

**Kolloidchemie in aquatischen Systemen**  
**- Technische und methodische Weiterentwicklung**  
**der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD)**  
**von Nano-Teilchen**



Dissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
Naturwissenschaftliche Fakultät IV  
– Chemie und Pharmazie –  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
**Tobias Wagner**  
aus Vilshofen  
2005



Diese Arbeit wurde angeleitet von Prof. Dr. Rainer Köster.

Das Promotionsgesuch wurde eingereicht am 04.07.2005.

Das Kolloquium fand statt am 21.07.2005.

Prüfungsausschuß:

Vorsitzender:	Univ.-Prof. Dr. Nikolaus Korber
1. Gutachter:	apl. Prof. Dr. Rainer Köster
2. Gutachter:	Univ.-Prof. Dr. Georg Schmeer
3. Prüfer:	Univ.-Prof. Dr. Werner Kunz



*The next war  
in the Middle East  
will be fought over water,  
not politics.*

Prof. Dr. Boutros Boutros-Ghali, 1985



## Inhaltsverzeichnis

<b>Zusammenfassung</b>	<b>V</b>
<b>1. Einleitung und Zielsetzung</b>	<b>1</b>
1.1 Alles "nano"?! – Der "Kolloid"-Begriff	1
1.2 Eine kurze Geschichte der LIBD	2
1.3 Zielsetzung der Arbeit	4
<b>2. Stand der Forschung</b>	<b>6</b>
2.1 Eigenschaften und Relevanz aquatischer Kolloide	6
2.2 Methoden zur Charakterisierung von Partikeln	8
2.2.1 Größenfraktionierung	9
2.2.2 Elektronenmikroskopie	11
2.2.3 Laser-Streulicht-Mikroskopie	12
2.2.4 Coulter-Methode	12
2.2.5 Laserlicht-Abschattung	13
2.2.6 Lichtstreuung	13
2.2.7 Weitere Methoden	15
<b>3. Theoretische Grundlagen der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD)</b>	<b>16</b>
3.1 Plasma-Prozesse	16
3.2 Grundlagen zum Einsatz eines Lasers für die LIBD	19
3.3 Mathematisch-theoretische Grundlagen der LIBD	21
<b>4. Experimenteller Aufbau der LIBD-Instrumentierung und Anlagenkalibrierung</b>	<b>26</b>
4.1 Experimenteller Aufbau	26
4.1.1 Optischer Aufbau	26
4.1.2 Grundlegende Signal- und Datenverarbeitung	28
4.2 Justierung der Anlage	28
4.2.1 Kalibrierung des Energiedetektors	28
4.2.2 Justierung der Optik	30
4.3 Kalibrierung der Anlage mittels Kolloid-Standards	32
4.3.1 Referenzpartikelstandards und Meßbedingungen	32
4.3.2 Energieabhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit und Bestimmung der Standardregelenergie	34
4.3.3 Größenkalibrierung mittels 2D-optischer Detektion	37
4.3.4 Konzentrationskalibrierung	40
4.4 Experimentelle und theoretische Randbedingungen	44
4.4.1 Anzahl der erforderlichen Plasma-Ereignisse für LIBD-Messungen	44
4.4.2 Einfluß der Partikelgrößenverteilung auf die Energiekurve	47
4.4.3 Einfluß weiterer experimenteller Parameter	50
4.4.4 Möglichkeit der 3D-optischen Detektion von Plasma-Ereignissen	52

<b>5. Weiterentwicklung der LIBD-Methode</b>	<b>54</b>
5.1 Entwicklungsziel und Systemanforderungen	54
5.2 Entwicklung einer Software-Steuerung	55
5.3 Entwicklung einer Hardware-Steuerung	62
5.3.1 Aufgaben und Komponenten der Hardware-Steuerung	62
5.3.2 Regelung der Laserleistung	65
<b>6. Experimentelle Untersuchungen zur LIBD-Methode</b>	<b>70</b>
6.1 Detektion von Strukturen im Übergangsbereich zwischen fester und flüssiger Materie	71
6.1.1 Detektion von Bakterien und Sporen	71
6.1.2 Detektion von Viren	77
6.1.3 Detektion von Micellen	81
6.1.4 Detektion von wasserlöslichen Makromolekülen	84
6.2 Einflüsse auf den Breakdown-Prozeß	87
6.2.1 Einfluß des Partikelmaterials	87
6.2.2 Einfluß der Partikeloberfläche aus chemischer Sicht	93
6.2.3 Einfluß der Geometrie	99
6.3 Vergleich der LIBD mit anderen Partikeldetektionsmethoden und Nachweisgrenzen	103
6.3.1 Vergleich mit Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)	103
6.3.2 Vergleich mit Laserlicht-Abschattung (LLO)	107
6.3.3 Vergleich der Nachweisgrenzen	109
6.4 Direkte Kopplung der LIBD mit weiteren Methoden	111
6.4.1 Allgemeine Problemstellung	111
6.4.2 Kopplung mit Sedimentations-Feldfluß-Fraktionierung (SdFFF)	114
6.4.3 Kopplung mit einer Säulenelutions-Einheit	129
<b>7. Anwendung des NPA/LIBD auf Fragestellungen der aquatischen Kolloidchemie</b>	<b>138</b>
7.1 Trinkwasseraufbereitung des Zweckverbandes Landeswasserversorgung Baden-Württemberg (LWBW)	138
7.1.1 Ausgangssituation und Aufgabenstellung	138
7.1.2 Schema der Donauwasser-Aufbereitung in Langenau	139
7.1.3 Ergebnisse	140
7.2 Trinkwasseraufbereitung des Zweckverbandes Bodensee-Wasserversorgung (BWV)	145
7.2.1 Ausgangssituation und Aufgabenstellung	145
7.2.2 Schema der Aufbereitungsanlage "Siplinger Berg"	145
7.2.3 Tiefenprofile des Bodensees im Hinblick auf Partikel	147
7.2.4 Einsatz der Fe(III)-unterstützten Filtration zur Wasseraufbereitung	151
7.2.5 Einfluß von Transport und Speicherung auf die partikuläre Fracht von Trinkwasser	158
7.3 Untersuchungen zum Kolloideinfluß auf Feinfiltersysteme	162
7.3.1 Ausgangssituation und Aufgabenstellung	162
7.3.2 Ergebnisse	164

7.4	Exemplarische Untersuchungen zum kolloidalen Schadstofftransport in Grundwasser _____	168
7.4.1	Ausgangssituation und Aufgabenstellung _____	168
7.4.2	Ergebnisse _____	169
7.4.3	Diskussion _____	170
<b>8.</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse _____</b>	<b>174</b>
8.1	Einflußgrößen auf den Breakdown-Prozeß _____	174
8.2	Detektions-Spektrum der LIBD-Methode _____	175
8.3	Vergleich mit konventionellen Methoden zur Partikeldetektion _____	176
8.4	Technische Weiterentwicklung der LIBD-Methode _____	177
8.5	Anwendung des NPA/LIBD auf Fragestellungen der aquatischen Kolloidchemie _____	177
8.5.1	Optimierung der Trinkwasseraufbereitung bei der LWBW ____	177
8.5.2	Gewinnung, Aufbereitung und Verteilung von Bodensee- Wasser _____	178
8.5.3	Kolloidrückhalt durch Feinfiltersysteme _____	179
8.5.4	Kolloidaler Schadstofftransport _____	180
8.6	Online-Kopplung des NPA/LIBD mit weiteren Methoden _____	180
8.7	Gesamtbetrachtung _____	181
<b>9.</b>	<b>Anhang _____</b>	<b>183</b>
9.1	Daten zur NPA/LIBD-Systemumgebung und Screenshots _____	183
9.1.1	Softwareumgebung _____	183
9.1.2	Hardwareumgebung _____	183
9.1.3	Beispiele für NPA/LIBD-Meßreports _____	184
9.1.4	Weitere Screenshots der NPA/LIBD-Software _____	186
9.2	Hardwarebedienung, Anschlußbelegung und Kommunikation _____	188
9.2.1	Bedienung der zentralen Hardware-Einheit _____	188
9.2.2	Anschlußbelegung auf der Rückseite _____	189
9.2.3	Kommunikation von PC und Nano-Modul _____	190
9.3	Allgemeine Fehlerbetrachtung _____	193
9.3.1	Pipetierfehler _____	193
9.3.2	SHG-Kristall des Lasers _____	193
9.4	Abkürzungsverzeichnis _____	195
9.5	Literaturverzeichnis _____	198
9.6	Danksagung _____	205



## Zusammenfassung

Die Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD) ist eine neuere, bislang wenig bekannte Methode zur Bestimmung eines mittleren Partikeldurchmessers sowie der Anzahl und Massenkonzentration von Kolloiden (Nano-Partikeln) in aquatischem Milieu. Sie basiert auf der Erzeugung eines dielektrischen Zusammenbruchs (Breakdown) im Fokusbereich eines gepulsten Laserstrahls. Die benötigte Laserpulsleistungsdichte zur Breakdown-Erzeugung (verbunden mit der Entstehung eines Plasmas) ist abhängig vom Aggregatzustand und für Feststoffe geringer als für Flüssigkeiten. Deshalb ist es möglich, Plasmen selektiv an Partikeln in Flüssigkeiten zu erzeugen. Dafür wird die Laserpulsenergie<sup>1</sup> so eingeregelt, daß in der reinen Flüssigkeit gerade noch keine Breakdown-Ereignisse auftreten; gelangt ein Partikel in den Bereich des Laserfokus, so reicht die Energie jedoch aus, um ein Plasma zu erzeugen. Die Anzahl der Plasma-Ereignisse in Relation zur insgesamt abgegebenen Laserpulsanzahl während einer Messung ergibt eine Breakdown-Häufigkeit (Trefferwahrscheinlichkeit), welche in erster Linie abhängig ist von der Partikelkonzentration und -größe. Zur Ermittlung der Größe werden die Plasma-Lichtblitze mittels einer Kamera aufgezeichnet und ihre Verteilung längs der Laserstrahlachse ermittelt (sog. Zündlänge). Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, reicht hierzu bereits die Aufnahme von 2000 - 3000 solcher Ereignisse aus. Die Plasma-Zündlänge ist direkt abhängig vom Teilchendurchmesser und unabhängig von der Konzentration. Bei Kenntnis der Größe läßt sich zusammen mit der experimentell bestimmten Breakdown-Häufigkeit eine Konzentration berechnen.

Der sinnvoll charakterisierbare Partikelgrößenbereich reicht von rund 20 bis 1000 nm und kann durch die Wahl experimenteller Parameter optimiert werden. Die Nachweisgrenze ist abhängig vom Partikeldurchmesser und liegt bei wenigen ng/L (rund  $10^8$  Teilchen/L) für 22 nm Polystyrol-Kolloide und beträgt einige mg/L ( $10^7$  Teilchen/L) bei 1000 nm großen Polystyrol-Teilchen. Im Vergleich zu Lichtstreuungsmethoden wie der PCS (Photonenkorrelationsspektroskopie) weist die LIBD eine um mehrere Größenordnungen bessere Nachweisempfindlichkeit auf, insbesondere für Nano-Partikel im Bereich unter 100 nm.

Als Schwerpunkt wurde in dieser Arbeit erstmals eine Komplet-Steuerung für eine LIBD-Instrumentierung entwickelt, bestehend aus einer Soft- und einer Hardwarekomponente; die Vorgaben der "Guten Labor- und Meßpraxis" (GLP und GMP) wurden dabei soweit als möglich berücksichtigt. Die Software ist LINUX-basiert und ermöglicht einen vollautomatischen Meßbetrieb sowie eine weitgehend automatische Anlagenkalibrierung. Es ist möglich, verschiedene Kalibrierungen mit unterschiedlichen Partikelmaterialien parallel anzulegen und auf diese Weise die

---

<sup>1</sup> Bei konstanten experimentellen Parametern kann statt der Leistungsdichte die Energie betrachtet werden.

chemische Zusammensetzung einer Probe – sofern bekannt – bei der Auswertung zu berücksichtigen. Auch die Partikelform kann in die Auswertung mit einfließen. Weiterhin wird die Aufzeichnung der Breakdown-Häufigkeit in Abhängigkeit der Laserpulsenergie (Energiekurve) ebenso wie die Ermittlung der Standardregelenergie als Basis-Parameter für einen Meßbetrieb von der Software selbständig durchgeführt.

Die Kommunikation mit der neu entwickelten, zentralen Hardware-Steuerung erfolgt über eine serielle Schnittstelle RS232. Die Hardware-Einheit steuert alle für den Betrieb der Anlage erforderlichen Peripherie-Komponenten und sorgt für die Einstellung und Konstanthaltung der Laserpulsenergie. Eine weitere Aufgabe besteht in der Zeitsteuerung, d.h. in der Erzeugung zeitlich verzögerter Trigger-Signale aus dem Master-Trigger des Lasers, um die Kamera zur Aufzeichnung der Plasma-Ereignisse im richtigen Moment auszulösen.

Die Auswertung von Messungen erfolgt *on-the-fly*, d.h. bereits während einer laufenden Messung; das Ergebnis ist damit unmittelbar nach Ende eines Meßlaufes verfügbar. Es wird als schützbare *portable document file* (PDF) in einem Archivsystem abgelegt sowie direkt über einen Bon-Drucker ausgegeben. Alle wesentlichen Anlagenfunktionen sind über eine Webschnittstelle fernbedienbar. Bei Ausfall der Kommunikation zwischen Soft- und Hardware ist ein manueller Betrieb möglich.

Durch die neu entwickelte Steuerung ist zur Bedienung der Instrumentierung lediglich ein Minimum an methodischem Hintergrundwissen erforderlich, wodurch der mögliche Benutzerkreis steigt. Im Vergleich zur früheren Instrumentierung arbeitet das Gerät um einen Faktor 2 - 3 effizienter; es erhielt daher den Namen *Nano-Particle-Analyzer based on LIBD* (NPA/LIBD).

Neben der technischen Weiterentwicklung der LIBD-Methode wurde die Möglichkeit der Detektion von Strukturen im Übergangsbereich zwischen fester und flüssiger Materie untersucht. Verschiedene Bakterien, Sporen und Micellen konnten eindeutig nachgewiesen werden, aber auch Viren von weit unter 100 nm Größe wurden noch durch die LIBD-Methode registriert. Die Nachweisgrenze für die reine Suspension lag mit  $10^8$ - $10^9$  pfu/L im Bereich derjenigen von Polystyrol-Kolloidstandards.

Anhand einer Reihe unterschiedlicher Partikel-Standards (u.a. aus Polystyrol, Eisenoxid, Dextran) konnte gezeigt werden, daß der Breakdown-Prozeß auch materialabhängig ist. Wird zur Messung unbekannter Proben eine polystyrolbasierte Kalibrierung verwendet, dann kann der Fehler bei der Größenbestimmung für die untersuchten Partikel bis über 50% betragen; er wirkt sich auch auf das Konzentrationsergebnis aus.

Weiterhin wurde festgestellt, daß insbesondere die chemische Beschaffenheit der Partikeloberfläche auf das Plasma-Zündverhalten einen maßgeblichen Einfluß hat.

Bei chemisch inhomogenen Teilchen kann daher diejenige Oberflächenkomponente mit der geringsten Material-Breakdown-Schwelle als Initialzündler für ein Plasma wirken.

Die LIBD-Methode eignet sich vor diesem Hintergrund gut für die Untersuchung zur Änderung von Partikelpopulationen sowie für alle Arten der Charakterisierung von Nano-Partikeln bekannter Natur, ebenso als kalibrierter Schwellenwertdetektor, der ab einem definierten Grad partikulärer Verunreinigung Alarm gibt. Für aussagekräftige Messungen einzelner Proben sollten (wie bei den meisten Analysemethoden) Informationen über die chemische Zusammensetzung der Teilchen vorliegen und eine entsprechende Anlagenkalibrierung durchgeführt werden.

