezeigten Meßkreislauf vorgenommen. Spezieller Untersuchungsgegenstand war die Möglichkeit der Verringerung der Sensoransprechzeit durch thermische Modulation (Faserheizung, s. auch Abschnitt A.2.6) der Sensoren und der Einfluss der Sensoranströmung auf die Sensoransprechzeit (vgl. auch Abschnitt B.2.1). Fig. 44a zeigt beispielhaft die Beschleunigung der Adsorption von Pyren an einer bespulten Sensorfaser 130y (Sensor AQ46) unter zyklischer Faserbeheizung, Fig. 44b die Desorption von Pyren unter zyklischer Faserbeheizung im Vergleich zur beschleunigten Desorption unter Heißwasserspülung. Die Messungen 44a und b erfolgten unter Nachspeisung von Pyren bzw. Wasser, um Adsorptionseffekte an den Materialien des Messkreislaufes und die Verdunstung von Pyren zu kompensieren. (vgl. Abschnitt C).

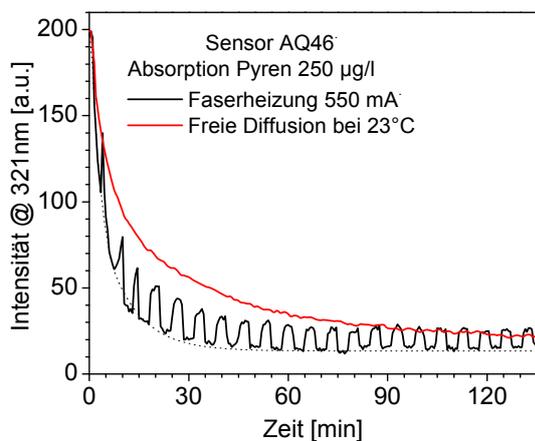


Fig. 44a: Absorption von Pyren, gemessen mit Sonde AQ46

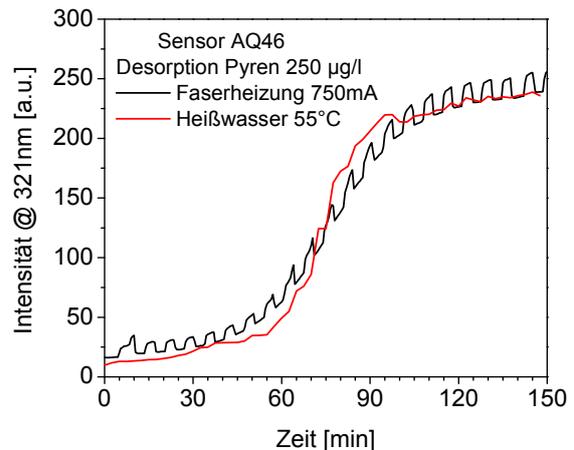


Fig. 44b: Desorption von Pyren, gemessen mit Sonde AQ46

Fig. 45 demonstriert beispielhaft den Einfluss der Anströmung auf die Absorptions- und Desorptionszeit einer Fasersonde an Hand der Spülung eines fluorenkontaminierten Sensors (AQ46) und der anschließende Messung der Pyrenkonzentration bei reduzierter Anströmung im Nebenstrom (Fig. 45a) bzw. bei optimaler Anströmung im Hauptstrom (Fig. 45b) des Messkreislaufes. In Fig. 45a/b wird die Faserdesorption durch Luftspülung während der Heizzyklen unterstützt.

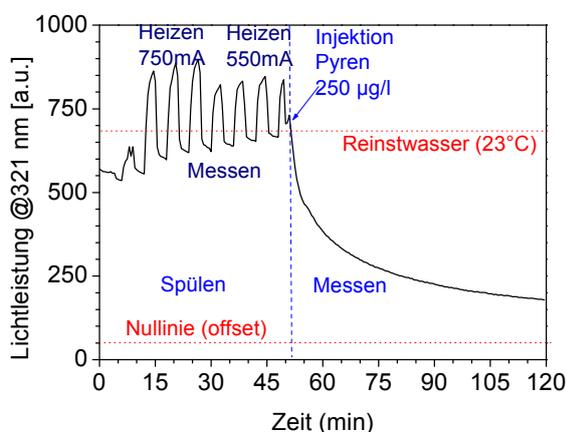


Fig. 45a: Desorption von Fluoranthen und Absorption von Pyren, gemessen mit Sonde AQ46 im Nebenstrom (reduzierte Anströmung)

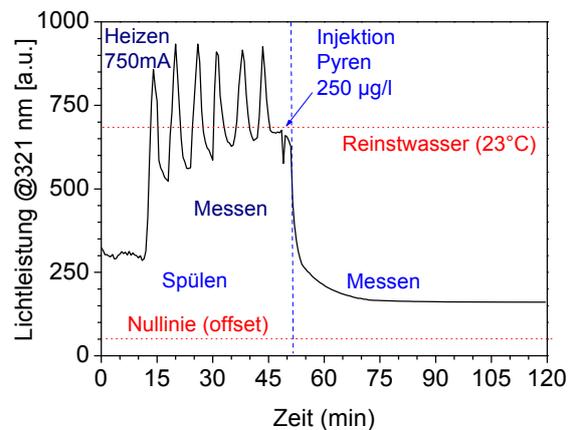


Fig. 45b: Desorption von Fluoranthen und Absorption von Pyren, gemessen mit Sonde AQ46 im Hauptstrom (optimale Anströmung)

### B.1.5. Bewertung der Fasersonden

Aus den Anwendungsuntersuchungen der aufgebauten Fasersensoren und ihrem Vergleich mit planaren Lösungen ergaben sich folgende Ergebnisse:

- Faseroptische Sensoren sind in der Lage, PAK bis in den unteren ppm- Bereich in Wasser nachzuweisen. Die Empfindlichkeit der Fasersensoren lässt sich dabei über die Länge der Sensorfasern problemlos dem geforderten Messbereich anpassen.
- Durch Faseraufbau und Wirkungsprinzip gelangen nur Stoffe, die in den funktionsbestimmenden Polymermantel eindiffundieren können, in den Bereich des Messlichtes. Das macht Fasersensoren inhärent unempfindlich gegen streuende und fluoreszierende Partikel im Wasser. Parasitäre Fluoreszenzen werden wegen der geringen numerischen Apertur der Faser vom Sensor praktisch nicht eingefangen.
- Die minimale Schichtdicke, mit der PDMS- gemantelte Quarzfasern noch die geforderten Parameter an Wasserresistenz, Stabilität und Standzeit einhalten können, liegt zwischen  $10\mu\text{m}$  und  $20\mu\text{m}$  und kann aus konstruktiven Gründen nicht weiter reduziert werden. Damit ist die Sensorreaktionszeit  $t_{95}$  nach unten durch die Diffusionszeit  $t_c$  für diese Schichtdicken begrenzt. Eine Heizung der Fasern kann diese Reaktionszeit verringern, verringert aber auch den Wert des Anreicherungs-koeffizienten und damit die Empfindlichkeit der Fasern.
- Fasersonden der gezeigten Bauform benötigen auf Grund der räumlichen Ausdehnung der aufgespulten Sensorfaser ein Meßvolumen von etwa  $10\text{cm}^3$ , das für eine forcierte Ab- und Desorption der nachzuweisenden Analyten heiz- und spülbar sein muss. Dieser Wert liegt deutlich über dem benötigten Meßvolumen für planare Sensoranordnungen.
- Ebenfalls auf Grund der räumlichen Ausdehnung der aufgespulten Sensorfaser ist die Realisierung einer optimalen Hydrodynamik (Anströmung) der Fasersonde problematischer als bei planaren Sensoren. Die Hydrodynamik der Sensoranströmung beeinflusst jedoch wesentlich die erreichbaren Sensorreaktionszeiten.
- Fasersonden benötigen im Vergleich zu planaren Sensorlösungen einen höheren konstruktiven Aufwand im Aufbau (Faserherstellung, Faserkonfektionierung, Aufbau des Sensors aus mehreren Komponenten mit hohem Montageaufwand) und sind auf Grund der Fragilität der Fasern leichter als planare Sensoren durch Umwelteinflüsse oder Manipulation zu zerstören.
- Fasersonden benötigen eine spezielle faseroptische Ankopplung an ein UV-Absorptions(spektr)photometer. Diese Technik ist in der Meeres- und Industrie-messtechnik weniger verbreitet als die Freistrahlankopplung eines Spektrometers oder Fluorometers an ein planares Messobjekt.

Eine Abwägung der Vor- und Nachteile faseroptischer Sonden gegenüber planaren Sensoren ergab, dass die Fasersonde zwar hinsichtlich Eigenschaften wie Skalierbarkeit und Störungsunempfindlichkeit deutliche Vorteile gegenüber planaren Sensoren aufweist, diesem jedoch in punkto Robustheit, Desorbierbarkeit und prinzipiell erreichbarer Zeitkonstante sowie dem konstruktivem Aufwand zur Herstellung und der Kompatibilität zu existierenden Messsystemen unterlegen ist. Auf Grund dieser Abwägungen wurde die Entwicklung der faseroptischen PAK-Sonde mit dem Stand eines einsatzfähigen Demonstrators und dem Nachweis von dessen Funktionsfähigkeit mit Erreichen der Hälfte der Projektlaufzeit zugunsten der Weiterentwicklung von Sensoren in planarer Bauweise beendet.

## B.2 Entwicklung und Test planarer Sensoren

### B.2.1 Zur Hydrodynamik der Adsorption und Desorption an planaren Sensoren

Vom hydrodynamischen Standpunkt aus kann der planare PAK-Sensor grob durch ein planares Schichtmodell beschrieben werden, das aus einem analytundurchlässigem Träger, wie einer Quarzfaser oder einer Glasplatte (A) und einer Polymerschicht als eigentlich sensitivem Element besteht, das sich in einem nahezu unendlich großem Probenvolumen E befindet. Zwischen dem Probenvolumen (E) und dem Polymer (B) bildet sich eine Prandtl'sche Grenzschicht (D) der Dicke  $\delta$  aus, die als Diffusions-widerstand für die Ein- bzw. Ausdiffusion der Analyten (PAK) zwischen Polymer und Probe wirkt. (Fi. 11). Obwohl die Dicke dieser Grenzschicht theoretisch unendlich ist, ist es für praktische Rechnungen hinreichend für  $\delta$  einem Wert anzunehmen, an dem die Konzentration  $c_D(x)$  95% der Konzentration  $c_E$  im freien Probenraum E beträgt.

Die Transportprozesse in diesem System, d.h. die Diffusion des Analyten von E nach C und von C nach A erfolgen entlang dem Konzentrationsgradienten entsprechend den Fick'schen Diffusionsgesetzen. Unter stationären Bedingungen, d.h. bei ruhenden Proben E, ergibt sich die Lösung der Diffusionsgleichung als unendliche Summe von komplementären Fehlerfunktionen mit den Diffusionskoeffizienten  $D(x<0)=D_w$  und  $D(x>0)=D_p$  mit  $x_0=0$  an der Wasser- Polymer- Grenzfläche C in Fig.1 :

$$c(x,t) = c_0 \sum_{k=1}^{\infty} \left[ \operatorname{erfc} \left( \frac{2(k-1)d_f + x}{2\sqrt{D}t} \right) + \operatorname{erfc} \left( \frac{2kd_f - x}{2\sqrt{D}t} \right) \right] (-1)^{k-1} = c_0 f(x,t) \quad (\text{Eq. 4})$$

Fig. 2 zeigt die Lösung dieses Integrals für ein auf Wasser- wie Polymerseite 25  $\mu\text{m}$  dickes System mit Naphtalin als Analyten und den Diffusionskoeffizienten  $D_w = 8,24 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{s}$  für Naphtalin in Wasser und  $D_p = 3,54 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{s}$  (=Diffusionskoeffizient für Naphtalin in PDMS) in einem fiktiven, PAK nicht anreicherndem Polymer. Die gerasterte Fläche in Fig. markiert die Dicke der Prandtl'sche Grenzschicht.