Liegen in einer Probe nebeneinander Partikel verschiedener Größe vor, dann ermittelt die LIBD einen mittleren Durchmesser. Gleiches gilt, falls sich nicht-sphärische Teilchen in der Probe befinden. Entsprechend der geringeren Größenabhängigkeit der LIBD-Nachweisempfindlichkeit im Vergleich zur PCS sind die mittleren Partikeldurchmesser weniger stark intensitätsgewichtet, d.h. wenige größere Partikel beeinflussen das Ergebnis der Größenmessung vergleichsweise gering.

Da die Laser-Lichtabschattung Partikel unter 500 - 1000 nm nicht mehr zu detektieren vermag, ist ein direkter Vergleich mit der LIBD nicht möglich. Anhand von praktischen Messungen für die Bodensee-Wasserversorgung über einen Zeitraum von 1,5 Jahren zeigte sich jedoch eine gute Korrelierbarkeit der Meßergebnisse.

In einem weiteren Experiment konnte der NPA/LIBD erfolgreich als hochempfindlicher Partikeldetektor *online* mit einer Apparatur zur Partikelfraktionierung (Sedimentations-Feldfluß-Fraktionierung) gekoppelt werden. Die Nachweisempfindlichkeit für Partikel war im Vergleich zum parallel eingesetzten UV/VIS-Detektor um mindestens einen Faktor 10 besser und kann durch Optimierung weiter gesteigert werden.

Die *online*-Kopplung von Säulenelutions-Experimenten mit NPA/LIBD als Partikeldetektor funktionierte im kontinuierlichen Betrieb über mehrere Tage hinweg ebenfalls fehlerfrei und ermöglichte erstmals die direkte Beobachtung der Partikelfreisetzung bei derartigen Elutionsexperimenten.

Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand darin, die LIBD-Methode auf verschiedene Fragestellungen der aquatischen Kolloidchemie anzuwenden und dadurch ihre Praxistauglichkeit zu belegen. In allen Fällen wurden durch den NPA/LIBD Erkenntnisse im Hinblick auf Kolloide gewonnen, die mit konventioneller Partikeldetektion nicht möglich gewesen wären.

- So wurde bei der Landeswasserversorgung Baden-Württemberg (LWBW) im Rahmen von Optimierungsversuchen an einer parallel zur Großanlage betriebenen Pilotfiltrationsanlage die Abscheideleistung auch für Kolloide  $< 1 \mu\text{m}$

untersucht. Die beiden Methoden NPA/LIBD und Laserlicht-Abschattung ergänzten sich gut und lieferten tendenziell die gleichen Ergebnisse. Als Fazit wurde deutlich, daß bei der gegenwärtigen Filterschüttung und Fahrweise eine Reduzierung der Dosierung von  $\text{FeCl}_3$  als Filtrations-Flockungsmittel von bislang  $\beta_{\text{Fe}} = 0,8 - 1,0 \text{ mg/L}$  auf  $\beta_{\text{Fe}} = 0,6 \text{ mg/L}$  ohne Beeinträchtigung der Qualität des Filtrats möglich ist.

- Mittels LIBD wurden Tiefenprofile des Bodensees analysiert. Es konnte gezeigt werden, daß Konzentration und Größe der Kolloide saisonal bedingt schwanken und während der Vollzirkulation des Sees und des Algenwachstums im Frühjahr am größten sind.

Über einen Zeitraum von 1,5 Jahren wurde bei der Bodensee-Wasserversorgung (BWV) die Effizienz der Fe(III)-unterstützten Filtration für Kolloide untersucht. Der Partikeldurchmesser wurde im Mittel um einen Faktor 6 vermindert, die entsprechende Massenkonzentration um einen Faktor 27; letzterer entspricht einem Rückhaltegrad von über 96% und belegt damit erstmals die Effektivität der Filtration auch für Partikel  $< 1 \mu\text{m}$ .

Darüber hinaus konnte gezeigt werden, daß es bei der Speicherung und Verteilung des aufbereiteten Trinkwassers über ein insgesamt 1700 km langes Verteilsystem zu keiner signifikanten Änderung der Partikelpopulation kommt.

- Untersuchungen zur Einsetzbarkeit von Feinfiltersystemen in der Trinkwasseraufbereitung als kostengünstige Alternative zu in großtechnischem Maßstab etablierten Verfahren (Flockungs- bzw. Schnellfiltration, Mikro- und Ultrafiltration) zeigten teils signifikante Unterschiede in der Abscheideleistung der Filter verschiedener Hersteller. Der NPA/LIBD erwies sich hierbei als wesentlich empfindlicherer Indikator als die Trübungs- und Partikelmessung mittels Laserlicht-Abschattung. So konnte auch gezeigt werden, daß der Partikelrückhalt um so schlechter wurde, je kleiner die Partikel waren.
- Am teerölkontaminierten Standort "Stürmlinger Sandgrube" in Neureut (Landkreis Karlsruhe) wurde mittels NPA/LIBD die Möglichkeit eines kolloidalen Schadstofftransports untersucht. Die ermittelten Kolloid-Konzentrationen waren jedoch um einen Faktor 1000 zu gering, um den beobachteten PAK-Transport erklären zu können; diese Erkenntnis wurde durch elektronenmikroskopische Aufnahmen gestützt. Der Stofftransport muß daher überwiegend gelöst erfolgen.

## 1. Einleitung und Zielsetzung

### 1.1 Alles "nano"?! – Der "Kolloid"-Begriff

In den letzten Jahren hat sich der Begriff "nano" zu einer regelrechten Modeerscheinung entwickelt, und entsprechend werden kleinste Teilchen heute gerne als "Nano-Teilchen" bezeichnet. In dieser Arbeit wird der Ausdruck synonym zu den Begriffen "Kolloid" und "Partikel" gebraucht. Einzig in Kapitel 7, wo auch Teilchen mit Durchmessern  $> 1 \mu\text{m}$  untersucht wurden, steht der Begriff "Partikel" vorwiegend für diese Größenklasse, "Kolloid" entsprechend für Partikel  $< 1 \mu\text{m}$ . In der jeweiligen Situation ist der Sachverhalt stets so dargestellt, daß es nicht zu Verwechslungen kommen kann.

Kolloide sind ubiquitär, kommen also in allen aquatischen Systemen vor; sie können anorganischer, organischer ebenso wie biologischer Natur sein. Wie auch in dieser Arbeit deutlich wird, sind sie größeren Partikeln zahlenmäßig weit überlegen und stellen damit den aus dieser Sicht wesentlichen Teil der partikulären Fracht dar. Der Begriff Kolloid stammt vom griechischen Wort  $\kappa\omicron\lambda\lambda\alpha$ , was soviel bedeutet wie "leimartig". Der britische Physiker THOMAS GRAHAM hatte den Ausdruck 1861 verwendet, um damit Substanzen zu beschreiben, die wie Leim auffallend langsam durch Membranen diffundieren. Mehr als 100 Jahre später, anno 1972, definierte die IUPAC<sup>1</sup> Kolloide als Objekte, bei denen mindestens eine physikalische Dimension (Länge) im Bereich von 1 nm bis 1  $\mu\text{m}$  liegt<sup>2</sup>. Sie stellen demnach einen Übergangsbereich zwischen Molekülen auf der einen und Feststoffen auf der anderen Seite dar. Diese Definition läßt leider funktionelle Grenzen, die sich beispielsweise aus den Nachweisempfindlichkeiten verschiedener Meßmethoden ergeben, unberücksichtigt. Daher wird der Begriff "Kolloid" im allgemeinen Sprachgebrauch auch oftmals nicht in Einklang mit der IUPAC-Definition verwendet.

Der Begriff des Kolloids ist heute vor allem in der modernen Industrie zum "Nano-Partikel" evolviert. In vielen Bereichen wie der Lack-, Farben-, Beschichtungs-, Foto- und Kunststofftechnik hat es den Weg zur Synthese neuer Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften geebnet. Eines der herausragendsten Beispiele ist der "Quantum-Size-Effekt"; bei kolloidalen Halbleitern bestimmt die Größe der Partikel die Bandlücke und eröffnet damit neue Dimensionen in der Photochemie (Eiden, 2004). Eines der wichtigsten Ziele in diesem Zusammenhang ist die Synthese monodisperser Kolloide aus den unterschiedlichsten Materialien. Und damit einher geht die Notwendigkeit, die dargestellten Produkte analytisch zu

---

<sup>1</sup> *International Union of Pure and Applied Chemistry*

<sup>2</sup> Entgegen der ursprünglichen Definition von GRAHAM sind Kolloide damit keine Substanzklasse mehr, sondern ein Zustand der Materie (Eiden, 2004).

charakterisieren. Die LIBD-Technologie könnte zu dieser Entwicklung einen entscheidenden Beitrag leisten.

Eine der größten Herausforderungen für die Zukunft ist eine flächendeckende Versorgung mit Trinkwasser. Die Wasserknappheit betrifft insbesondere den Mittleren Osten – die Geburtenraten zählen hier zu den höchsten der Welt, es besteht jedoch nur Zugriff auf etwa 0,4% der erneuerbaren Wasserressourcen. Rund 80% der Bevölkerung des Mittleren Ostens ist auf Wasser aus Flüssen angewiesen, die aus einem Nachbarland kommen. Prof. Dr. Boutros Boutros-Ghali, UNO-Generalsekretär von 1992 - 1996, hat in diesem Zusammenhang bereits 1985 das eingangs erwähnte und zu Berühmtheit gelangte Zitat geprägt: "Der nächste Krieg im Mittleren Osten wird um Wasser geführt werden, nicht der Politik wegen".

Dies verdeutlicht sehr eindrucksvoll den globalen Stellenwert einer gesicherten Wasserversorgung. Das bedingt auch verlässliche, effiziente Aufbereitungstechniken, gerade im Hinblick auf die Abtrennung biologischer Partikel. Im Gegensatz zu nicht-biologischen Schadstoffen, deren Wirkung erst ab einem Schwellenwert einsetzt, kann prinzipiell bereits ein einzelnes Bakterium oder Virus eine Krankheit auslösen. Die Entwicklung und Charakterisierung entsprechender Aufbereitungstechniken, gerade auch im kolloidalen Bereich, ist daher von größter Bedeutung – und deshalb erlangt der Begriff "Kolloid" weltweit zunehmend Verbreitung. Wie in dieser Arbeit durch Zusammenarbeit mit zwei großen Wasserversorgern gezeigt werden konnte, eignet sich die LIBD gut für diese Aufgabe.

## 1.2 Eine kurze Geschichte der LIBD

Bereits Mitte des letzten Jahrhunderts war es durch die Erfindung des MASER<sup>1</sup> möglich geworden, durch elektromagnetische Strahlung derart hohe Energiedichten zu erzielen, daß diese zur Erzeugung von Plasmen ausreichend waren. BRECH und CROSS beschrieben erstmals 1962 die durch elektromagnetische Strahlung induzierte Plasma-Entstehung (Brech und Cross, 1962). Erst zwanzig Jahre später allerdings wurde das Prinzip von der Firma Hitachi Ltd. in Japan aufgegriffen, um Prozeßwässer in der Halbleiterindustrie möglichst empfindlich auf störende Partikel hin zu überwachen. Von Ende der 80er bis Anfang der 90er Jahre beschäftigten sich deshalb H. FUJIMORI, T. KITAMORI, T. AJIRO u.a. eingehend mit der als "Laser Breakdown Acoustic Method" bezeichneten Technik; der MASER war inzwischen längst durch den LASER<sup>2</sup> abgelöst worden (Kitamori et al., 1988 und 1989a; Fujimori et al., 1992).

---

<sup>1</sup> MASER = *microwave amplification by stimulated emission of radiation* (Mikrowellen-Verstärkung durch erzwungene Aussendung von Strahlung). Hierbei handelt es sich um den Vorläufer des LASER.

<sup>2</sup> LASER = *light amplification by stimulated emission of radiation* (Licht-Verstärkung durch erzwungene Aussendung von Strahlung).

Am 31. Mai 1994 wurde ein entsprechendes Patent von Hitachi auf die "Laser-induced Breakdown Detection" rechtskräftig; als Erfinder wurden FUJIMORI et al. eingetragen.

Etwa zeitgleich wurde am Institut für Radiochemie der Technischen Universität München durch J.I. KIM der Aufbau einer ähnlichen Apparatur initiiert. Als Name wurde "Laser Induced Breakdown Photoacoustic Detection" gewählt, genau genommen handelte es sich um eine kombinierte LIBD/S<sup>1</sup>, die also auch zur Spektroskopie verwendet werden konnte. Mit den praktischen Arbeiten war R. KNOPP betraut, der auf diesem Gebiet promovierte (Knopp, 1996). Die damals aufgebaute Anlage war vollständig kalibriert und parametrisiert worden. Das dafür notwendige theoretisch-mathematische Rüstzeug hatte F.J. SCHERBAUM zeitgleich entwickelt und 1996 publiziert (Scherbaum et al., 1996). Dies ermöglichte es erstmals, Partikel nicht nur prinzipiell zu erfassen, sondern aus der Breakdown-Häufigkeit bei bekannter Teilchengröße auch eine Konzentration zu errechnen. Leider erwies sich die Bestimmung der Partikelgröße als zentrales Problem, und auch die Forschergruppe um FUJIMORI hatte es nicht geschafft, aus den mittels Piezoelementen aufgezeichneten Plasma-Schockwellen ausreichend genaue Größeninformationen zu erhalten.

Ab Mitte der 90er Jahre wurden sowohl die LIBD als auch die LIBS am Institut für nukleare Entsorgung (INE) des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH unter der Leitung von J.I. KIM weiterentwickelt. Das Ziel der Arbeiten bestand darin, die Technik für die empfindliche Bestimmung von Aktinidenverbindungen im Rahmen der Endlagerung von radioaktiven Abfällen nutzbar zu machen; die praktischen Arbeiten zur LIBD wurden von T. BUNDSCHUH und W. HAUSER durchgeführt. Nach der Promotion von T. BUNDSCHUH (Bundschuh, 1999) wurde auf die neue Methode der 2D-optischen Plasma-Detektion zur konzentrationsunabhängigen Partikelgrößenbestimmung mittels LIBD im Jahre 2000 ein Patent erteilt; Erfinder sind W. HAUSER und T. BUNDSCHUH, Patentinhaber ist das Forschungszentrum Karlsruhe GmbH. Es war jene optische Aufzeichnung und Auswertung der Plasma-Ereignisse, die der LIBD den Weg zur praktisch nutzbaren Analysenmethode ebnete. Allerdings war die Handhabung des Gerätes auf einen sehr kleinen Kreis von Anwendern beschränkt, da sämtliche Schritte des Meßablaufes sowie der Datenauswertung nur manuell erfolgen konnten. Zudem mußte der Bediener der Apparatur mit dem theoretischen Hintergrund der Methode vertraut sein.

Im neuen Jahrtausend wurde in der Abteilung Geochemie des Instituts für Technische Chemie / Bereich Wasser- und Geotechnologie (ITC-WGT) des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH unter Leitung von R. KÖSTER eine Weiterentwicklung der Methode begonnen. Das Ziel bestand darin, die Technologie für eine

---

<sup>1</sup> LIBD/LIBS = *Laser-induced Breakdown Detection* / *Laser-induced Breakdown Spectroscopy*

Automatisierung der LIBD-Methode zu schaffen, sie dadurch für einen breiteren Anwenderkreis zur Routineanalyse nutzbar zu machen und verstärkt auf umweltrelevante Fragestellungen anzuwenden (aquatischen Kolloidchemie). Diese Ziele wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation bearbeitet und umgesetzt. Da sich die weiterentwickelte Instrumentierung in etlichen Punkten von der bisherigen Technik unterschied, wurde für das entstandene Gerät der Name NPA/LIBD (**N**ano-**P**article **A**nalyzer based on LIBD) ins Leben gerufen.