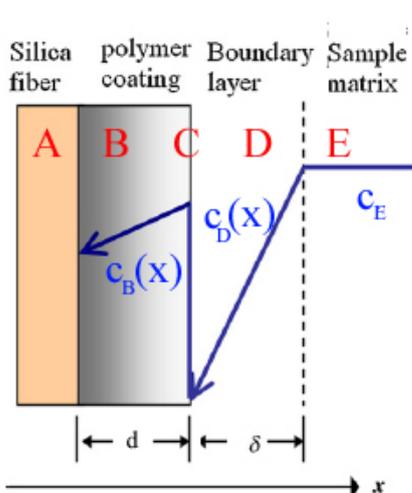


Fig. 46: Planares Schichtmodell für die Diffusion eines Analyten in einem Polymer-Wasser-System

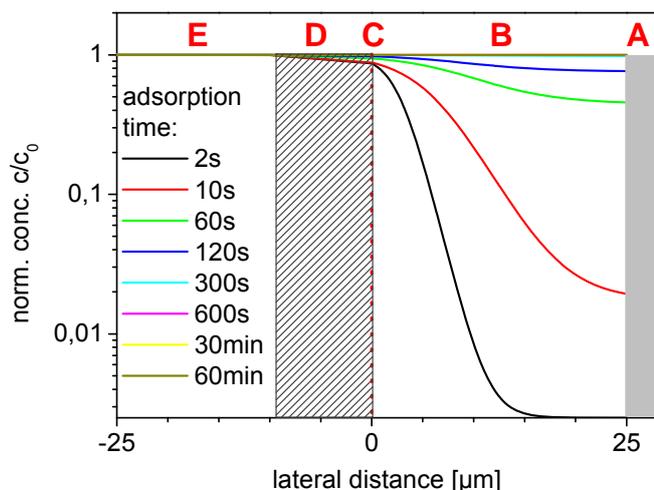


Fig. 47: Darstellung der Konzentration über die Zeit während der Adsorption von Naphthalin aus Wasser in ein Polymer mit einem  $K_{PW}=1$  und einem  $D_p$  wie PDMS

Die Dicke der Grenzschicht,  $d$ , ist offensichtlich ein maßgebender Parameter für die erreichbare Sensorreaktionszeit  $t_{95}$ , die nach [ ] für dünne Polymerschichten und unter stationären Bedingungen, d.h. bei ruhenden Proben E, grob mit

$$t_{95} = 3\delta d K D_P^{-1} \quad (\text{Eq. 5})$$

abgeschätzt werden kann, wobei  $K$  der Anreicherungskoeffizient im Polymer, im Falle von PDMS- Schichten also gleich  $K_{\text{pdms}}$ , ist.

Eine Abschätzung für  $\delta$  erhält man aus der Theorie der Umkehrosmose [12], aus der man über die Integration der Massenbilanzgleichung [13] über die Dicke  $\delta$  der Grenzschicht  $C$  die sogenannte Polarisationsgleichung

$$(c_E - c_B) * (c_D - c_B)^{-1} = \exp(Pe) \quad (\text{Eq. 6})$$

Mit  $c_x$  den Konzentrationen in den entsprechenden Gebieten nach Fig. und  $Pe$  der Peclet- Zahl, die das Verhältniss der Advektionsrate einer physikalischen Größe durch einen Fluss zu der durch einen Gradienten getriebenen Diffusionsrate der gleichen Größe angibt, erhält.

In der Hydrodynamik ist die Peclet- Zahl gleich dem Produkt aus Reynolds- Zahl  $Re$  und Schmidt- Zahl  $Sc$ . Da in einem quasistationären, d.h. kaum strömenden, Medium die Reynoldszahl immer als klein und in der Größenordnung von 1 angenommen werden kann, ist die Peclet- Zahl in diesem Falle praktisch identisch mit der Schmidt- Zahl, die für Gase generell in der Größenordnung von 1 und für wässrige Lösungen in der Größenordnung von  $10^3$  angenommen werden kann.

Das Verhältnis der Konzentrationen  $c_E$  eines Analytens in der Matrix E zu seiner Konzentration in der Grenzschicht D  $c_D$  kann für ein ab- bzw. anreicherndes Polymer mit dem oben definierten Anreicherungskoeffizienten  $K$  in der Form

$$\frac{c_E}{c_D} = \frac{\exp(Pe)}{1 + K * (\exp(Pe) - 1)} \quad (\text{Eq. 7})$$

dargestellt werden wobei  $c_E/c_D$  allgemein als der Polarisationsmodulus des Systems bezeichnet wird. Für Flüssigkeiten, d.h. für Pecletzahlen  $Pe > 100$ , ergibt sich aus Eq. 6, dass der Polarisationsmodulus praktisch identisch dem Kehrwert des Anreicherungs-koeffizienten  $K$  ist.

Für eine Stauströmung an einem Hindernis, wie sie z.B. an einem frontal angeströmten planaren Sensor auftreten, kann man die Dicke der Grenzschicht  $D$ ,  $\delta$ , für kleine Hindernisgrößen  $L$  mit

$$\delta = 5 (L / (Re^{0.5} Sc^{0.5})) \quad (\text{Eq. 8})$$

abschätzen. Diese Abschätzung hält bei wässrigen, nur schwach bewegten Lösungen ( $Re \sim 1$ ) bis zu Größen von  $L$  von einigen cm und gilt annähernd auch für Strömungen parallel zur Sensoroberfläche.

In der Praxis ist es schwierig, der Wert von  $Re$  zuverlässig zu bestimmen. Es ist jedoch möglich, den bislang betrachteten stationären Fall mit dem Falle einer perfekt angeströmten Oberfläche, bei der die Grenzschicht  $D$  durch die Anströmung auf eine Dicke von  $\delta \rightarrow 0$  sowie  $c_D \rightarrow c_E$  reduziert wird, zu vergleichen. Für  $\delta = 0$  vereinfacht sich dann Eq. 3 zu

$$t_c = 2d^2/D_p \quad \text{mit } D_p = D_{\text{pdms}}. \quad (\text{Eq. 9})$$

d.h. die Sensorzeitkonstante hängt nur noch von der Diffusionszeitkonstante  $D_p$  und der Polymerschichtdicke, nicht aber vom Anreicherungskoeffizienten  $K$  ab.

Fig. 48 zeigt den Vergleich der Sensorzeitkonstanten für den stationären (Fig. 48a) und den perfekt angeströmten (Fig. 48b) Fall für verschiedene Analyten.

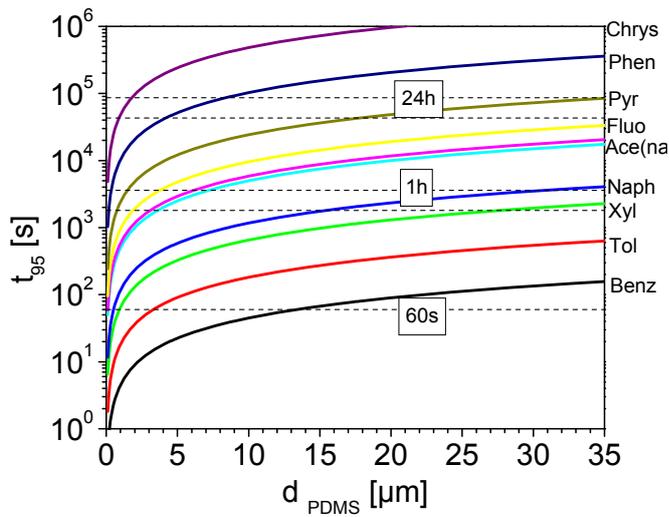


Fig. 48a Sensorzeitkonstante  $t_{95}$  für verschiedene Analyten als Funktion der Sensorschichtdicke bei infinitesimaler Anströmung (stationärer Grenzfall)

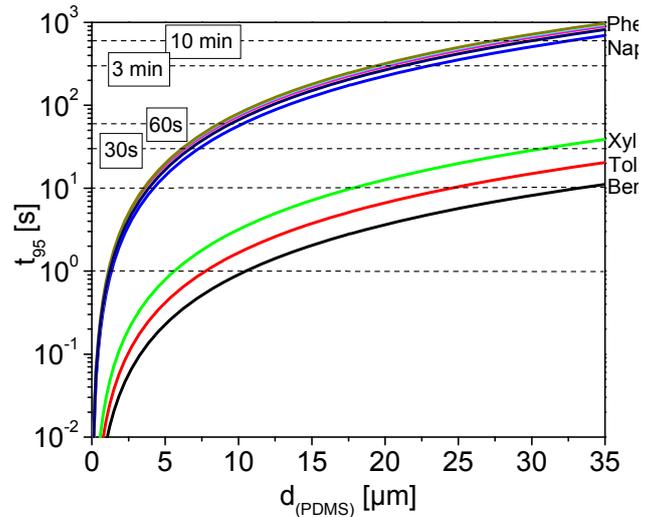


Fig. 48b: Sensorzeitkonstante  $t_{95}$  für verschiedene Analyten als Funktion der Sensorschichtdicke bei perfekt durchmischter Grenzschicht

Aus dem Vergleich von Fig. 48a und b ergibt sich, dass die Sensoransprechzeit  $t_{95}$  für analytanreichernde PAK-Sensoren primär von der Sensoranströmung und nur sekundär von der Schichtdicke des Sensorpolymers bestimmt wird. Diese Betrachtungen sind qualitativ auch für faseroptische Sensoren gültig.

### **B.2.2 Technische Möglichkeiten und Beschränkungen planarer Sensoren**

Auf Grundlage der in Abschnitt A an planaren Substraten gewonnenen Erkenntnissen, den oben gemachten Abschätzungen und den in A.2.6 durchgeführten thermo-dynamischen Betrachtungen zur Diffusionszeit, die auch für planare Strukturen ihre prinzipielle Gültigkeit behalten, ergeben sich gegenüber faseroptischen Sensoren folgende neue Aspekte hinsichtlich der konstruktiven Entwicklung planaroptischer Sensoren:

- Während bei Fasersensoren Sensitivität (via Faserlänge), Ansprechzeit (via Dicke der Sensorschicht) und Signaltrennung von Streu- und Fluoreszenzlicht in der Probe und in der Polymermatrix (via intrinsische Fasereigenschaften) unabhängig voneinander eingestellt werden können, sind diese drei Parameter bei planaren Sensoren gekoppelt. Eine Optimierung des Sensors hinsichtlich dieser drei Parameter ist daher schwieriger als die Optimierung eines gleichwertigen Fasersensors.
- Für die mechanische Stabilität der planaren Sensoren ist die Dicke der Sensorschicht unmaßgeblich, da sie im Wesentlichen durch das gegenüber einer Faser wesentlich dickere Trägermaterial (Glas oder Quarz) des Sensors erreicht werden kann. Chemische Stabilität und Wasserbeständigkeit der Sensoren werden hauptsächlich von der Stabilität der Sensorschicht und ihrer Bindung an das planare Trägersubstrat bestimmt.
- Die Applikation planarer Sensoren in einer Transmissionsanordnung wie bei den faseroptischen Sensoren ist kompliziert, da hier in der Regel ein Teil des Lichtweges durch die (verschmutzte) Probe verlaufen muss. Daher sind als Abfragetechniken für planare Sensoren Streuanordnungen wie Raman- und Fluoreszenz-(Spektr-)photometrie zu bevorzugen.
- Sensoransprechzeit und Empfindlichkeit sind bei den o.g. Abfrageverfahren gegenläufig über die Schichtdicke des Polymers gekoppelt. Kurze Sensoransprechzeiten erfordern dünne Polymerschichten, hohe Empfindlichkeiten eine große Wechselwirkungslänge des Lichts im Polymer und damit dicke Polymerschichten.
- Wesentliches Problem bei der Entwicklung planarer Sensoren ist die Signaltrennung, d.h. die Unterscheidung zwischen im Sensor generierten Nutz- und in der Messmatrix durch Streuung oder parasitäre Fluoreszenz generierten Störsignalen.
- Wesentliches Kriterium für die Sensorreaktionsgeschwindigkeit ist die Anströmung des Sensorelementes innerhalb der Sonde durch das Messmedium.

Somit ergeben sich für Entwicklung der planaren PAK- Sensoren hauptsächlich Probleme welche die die Optimierung der Verhältnisse zwischen Empfindlichkeit, Sensorreaktionszeit und Signaltrennung betreffen. Zwecks einfacher Integrierbarkeit in ein Gesamtsystem sollen diese Sensoren in ihrer Bauform zum Fluoreszenzphotometer EnviroFlu HC der Fa. TRIOS kompatibel gestaltet werden.