Als NPA/LIBD hat die Technik zweifellos erhebliches Marktpotential. Leider ist dies erst spät erkannt worden, und nicht zuletzt die forschungspolitische Situation am Forschungszentrum Karlsruhe hat eine Vermarktung trotz vieler Versuche letztendlich verhindert. Mittlerweile werden konkurrierende, ebenfalls sehr empfindliche Techniken zur Partikelanalyse marktreif und auf längere Sicht vielleicht auch einen Teil des Potentials der LIBD-Methode abdecken.

### 1.3 Zielsetzung der Arbeit

Die Ziele dieser Arbeit lassen sich in drei größere Abschnitte gliedern:

Als Schwerpunkt der Arbeit sollte die LIBD-Instrumentierung, die während der dieser Dissertation vorangegangenen Diplomarbeit aufgebaut worden war, weitestgehend automatisiert werden, und zwar sowohl in Bezug auf den Meßbetrieb, als auch die Datenauswertung; dies schließt die zentrale Steuerung aller zur Anlage gehörenden Hardwarekomponenten ein. Bei der Weiterentwicklung sollten neue methodische Erkenntnisse ebenso wie die GLP und GMP<sup>1</sup> nach Möglichkeit berücksichtigt und implementiert werden. Die Effizienz des Gerätes sollte dadurch steigen, zudem sollte die Bedienung nur ein Minimum an methodischem Hintergrundwissen erfordern und dadurch einem größeren Benutzerkreis als bisher ermöglicht werden.

Die LIBD-Methode an sich sollte auf den Material- und Formeinfluß von Proben-Partikeln hin untersucht und mit gängigen Verfahren zur Partikelanalyse verglichen werden. In diesem Zusammenhang sollte geprüft werden, in wieweit partikuläre Strukturen im Übergangsbereich zwischen fester und flüssiger Materie detektierbar sind. Weiterhin sollte die LIBD mit einer bestehenden Anlage zur Sedimentations-Feldfluß-Fraktionierung (SdFFF) *online* gekoppelt und dadurch ihre Einsetzbarkeit als hochempfindlicher Partikeldetektor ausgelotet werden.

Ein weiteres Ziel der Arbeit bestand darin, die LIBD auf verschiedene Fragestellungen der aquatischen Kolloidchemie demonstrativ anzuwenden und dadurch ihre Praxistauglichkeit zu belegen.

---

<sup>1</sup> GLP = **G**ute **L**abor-**P** Praxis, GMP = **G**ute **M**ess-**P** Praxis

Die vorliegende Arbeit ist nicht lediglich als Dissertation zu verstehen, sondern soll gleichzeitig als ein Leitfaden zum Betrieb und zur Anwendung der Laser-induzierten Breakdown-Detektion dienen.

## 2. Stand der Forschung

### 2.1 Eigenschaften und Relevanz aquatischer Kolloide

Unter Kolloiden versteht man gemeinhin in einem flüssigen Medium dispergierte Feststoff-Partikel, deren Durchmesser im Bereich von etwa 1 nm bis 1 µm liegt (Myers, 1991; Dörfler, 1994). Sie kommen in allen natürlichen aquatischen Systemen vor und bilden die mengenmäßige Hauptfraktion der Partikelfracht (Kim et al., 1992). Die Stabilität kolloidaler Systeme hängt von verschiedenen Faktoren ab, etwa der Ionenstärke des Dispersionsmediums und der Ladung der Kolloide; letztere läßt sich durch Variation des pH-Wertes sowie durch Sorptionsprozesse verändern. Die elektrostatische Abstoßung der Teilchen wirkt stabilisierend, die London-/Van-der-Waals-Kraft dagegen aggregierend. Ihre Beschreibung ist weitgehend im Rahmen der DLVO-Theorie möglich (Hofmann et al., 2003a).

Kolloide können anorganischer, organischer sowie biologischer Natur sein. Anorganische Nano-Teilchen bestehen beispielsweise aus polynuklearen Oxiden und Hydroxiden (z.B.  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MnO}_2$ ), Silikaten, Carbonaten und Tonmineralen. Zu den organischen Kolloiden werden Huminstoffe, Kohle- bzw. Rußkolloide sowie Tenside gerechnet; sie können natürlichen oder anthropogenen Ursprungs sein. Als "Bio-Kolloide" werden Mikroorganismen wie Bakterien und Viren angesehen, aber auch Algen, Sporen und Zysten werden zu dieser Gruppe gezählt (McCarthy und Zachara, 1989; Ryan und Elimelech, 1996; Buckau et al., 2000; Hofmann et al., 2003a). Zusätzlich können Nano-Partikel als Nährmedium für derartige Mikroorganismen dienen und sind daher nicht zuletzt aus hygienischer und gesundheitlicher Sicht von großem Interesse, beispielsweise bei der Gewinnung und Bereitstellung von Trinkwasser (Ryan und Elimelech, 1996).

Bestimmend für den physikalisch-chemischen Charakter von Kolloiden ist die Dominanz ihrer Oberflächeneigenschaften über die chemischen Eigenschaften; so sind spezifische Oberflächen von über 500 m<sup>2</sup>/g bestimmt worden (Csoban et al., 1998). Auf diese Weise steht für physikalisch-chemische Vorgänge und Reaktionen eine große Ober- bzw. Grenzfläche zur Verfügung; sie ist um so größer, je kleiner die Kolloide sind. Einerseits läßt sich dies für viele Anwendungen nutzen, beispielsweise in der Industrie (z.B. Kosmetik, Gummi, Kunststoffe, Beschichtungen, Farben, Lacke, Klebstoffe, Seifen) oder der Biotechnik (z.B. Nahrungsmittel, Pharmazeutika) (Eiden, 2004). Aber auch in der Landwirtschaft (z.B. Tonteilchen), der Medizin (z.B. Plasma-Proteine) und natürlich in der Natur (z.B. Trübstoffe in Gewässern) spielen derartige Nano-Teilchen eine wichtige Rolle.

Auf der anderen Seite kann das Auftreten von Kolloiden unerwünschte Effekte verursachen. Beispielsweise zeigen Arbeiten von HOWE und CLARK (2002), daß in der

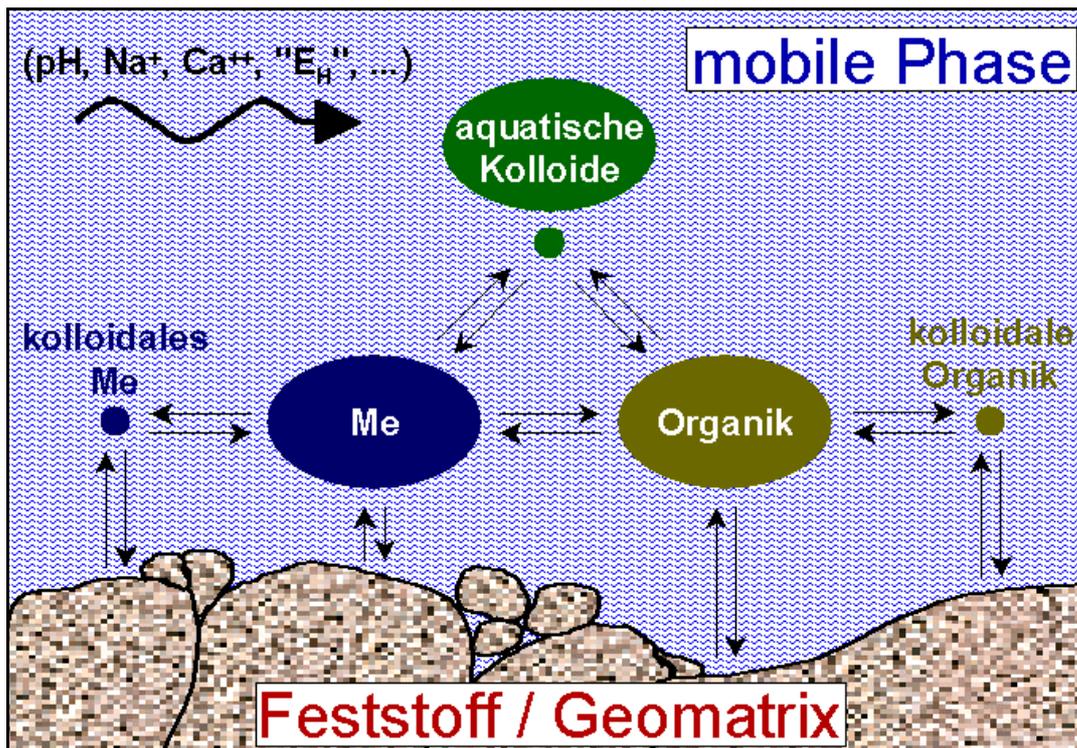
Filtrationstechnik gerade Nano-Partikel im Größenbereich von 3 - 20 nm einen wesentlichen Einfluß auf das Membranfouling<sup>1</sup> haben. Nach Berechnungen von KWEON und LAWLER (2003) stehen auch kolloidale Partikel im Bereich von 300 - 1000 nm im Verdacht, Fouling zu verursachen.

Weiterhin ermöglicht eine große reaktive Oberfläche eine Sorption von (Schad-)Stoffen und dadurch deren Stabilisierung in Lösung über die rein thermodynamische Löslichkeit ihrer jeweiligen Verbindungen hinaus (Kim, 1986, 1991 und 1994). Auf diese Weise können Schadstoffe kolloidal gebunden über unerwartet große Distanzen transportiert werden<sup>2</sup>. Die ersten Untersuchungen dieser Art wurden bereits vor über 30 Jahren in Zusammenhang mit der Radionuklidmigration begonnen (Buddemeier & Hunt, 1988; Nuttal und Long, 1993; Kim, 1986 und 1994; Kim et al., 1987 und 1992); MCCARTHY und ZACHARA haben 1989 einen umfassenden Beitrag zum Thema "kolloidaler Schadstofftransport" veröffentlicht. So weisen besonders kleine Partikel mit Durchmessern unter 100 nm eine hohe Mobilität auf und können daher als Teil der mobilen Phase angesehen werden (Knopp, 1996). Anders als die Flüssigkeit dringen sie nicht in kleine Porenräume der Geomatrix ein und können dadurch eine höhere Migrationsgeschwindigkeit aufweisen als ionische Spezies. Die Mobilisierung kann dabei entweder durch Sorption an die jeweilig vorliegenden Nano-Partikel oder durch sog. Eigenkolloidbildung erfolgen; letztere wurde bei polyvalenten Schwermetallionen wie beispielsweise Fe(III) oder auch Pu(IV) beobachtet (McDowell-Boyer et al., 1986; Kim, 1986, 1991 und 1994; McCarthy und Zachara, 1989; Dearlove et al., 1991). Bei organischen Stoffen kann der kolloidale Transport in einigen Fällen sogar der Hauptmechanismus der Stoffverlagerung in aquatischen Systemen sein, besonders dann, wenn es sich um hochsorptive Stoffe mit geringer Wasserlöslichkeit, etwa Dioxine, Furane oder Fünfring-PAKs (*polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe*) handelt (Hofmann, 2001). Vor diesem Hintergrund ist auf lange Sicht auch die Grundwassergüte durch diffuse schadstoffhaltige Einträge anthropogenen Ursprungs in Böden gefährdet. Abb. 2.1 zeigt schematisch, wie die einzelnen Komponenten eines Aquifers wechselwirken können.

---

<sup>1</sup> Unter Fouling versteht man Ablagerungen von Stoffen aus dem Rohwasser auf der Membranoberfläche und in den Membranporen. Dies führt zu einem Rückgang der Durchlässigkeit und damit zu einer Erhöhung der transmembranen Druckdifferenz. Dies wiederum resultiert in einem Anstieg der Energiekosten sowie des Spülwasserbedarfes.

<sup>2</sup> Kolloide können zum Schadstofftransport beitragen, wenn sie in einer ausreichend hohen Konzentration vorhanden sind, weitgehend irreversibel mit dem Schadstoff wechselwirken, im geochemischen Milieu stabil sind und eine höhere Mobilität als der Schadstoff aufweisen (Ryan und Elimelech, 1996; Kretzschmar et al., 1999).



**Abb. 2.1:** Schematische Darstellung der Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Komponenten eines natürlichen Aquifers.

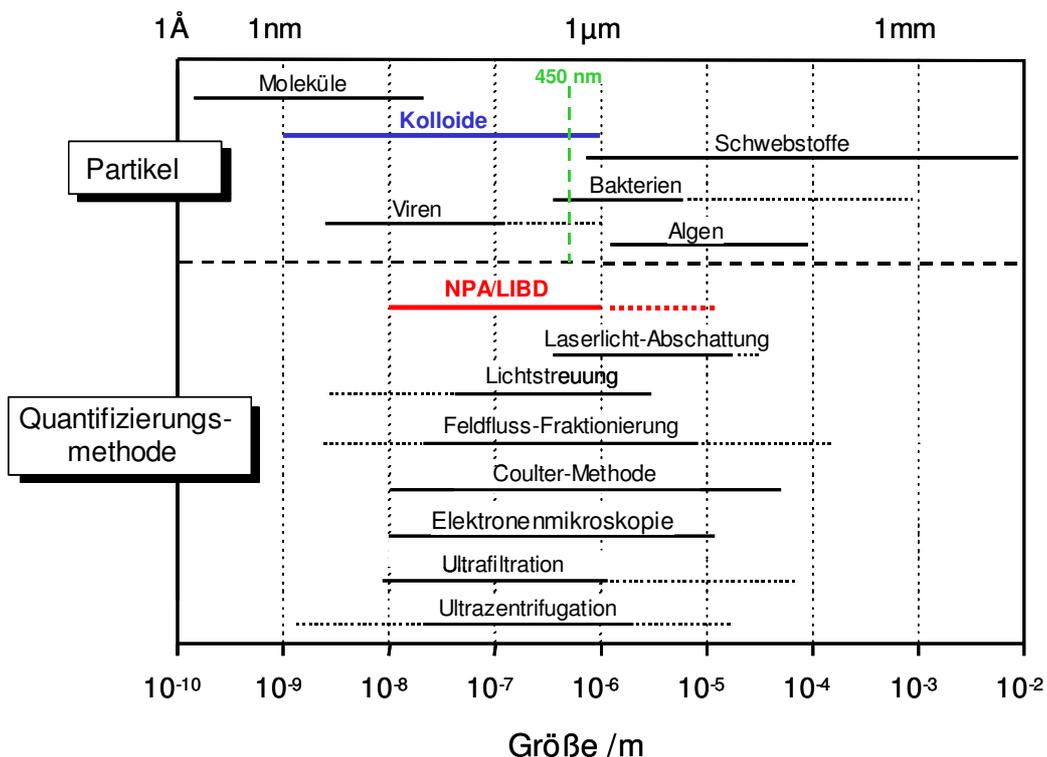
Neben der beschriebenen Erhöhung der Migrationsgeschwindigkeit können Kolloide durch Filtration und Sorption an der Geomatrix auch zurückgehalten werden (Bundschuh, 1999) und auf diese Weise ebenfalls die Wanderungsgeschwindigkeit von Schadstoffen beeinflussen. Geeignete Methoden zur Charakterisierung und Quantifizierung sind daher unabdingbar für das Verständnis und die korrekte Beschreibung natürlicher aquatischer Systeme.