### B.2.3 Herstellung dünner Sensorschichten

Im Gegensatz zu Sensorfasern, bei denen Sensorschichten über eine Düse direkt auf ein feuerpoliertes, hoch reaktive Quarzsubstrat aufgetragen werden können, müssen planare Substrate zunächst gereinigt und aktiviert werden, um eine optimale Anhaftung der polymeren Sensorschicht zu erreichen. Der Auftrag des Sensorpolymers bzw. dessen Precursoren erfolgt bei runden bzw. quadratischen Substrate optimalerweise durch Spincoaten. Die Schichtdicke des Polymers kann dabei durch Drehgeschwindigkeit und –dauer am Spincoater beeinflusst werden. Bei unverdünnten Silikonen wird mit üblichen Spincoatern jedoch selbst bei ganz frischem Ansatz nur eine minimale Schichtdicke von 6-10  $\mu\text{m}$  erreicht Für dünnere Schichten muss das Silikon daher vor dem Spincoaten verdünnt werden. Verfahren und Substanzen zur Vorbereitung der Substrate und zum Polymerauftrag wurden als Bericht („Verfahren zur Herstellung und Charakterisierung von PDMS-Sensorschichten auf planaren  $\text{SiO}_2$ - Substraten“) dem Projektpartner TRIOS bekannt gegeben.

Im Experiment konnten mit den untersuchten Silikonen geschlossene, völlig transparente Schichten bis herunter zu etwa 2  $\mu\text{m}$  Schichtdicke erzielt werden. Dünnere Schichten zeigten eine Neigung zur Insel- Filmbildung.

Zur Verbesserung der Signaltrennung wurden Untersuchungen zur Herstellung opaker Schichten durchgeführt, indem Streupartikel in die Schicht ein- bzw. auf die Schicht aufgebracht wurden. Untersucht wurde eine mögliche Dotierung der Schicht mit Silber- und  $\text{TiO}_2$ - Partikeln sowie mit Treibmittel, welche durch thermische Zersetzung Gasblasen in der Polymerschicht erzeugen.

Die Bilder Fig. 49 bis 51 zeigen Testchips mit PDMS- Beschichtung und verschiedenen Dotierungen (rechts), jeweils im Vergleich mit einem unbeschichteten Chip (links).

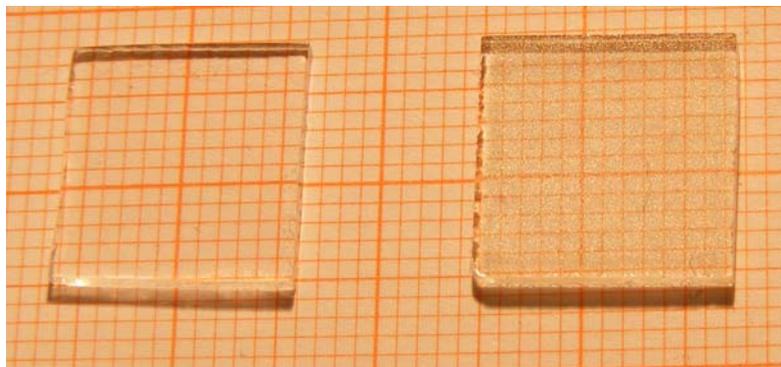


Fig. 49 Silberdotiertes PDMS, Testchip, Schichtdicke 4,8  $\mu\text{m}$ , Opazität 1,13 (AQ100)

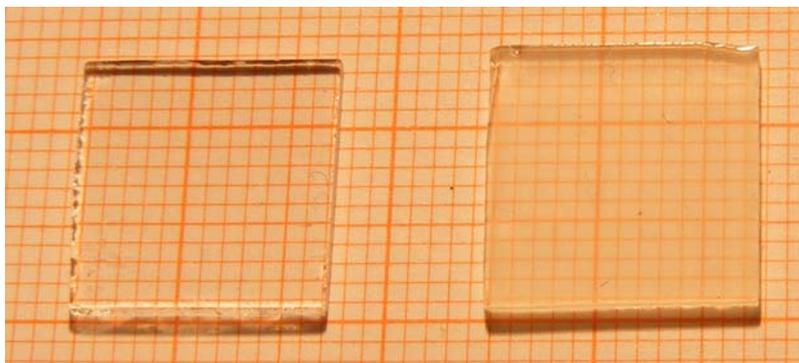


Fig. 50  $\text{TiO}_2$ - dotiertes PDMS, Testchip, Schichtdicke 10,8  $\mu\text{m}$ , Opazität 1,35 (AQ103)

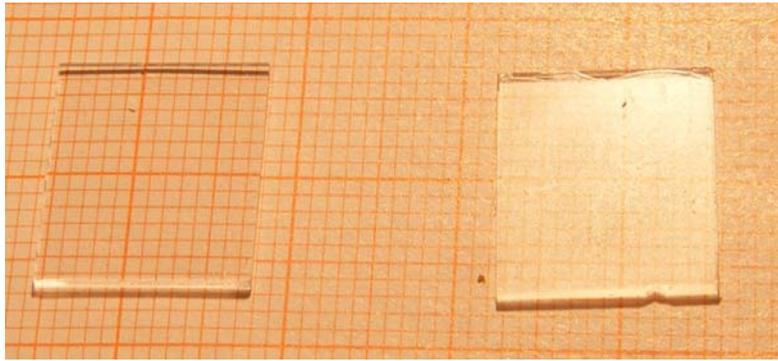


Fig. 51 ADCS/ SCB- dotiertes PDMS, Testchip, Schichtdicke 8,6  $\mu\text{m}$  Opazität 1,81 (AQ144p)

In Anwendungstests zeigten sich silberdotierte Schichten als wenig effektiv hinsichtlich der Verbesserung der Signaltrennung und als chemisch unbeständig. Eine  $\text{TiO}_2$ -Dotierung oberhalb etwa 5 Masse-% vergrößerte deutlich die Sensoransprechzeit und verringerte die Empfindlichkeit der Sensoren. Als brauchbar erwiesen sich Azodicarbonsäurediamin (ADCS)- dotierte und ausgeheizte Sensorschichten, die dünne, sensitive Schichten mit Opazitäten bis 2 bei unter 10  $\mu\text{m}$  Schichtdicke ermöglichen.

Die Untersuchung der dotierten Chips erfolgte analog zu den in Abschnitt A angegebenen Verfahren. Die Bilder 52a und b zeigen für den Sensorchip AQ147p (ähnlich dem in Fig.51 gezeigten AQ144p) die für die Bestimmung der Sensitivität und der Ansprechzeit benutzten Messkurven Tabelle 13 gibt für einige typische Sensorchips die wichtigsten Sensorparameter an.

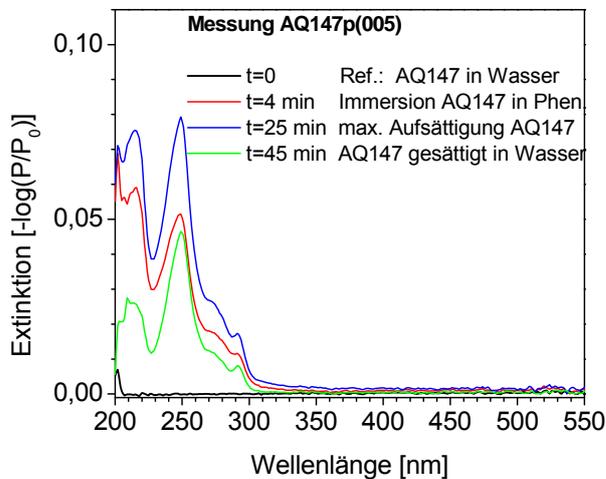


Fig. 52a: AQ147p Bestimmung der Sensitivität

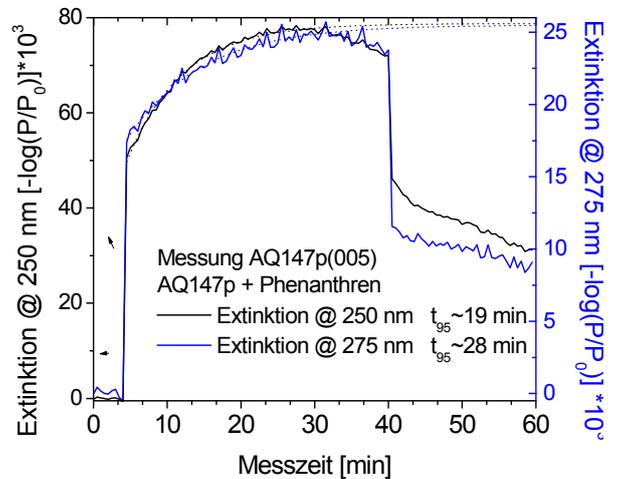


Fig. 52b: AQ147p Bestimmung der Sensorreaktionszeit

Tab. 13: Planare Sensorchips

Sensor Nr.	Sensortyp	Füllstoff	Schichtdicke <sup>(1)</sup>	Opazität <sup>(2)</sup>	Sensitivität <sup>(3)</sup> ( $\mu\text{m}^{-1} \cdot \mu\text{g}^{-1} \cdot \text{l}$ )	Reaktionszeit $t_c$ <sup>(4)</sup>	Signaltrennung <sup>(5)</sup>
AQ56p	Scheibe	$\text{TiO}_2$	25 $\mu\text{m}$	3,1	$0,27e^{-3}\text{dB}^*$	102 min <sup>*</sup>	14 dB
AQ63p	SQ-Chip	ohne	5,2 $\mu\text{m}$	1	$0,62e^{-3}\text{dB}^*$	35 min <sup>*</sup>	<1 dB
AQ96p	SQ-Chip	Ag	12 $\mu\text{m}$	1,13	$0,55e^{-3}\text{dB}^*$	78 min <sup>*</sup>	<1 dB
AQ147p	SQ-Chip	ADCS	8,2 $\mu\text{m}$	1,85	$0,002\text{dB}^\#$	28min <sup>\#</sup>	4,8 dB
AQ153p	Scheibe	ADCS	5,1 $\mu\text{m}$	2,15	$0,002\text{dB}^\#$	20min <sup>\#</sup>	5,1 dB

<sup>(1)</sup>Schichtdicke: Differenz der Dickenmessung des Sensorchips vor und nach der Beschichtung

<sup>(2)</sup>Opazität: Kehrwert der Transmission des Sensorchips an Luft bei 600nm Wellenlänge

<sup>(3)</sup>Sensitivität: Verhältnis der vor und nach der Sättigung des Chips mit Analytlösung bei 275 nm gemessenen Extinktion, normiert auf 1  $\mu\text{m}$  Schichtdicke und 1 $\mu\text{g/l}$  Analytkonzentration (\* Naphthalin, # Phenanthren)

<sup>(4)</sup>Sensorreaktionszeit: Zeit zwischen Beginn der Analytexposition und Erreichen des Extinktionsmaximums, gemessen bei 250 nm Wellenlänge

<sup>(5)</sup>Signaltrennung: Verhältnis der mit einem EnviroFlu HC- Fluoreszenzphotometer gemessenen Eigenfluoreszenz eines Alkali-Soda-Glasblocks in Wasser mit aufgelegtem Sensorchip relativ zur gemessenen Fluoreszenz mit einem unbeschichteten Chip.

Für die Verwendung der Sensoren mit den EnviroFlu HC- Fluoreszenzphotometer des Projektpartners TRIOS wurden die an planaren Testsubstraten entwickelten Beschichtungstechnologien auf Quarz-Stufenscheiben übertragen, wie sie auch als optische Fenster im Fluoreszenzphotometerselbst Anwendung finden. Die Bilder Fig. 53 und 54 zeigen die in Tab. 13 aufgeführten Stufenscheiben mit PDMS-Beschichtung und verschiedenen Dotierungen (rechts), jeweils im Vergleich mit einer unbeschichteten Stufenscheibe (links).



Fig. 53:  $\text{TiO}_2$ -dotiertes PDMS, Stufenscheibe, Schichtdicke 25  $\mu\text{m}$  Opazität 3,1 (AQ56p)



Fig. 54: ADCS/ SCB - dotiertes PDMS, Stufenscheibe, Schichtdicke 5,1  $\mu\text{m}$  Opazität 2,15 (AQ153p)

#### B.2.4 Aufbau thermisch desorbierbarer planarer Sensoren

Die Entwicklung thermisch desorbierbarer Sensoren basiert auf den Ergebnissen und Erkenntnissen die in A.2.6 und in B.1.2 hinsichtlich der Temperaturabhängigkeit der Sensorreaktionsgeschwindigkeit und der Beheizung von Sensoren gewonnen wurden.

Entwickelt wurden zwei verschiedene Sensorbauformen, die jeweils als eigentliches Sensorelement eine PDMS- beschichtete und ggf. mit Streupartikeln dotierte Stufenscheibe (vgl. Fig.53 und 54) auf einem zum EnviroFlu HC- Fluoreszenzphotometer bauformkompatiblen Träger verwenden.

Für einen Einsatz im direkten Wasserkontakt wurden Sensoren in der Fig. 55 dargestellte Bauform entwickelt. Diese Bauform besitzt ein metallisches, direkt auf der Sensorschicht aufliegendes Heizgitter, das eine elektrische Aufheizung der Sensor-schicht und der an dieser anliegenden Wasserschicht ermöglicht. Zur Verbesserung des Desorptionsverhaltens des Sensors durch Luft- bzw. Flüssigspülung kann eine Spüldüse oberhalb des Heizgitters angebracht werden. Fig. 55 zeigt die Front- und Rückansicht eines solchen Sensors unter Verwendung einer Stufenscheibe mit einer TiO<sub>2</sub>- dotierte PDMS Schicht ähnlich dem Sensor AQ56p in Fig. 53.

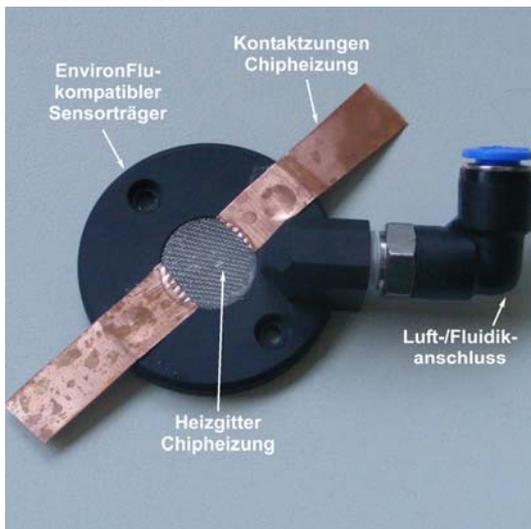


Fig. 55a Sensor AQ60p für Einsatz im direkten Wasserkontakt, Wasserseite

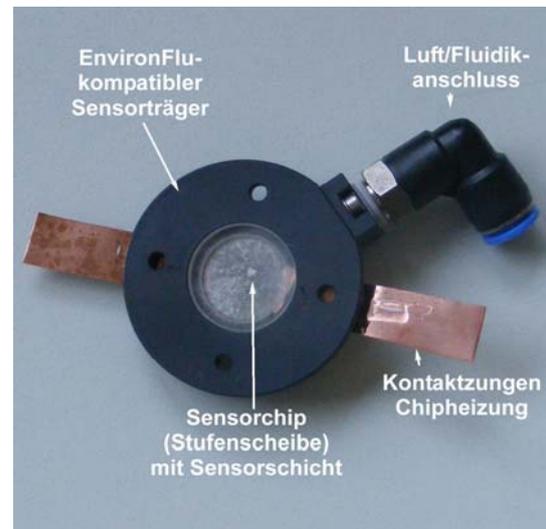


Fig. 55b: Sensor AQ60p für Einsatz im direkten Wasserkontakt, Anschlussseite EnviroFlu HC

Der Vorteil dieser Bauform besteht in seinem einfachen Aufbau bei gleichzeitig hoher Effektivität. Nachteilig ist die durch das Heizgitter gebrochene Anströmung der Sensor-oberfläche, die eine Vergrößerung der Grenzschichtdicke  $\delta$  (vgl. Fig. 46 ) und damit eine verlängerte Ansprechzeit in der Absorptionsphase des Sensors mit sich bringt. Durch den direkten Wasserkontakt wird die Signaltrennung zwischen einem in der Sensor-schicht generierten Fluoreszenzsignal und einem in der Wassermatrix generierten Fluoreszenzsignal hauptsächlich durch die Opazität und Dicke der Sensorschicht bestimmt, die Sensoranordnung selbst leistet über die optische Abschirmwirkung des Heizgitters in der Regel nur einen geringen Beitrag zur Verbesserung der Signal-trennung.

Zur Verbesserung der Signaltrennung und zur Reduktion der Sensoransprechzeit wurde versucht, das aus der Laboranalytik bekannte Prinzip der Headspace-Separation (Messung im Dampfraum über der zu analysierenden Flüssigkeit statt in

der Flüssigkeit selbst) auf die entwickelten Sensorlösungen zu übertragen. Dazu wurde eine Stufenscheibe mit Substratheizung luftdicht oberhalb eines zylindrischen Dampfraumes angeordnet. Das wasserseitige Ende dieses Dampfraumes wurde mit einem Heizgitter abgeschlossen, das zur Erzeugung von Dampf aus der am Heizgitter anstehenden Wasserprobe dient. Fig. 56a zeigt ein erstes Testmuster dieser Sensorbauform.

Obwohl mit dem gezeigten Sensor die Funktionsfähigkeit des Messprinzips nachgewiesen werden konnte, konnten damit keine reproduzierbaren Messergebnisse erhalten werden. Es zeigte sich, dass auf Grund der Kondensation des Dampfes innerhalb des Gasraumes und an den Gasraumwänden keine stabilen Wasserstände und Dampfdrücke im Sensor erreicht werden konnten.

Diese Probleme wurden versucht durch Verwendung eines mehrstufigen Siebverdampfers, einer Trennung von Verdampfer und Substratheizung sowie durch eine gesteuerte Belüftung des Sensors zu beheben. Fig. 56a zeigt ein Baumuster dieser Sensorbauform nach seinem Testeinsatz.

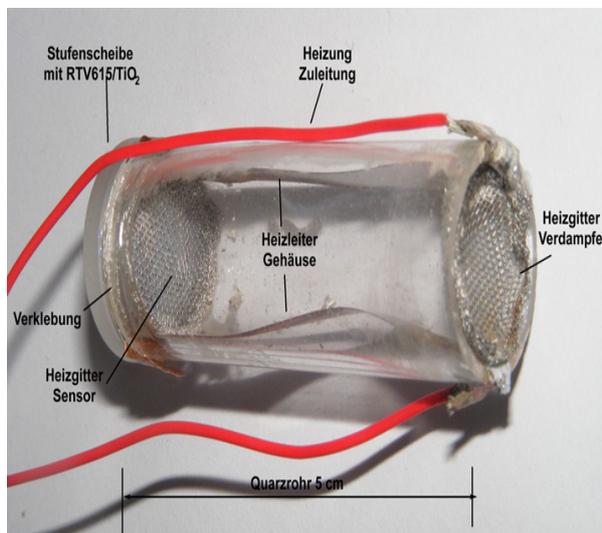


Fig. 56a: Funktionsmuster AQ64 für Messungen im Headspace

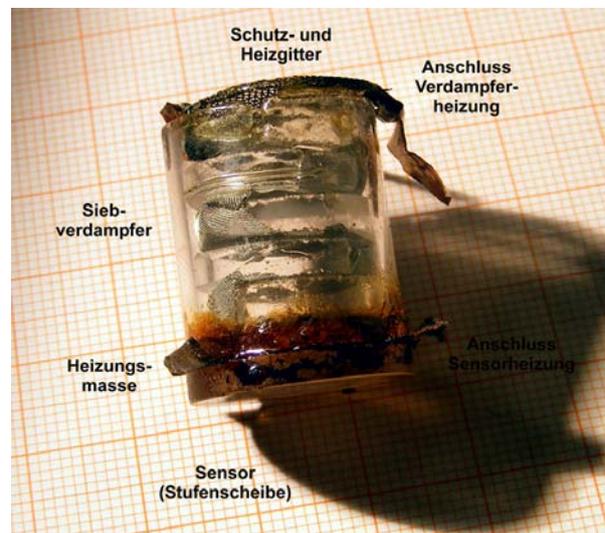


Fig. 56b: Sensor AQ77 mit Siebverdampfer und Substratheizung für Messungen im Headspace

Trotz der verbesserten Signaltrennung und schnellerer Ansprechzeiten zeigte sich jedoch die notwendige Temperatur- und Belüftungssteuerung der Headspace-Sensoren als zu diffizil, um im praktischen Betrieb eingesetzt zu werden.

Da im Laufe der weiteren Entwicklung durch geeignete konstruktive Maßnahmen an den für direkten Wasserkontakt ausgelegten Sensoren sowie durch die Modifikation ihrer fluidischen bzw. optischen Einsatzumgebung eine hinreichende Verbesserung der Ansprechzeit und Signaltrennung für diese Sensoren erreicht werden konnte, wurde die Entwicklungslinie der Headspace-Sensoren nicht weiter verfolgt und ohne funktionsfähige Prototypen abgebrochen.

### B.2.5 Integration der planaren Sensoren in ein Messsystem

Wie auch die Fasersensoren wurden die planaren Sensoren für anwendungsnahe Untersuchungen in strömenden Medien in einen einem Rohrsystem in einem Schiff nachempfunden Rohrkreislauf mit einer Umwälzpumpe und mehreren Anschlussmöglichkeiten (vgl. Fig.43a) mit einer Haupt- und Nebenstrommessstelle integriert. Die für direkten Wasserkontakt ausgelegten Sensoren wurden mit ihren Trägern über eine Dichtplatte direkt in die Flansche eingepresst. Bild 57a zeigt die Integration eines heizbaren Planarsensors vom Bautyp AQ60p (Fig. 55) in einen am Nebenstrom- Messanschluss des Messkreislaufs installierten Standardflansch mit aufgesetztem EnviroFlu HC- Fluoreszenzphotometer. Die Luft- bzw. Flüssigspülung des Sensorchips erfolgt bei dieser Bauform über einen externen Fluideingang am Montageflansch.

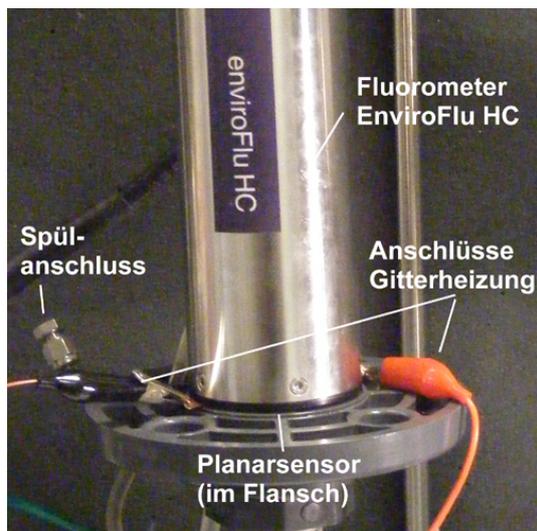


Fig. 57a: Integration eines Planarsensors für direkten Wasserkontakt im Anschlussflansch

Fig. 57b: Integration eines Headspace- Planarsensors in einen Anschlussflansch

Fig. 57b zeigt den Sensor AQ77 (Fig. 56b) eingebaut in einen Anschlussflansch mit Blick auf die Wasserseite des Sensors. Zusätzlich ist ein Schlauchanschluss für die Sensorpülung integriert.

## B.2.6 Labortests

### B.2.6.1 Untersuchungsziele und Messaufbauten

In Labortests wurden sowohl Sensorchips als auch Stufenscheiben und fertig aufgebaute Funktionsmodelle der Planarsensoren nach Fig. 56 und Fig. 57 bezüglich chemischer und mechanischer Stabilität, Ansprechzeit, Alterung, Standzeit sowie Reinigungs- und Regenerationsverhalten überprüft. Da wesentliche Aussagen zur Stabilität und Alterung bereits aus den Grundlagenuntersuchungen und Untersuchungen an Fasersensoren (vgl. Abschnitt A und B1.4.) abgeleitet werden konnten, wurden die Labortests im Wesentlichen auf Probleme der Signaltrennung und der Abhängigkeit der Sensorreaktionszeiten von Anströmung, Messregime und Maßnahmen zur thermische und chemischen Desorption konzentriert.

Die Untersuchung von Planarsensoren in einer Simulationsumgebung erfolgte standardmäßig an dem in Fig. 43 gezeigten Messkreislauf. Für Untersuchungen an schnellen Planarsensoren wurde eine Schwallkammer (Fig. 58) aufgebaut, die eine definierte Anströmung der Sensoren in einem Wasserschwall mit hohen Flussraten ermöglicht.