## 2.2 Methoden zur Charakterisierung von Partikeln

Eine allumfassende Methode für die Kolloidanalytik gibt es nicht. Je nach Fragestellung (Größe, Konzentration, Oberflächenladung, chemische Zusammensetzung) führt die eine oder andere, in vielen Fällen auch erst eine Kombination verschiedener Meßtechniken zum Erfolg. Für die korrekte Beschreibung von aquatischen Kolloiden sind nicht-invasive Verfahren zu bevorzugen, bei denen keine Probenvorbereitung erforderlich ist, welche die originale Kolloidpopulation beeinflussen und dadurch Artefakte bei der Messung hervorrufen kann. Problematisch erweist sich dabei, daß derartige zumeist optische Verfahren nur bedingt Größenverteilungen multimodaler Dispersionen ermitteln können und die Nachweisgrenzen für die in natürlichen aquatischen Systemen vorkommenden kleinen Teilchen mit Durchmessern von unter 100 nm nicht ausreichend sind (Stumm, 1977).

Die große Mehrheit aller Verfahren zur Charakterisierung von Partikeln ist nicht absolut, d.h. es werden stets Äquivalentwerte (z.B. Äquivalentdurchmesser<sup>1</sup>) ermittelt, je nach dem der Auswertung zugrundeliegenden theoretischen Modell. So werden beispielsweise Partikel in vielen Fällen vereinfachend als ideale, homogene und harte Kugeln betrachtet. In der Regel benötigen die Analysenverfahren eine vorherige Kalibrierung.

Im folgenden werden die am häufigsten eingesetzten Meßverfahren kurz beschrieben; die Erläuterung der Laser-induzierten Breakdown-Detektion findet sich ausführlich in Kapitel 3.



**Abb. 2.2:** Größenspektrum typischer Partikel in natürlichen Wässern sowie gängige Quantifizierungsmethoden. Die in der Wasseranalytik bislang übliche Trenngrenze von 450 nm zwischen gelösten und partikulären Bestandteilen durchschneidet den Bereich der Kolloide.

### 2.2.1 Größenfraktionierung

#### Ultrazentrifugation (UZ)

Die Zentrifugation ist eine zur Kolloidfraktionierung anwendbare Methode, die auch zur Größenbestimmung beitragen kann. Sie beschleunigt die Sedimentation durch Aufbau eines Gravitationsfeldes (Zentrifugalkraftfeldes). Während normale analytische Zentrifugen mit Drehzahlen von 10.000 - 15.000 U/min. (entsprechend mehreren 1.000 g) arbeiten und für die Abtrennung von Teilchen bis ca. 50 nm geeignet sind, erreichen Ultrazentrifugen bis über 100.000 U/min. (entsprechend

<sup>1</sup> Durchmesser einer Kugel, die das gleiche Meßsignal wie das beobachtete Partikel erzeugt.

einigen 100.000 g). Die erreichbaren *cut-off*-Grenzen liegen je nach Teilchendichte bei wenigen Nanometern. Zu beachten ist allerdings, daß bei derart kleinen Teilchen die Diffusion den durch Zentrifugation aufgebauten Größengradienten recht schnell wieder zerstören kann. Zudem liegen die für zentrifugale Größenfraktionierungen erforderlichen Partikelkonzentrationen von mg/L bis g/L weit oberhalb denen der meisten natürlichen Wässer. Fehler ergeben sich bei Partikeln unbekannter Dichte und Form (Hofmann et al., 2003b).

#### Ultrafiltration (UF)

Geeignete Membranfilter ermöglichen eine Fraktionierung über den gesamten kolloidalen Größenbereich. Wie bei allen Filtrationstechniken wird auch die Ultrafiltration stark beeinflusst durch die Oberflächeneigenschaften von Membran und Partikel. Unvermeidbare Inhomogenitäten in den Filtermembranen führen ebenfalls zu Abweichungen von den nominellen Trenngrenzen (Porenweite). Ein Zusetzen der Poren (sog. *Fouling* und *Clogging*) im Laufe einer Filtration führt zu einer Veränderung des *cut-off*. Auch können die Teilchen auf dem Filter koagulieren (lokale Überschreitung des Löslichkeitsproduktes) oder anderweitig in Wechselwirkung (z.B. Sorption) treten und damit das Ausgangssystem verändern (Buffle und Leppard, 1995b).

#### Größenausschlußchromatographie (SEC<sup>1</sup>)

Kolloide mit unterschiedlichem hydrodynamischen Durchmesser vermögen verschieden tief in die Poren einer stationären Phase einzudringen. Kleinere Teilchen werden auf diese Weise stärker zurückgehalten als größere und eluieren dementsprechend später; man erhält eine Partikelgrößenverteilung. Die Methode findet vor allem Anwendung bei der Fraktionierung organischer Kolloide und Moleküle. Artefakte entstehen durch mögliche irreversible Sorptionen an die stationäre Phase; auch der umgekehrte Fall ist möglich, wonach sich negativ geladene Analyten und eine negativ geladene stationäre Phase elektrostatisch abstoßen.

#### Feldfluß-Fraktionierung (FFF)

Durch einen flachen Kanal wird ein Trägerstrom, der die Kolloide transportiert, geleitet; durch die Kanalgeometrie bildet sich ein laminares Strömungsprofil aus. Senkrecht zum Trägerstrom wird ein Kraftfeld angelegt, das die Trennung ermöglicht. Es kann elektrischer oder magnetischer Art sein, es kann sich um ein Gravitationsfeld handeln (hervorgerufen durch Rotation des gesamten Kanals), ebenso um eine zusätzliche Flüssigkeitsströmung. Aufgrund ihres größeren Diffusionskoeffizienten halten sich kleinere Partikel vorwiegend im Bereich höherer

---

<sup>1</sup> SEC = *size exclusion chromatography*

Strömungsgeschwindigkeit auf und werden daher vor den größeren eluiert (Giddings et al., 1976b).

Die Methode eignet sich zur Trennung von Kolloiden mit Durchmessern im Bereich weniger Nanometer bis hin zu einigen 10 Mikrometern. Durch die Verdünnung im Laufe der Fraktionierung wird allerdings auch bei diesem Verfahren die in der Regel anschließend erforderliche Detektion erschwert. Die erforderlichen Ausgangskonzentrationen müssen dementsprechend hoch sein. Weitere Fehler entstehen durch die unbekannte Form und Dichte der Partikel in natürlichen Proben.

### Dialyse

Aufgrund des hohen erforderlichen Zeitaufwands (in der Regel im Bereich von Tagen) findet das Verfahren vergleichsweise selten Anwendung. Es wird vorteilhaft zur *in situ*-Auftrennung von Partikeln eingesetzt. Die Separation erfolgt ohne Anwendung von äußerem Druck, indem zum einen die Probe, zum anderen meist Reinstwasser dies- und jenseits einer Dialysemembran platziert werden. Aufgrund des Konzentrationsgefälles diffundieren Partikel entsprechend der Porengröße solange durch die Membran, bis sich ein Gleichgewicht eingestellt hat. Anders als bei der Filtration kommt es hier im Bereich der Membran weniger zu lokalen Konzentrationsüberhöhungen und damit Partikelkoagulation. Allerdings vermögen Partikel im Bereich der Porengröße mit der Membran in Wechselwirkung zu treten, was ihren Durchtritt beeinträchtigt (Buffle und van Leeuwen, 1993).

## **2.2.2 Elektronenmikroskopie**

Das Rasterelektronenmikroskop (REM) sowie das Transmissionselektronenmikroskop (TEM) ermöglichen die Bestimmung von Größe, Morphologie und in gewissem Maße auch der Anzahl (durch Auszählen) von Partikeln. Die Auflösung reicht bis unter 10 nm (Bethge und Heydenreich, 1982; Buffle und Leppard, 1995a), allerdings ist eine aufwendige Probenpräparation in Form einer Abtrennung der Kolloide aus dem Dispersionsmittel, Trocknung, Aufbringen und Fixieren auf einem Träger und Bedampfen mit einer leitfähigen Schicht (typischerweise Gold oder Graphit) erforderlich. Auch durch den zur Messung verwendeten hochenergetischen Elektronenstrahl sowie das erforderliche Hochvakuum ( $10^{-8}$  bar) kann es zur erheblichen Veränderung der Ursprungskolloide kommen.

Wesentliche Verbesserungen bringt das in neuerer Zeit entwickelte ESEM (*environmental scanning electron microscope*), das eine Elektronenmikroskopie von nichtleitenden Proben unter Niedervakuum-Bedingungen und vergleichsweise wenig aufwendiger Probenvorbereitung unter deren Wasserdampfpartialdruck ( $1,3 \cdot 10^{-2}$  bar) zulässt (Danilatos, 1988).

### 2.2.3 Laser-Streulicht-Mikroskopie

Lichtmikroskope vermögen Teilchen ab etwa 200 nm Durchmesser aufzulösen (Hofmann et al., 2003b). Seit kurzem bietet die britische Firma NanoSight Ltd. unter der Typenbezeichnung "Halo LM10" ein patentiertes Gerät an, das als eine Art Aufsatz in Kombination mit konventionellen Lichtmikroskopen verwendet werden kann und die Beobachtung von Kolloiden ab 10 nm Durchmesser ermöglicht; auch Strukturen wie beispielsweise Viren können damit beobachtet werden. Im Prinzip handelt es sich um eine spezielle Beleuchtungstechnik, bei der ein Laserstrahl seitwärts auf die flüssige Probe trifft. Die Partikel sind dann als leuchtende Punkte erkennbar. Auf diese Weise soll aus der beobachteten Streulichtintensität die Größe einzelner Partikel in Echtzeit bestimmt werden können. Größenverteilungen und Partikelanzahlen sollen sich ebenfalls ermitteln lassen, eine Probenvorbereitung ist nicht erforderlich. Bewegt sich durch die Brownsche Molekularbewegung ein beobachtetes Einzelpartikel nicht zufällig, sondern entlang eines Pfades, so handelt es sich um ein nicht-isometrisches Teilchen; hieraus könnten in Zukunft Rückschlüsse auf die Partikelform gezogen werden. Gemäß auf der Firmen-Webseite veröffentlichten Beispielbildern und -daten sind allerdings sehr hohe Konzentrationen erforderlich, bei 10 nm Gold-Teilchen liegen sie im Bereich von  $10^{12} \text{ mL}^{-1}$ , bei 204 nm Polystyrol-Kolloiden bei rund  $10^8 \text{ mL}^{-1}$ .

### 2.2.4 Coulter-Methode

Eine Elektrolytlösung, welche die zu untersuchenden Kolloide enthält, wird mittels eines Unterdrucks durch eine Kapillaröffnung gesaugt. An dieser Öffnung befinden sich zwei Elektroden. Die Änderung des elektrischen Widerstands bei Durchtritt eines Teilchens durch die Kapillaröffnung ermöglicht eine Partikelgrößenbestimmung, da diese Widerstandsänderung abhängig vom Teilchenvolumen ist. Mit der Coulter-Methode sind Durchmesser zwischen 400 nm und 1,2 Millimetern erfaßbar (Müller und Schuhmann, 1996). Der erforderliche Zusatz eines Elektrolyten stellt allerdings einen erheblichen Eingriff in das kolloidale System dar.

### 2.2.5 Laserlicht-Abschattung

Ein Laserstrahl wird in eine möglichst kleine Meßzelle einfokussiert und seine Intensität mittels einer Fotodiode registriert. Bewegt sich ein Partikel durch die Meßzelle, so kommt es zu einer kurzzeitigen Abschattung und damit einer Intensitätsschwankung<sup>1</sup>. Aus der Dauer läßt sich auf die Teilchengröße schließen, die Zahl der Abschattungen ist ein Maß für die Konzentration. Die

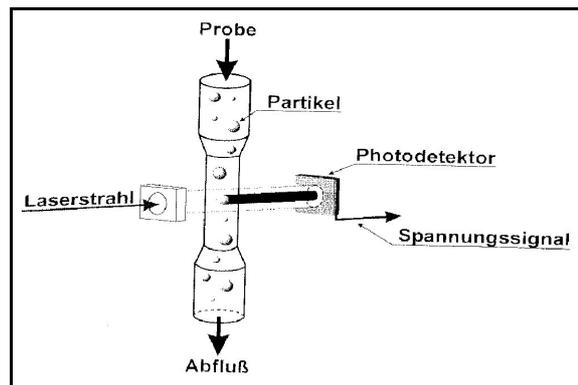


Abb. 2.3: Prinzip der Laserlicht-Abschattung.

Methode ist nicht-invasiv und hochempfindlich – abhängig von den Maßen der verwendeten Meßzelle und der vorliegenden Teilchengröße können bereits rund 10 Partikel/mL nachgewiesen werden; allerdings liegt der kleinste erfaßbare Durchmesser leider nur bei gut 500 - 1000 nm (Stiess, 1991). In der Regel wird in verschiedenen Größenkanälen gemessen, wodurch in gewissem Umfang eine Größenverteilung erhalten wird.

Meßfehler können vor allem bei höheren Konzentrationen durch Verdeckung der Teilchen untereinander auftreten (Koinzidenz), die dementsprechend als ein einzelnes, unter Umständen größeres Kolloid registriert werden. Teilchenform und -material (eventuelle Transparenz) beeinflussen ebenfalls das Meßergebnis (Schick et al., 1998).

### 2.2.6 Lichtstreuung

#### Statische Lichtstreuung

Das Streulicht eines in eine Meßzelle gerichteten Lichtstrahls, zumeist eines Lasers bestimmter Wellenlänge, wird unter definiertem Winkel und fester Entfernung von einem Detektor registriert. Die Intensität des Streulichtes hängt unter anderem von Durchmesser, Konzentration und Beschaffenheit der Partikel ab. Bei sehr kleinen Teilchen mit Durchmessern  $d < \lambda/10$  ( $\lambda$  = Anregungswellenlänge) ist die Streulichtintensität proportional der 6. Potenz des Partikeldurchmessers (Rayleigh, 1871) – entsprechend schnell nimmt die Nachweisempfindlichkeit für diese Teilchen als Funktion ihres Durchmessers ab. Hohe Teilchenkonzentrationen sind dann erforderlich, um ein verwertbares Meßsignal zu erhalten (mg/L-Bereich bei Kolloiden < 100 nm). Bei Partikeln größer als  $\lambda/6$  wird die Streulichtintensität proportional der 2. Potenz des Kolloid-Durchmessers. In jedem Falle ermöglicht die Zahl der

<sup>1</sup> Es gibt auch eine Technik, bei welcher der in die Probe einfokussierte Laserstrahl mittels eines rotierenden Prismas auf einer Kreisbahn bewegt wird. Überstreicht der Strahl ein Partikel, so kommt es zu einer kurzzeitigen Abschattung, die wiederum von einer Fotodiode registriert wird.

Detektorsignale nach vorheriger Anlagenkalibrierung eine Abschätzung der Konzentration.

Je nach Partikelgröße besteht auch eine unterschiedliche Winkelabhängigkeit der Streulichtintensität. Die Methoden LALS und MALS (*low bzw. multi angle light scattering*) machen sich dies zunutze.

Eine mögliche Fehlerquelle bei Lichtstremethoden sind Gasbläschen in der Meßzelle bzw. Kratzer an deren Wänden; auch das Dispersionsmedium selbst streut in gewissem Maße das Licht und kann Artefakte verursachen. Die ermittelten Äquivalentdurchmesser sind bedingt durch die Meßmethode intensitätsgewichtet, daher bewirken bereits vergleichsweise wenige große Teilchen die Beeinflussung des Meßergebnisses hin zu einem deutlich größeren mittleren Partikeldurchmesser, als der Realität entspricht.