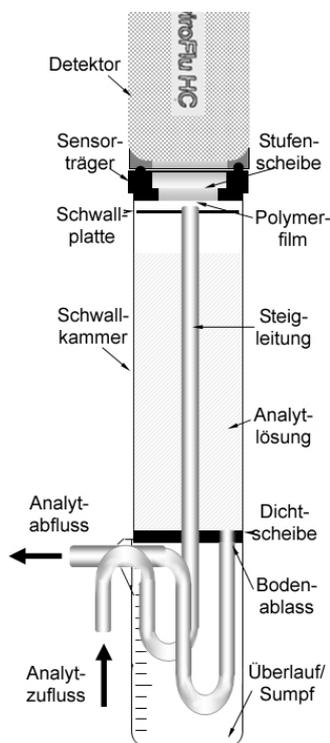


Fig. 58a: Prinzipaufbau Schwallkammer mit EnviroFlu HC als Sensor



Fig. 58b: Ansicht Schwallkammer mit EnviroFlu HC als Sensor\*  
(Prinzipbild, Bildbearbeitung)

### B.2.6.2 Laboruntersuchungen an Headspace-Sensoren

Die Untersuchungen an headspace-Sensoren beschränkten sich wegen der in 2.4. genannten Probleme auf „proof of concept“-Untersuchungen. Fig. 59a zeigt eine mit dem Sensor AQ64 (s. Fig. 56a) an der Nebenstrom-Messstelle des Messkreislaufes aufgenommene Messserie, mit welcher die prinzipielle Reaktion des Headspace-Sensors auf veränderte Konzentrationen von Phenanthren im Kreislauf nachgewiesen wurde. Zu den beobachteten Abreicherungsprozessen vgl. Abschnitt C.

Fig. 59b demonstriert Messungen mit dem Sensor AQ77 (s. Fig. 56b) an der Hauptstrom- Messstelle des Messkreislaufes. Diese Messungen erfolgten unter Nachspeisung von Phenanthren, um Adsorptionseffekte an den Materialien des Messkreislaufes und die Verdunstung von Phenanthren zu kompensieren. (vgl. Abschnitt C). Der PAK-Sensor AQ77 wurde für diese Messung mit Temperatursensoren im Kreislauf, in der Dampfkammer und an der Stufenscheibe bestückt und in unterschiedlichen Heiz- und Spülregimen betrieben. Tabelle 14 gibt die Betriebszustände und –temperaturen des Sensors für in Fig. 56b gezeigten Messwerte an.

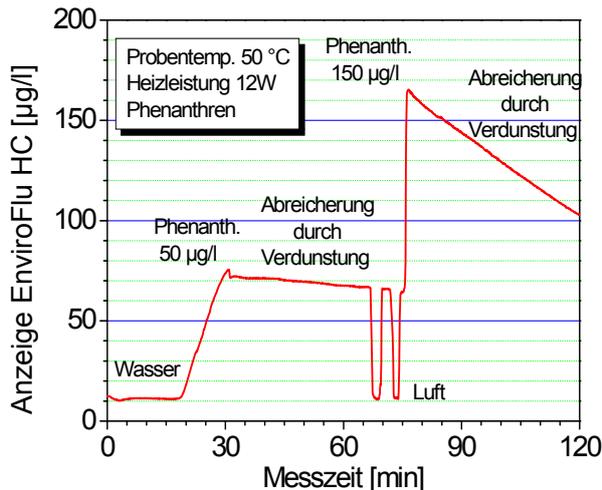


Fig. 59a: Phenanthrennachweis mit Headspace-Sensor, proof of concept

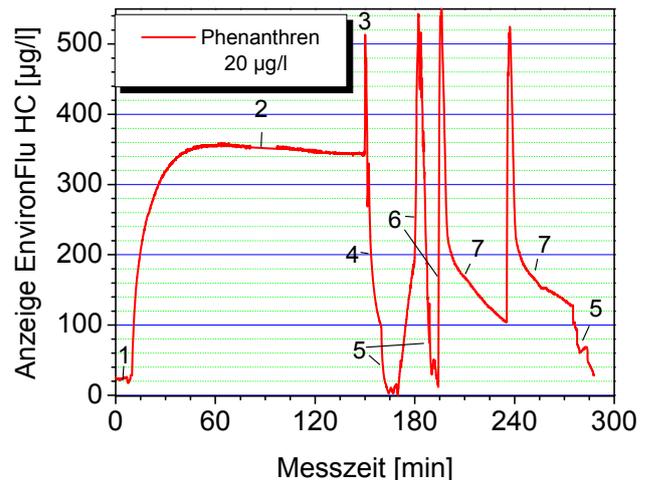


Fig. 59b: Phenanthrennachweis mit Headspace-Sensor, Test der Betriebszustände

Tab. 14: Betriebszustände und -temperaturen des Sensors AQ77 in Fig. 59b

Zustand Nr.	Wasser-Temperatur	Verdampferheizung		Sensorheizung		Luftspülung Zustand
		Zustand	Temperatur	Zustand	Temperatur	
1	21 °C	Aus	21 °C	Aus	21 °C	Aus
2	21 °C	Aus	21 °C	Aus	21 °C	Aus
3	21 °C	Ein	60 °C	Aus	80 °C	Aus
4	22 °C	Aus	28 °C	Ein	130 °C	Aus
5	23 °C	Aus	30 °C	Ein	110 °C	Ein
6	23 °C	Ein	95 °C	Aus	80 °C	Aus
7	23 °C	Ein	100 °C	Aus	100 °C	Aus

- 1- Headspace- Modus ohne Heizung, Analyt Reinstwasser
- 2- Headspace- Modus ohne Heizung, Analyt 20µg/l Phenanthren
- 3- Headspace- Modus mit Verdampferheizung, Analyt 20µg/l Phenanthren
- 4- Desorptionsmodus- Modus mit Sensorheizung, ohne Luftspülung
- 5- Desorptionsmodus- Modus mit Sensorheizung und Luftspülung
- 6- Headspace- Modus mit Verdampferheizung, Analyt 20µg/l Phenanthren
- 7- Headspace- Modus mit Verdampferheizung, und Analytheizung, Analyt 20µg/l Phenanthren

Die Untersuchungen ergaben, dass mit den entwickelten Planarsensoren zwar ein Nachweis von PAK im Dampfraum möglich ist, jedoch ohne Forcierung des Adsorptions- und Desorptionsprozesses mittels Temperaturerhöhung kein den Sensoren mit direktem Wasserkontakt vergleichbare Ansprechzeit und Empfindlichkeit erreicht werden kann. Eine Erhöhung des Dampfdruckes im Dampfraum durch thermische Verdampfung des Analytens erhöht zwar die

Empfindlichkeit des Sensors, verbessert jedoch nicht automatisch auch die Ansprechzeit. Eine Erhöhung der Sensortemperatur verringert wegen der Temperaturabhängigkeit der Diffusionszeitkonstante  $D_p$  zwar die Ansprechzeit, verringert aber auch den Anreicherungskoeffizienten  $K$  und damit die Sensorempfindlichkeit.

Auf Grund dieser gegenseitigen Abhängigkeiten konnte für die aufgebauten Headspace- Sensoren kein Betriebsregime gefunden werden, in dem schnelle Messungen niedriger PAK- Konzentrationen reproduzierbar möglich sind.

### B.2.6.3 Laboruntersuchungen an planaren Sensoren mit direktem Wasserkontakt

Die Laboruntersuchungen an planaren Sensoren mit direktem Wasserkontakt, d.h. ohne aktive Heizgitter, ergab eine starke Abhängigkeit der Sensoransprechzeiten von den hydrodynamischen Randbedingungen, speziell von der Anströmung der Sensoren. Die Bilder 60a und 60b demonstrieren diese Abhängigkeit anhand von Messungen an einer mit PDMS/TiO<sub>2</sub>- beschichteten Stufenscheibe (AQ66p), die einmal in der direkten Staustromung des Hauptstrom- Messpunktes und einmal in der Gleitströmung des Nebenstrom- Messpunktes des Messkreislaufs (siehe Fig. 43) vermessen wurde. Trotz des gleichen Volumenstroms an beiden Messstellen ergab sich sowohl für Naphthalin wie auch für Phenanthren eine beträchtliche Abweichung der gemessenen Sensor-reaktionszeiten zwischen beiden Messstellen. In Fig. 60 a/b wurde die Desorptionszeit nach Ausführung der Messung durch chemische Desorption (Spülen des Messkreislaufs mit 60%igem Ethanol) verkürzt.

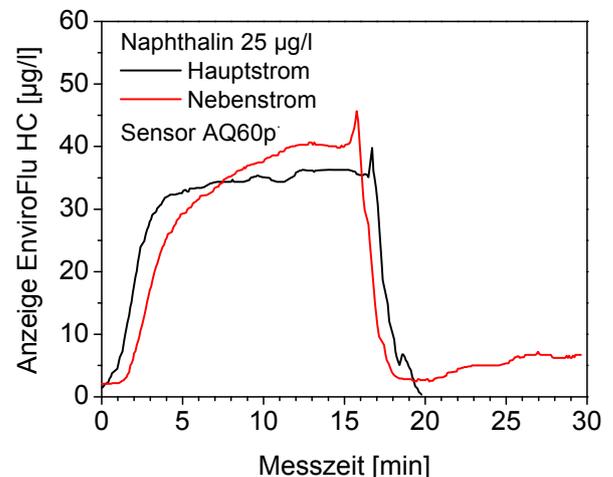
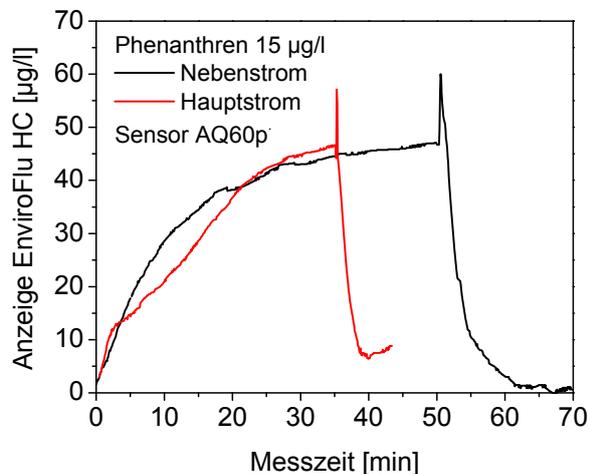


Fig. 60a Einfluss Messpunktwahl im Messkreislauf auf die Sensorreaktionszeit, Analyt: Phenanthren

Fig. 60b Einfluss Messpunktwahl im Messkreislauf auf die Sensorreaktionszeit, Analyt: Naphthalin

Obwohl sich der Messkreislauf für qualitative Untersuchungen und Langzeituntersuchen sehr gut bewährt hat, wurde bei quantitativen Messungen insbesondere bei niedrigen Analytkonzentrationen eine relativ starke Änderung der Konzentration des im Kreislauf enthaltenen Analyten in Folge von Adsorption und Verdunstung auf (s. dazu auch Abschnitt C.1) Fig. 61a zeigt eine ohne Sensorlayer, nur mittels EnviroFlu HC aufgenommene Messserie, bei der in gewissen Zeitabständen je 2 µl Phenanthren der bereits im Kreislauf befindlichen Messflüssigkeit zugemischt wurden. An Stelle der zu erwartenden Stufenfunktion wie in Fig. 61b, bei der die zunehmende Anreicherung des Analyten in der

Sensorschicht die Abreicherung in der Messflüssigkeit gerade kompensiert, ist eine Sägezahnfunktion zu beobachten, die eine stetige Abnahme der Analytkonzentration unter der Messung anzeigt.

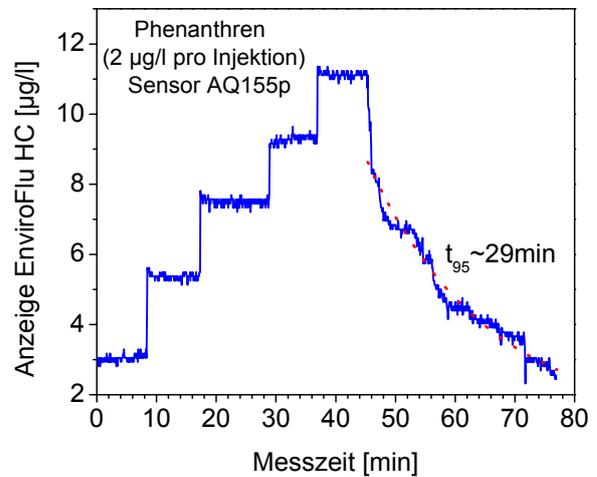
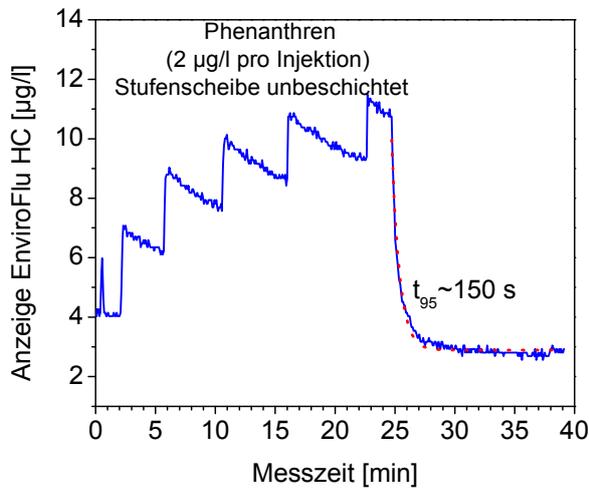


Fig. 61a Veränderung der Analytkonzentration im Messkreislauf durch Adsorption und Analytverlust

Fig. 61a Scheinbare Kompensation des Analytverlustes durch Analytanreicherung im Sensor

Eine Kompensation dieser Messeffekte ist nur bei im Messverlauf zunehmender Analytkonzentration durch eine ständige, kontrollierte Nachspeisung des Analyten möglich. In der Desorptionsphase, d.h. bei sich verringernder Analytkonzentration, führt die Desorption des Analyten aus der Sensorschicht und von den Wänden des Messkreislaufs zu einer verzögerten Abnahme der Analytkonzentration im Kreislauf (vgl. die Desorptionszeiten in Fig. 61a und 61b).

Bei Messungen in der Schwallkammer (s. Fig.58) wird eine Verfälschung des Messsignals durch den Einsatz großer Mengen (ca. 5l) an Analytlösung reduziert. Die Lösung durchläuft die Schwallkammer nur einmal pro Messung und wird nach diesem Durchlauf durch Zudosierung des unverdünnten Analyten aufgefrischt. Dieses Verfahren erlaubt sowohl eine quantitative Bestimmung des optischen Anreicherungsfaktors in der gegebenen Messanordnung als auch die Bestimmung der Sensorreaktionszeiten und der Signaltrennung des verwendeten Sensors. Die Bilder 62 und 63 zeigen die für Phenanthren in Wasser bei 23°C und 1,5 cm/s Anströmungsgeschwindigkeit mit einem unmodifizierten EnviroFlu HC als Sensor aufgenommenen Absorptions- und Desorptionskurven für Sensoren mit zunehmender Schichtdicke und Opazität. Die in den Abbildungen markierten Signalanteile zu Beginn der Desorptionsphase sind ein Maß für die Signaltrennung. Tabelle 15 fasst die aus Fig. 62 und 63 erhaltenen Werte die technischen Parameter der verwendeten Sensoren zusammen.

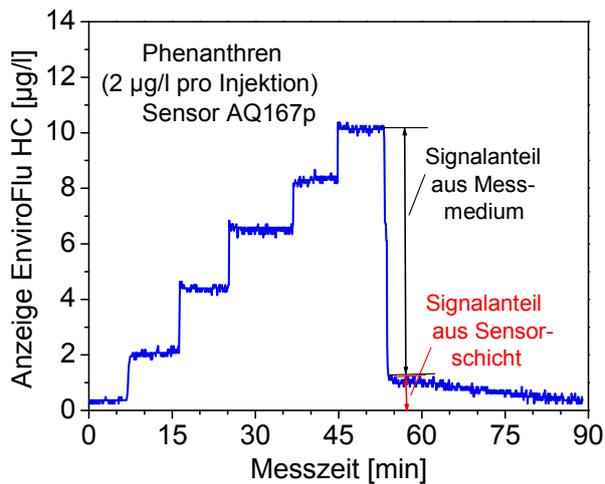


Fig. 62a: Sensorsignal Sensor AQ167p

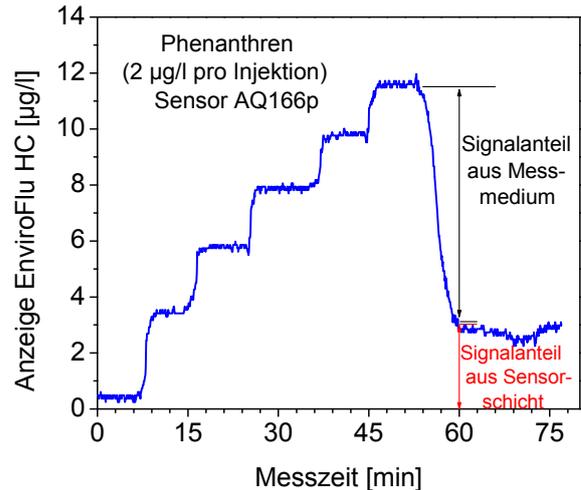


Fig. 62b: Sensorsignal Sensor AQ166p

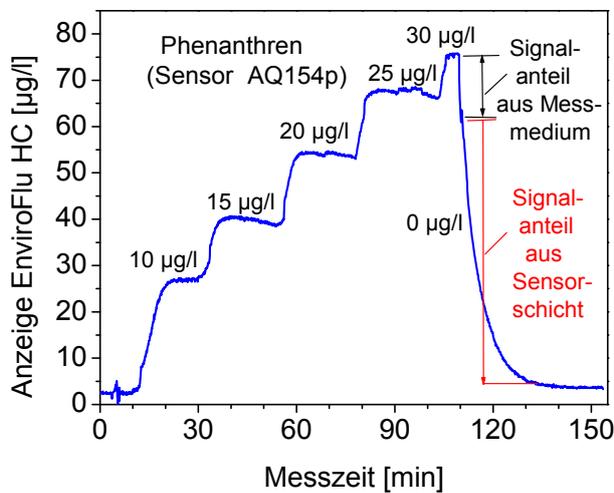


Fig. 63a: Sensorsignal Sensor AQ154p

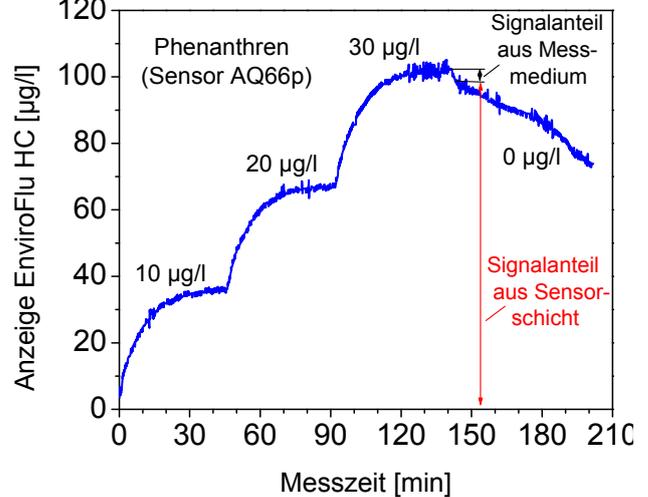


Fig. 63b: Sensorsignal Sensor AQ66p

Bild Nr.	Sensor Nr.	Sensortyp	Füllstoff	Schichtdicke <sup>(1)</sup>	Opazität <sup>(2)</sup>	Sensitivität <sup>(3)</sup> (rel.)	Reaktionszeit $t_c$ <sup>(4)</sup>	Signal-trennung <sup>(5)</sup>
62a	AQ167p	Scheibe	ADCS	1,5 µm	1,1	1,05	< 3 min	<0,1 dB
62b	AQ166p	Scheibe	ADCS	3,1 µm	2,1	1,28	8 min	1,1 dB
63a	AQ154p	Scheibe	ADCS	8,2 µm	1,85	2,6	28min	4,8 dB
63b	AQ66p	Scheibe	TiO <sub>2</sub>	25 µm	3,1	3,1	102 min*	>20dB

<sup>(1)</sup> Schichtdicke: Differenz der Dickenmessung des Sensorchips vor und nach der Beschichtung

<sup>(2)</sup> Opazität: Kehrwert der Transmission des Sensorchips an Luft bei 600nm Wellenlänge

<sup>(3)</sup> Sensitivität: Verhältnis der vom Messgerät EnviroFlu HC angezeigten Phenanthren-Konzentration zur tatsächlichen Konzentration in der Messlösung (Mittel aus allen Plateau-Messwerten)

<sup>(4)</sup> Sensorreaktionszeit: Zeit zwischen Beginn der Änderung der Analytkonzentration und Erreichen des  $t_{95}$ - Messwertes, Mittelwert aus allen Adso- und Desorptionszeiten

<sup>(5)</sup> Signaltrennung: Verhältnis der angezeigten Signalanteile aus dem Messmedium zum Signalanteil aus der Sensorschicht.

### B 2.6.4 Laboruntersuchungen an thermisch desorbierbaren Sensoren

Das Maß der Anreicherung eines Analyten in der Sensorschicht und damit auch die mittels EnviroFlu HC messbare Analytkonzentration hängt gemäß Eq.1, A2.6, über die Temperaturabhängigkeit des Anreicherungskoeffizientens  $K$  wesentlich von der Schichttemperatur ab. Sensoren mit Heizgittern wie in Fig. 56 gezeigt ermöglichen also eine thermische Modulation der Sensorempfindlichkeit und somit auch eine konzentrationsabhängige Modulation des Messsignals.

Fig. 64a und 64b zeigen für zwei Sensoren der Bauart AQ60 (Fig. 56) thermisch modulierte Messungen im Haupt- (Fig. 64a) und Nebenstrom (Fig. 64b) des in Fig. 43 gezeigten Messkreislaufs. Fig. 64a zeigt als Vergleich die parallel zur Messung mit dem thermisch modulierten Sensor (schwarze Kurve) bei direkter Messung im Nebenstrom erhaltene tatsächliche Phenanthrenkonzentration (rote Kurve). Diese Messkurve ist durch Streueffekte (Blasen, Rost, Schwebeteilchen) überlagert, und zeigt die Abnahme der Phenanthrenkonzentration über der Zeit als Folge von Analytadsorption und -verdunstung. Die thermisch modulierte Messkurve (schwarze Kurve) folgt in ihren Spitzen („kalter“ Sensor) der Analytkonzentration im gleichen Maße wie die direkt gemessene Kurve (Fig. 64a).

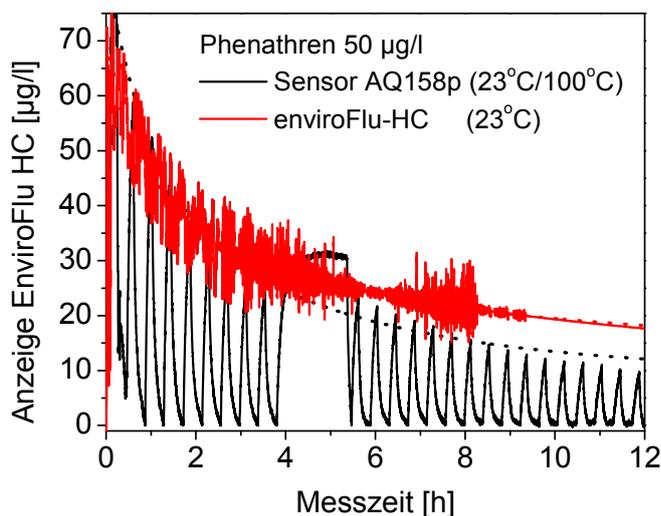


Fig. 64 a: Vergleich der Messung des Analytverlustes im Messkreislauf durch direkte Messungen und Messung mittels eines thermisch modulierten Sensors.