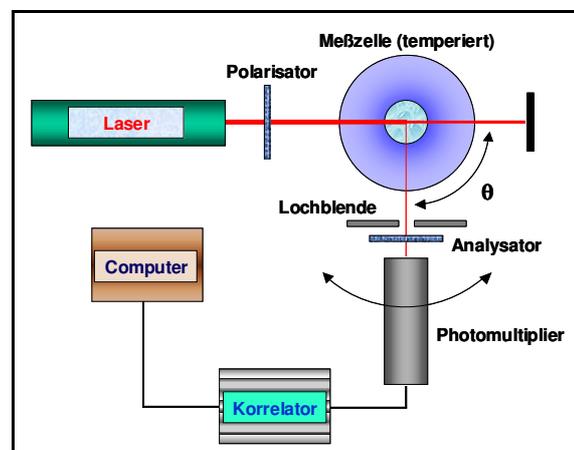
Eine Optimierung der statischen Lichtstreuung ist im "Liquid Particle Counter PLCA-311" der Firma Horiba Ltd. realisiert. Ein sehr kleines Meßvolumen ermöglicht eine Minimierung des Untergrundsignals (Degueldre et al., 1996), wodurch die zuweilen als "Single Particle Analysis" bezeichnete Methode Kolloide ab etwa 85 nm erfassen kann; die Meßzeit bei 1 mL Probenvolumen beträgt dann allerdings rund 40 min.

### Dynamische Lichtstreuung

Die Brownsche Molekularbewegung dispergierter Partikel führt zu einer zeitlichen Schwankung der Streulichtintensität; auf dieser Grundlage basiert die dynamische Lichtstreuung oder Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS). Die Intensitätsschwankung ist größenabhängig, da verschieden große Partikel verschieden große Diffusionskoeffizienten aufweisen. Aus den Fluktuationen kann eine sog. Autokorrelationsfunktion berechnet werden. Die anschließende Anpassung

einer theoretischen Korrelationsfunktion ermöglicht die Berechnung des Diffusionskoeffizienten der untersuchten Kolloide; unter Annahme sphärischer Partikel liefert die Stokes-Einstein-Gleichung schließlich einen Äquivalentdurchmesser (Berne und Pecora, 1976). Je nach Probe können verschiedene solcher Korrelationsfunktionen benutzt werden, was zum Teil einen erheblichen Einfluß auf das Meßergebnis hat.

Prinzipiell ermöglicht die PCS eine Detektion von Teilchen im Bereich von einigen Nanometern bis hin zu wenigen Mikrometern. Wie schon bei der statischen Lichtstreuung nimmt die Nachweisempfindlichkeit der Methode bei Teilchen unter 100 nm physikalisch bedingt stark ab.



**Abb. 2.4:** Prinzip der PCS.

Die PCS ist entwickelt worden, um Größenverteilungen zu messen. Dadurch, daß natürliche aquatische Systeme jedoch eine Vielzahl von Kolloiden unterschiedlichster Beschaffenheit<sup>1</sup> und Form enthalten, sind die Ergebnisse in diesem Falle unter Vorbehalt zu betrachten. Wie bei der statischen Lichtstreuung sind auch die durch PCS ermittelten Äquivalentdurchmesser intensitätsgewichtet und damit überproportional durch größere Partikel beeinflusst (vgl. auch 6.3.1). Die Methode ist zur Untersuchung stärker polydisperser Systeme nicht zuletzt deshalb nur bedingt tauglich. Vorteilhaft angewendet wird sie vor allem bei kleinen Teilchen (Lange, 1995).

### 2.2.7 Weitere Methoden

Aufgrund der sehr verschiedenen Fragestellungen an die Eigenschaften und Beschaffenheit von Kolloiden existiert noch eine Vielzahl weiterer Methoden zu deren Charakterisierung.

Gravimetrische Analysen liefern eine Massenkonzentration, Trübungsmessungen (Nephelometrie) geben Aufschluß über die Anzahlkonzentration in einem kolloidalen System. Oberflächeneigenschaften lassen sich durch Bestimmung der elektrophoretischen Mobilität (Zeta-Potential), Gas-Adsorption (spezifische Oberfläche), sowie durch Adsorptions-/Titrationsexperimente (Ladung, Sorptionseigenschaften) ermitteln (Buffle und van Leeuwen, 1993; Hofmann et al., 2003b). Informationen über die chemische Zusammensetzung der Partikel geben moderne spektroskopische Methoden wie EDX (energiedispersive Röntgenanalyse), WDX (wellenlängendispersive Röntgenanalyse) und XAFS (Röntgenanalyse der Adsorptions-Feinstrukturen), weiterhin die bekannten chemischen/mineralogischen Analyseverfahren wie RFA (Röntgenfluoreszenzanalyse), TXRF (Totalreflektionsröntgenanalyse), SIMS (Sekundärionen-Massenspektroskopie), ICP-AES (induktiv gekoppeltes Plasma mit Detektion der Atomemissionen), ICP-MS (induktiv gekoppeltes Plasma mit massenselektivem Detektor), FT-IR (Fouriertransformations-Infrarotspektroskopie) und AFM (Raster-Kraft-Mikroskop). Für die meisten der genannten Methoden ist jedoch eine Probenvorbereitung in Form einer Aufkonzentrierung erforderlich, so daß lediglich eine Gesamtzusammensetzung bestimmt wird (Buffle und van Leeuwen, 1993; Hofmann et al., 2003b).

---

<sup>1</sup> Eine der wesentlichen Einflußgrößen ist der unterschiedliche Brechungsindex (Schimpf et al., 2000).

### 3. Theoretische Grundlagen der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD)

Die Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD) basiert auf der Erzeugung von Plasmen an kolloidalen Teilchen<sup>1</sup> in Flüssigkeiten, typischerweise in Wasser. Die Anzahl der registrierten Plasmen im Vergleich zur Gesamtzahl der während einer Messung abgegebenen Laserpulse resultiert in einer Trefferwahrscheinlichkeit; diese wird als Breakdown-Häufigkeit bezeichnet, sie kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. In Abhängigkeit der Partikelgröße stellt sie ein Maß für die Kolloidkonzentration in einer Dispersion (Probe) dar.

Die LIBD-Methode erlaubt die unabhängige Bestimmung von Größe und Konzentration aquatischer Nano-Partikel. Die dafür notwendigen theoretischen Grundlagen wurden im wesentlichen von SCHERBAUM et al. (1996) geschaffen und werden im folgenden näher vorgestellt, soweit für diese Arbeit relevant. Für die detaillierte Ableitung wird auf die Literatur verwiesen.

#### 3.1 Plasma-Prozesse

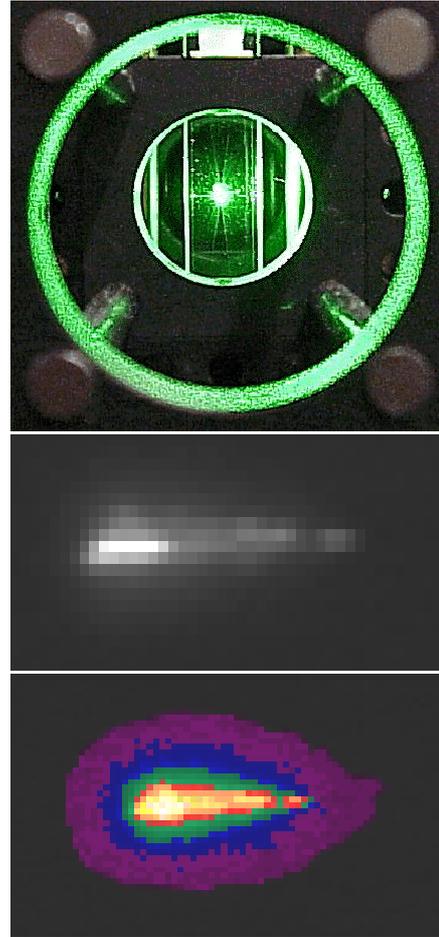
Als Plasma wird ein Gasgemisch aus Neutralteilchen (Atomen, Molekülen), positiv geladenen Ionen und freien Elektronen bezeichnet, die in ständiger Wechselwirkung untereinander und mit Photonen stehen, und sich dadurch in verschiedenen Energie- und Anregungszuständen befinden (Yun, 2001). Der überwiegende Teil der Materie im Kosmos befindet sich im Plasmazustand, und er wird nicht zuletzt deshalb oft als "vierter Aggregatzustand" bezeichnet. Ein Plasma ist gekennzeichnet durch hohe Temperatur, hohen Druck und hohe Dichte. Makroskopisch ist es elektroneutral, aufgrund der Zusammensetzung aus geladenen Teilchen besitzt es jedoch ein elektromagnetisches Mikrofeld und leitet den elektrischen Strom. Die Plasmaerscheinung geht einher mit einer intensiven Lichtemission vom IR- bis in den UV-Bereich (Radziemski und Cremers, 1989).

---

<sup>1</sup> Das jeweilige Partikel wird dadurch zerstört. Relativ zur Gesamtzahl der Partikel einer Probe fallen die wenigen Tausend zerstörten Teilchen jedoch nicht ins Gewicht; daher gilt die LIBD als nicht-invasive Methode.

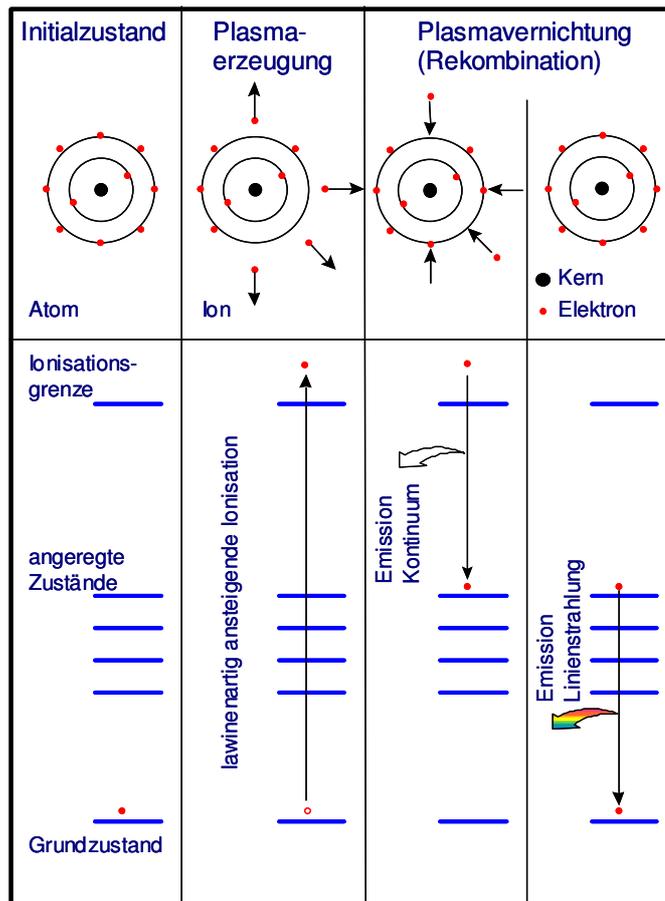
Unter einem "Breakdown", sprich der Bildung eines Plasmas an einem Materieteilchen, versteht man den Zusammenbruch dessen dielektrischer Materialeigenschaft. Die Erzeugung eines Plasmas kann auf verschiedenste Arten erfolgen: Durch hohe Temperatur (Lichtbogenentladung), chemische Reaktion (Gasturbine, Explosion), Kernspaltung und -fusion, schnelle Kompression (Schockwellen), schnelle Teilchenstrahlung und schließlich durch hochenergetische elektromagnetische Strahlung, wie sie ein Laser zur Verfügung stellt. Zur Erzeugung eines Plasmas an Feststoffen werden in der Regel Energiedichten im Bereich von  $10^8 \text{ W/cm}^2$  benötigt. Die Erzeugung gelingt ohne Schwierigkeiten mittels Lasern; hier reicht bereits das Einfokussieren eines gepulsten Laserstrahls durch eine Linse mit einer Pulsenergie von wenigen mJ bei Pulsdauern unter 10 ns. Die resultierenden hohen Feldstärken liegen im Bereich von bis zu  $10^{11} \text{ V/m}$  und vermögen Elektronen aus Atomverbänden freizusetzen. Auf diese Weise erzeugte Plasmen weisen Temperaturen von einigen Tausend Kelvin auf, neben der Lichtemission ist eine durch die starke Volumenausdehnung entstehende Druckwelle akustisch deutlich wahrnehmbar. Der Prozeß der Breakdown-Erzeugung ist nicht an die lineare Absorption von Licht nach Lambert-Beer gebunden, sondern tritt auch in optisch transparenten Medien auf<sup>1</sup> (Bettis, 1992; Radziemski und Cremers, 1989).

Quantenmechanisch läßt sich die Plasmabildung bei Wellenlängen unter 600 - 700 nm durch eine Multiphotonenabsorption beschreiben (Bettis, 1992). Dies führt im ersten Schritt zur Ionisation eines Atoms, die entstehenden Initialelektronen werden durch Absorption weiterer Photonen im elektromagnetischen Feld des Laserpulses beschleunigt (inverse Bremsstrahlung) und vermögen durch Stoßionisation weitere Atome zu ionisieren (Abb. 3.2). Die Folge ist ein lawinenartig ansteigender Ionisationsgrad der Materie unter Ausbildung eines Plasmas. Nach Ende des Laserpulses kühlt sich das Plasma wieder ab. Dabei wird

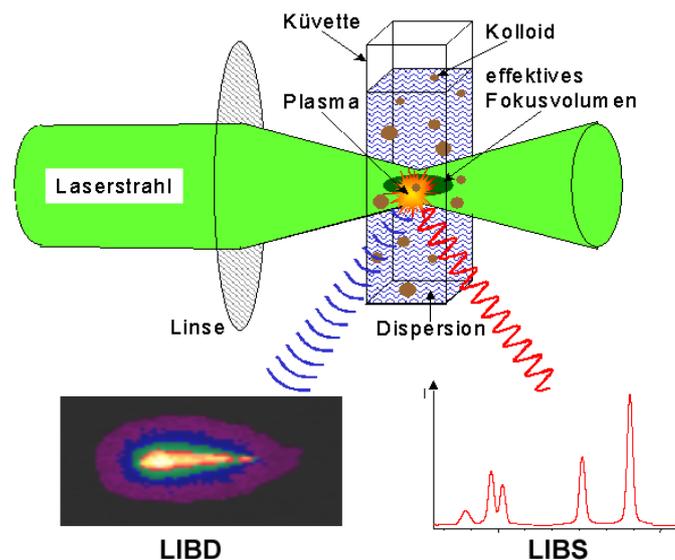


**Abb. 3.1:** Typisches Plasma in der LIBD-Meßzelle, darunter eine Aufnahme mittels der CCD-Kamera in Normal- und Falschfarbendarstellung.

<sup>1</sup> Hierbei kann es durch Auftreten von nichtlinearen optischen Phänomenen (Selbstfokussierung des Laserstrahls) sogar zu besonders niedrigen experimentellen Breakdown-Schwellen kommen (Radziemski und Cremers, 1989).



**Abb. 3.2:** Schematische Darstellung der Plasmaprozesse. Durch Multiphotonenabsorption und weitere Beschleunigung der erzeugten Initialelektronen kommt es zur lawinenartigen Ionisation unter Plasmabildung. Nach Ende der Energiezufuhr (Laserpuls) erfolgt Rekombination unter Aussendung von Licht.



**Abb. 3.3:** Grundlegendes Funktionsprinzip der LIBD/S (modifiziert nach BUNDSCHUH (1999)). Ein Laserstrahl wird in eine Küvette fokussiert, so daß in der reinen Flüssigkeit kein Breakdown auftritt. Erst durch ein Kolloid im Fokus kommt es zur Plasma-Zündung.

zunächst kontinuierliche Strahlung (Schwarzkörperstrahlung) frei; nach deren Abklingen treten die elementspezifischen Atomemissionen der einzelnen elementaren Bestandteile des Plasmas hervor. Diese Lichtemission aus angeregten atomaren Zuständen kann zur spektroskopischen Analyse des Materials im optischen Fokus verwendet werden (Laser-induzierte Breakdown-Spektroskopie; LIBS) (Radziemski und Cremers, 1989; Kitamori et al., 1989b; Knopp, 1996).