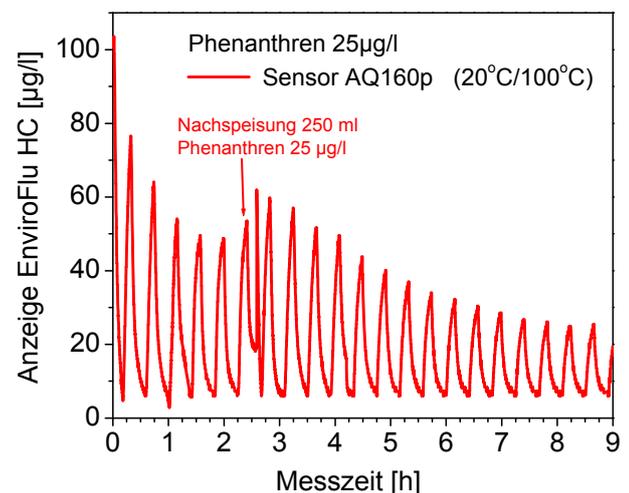


Fig. 64 b: Limitierung des proportionalen Arbeitsbereiches eines thermisch desorbierbaren Sensor bei dicken Sensorschichten: Drift der Nulllinie.

Bei stärkerer Anreicherung (dicke Sensorschichten oder hohe PAK- Konzentrationen ) wird keine vollständige thermische Desorption mehr erreicht, wodurch eine Drift der Nulllinie bei „heißem“ Sensor auftritt (Fig. 64b).

Thermisch desorbierbare Sensoren können daher, zumindest in niedrigen Konzentrationsbereichen, vorteilhaft als Alternativlösung für im klassischen „kinetischen“ Betrieb (Messung über eine konstante Zeit, danach Abbruch der Messung vor Erreichen des Gleichgewichtswertes und chemische Desorption des Sensors) eingesetzt werden.

## **C- Ergebnisse supplikativer Untersuchungen**

### **C1: Veränderung der PAK- Konzentration über der Zeit in Proben endlicher Größe.**

Auf Grund der vom Projektpartner TRIOS berichteten Probleme beim Test der Ölsensoren im Wasserkreislauf wurden Versuche durchgeführt, um die Verteilung, Adsorption und Ausdunstung sowie die Auswaschung und Desorption von Phenanthren in einem Rohrkreislauf messtechnisch zu erfassen.

Verwendet wurde der bereits bei früheren Messungen eingesetzte Rohrkreislauf des IPHT (vgl. Bild 56). Das Fassungsvermögen des Rohrkreises bei Füllung bis zur Oberkante des Hauptstrom-Debubblersrohrs (=Unterkante Wasserstandsglas) beträgt exakt 1,05 l.

Die Anströmung des planaren Sensors (=Stufenscheibe) erfolgt über ein in das T-Stück der Nebenstrom- Messstelle eingesetztes Schwallblech, das bei eingeschalteter Pumpe Schwallwasser in den Trägerflansch und auf den Sensor drückt. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wassers im Umlauf, gemessen mit einem Flügelrad-sensor in einem T-Stück im absteigenden Ast des Kreislaufes (in Bild 1 links) liegt bei etwa 14 cm/s und kann durch Einsetzen einer Lochbleches in den Hauptstrom- Debubbler (Vergrößerung des Strömungswiderstandes) auf etwa 5 cm/s reduziert werden. Durch die Art der Anordnung des Planarsensors im Nebenstrom ist eine Aussage über die Anströmungsgeschwindigkeit des Sensors selbst jedoch nicht möglich. Um eine Kontamination des Flügelradsensors durch PAK und Öl zu vermeiden wurden die Strömungsmessungen nur mit reinem Wasser vorgenommen und der Sensor selbst während der Testmessungen entfernt.

Die Einspeisung von PAK in den Kreislauf kann über den Füll- und Dosiereingang (in Strömungsrichtung **vor** der Pumpe gelegen) und über die Belüftungsöffnungen des Fasersensors im Hauptstrom (in Strömungsrichtung **nach** der Pumpe gelegen) erfolgen. Der Einspeiseort hat Einfluss auf die Vermischung der PAK- Proben mit dem Wasser.

Für die durchgeführten Messungen wurde 1 ml einer Lösung von 10 mg Phenanthren in 100 ml Ethanol (=100 µg Phenanthren) mit einer Injektionsspritze in den Kreislauf injiziert. Zum Nachspeisen von Phenanthren in den Messserien 3 und 4 wurden in einer 5l- Glasmischflasche 5 ml der o.g. Lösung mit 5l Wasser gemischt, so dass rechnerisch die gleiche Konzentration wie durch die direkte Injektion in den Kreislauf (100 µg/l) erreicht wurde.

Bei Verwendung einer unbeschichteten Stufenscheibe als „Sensor“ vor dem als Messgerät verwendeten Environflu, also einer reinen Fluoreszenzmessung in der Flüssigkeit, kann davon ausgegangen werden dass die gemessenen Werte in etwa der tatsächlichen Phenanthren-konzentration im Wasser entsprechen. Bei der Verwendung einer PDMS-beschichteten Stufenscheibe muß der Anreicherungsfaktor in der Sensorschicht berücksichtigt werden. Daher wird bei Messungen mit PDMS-beschichteten Scheiben kein Mess- sondern nur ein Anzeigewert (ebenfalls in der Einheit µg/l) angegeben.

### Messerie 1/2: Entwicklung der gemessenen Phenathrenkonzentration im Kreislauf ohne Nachspeisen von Phenanthrenlösung

Die zeitliche Entwicklung der Phenathrenkonzentration im Kreislauf, gemessen mit einer unbeschichteten Stufenscheibe nach der einmaligen Injektion von 100 µg Phenanthren in 1 ml Ethanol in das Kreislaufvolumen (ca. 1l), ist in Bild 3 dargestellt. Um eine gute Durchmischung des Phenathrens im Kreislauf zu erreichen wurde das Phenanthren über den Füll- und Dosiereingang (d.h. **vor** der Pumpe) injiziert ( $t_0+7$  min). Die Strömung wurde zunächst mit der Lochblechblende auf 5 cm/s begrenzt, um eine starke Anschwellung des Sensors, die zum Auftreten eines Injektionspeaks führt (vgl. Bild 5), möglichst zu reduzieren (bis  $t_0+10$ ). Nach Entfernen der Lochblende erfolgt eine volle Anschwellung des Sensors unter weiterer Durchmischung der Messflüssigkeit (peak bei  $t_0+17$  min), und dem Ausräumen des Totvolumens im Messflansch (dip bei  $t_0+22$  min) bis zur Herstellung einer homogenen Mischung im gesamten Kreislauf (ab etwa  $t_0+27$  min). Ab diesem Zeitpunkt zeigt sich im ansonsten ungestörten Kreislauf eine kontinuierliche Abnahme der gemessenen Phenanthrenkonzentration, wobei bei etwa 120 min eine markante Änderung des Gradienten eintritt (Kurve flacht ab). Bei gleichem Messregim wie in Bild 65a unter Verwendung der Stufenscheibe AQ102p (23 µm PDMS, getrübt) zeigt sich die integrierende Wirkung der Beschichtung in einer Glättung der Messkurve bei sonst ähnlichem Kurvenverlauf wie in Bild 3. Auch hier zeigt sich ein charakteristische Änderung des Abreicherungskoeffizient nach etwa 2,5h Messzeit.

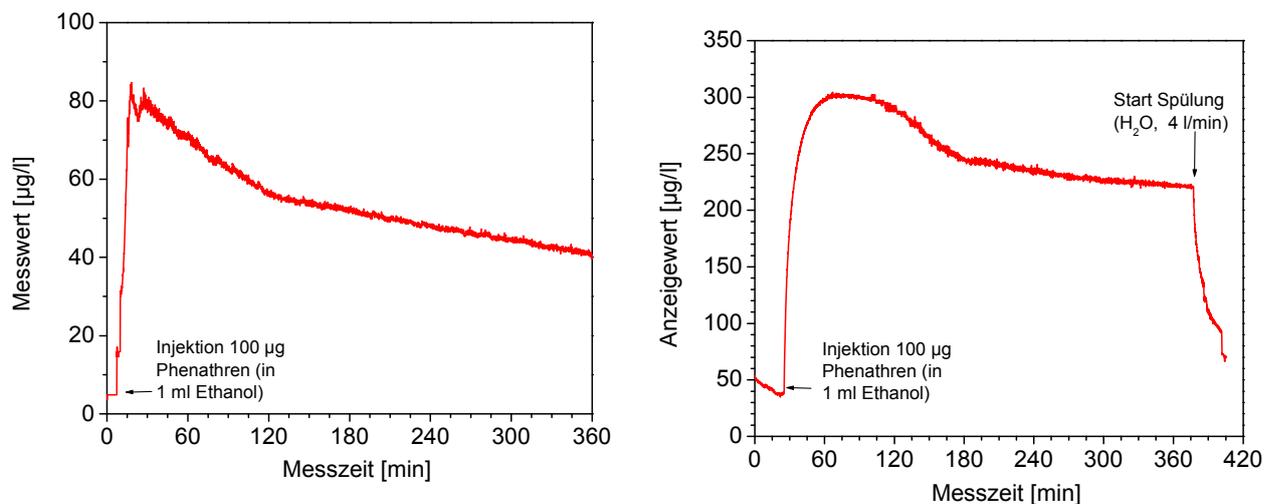


Bild 65a: (Serie 1): Unbeschichtete Stufenscheibe      Bild 65b: (Serie 2): PDMS-Sensorscheibe (AQ120p)

Die Kurven in Bild 65a und b lassen sowohl die Annahme einer tatsächlichen Abnahme der Phenathrenkonzentration im Kreislaufwasser durch z.B. Adsorption an den Wänden des Kreislaufs oder über Verdunstung durch den Debubbler bzw. den Füll- und Dosiereingang des Kreislaufs wie auch die Zunahme von Messfehlern (Messgeräte-Drift) über die Zeit zu.

### Messerie 3/4: Entwicklung der gemessenen Phenathrenkonzentration im Kreislauf unter Nachspeisung von Phenanthrenlösung

Um die Annahme von Messfehlern zu eliminieren, wurde in den in Bild 66a und b gezeigten Messungen während der Messung eine in Wasser vorgemischte

Phenanthrenlösung in der Konzentration, wie sie auf Grund der injizierten Phenanthrenmenge im Kreislauf zu erwarten wäre (100 µg/l) nachgespeist. Die überflüssige Menge Messflüssigkeit wurde dem Kreislauf über einem Überlauf in der Hauptstrom-Messstelle (Spülanschluss des dort installierten Fasersensors) entnommen, so dass sich die Gesamtmenge der Messflüssigkeit im Kreislauf während der Messzeit nicht verändert.

Bild 66a zeigt die komplette Messserie 3, bestehend aus zwei hintereinander mit einer unbeschichteten Stufenscheibe aufgenommenen Einzelmessungen. Im Gegensatz zu den Messserien 1 und 2 (Bild 3 und 4) wurde die Strömungsgeschwindigkeit während der Messungen nicht verändert, sondern ab  $t=0$  konstant bei 14 cm/s belassen. Die Injektion des Phenanthrens und die Nachspeisung der Ersatzlösung (100 µg/l Phenanthren i.W.) erfolgte bei der ersten Messerie an der Hauptstrom-Messstelle über den zweiten Spülanschluss des dort installierten Fasersensors, so dass das injizierte Phenanthren ohne vorherige Verwirbelung in der Pumpe direkt an den Sensor gelangt.

Dieses Verfahren ergibt einen relativ zur Verfahrensweise in Messerie 1 (Bild 65a) deutlich ausgeprägteren Injektionspeak bei  $t_0+15$ min, der für kurze Zeit eine Konzentration deutlich größer als die erwartete Gleichgewichtskonzentration (100 µg/l) am Sensor zeigt. Nach diesem Peak erfolgt der bereits aus Bild 65a bekannte, rapide Konzentrationsabfall.

Ab  $t_0+40$  min wird mit einer durchschnittlichen Rate von 20 ml/min über eine Dosierpumpe die Ersatzlösung (100 µg/l i.W.) nachgespeist. Systembedingt gelangen zu Beginn der Dosierung etwa 20 ml reines Wasser in den Kreislauf und verdünnen dort die ursprünglich vorhandene Mischung (dips bei  $t_0+43$  bis  $t_0+45$  min). Ab  $t_0+45$  min steigt die gemessene Konzentration durch die Zugabe der Ersatzlösung kontinuierlich an. Durch die fehlende Verwirbelung sind die Pumpintervalle, verbunden mit der Injektion von Luftblasen, am Sensor deutlich zu erkennen.