### 3.2 Grundlagen zum Einsatz eines Lasers für die LIBD

Bei Wellenlängen unterhalb von rund 600 - 700 nm, wo die Multiphotonenabsorption der wesentliche Prozeß für die Plasmagenerierung ist, spielt die zeitliche und räumliche Charakteristik der Laserpulse eine wesentliche Rolle; ein Vergleich von an verschiedenen Lasersystemen erhaltenen Daten (beispielsweise für Breakdown-Schwellen) ist daher nicht ohne weiteres möglich (Bettis, 1992; Radziemski und Cremers, 1989). Zur Pulserzeugung dient oft ein sogenannter *Q-switched laser*. Anders als beim kontinuierlichen Betrieb wird der Resonator hier erst freigegeben, wenn die Elektronen-Besetzungsinversion im Lasermedium ihr Maximum erreicht hat. Auch lassen sich auf diese Weise Parameter wie Leistung und zeitliche Charakteristik des Laserpulses abhängig vom eingesetzten Schalter (z.B. Pockels-Zelle, akusto-optischer Modulator, sättigbarer Absorber) genau definieren. Neben großen, kosten- und wartungsintensiven Excimer-Farbstofflasersystemen eignen sich vor allem Festkörperlaser wie Nd:YAG gut für die Laser-induzierte Breakdown-Detektion (Bundschuh et al., 2001a). Bei letzteren besteht nochmals die Wahl zwischen herkömmlichen, blitzlichtgepumpten und moderneren, kleineren, allerdings auch teureren diodengepumpten Systemen. Das Lasermedium ist ein Y-Al-Granat ( $Y_3Al_5O_{12}$ ), der typischerweise zu ca. 1 % mit Nd dotiert ist. Nd:YAG ist nach wie vor das am weitesten verbreitete Festkörperlasermaterial. Das Strahlprofil kann im Nahfeld ( $< 1$  m) i.d.R. zu rund 75% einem idealen räumlichen Gaußprofil angepaßt werden, obgleich es stets ein sogenanntes "flat top" aufweist und das für Nd:YAG-Laser typische "Zwiebelschalenprofil" zeigt. Im Fernfeld ( $> 1$  m) beträgt die Anpassung an ein ideales Gaußprofil um die 95 %, moderne diodengepumpte Laser vermögen ein 99%iges Gaußprofil zu liefern.

Voraussetzungen für eine gut funktionierende LIBD ist ein weitgehend gaußförmiges Strahlprofil, da das in dieser Arbeit zugrunde gelegte Modell zur Breakdown-Erzeugung ebenfalls auf der Annahme gaußförmiger Strahlen beruht. Zudem ist die Strahltaille (diese liegt typischerweise im Bereich weniger Mikrometer) um so schmaler und damit die Energiedichte im Laserfokus um so höher, je besser das Gaußprofil des eingesetzten Lasers ist.

Der Laser muß im Grundmode ( $TEM_{00}$ ) schwingen, da höhere optische Moden Knotenlinien mit verschwindender Intensität aufweisen. Dies bedeutet zum einen

lokal niedrige Leistungsdichten im Fokus, zum anderen eine Abweichung vom Gaußprofil, die mit den derzeitigen Modellen theoretisch nicht zu beschreiben ist. Umgekehrt ist wichtig, daß der Strahl keinerlei besonders hohe lokale Energiedichten, sog. *Hotspots*, aufweist. Die in diesen Zonen gegenüber dem auf den gesamten Strahldurchmesser bezogenen Durchschnitt um einen Faktor von bis zu 10 höhere Energie würde zu erheblich erniedrigten Breakdown-Schwellen führen (Radziemski und Cremers, 1989) und ist wiederum nicht mit dem theoretischen Modell beschreibbar.

Die Grundwellenlänge eines Nd:YAG-Lasers beträgt 1064 nm. Sofern die Absorptionsfrequenz des Plasmas wie im vorliegenden Falle unterhalb derjenigen des verwendeten Laserlichtes liegt (532 nm entsprechen  $5,6 \cdot 10^{14}$  Hz), ist der Absorptionskoeffizient des Plasmas proportional zum Quadrat der Laserwellenlänge. Für UV-Licht ist Plasma daher transparenter als für elektromagnetische Strahlung im IR-Bereich; letztere wird durch die Plasmaelektronen absorbiert, was zu einer weiteren Erwärmung des Plasmas führt (Yun, 2001). Diese Absorption durch das Plasma kann mittels Photodioden vor und nach der Meßzelle ermittelt werden. Mittels Kristallen mit nichtlinearen optischen Eigenschaften wie beispielsweise Kaliumdihydrogenphosphat oder Kaliumtitanylphosphat kann die ursprüngliche Wellenlänge halbiert bzw. die Frequenz verdoppelt (532 nm), verdreifacht (355 nm) oder vervierfacht (266 nm) werden. Der Nachteil besteht darin, daß bei dieser Frequenzvervielfachung Leistung "verloren" geht, sprich für die gleiche Laserpulsenergie mehr Ausgangsleistung benötigt wird. Zudem werden die Energieschwankungen des Laserstrahls durch die Vervielfachung größer, was höhere Anforderungen an eine Energieregulierung stellt, wie sie für den zuverlässigen Betrieb einer NPA/LIBD-Anlage notwendig ist.

Aufgrund dieser Gegebenheiten wurde für die in dieser Arbeit beschriebene NPA/LIBD-Anlage eine Wellenlänge von 532 nm gewählt; in der Praxis hat sich dies bislang gut bewährt.

### 3.3 Mathematisch-theoretische Grundlagen der LIBD

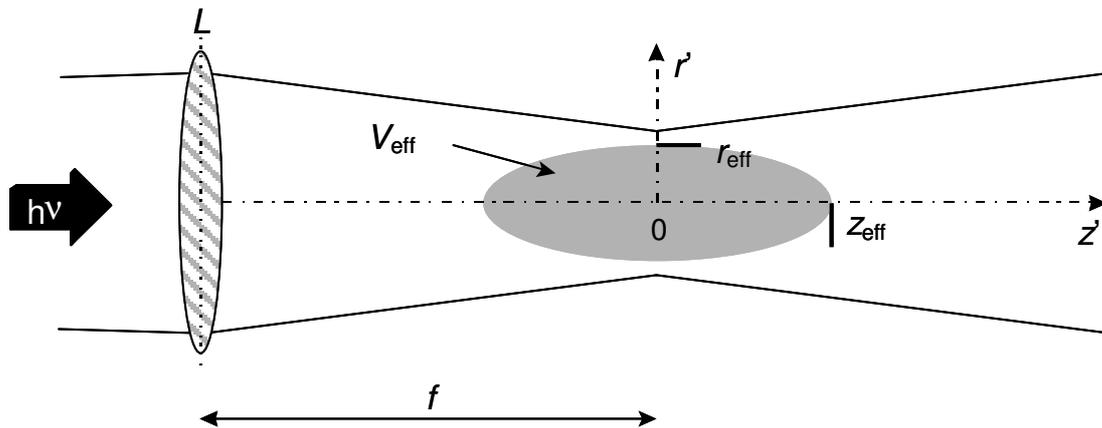
Die zur Erzeugung eines dielektrischen Zusammenbruchs notwendige kritische Flächenleistungsdichte  $P_{A, \text{crit.}}$  (Breakdown-Schwelle) ist für Feststoffe niedriger als für Flüssigkeiten, und für Flüssigkeiten wiederum niedriger als für Gase:

$$P_{A, \text{crit.}}(\text{s}) < P_{A, \text{crit.}}(\text{l}) \ll P_{A, \text{crit.}}(\text{g})$$

Diesem Prinzip folgend wird bei der Laser-induzierten Breakdown-Detektion ein Laserstrahl in eine mit der wäßrigen Probe befüllte Meßküvette einfokussiert (Abb. 3.3). Die Laserpulsenergie wird dabei so gewählt, daß in der reinen Flüssigkeit (Dispergiermittel, meist Reinstwasser) gerade kein Breakdown ausgelöst wird, jedoch an Feststoffpartikeln (Kolloiden) eine Zündung erfolgen kann. Eine Plasma-Zündung kann demzufolge nur dann auftreten, wenn sich ein Feststoffpartikel in das Fokusvolumen bewegt. Im Wasser ional gelöste Salze haben bis Konzentrationen von über 1 mol/L keinen Einfluß auf die Breakdown-Schwelle (Bundschuh, 1999).

Weiterhin gilt: Je größer ein Partikel, desto mehr leicht ionisierbare Initialelektronen stehen zur Verfügung, und desto geringer ist die erforderliche Leistungsdichte zur Erzeugung eines Plasmas. Dementsprechend können Partikel um so weiter entfernt vom Fokuszentrum in Bereichen zunehmend geringerer Energie zünden, je größer ihre Querschnittsfläche ist. Aus der räumlichen Ausdehnung einer statistisch signifikanten Anzahl von Plasma-Ereignissen im Fokusbereich kann demzufolge auf den Teilchendurchmesser geschlossen werden (Bundschuh, 1999). Im folgenden werden die für diese Arbeit relevanten theoretischen Hintergründe gemäß SCHERBAUM et al. (1996) gezeigt.

Tritt in der Meßküvette ein Breakdown auf, so muß die kritische Flächenleistungsdichte  $P_{A, \text{crit.}}(P)$  des entsprechenden Partikels  $P$  überschritten worden sein. Der Teil des Fokus, in dem die kritische Flächenleistungsdichte für das jeweilige Teilchen erreicht ist, wird als dessen effektives Fokusvolumen  $V_{F, \text{eff}}(P)$  bezeichnet. Für kleine Kolloide kann dessen Form näherungsweise durch ein Rotationsellipsoid beschrieben werden, für größere gleicht es eher einem "Doppelkegel" ("Hantelform").



**Abb. 3.4:** Schematische Darstellung des Fokusbereichs eines Lasers ( $L = \text{Linse}$ ,  $f = \text{Brennweite}$ ) mit effektivem Fokusvolumen. Letzteres ist derjenige Bereich des Fokus, in dem an einem Partikel bestimmter Größe ein Plasma gezündet werden kann. Es nimmt mit der Größe der Partikel zu.

Ein Breakdown kann immer dann beobachtet werden, wenn sich während eines Laserpulses ein oder mehrere Partikel in  $V_{F,eff}(P)$  aufhalten. Dies wiederum ist mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit der Fall, die unter anderem von der Konzentration der Teilchen in der Flüssigkeit abhängt. Auf Basis der Binomialstatistik läßt sich unabhängig von optischen Parametern ein Zusammenhang zwischen  $V_{F,eff}(P)$  und der experimentell beobachteten Breakdown-Häufigkeit  $W_{Bd}$  ableiten:

$$W_{Bd} = 1 - \left(1 - c_P V_P\right)^{\frac{V_{F,eff}(P)}{V_P}} \quad (3-1)$$

- $W_{Bd}$ : Breakdown-Häufigkeit
- $c_P$ : Partikelkonzentration in Teilchen/L
- $V_P$ : Partikelvolumen
- $V_{F,eff}(P)$ : effektives Fokusvolumen des Partikels  $P$

Für das effektive Fokusvolumen eines Teilchens ergibt sich daraus:

$$V_{F,eff}(P) = V_P \cdot \frac{\log(1 - W_{Bd})}{\log(1 - c_P \cdot V_P)} \quad (3-2)$$

$V_{F,eff}(P)$  nimmt mit der Partikelgröße zu, da größere Partikel, wie zuvor erläutert, bereits in energieärmeren Bereichen des Laserfokus zu zünden vermögen. Darüber hinaus besteht eine Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung der Kolloide (vgl. 6.2.1).

Unter Annahme eines zeitlichen und räumlichen Gaußprofils des Laserstrahls, und unter der weiteren Annahme, daß die Wahrscheinlichkeit eines Breakdowns an

einem Teilchen von der Flächenleistungsdichte am jeweiligen Ort, ebenso von der Anzahl der am schwächsten gebundenen Elektronen des Teilchens abhängt, gilt für den Randbereich von  $V_{F,eff}(P)$ :

$$P_{A, crit.}(P) \cdot A_P = \text{const.} \quad (3-3)$$

$P_{A, crit.}(P)$ : kritische Flächenleistungsdichte  
 $A_P$ : Querschnittsfläche eines Partikels

Gleichung (3-3) gilt, falls das Kolloid klein und homogen sowie die Dauer der Laserpulse konstant ist. Diejenige Querschnittsfläche, die unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen mindestens erforderlich ist, um eine Plasma-Zündung zu initiieren, wird als minimale Partikelquerschnittsfläche  $C$  bezeichnet.

Für das effektive Fokusvolumen erhält man schließlich

$$V_{F,eff}(P) = \frac{4}{3} \pi^2 \cdot n(\lambda) \cdot \frac{r_e(z'=0)^4}{\lambda} \sqrt{\left(\frac{A_P}{C} - 1\right) \cdot \ln\left(\frac{A_P}{C}\right)} \quad (3-4)$$

$n(\lambda)$ : Brechungsindex der Flüssigkeit bei der Wellenlänge  $\lambda$   
 $\lambda$ : Laserwellenlänge  
 $r_e(z'=0)$ : Strahltaile  
 $C$ : min. Partikelquerschnitt, der einen Breakdown erzeugen kann

Weil die minimal notwendige Partikelquerschnittsfläche  $C$  und die Strahltaile  $r_e(z'=0)$  voneinander abhängen, ist eine Berechnung durch die zuvor experimentell ermittelten  $V_{F,eff}(P)$  und Gl. (3-4) nicht möglich. Vielmehr muß erst der Parameter  $C$  mittels einer *leastsquare*-Anpassung aus den bereits bestimmten Werten für  $V_{F,eff}(P)$  ermittelt werden.

$$\ln\left(\frac{V_{F,eff}(P)}{V_{F,eff}(P_0)}\right) = 0,5 \cdot \ln\left(\frac{\left(\frac{A_P}{C} - 1\right) \cdot \ln\left(\frac{A_P}{C}\right)}{\left(\frac{A_{P_0}}{C} - 1\right) \cdot \ln\left(\frac{A_{P_0}}{C}\right)}\right) \quad (3-5)$$

Man berechnet folglich die Quotienten der Fokusvolumina und trägt deren natürlichen Logarithmus gegen die aus den Teilchendurchmessern errechneten Querschnittsflächen auf. Für jeden Partikeldurchmesser läßt sich eine solche Auftragung sowie eine *leastsquare*-Anpassung durchführen, der Anpassungs-Parameter ist dabei die minimale Partikelquerschnittsfläche  $C$ . Der aus den  $C$ -Werten

errechnete Mittelwert wird als Anlagenparameter zur Auswertung für alle mit der vorliegenden Instrumentierung durchgeführten Messungen verwendet (Wagner, 2002).

Als letzter Parameter wird die Strahltaille  $r_e (z' = 0)$  benötigt. Man erhält sie aus Gl. (3-4) durch Auftragung von  $V_{F,eff}(P)$  gegen  $A_P$  und anschließender Datenanpassung mit  $r_e (z' = 0)$  als Anpassungs-Parameter. Die Anlagen-Parametrisierung ist damit abgeschlossen. Bei der vorliegenden Instrumentierung gilt:

- min. Partikelquerschnitt  $C = 734,95 \text{ nm}^2$   
(dies entspricht einem min. Partikelradius von  $15,3 \text{ nm}$ )<sup>1</sup>
- Strahltaille  $r_e (z' = 0) = 3,737 \text{ } \mu\text{m}$

Es ist nun möglich, in einer unbekanntem Probe aus der experimentell bestimmten Partikelgröße mit Hilfe von Gl. (3-4) zunächst das effektive Fokusvolumen  $V_{F,eff}(P)$  zu berechnen, und sodann aus der Breakdown-Häufigkeit mit Hilfe von Gl. (3-1) die Partikelanzahlkonzentration:

$$c_P = \frac{1 - (1 - W_{Bd}) \frac{V_P}{V_{F,eff}(P)}}{V_P} \quad (3-6)$$

- $c_P$ : Partikelkonzentration in Teilchen/L  
 $W_{Bd}$ : Breakdown-Häufigkeit  
 $V_P$ : Partikelvolumen  
 $V_{F,eff}(P)$ : effektives Fokusvolumen des Partikels  $P$

Schließlich läßt sich bei bekannter Dichte des Dispersionsmediums und der Teilchen aus deren Anzahl und Größe eine Massenkonzentration errechnen:

<sup>1</sup> Bei dem Wert für  $C$  ebenso wie dem daraus abgeleiteten, minimal detektierbaren Partikelradius handelt es sich um einen Mittelwert. In der Praxis liegt der minimal erfassbare Radius für Polystyrol-Kolloide unter  $11 \text{ nm}$ , da diese noch ohne Probleme zur Kalibrierung eingesetzt werden konnten.

$$c_{P,masse} = \frac{m_{P,gesamt}}{m_{Disp.}} = \frac{\rho_P (N_P V_P)}{\rho_{Disp.} V_{Disp.}} \quad (3-7)$$

- $c_{P,masse}$ : Partikelmassenkonzentration in g/g <sup>1</sup>  
 $m_{P,gesamt}$ : Gesamtmasse der Partikel in der Dispersion  
 $m_{Disp.}$ : Masse der Dispersion  
 $\rho_P$ : Dichte der Partikel  
 $N_P$ : Gesamtzahl der Partikel in der Dispersion  
 $V_P$ : Volumen eines einzelnen Partikels  
 $\rho_{Disp.}$ : Dichte der Dispersion  
 $V_{Disp.}$ : Volumen der Dispersion

---

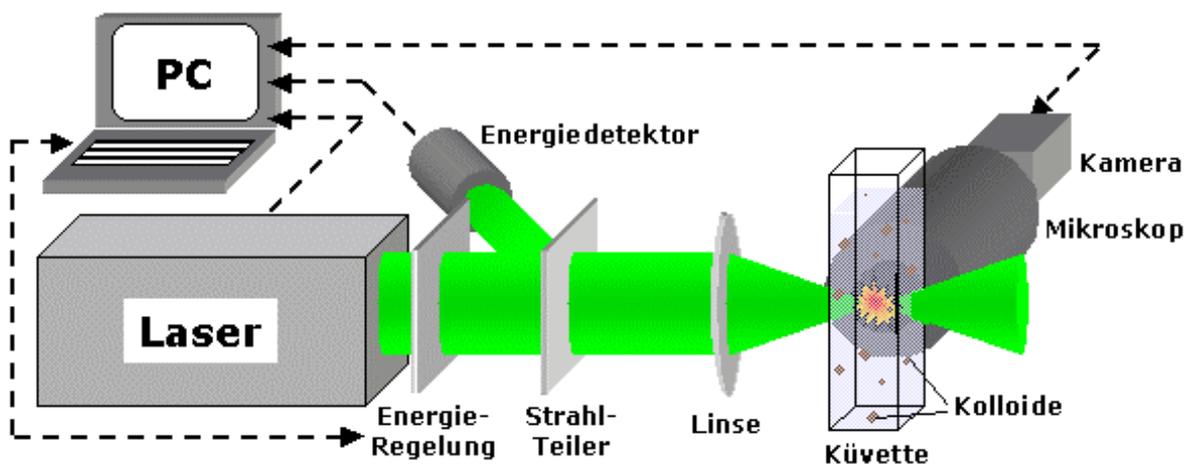
<sup>1</sup> Üblicher und verständlicher ist die Notierung in g/L, daher wird fortan diese verwendet.

## 4. Experimenteller Aufbau der LIBD-Instrumentierung und Anlagenkalibrierung

### 4.1 Experimenteller Aufbau

#### 4.1.1 Optischer Aufbau

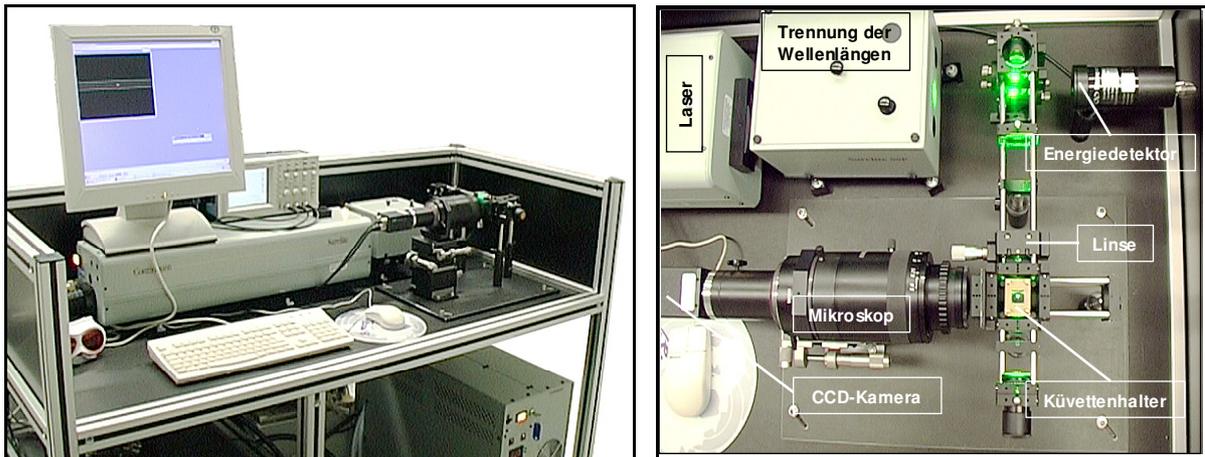
In der Abb. 4.1 ist übersichtlich der schematische Aufbau einer LIBD-Instrumentierung dargestellt. Bei dem gezeigten Laser handelt es sich um einen Nd:YAG-Festkörperlaser Continuum Surelite SL I-20 (Continuum GmbH). Die Pulsrate liegt bei maximal 20 Hz, die Pulsbreite beträgt 4 – 6 ns, und der Strahldurchmesser ca. 6 mm bei einer Divergenz von 0,6 mrad. Für eine Fokussierung ist dies von entscheidendem Vorteil, da keine zusätzliche Optik zur vorhergehenden Aufweitung des Strahles notwendig ist. Die Grundwellenlänge ist 1064 nm, die in dieser Arbeit durchweg verwendete Wellenlänge von 532 nm wird mittels eines *SHG*-Frequenzverdopplerkristalls (*second harmonic generator*) erzeugt, welcher beim Laser-Modell Surelite bereits in das Gehäuse des Laserkopfes integriert ist. Ein nachgeschaltetes dichroitisches Spiegelsystem koppelt den im Strahl noch vorhandenen geringen Anteil der 1064 nm Grundwellenlänge aus. Bei 532 nm gibt der Laser eine zeitlich etwas schwankende Leistung von  $3,5 \pm 0,13$  Watt (175 mJ bei 20 Hz) ab.



**Abb. 4.1:** Schematischer Aufbau der LIBD-Instrumentierung. Nicht gezeigt sind der mechanische *Shutter* sowie der Kuvettensensor.

Nach dem Austritt aus dem Laser wird der Strahl durch ein Neutralgraufilter mit 10 % Transmission (Linios Photonics GmbH) geleitet, unmittelbar danach folgt ein weiterer, elektronisch gesteuerter variabler Abschwächer in Form eines 125 mm langen Graukeils (Linios Photonics GmbH). Durch ein Verschieben dieses Graukeils läßt sich die Laserpulsenergie zwischen etwa 0,05 und 2,8 mJ variieren. Nach Passieren des variablen Abschwächers wird mittels eines Strahlteilers ein geringer Teil des Strahls

ausgekoppelt und auf einen kalibrierten pyroelektrischen Detektor (818J-09B, Newport GmbH) gelenkt. Sofern der aus Sicherheitsgründen vorhandene mechanische *Shutter* geöffnet ist, wird der Hauptteil des Laserstrahls durch eine plankonvexe Linse (Linos Photonics GmbH) mit einer Brennweite von  $f = 60$  mm in eine Meßküvette aus Quarzglas (Suprasil 111QS, Merck Eurolab GmbH) einfokussiert. Als Meßküvette können auch Durchflußküvetten aus Quarzglas verwendet werden, so daß Proben *on-* und *inline* untersucht werden können. Den Abschluß des Strahlengangs bildet ein Strahlstopper (Newport GmbH).



**Abb. 4.2:** Gesamtansicht sowie detailliertere Aufnahme des optischen Aufbaus, jedoch ohne Energie-regelungseinheit und mechanischen Shutter.

Der möglichst einfach gehaltene optische Aufbau der beschriebenen LIBD-Instrumentierung ermöglicht ferner die Verwendung von Linsen mit kürzerer Brennweite bis zu  $f = 20$  mm. Je kürzer die Brennweite, desto geringer ist prinzipiell die Strahltaile, desto höher ist die Energiedichte im Fokus, und desto kleiner sind die detektierbaren Nano-Partikel. Der Vorteil einer längeren Brennweite besteht darin, daß die optische Bestimmung der Partikelgröße exakter wird, weil die Zündlänge  $L_z(P)$  (vgl. 4.3.3) größer und damit besser bestimmbar wird. Bei Brennweiten von mehr als 80 mm wird die Energiedichte im Laserfokus zu gering und der Fokusbereich merklich diffus, so daß die Genauigkeit der Messung abnimmt. Je nach Anwendungsfall kann die Instrumentierung durch Änderung der Linsenbrennweite optimiert werden; in der Praxis hat sich eine Brennweite von  $f = 60$  mm als universell bewährt. Jede Änderung der Linsenbrennweite erfordert eine komplette Neukalibrierung der Anlage.

### 4.1.2 Grundlegende Signal- und Datenverarbeitung

In etwa 50 mm Abstand zur Küvette befindet sich lotrecht zum Laserstrahl ein Mikroskop (Leica GmbH) mit einstellbarer Vergrößerung von ca. 11 – 70fach; in dieser Arbeit ist sie fest auf 12fach eingestellt. Direkt daran befestigt ist eine extern triggerbare 8 Bit Graustufen *progressive scan* CCD-Kamera (Basler AG) mit einer Auflösung von 782 x 582 Pixeln. Um die in der Probe gestreute Laserstrahlung zu eliminieren und ein Übersteuern der Kamera zu verhindern, befinden sich vor dem Objektiv ein 31,6 %-Neutralgraufilter und ein Bandpaßfilter, welcher zu ca. 99 % das Licht der Laserwellenlänge von 532 nm absorbiert (Linios Photonics GmbH).

Das vom Laser stammende 5 V TTL-Triggersignal<sup>1</sup> wird als Master-Trigger an eine elektronische Schaltung geleitet, welche die Laserpulse zählt und eine Verzögerung des Signals zwischen 2,2 und 60 ms, sowie die Einstellung einer Pulsbreite von 0,35 - 2,25 ms erlaubt. Der so modifizierte Trigger wird an die CCD-Kamera weitergeleitet. Die von der Kamera aufgezeichneten Bilder werden mittels *FireWire* (IEEE 1394) als *blobs* (*binary large objects*) an einen PC-Rechner übertragen, der sie auf das Vorhandensein von Plasma-Lichtblitzen prüft. Werden ein oder mehrere davon identifiziert, so wird das Bild zur weiteren Datenverarbeitung der Auswertesoftware übergeben, ansonsten wird es verworfen. Die Auswertung selbst erfolgt mittels der in SCHERBAUM et al. (1996) erläuterten Modelle und Algorithmen (vgl. 3.3).

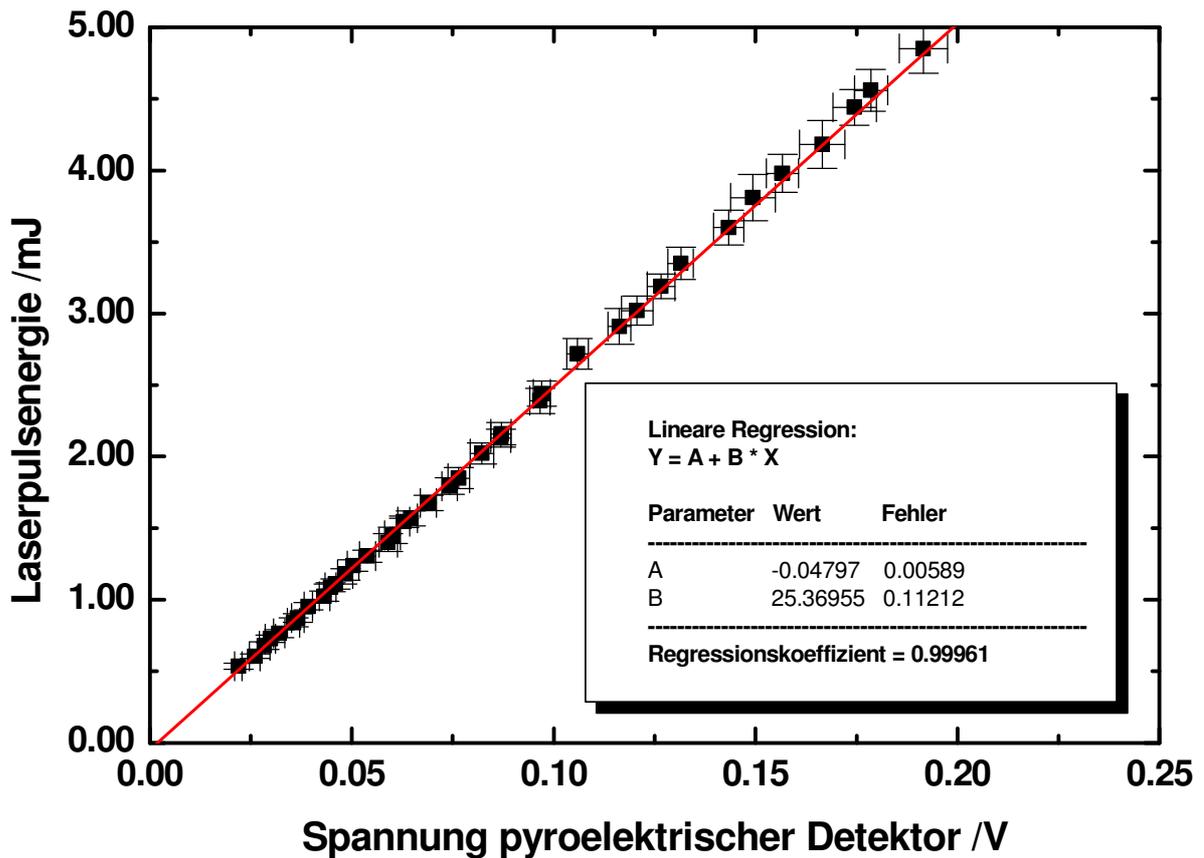
## 4.2 Justierung der Anlage

### 4.2.1 Kalibrierung des Energiedetektors

Um das vom pyroelektrischen Detektor erzeugte Spannungssignal einem definierten Energiewert zuordnen zu können, wurden bei verschiedenen Laserpulsenergien (Variation durch Verschieben des Graukeils) die zugehörigen Energiewerte in mJ aufgezeichnet. Hierzu wird ein geeichtes Meßgerät vom Typ Ophir (OPH-20-00124, Ophir Optronics GmbH) mit pyroelektrischem Meßkopf (PE25-BB-SH) verwendet. Im dynamischen Meßbereich des Detektors ergibt sich erwartungsgemäß ein linearer Zusammenhang zwischen registriertem Spannungssignal und der abgegebenen Laserpulsenergie (Abb. 4.3).