Die Injektion der Ersatzlösung wurde bei etwa  $t = 100$  min, nach einer Stunde Injektionszeit und 1 l Injektionsmenge, abgebrochen. Anschließend erfolgte bei laufender Umwälzpumpe für eine Stunde eine Starkspülung (Spülrate 4l/min) des Kreislaufs vom Fülleingang zum Entleerungsausgang .

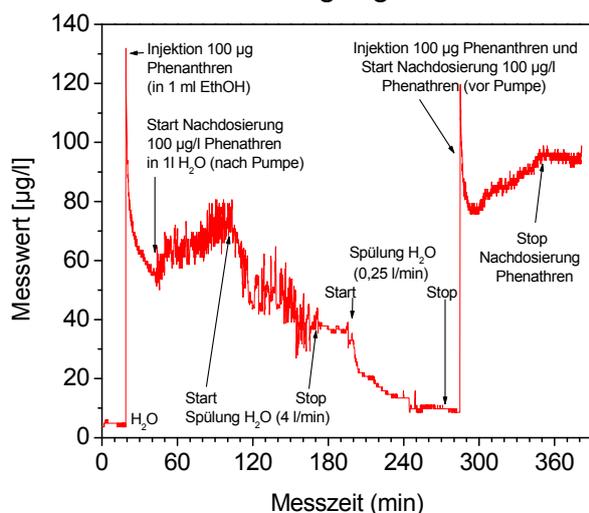


Bild 66a: ( Serie 3): Unbeschichtete Stufenscheibe

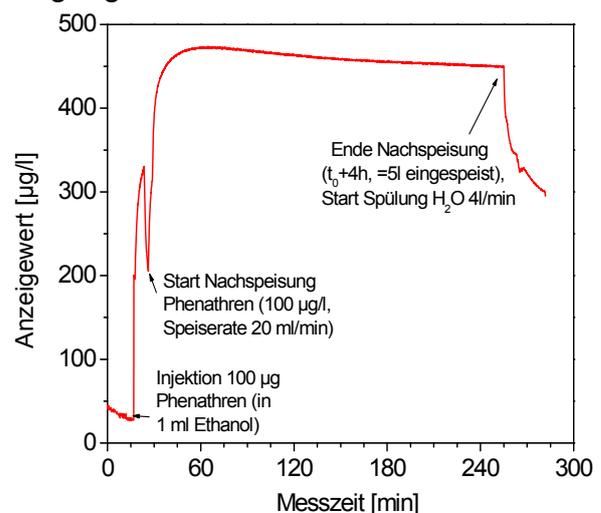


Bild 66b : (Serie4): PDMS-Sensorscheibe (AQ120p)

Trotz der hohen Durchflussrate und der großen Wassermenge konnte keine vollständige Reinigung des Kreislaufes erreicht werden. Nach Beendigung der

Starkspülung wurde ab  $t=180$  min eine faktisch konstante Phenanthrenkonzentration von etwa  $35 \mu\text{g/l}$  am Sensor gemessen (Messzeit ca. 20 min). Erst nach einer weiteren Spülung mit Wasser ( $250 \text{ ml/min}$ ) über den Fülleingang und Abfluss über den Überlauf am Fasersensor wurde nach einer Spülzeit von etwa 90 min annähernd wieder die Ausgangskonzentration der Messung erreicht.

In der anschließenden Messserie (ab  $t=285$  min) wurde das Phenanthren in den Füll- und Dosiereingang (in Strömungsrichtung **vor** der Pumpe gelegen) injiziert. Sofort nach der Injektion begann das Nachspeisen der Ersatzlösung über den Fülleingang. Der Injektionspeak ist weniger ausgeprägt als bei der Injektion „nach“ der Pumpe. Auch hier zeigt sich zunächst ein markanter Konzentrationsabfall, der jedoch durch die sofortige Nachspeisung von Phenanthren abgemildert wird. Nach etwa einer Stunde (= 1l) Phenanthrennachspeisung ist mit einer gemessenen Konzentration von  $95 \mu\text{g/l}$  in etwa der erwartete Gleichgewichts- Konzentrationswert von  $100 \mu\text{g/l}$  erreicht. Dieser Wert bleibt für den Rest der Messzeit (ca. 30 min) annähernd konstant.

Bild 66b zeigt den Effekt der Nachspeisung an einer PDMS- beschichteten Stufenscheibe (AQ102p). Die Erstinjektion des Phenanthrens erfolgte an der Hauptstrom-Messtelle über den zweiten Spülanschluss des dort installierten Fasersensors. Das Nachspeisen des Phenanthrens erfolgte über den Füll- und Dosiereingang. Der deutliche Dip zu Beginn der Nachspeisung ist auf eine versehentliche zusätzliche Wasserinjektion über den Spülanschluss des Fasersensors (ca. 30 ml zusätzlich zu den systembedingten 20 ml zu Beginn der Nachspeisung) zurückzuführen.

Die Nachspeisung erfolgte kontinuierlich bis zum völligen Aufbrauch des Reservoirs (5l) nach ca. 4h Nachspeisezeit. Die Messkurve zeigt das typische integrierende Verhalten eines getrübbten PDMS-Sensors hinreichender Schichtdicke.

Unter der Nachspeisung wird relativ schnell (ca. 30 min) ein annähernd konstanter Messwert erreicht, der markante Abfall durch die starke Verringerung der Phenanthrenkonzentration wie in Bild 65b ist nicht zu beobachten. Der erreichte Endmesswert liegt, auf Grund der höheren Phenanthrenkonzentration im Kreislauf, deutlich über den ohne Nachspeisung erreichten Ergebnissen in Messserie 2.

## **6.1 Wichtigste Positionen des zahlenmäßigen Nachweises**

Die wichtigsten Positionen des zahlenmäßigen Nachweises sind der entsprechenden Anlage zu entnehmen.

Innerhalb der einzelnen Kostenpositionen ergaben sich im Laufe des Vorhabens gegenüber der ursprünglichen Kostenplanung Abweichungen. Deshalb wurden Mittel innerhalb der einzelnen Kostenarten umgewidmet. Die Projektmittel konnten ausgeschöpft werden.

## **6.2 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten**

Bei dem durchgeführten Teilvorhaben wurde wissenschaftliches Neuland erschlossen. Es handelte es sich um Forschungs- und Entwicklungsleistungen, die das IPHT im Rahmen seiner Haushaltsmittel nicht allein tragen konnte. Die im Projekt durchgeführten Arbeiten gingen deutlich über die Kernkompetenzen der einzelnen im Projekt beteiligten Partner hinaus. Durch die Ausführung dieses Vorhabens im Rahmen eines Verbundprojekts wurde durch intensive Diskussion und Kooperation der Partner untereinander die Kompetenz entsprechend erweitert. Die Realisierung des Vorhabens stellte ein deutliches wirtschaftliches Risiko für die beteiligten Unternehmen dar und erforderte ein erhebliches Mehr an Kosten und Investitionen sowie Verwaltungsaufwand über das Projektvolumen hinaus. Das bestehende Forschungsrisiko konnte durch die Zuwendung gemildert werden. Insgesamt kann eingeschätzt werden, dass die geleistete Arbeit den Zielstellungen des Projektes und den aufgewendeten Mitteln angemessen war.

## **7. Voraussichtlicher Nutzen/Verwertbarkeit der Ergebnisse**

### **7.1 Wissenschaftlicher und technischer Nutzen**

Mit Abschluss des Teilvorhabens sind die wissenschaftlich- technischen Grundlagen für einen neuartigen optischen Sensor zur on-line Bestimmung von PAK in optisch gestörten, d.h. trüben, gefärbten bzw. auf Grund biologischer Aktivität eigenfluoreszierenden Wässern gelegt wurden. Mit Abschluss des Teilvorhabens liegen PAK- Sensoren in planarer und Faserbauweise für die Messbereiche 10 ppm- 10.000 ppm (normiert auf Phenanthren) i.W. vor. Die Funktionalität des Sensors und die Unabhängigkeit der Messung gegenüber Trübung und anderen Quereinflüssen, wie Färbung und parasitäre Fluoreszenz, aus dem Messmedium wurde nachgewiesen. Der Sensor weist eine gegenüber den verfügbaren Messverfahren deutlich erhöhte Sensitivität für PAK auf, die über die ursprünglich geplante Empfindlichkeitssteigerung hinausgeht. Die Sensoren wurden unter Laborbedingungen untersucht und in Langzeitversuchen getestet. Die Standzeit der Sensorschichten liegt unter Laborbedingungen in Süß- wie in Salzwasser bei über 3 Monaten. Die planaren Bauformen der Sensoren sind bauformkompatibel zu den von TRIOS entwickelten optischen Mess- und Auswertegeräten.

Als Nebenergebnis wurden im UV und NIR auslesbare faseroptische Sensoren entwickelt, die für den PAK- Nachweis in Rohrleitungssystemen geeignet sind. Über die im Schlussbericht niedergelegten Ergebnisse hinaus wurden generelle Erfahrungen in Herstellung und Handling von Sensorbauelementen mit passiven Sammlerschichten sowie über die Hydrodynamik anreicherungsbasierter optischer Sensoren in Wasser gewonnen.

Die entwickelten Sensoren stellen eine der ersten geglückten Anwendungen des SPME- Prinzips in Verbindung mit direkten photonischen Nachweismethoden in situ dar. Damit eröffnet sich die Möglichkeit, dieses Prinzip auch auf andere Analyten und andere Matrices als Wasser, angefangen von Gasen bis hin zu biologischen Geweben, anzuwenden. Da am IPHT photonische Sensorprinzipien, optische Sensoren und Fasersensoren und ihre Anwendung in der Wasseranalytik, Umweltmesstechnik, Biotechnologie und Medizin seit längerem ein Schwerpunkt der Forschung und der Zusammenarbeit mit der Industrie sind, wird mit dem erfolgreichen Abschluss des Teilprojektes dieser Schwerpunkt und damit die Attraktivität des IPHT als kompetenter Forschungspartner der Industrie auf dem Gebiet photonischer Technologien ausgebaut.

Die Ergebnisse des Projektes bilden die Grundlage für Publikationen, Fachvorträge und die Akquisition weiterer Forschungsprojekte auf dem Gebiet der photonischen Technologien und ihrer Anwendung in den Lebens- und Technikwissenschaften dar. Die im Rahmen des Projektes aufgebaute Messtechnik wird für weitere Forschungsaufgaben und die studentische Ausbildung eingesetzt.

## **7.2 Wissenschaftliche und technische Anschlussfähigkeit**

Ergebnisse des „AquaPAK“- Projektes sollen in ein geplantes AIF- ZIM-Kooperationsprojekt zum Nachweis von Pestiziden und hormonell wirksamen Substanzen mittels Passivsammlern in Wasser einfließen. In Vorbereitung sind Forschungsarbeiten zur Entwicklung von anreicherungsbasierten optischen Schadstoffsensoren außerhalb der Wassermesstechnik und zur Erweiterung des Spektrums der mit solchen Methoden nachweisbaren Analyten durch Modifikation der Sammlerschichten und Erweiterung des optischen Messbereich in das nahe Infrarot.

## **8. Ergebnisse Dritter**

Während der Projektlaufzeit sind uns keine Aktivitäten Dritter mit Relevanz für das Vorhaben bekannt geworden.

## **9. Veröffentlichung der Ergebnisse**

Auf die Veröffentlichung von Ergebnisse des Teilprojektes während der Projektlaufzeit wurde mit Rücksicht auf eine mögliche kommerzielle Nutzung dieser Ergebnisse aus Gründen des Geheimnisschutzes verzichtet.

Mit Beginn der Verwertungsphase des Projektes (ab 2014) ist eine Serie von Veröffentlichungen der Ergebnisse in „Sensors and Actuators B“ vorgesehen:

H. Lehmann et al: “Sensing properties of several polymers usable for SPME-based on-line fiber sensors“

H. Lehmann et al: “Influence of temperature and refractive index to the sensor characteristics of PDMS- based fiber optic PAH- sensors“

H. Lehmann et al: “Investigation of the influence of hydrodynamic parameters to the sensor characteristic of fluorescence- and absorption based optical PAH sensors“

Jena, den 29.06. 2011

---

Ort, Datum

---

Unterschrift + Firmenstempel