---

<sup>1</sup> Transistor-Transistor *Logic*, ein Standard für Triggersignale.

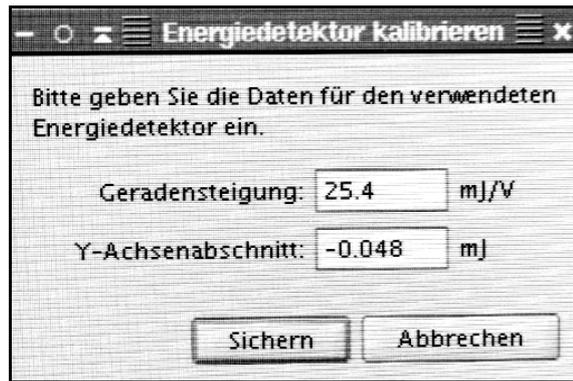


**Abb. 4.3:** Kalibrierkurve des pyroelektrischen Detektors. Um im Meßbetrieb kontinuierlich Auskunft über die aktuelle Energie des Laserstrahls zu erhalten, wird zuvor dessen Spannungssignal gegen die tatsächliche, mit einem geeichten Meßgerät ermittelte Energie aufgetragen.

Eine lineare Regression liefert eine Funktion, die für alle späteren Umrechnungen der Spannungswerte in Energiewerte (und umgekehrt) verwendet wird:

$$\text{Energie /mJ} = -0,048 + 25,4 \cdot \text{Spannungssignal /V} \quad (4-1)$$

Die erhaltenen Werte für Steigung und Achsenabschnitt können über einen entsprechenden Dialog in die Software eingegeben werden und gelten systemweit (Abb. 4.4). Die Kalibrierung des *Energiedetektors* ist damit abgeschlossen. Es kann nun die Linse zur Fokussierung des Laserstrahls eingesetzt werden, und erst im Anschluß kann die weitere Kalibrierung der *Energieumrechnung* im Rahmen der Kommunikation zwischen PC und zentraler Hardware-Steuerung ("Nano-Modul") erfolgen. Details hierzu finden sich in Kapitel 5.3.



**Abb. 4.4:** Eingabe-Dialog für die Kalibrierdaten des pyroelektrischen Energiedetektors.

#### 4.2.2 Justierung der Optik

Zunächst werden Umlenkspiegel und Blenden so justiert, daß der Laserstrahl jeweils mittig auftrifft und schließlich vollständig im Strahlstopper endet. Anstatt des Strahlstoppers kann temporär ein Meßgerät zur Diagnose des Strahlprofils angebracht werden. Alternativ ist der Einsatz eines geeichten Meßgerätes zur Bestimmung der Laserpulsenergie möglich, um den pyroelektrischen Detektor zur *online*-Energieregelung zu kalibrieren (vgl. 4.2.1).

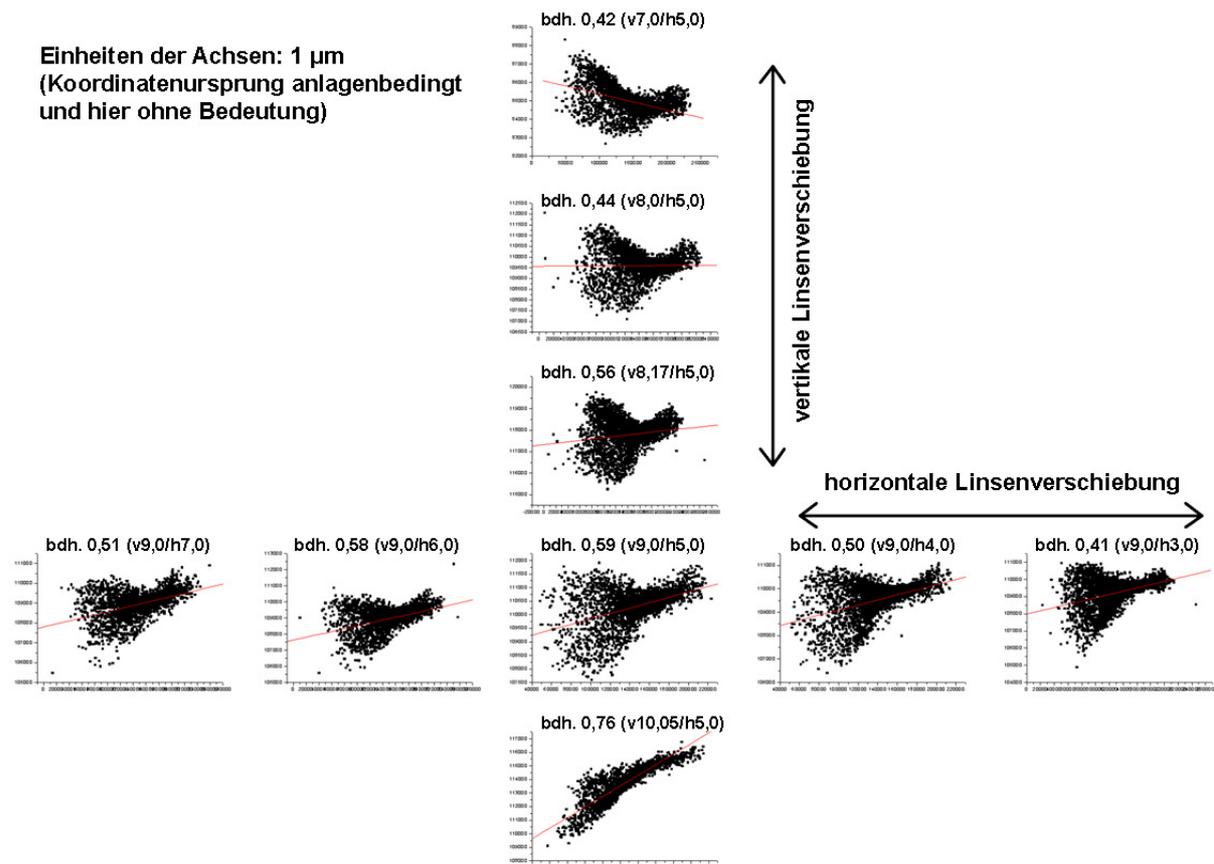
Nach Abschluß der Grundjustierung wird die Linse eingesetzt; an der vorliegenden Instrumentierung wurde in dieser Arbeit eine plankonvexe Linse mit einer Brennweite von  $f = 60$  mm verwendet. Da ihre exakte Position im Strahlengang einen erheblichen Einfluß auf das Fokusbild und damit die Breakdown-Häufigkeit<sup>1</sup> sowie die Verteilung der Plasmen im Fokusbereich hat, ist vor einer Kalibrierung der Instrumentierung die am besten geeignete Linsenstellung zu ermitteln. Diese bleibt dann bei allen späteren Messungen unverändert.

Die Verteilung der Plasma-Ereignisse im Fokusbild längs der Laserstrahlachse, die sog. Zündlänge  $L_z(P)$ , nimmt mit der Partikelgröße zu (weitere Details unter 4.3.3). Daher wurde für eine möglichst exakte Justage der Linse eine Dispersion von 1020 nm Polystyrol-Kolloiden verwendet. Die Breakdown-Häufigkeiten variieren mit der Linsenposition und liegen entsprechend der gewählten Massenkonzentration im Bereich von 0,5; pro Messung wurden 8000 Plasma-Ereignisse aufgezeichnet. Eine Auftragung der  $yz$ -Koordinaten eines jeden Lichtblitzes in ein entsprechendes Koordinatensystem (Einheit der Achsen: 1  $\mu\text{m}$ ) führt zu Bildern, wie sie in Abb. 4.5 zu sehen sind (negativ-Darstellung).

Die Fokussierungslinse befindet sich in einem  $x,y$ -Verschiebeelement (Linos Photonics GmbH) und kann durch einen Nonius einige Millimeter vertikal sowie

<sup>1</sup> "Trefferwahrscheinlichkeit"; definiert als Quotient aus der Anzahl der registrierten Plasma-Ereignisse und der Anzahl der insgesamt während einer Messung abgegebenen Laserpulse.

horizontal bewegt werden. Abb. 4.5 zeigt die Veränderung der räumlichen Verteilung der Plasma-Ereignisse sowie der Breakdown-Häufigkeit in Abhängigkeit der Linsenposition. Eine Angabe der Art "v9,0/h5,0" bedeutet dabei, daß die Vertikalverstellungsschraube 9,0, die Horizontalverstellungsschraube 5,0 vollständige Umdrehungen aus der am jeweiligen Nonius markierten 0-Stellung herausgedreht wurde. Die höchste Symmetrie weist die Plasmenverteilung bei Position "v9,0/h4,0" auf, daher wurde diese Linsenstellung für die nachfolgende Kalibrierung sowie alle weiteren Messungen eingestellt und beibehalten.



**Abb. 4.5:** Breakdown-Häufigkeit und räumliche Verteilung der Plasma-Ereignisse bei verschiedenen Linsenpositionen. Als beste Position wurde schließlich die Stellung mit der symmetrischsten Plasmenverteilung gewählt (v9,0/h4,0).

Eine Aufzeichnung der räumlichen Verteilung von Plasma-Ereignissen bei verschiedenen festen Stellungen des variablen Abschwächers (und damit bei verschiedenen Laserpulsenergien) zeigte keinen merklichen Unterschied in Bezug auf die Position des Fokusvolumens (Zentrum der Plasma-Wolken)<sup>1</sup>. Ein Verschieben des Graukeils zur Konstanthaltung der Energie des Laserstrahls verfälscht die Messung demzufolge nicht.

<sup>1</sup> Ein Verschieben des Graukeils hat auf das Strahlprofil des Lasers ebenfalls keinen signifikanten Einfluß, sofern er beim Verschieben nicht verkippt wird.

### 4.3 Kalibrierung der Anlage mittels Kolloid-Standards

#### 4.3.1 Referenzpartikelstandards und Meßbedingungen

Zur Kalibrierung der NPA/LIBD-Instrumentierung dienen verschiedene kommerziell erhältliche, monodisperse Partikelstandards. Gut bewährt haben sich in verschiedenen Größen erhältliche Polystyrol-Standards (Duke Scientific bzw. PSS Polymer Standards Service GmbH); ihre Größe und Morphologie wurde elektronenmikroskopisch überprüft (Abb. 4.6). Aber auch Partikel aus Eisenoxid, Titandioxid und Aluminiumoxid (micromod Partikeltechnologie GmbH) wurden auf ihre Einsetzbarkeit hin geprüft. Weiterhin wurden Partikel aus Dextran, Polyethylenoxid sowie Micellen untersucht (micromod Partikeltechnologie GmbH), ebenso einige Bakterien- und Virenarten. Tab. 4.1 zeigt eine Übersicht.

Falls erforderlich, erfolgte eine Resuspendierung der Partikel durch kräftiges Schütteln. Für die Untersuchung mittels LIBD wurden die jeweiligen Stammlösungen mit Reinstwasser aus einer Aufbereitungsanlage vom Typ MilliQ-synthesis A10<sup>1</sup> (Millipore GmbH) bzw. Sartorius Arium 611 mit UF-Modul (Sartorius AG) verdünnt. Als Meßzelle dienen Präzisionsküvetten aus Quarzglas (Suprasil 111QS, Merck Eurolab GmbH) von 10 x 10 x 35 mm<sup>3</sup> Inhalt; diese haben sich in der Praxis gut bewährt. Alle Arbeiten wurden bei Raumtemperatur und unter normalem Atmosphärendruck durchgeführt.

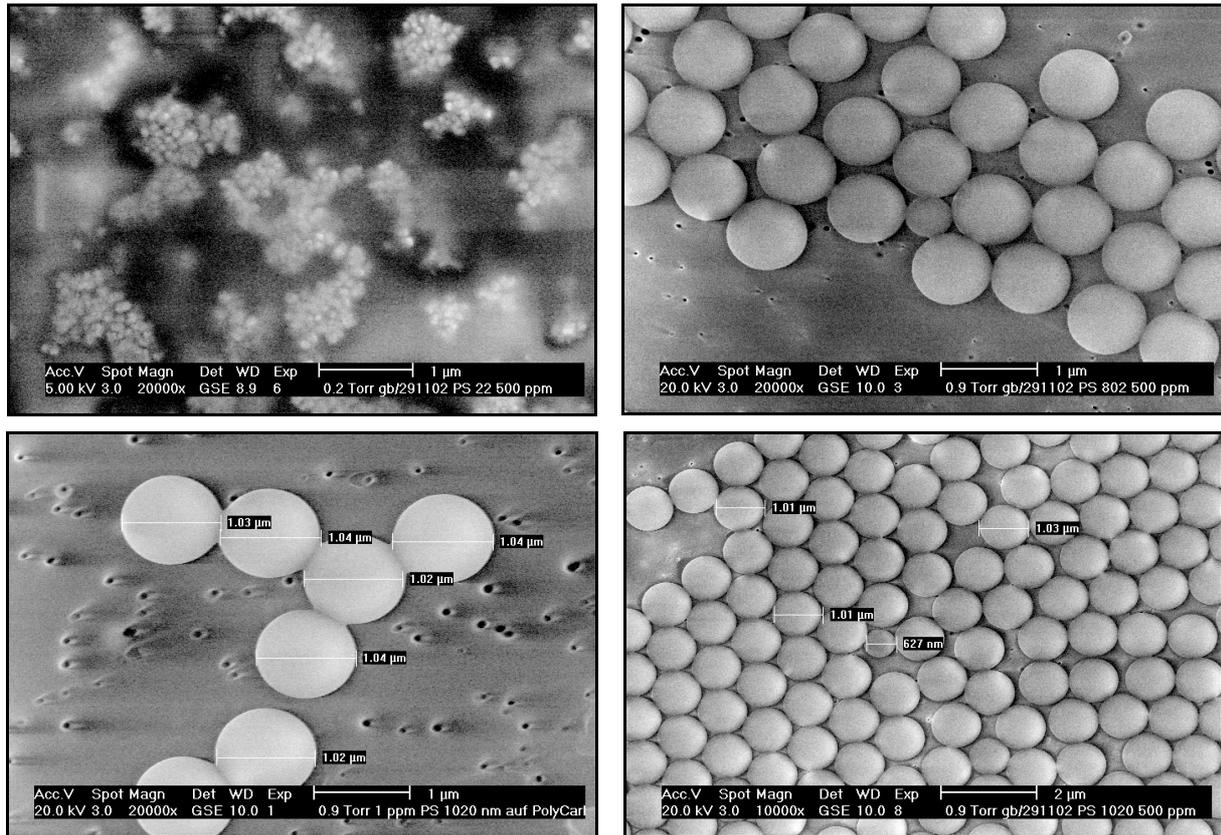
**Tab. 4.1:** Übersicht über alle in dieser Arbeit untersuchten Partikel. Angaben der Hersteller zu Standardabweichungen waren nur in wenigen Fällen verfügbar. Weitere Daten zu den Partikeln finden sich in den entsprechenden Kapiteln.

Partikeltyp	Durchmesser	Zusammensetzung	Kommentar
Polystyrol	(22 ± 1,5) nm	sphärische Polystyrol- Kolloide	gut detektierbar  Standard zur LIBD-Kalibrierung
Polystyrol	(41 ± 1,8) nm		
Polystyrol	(50 ± 2) nm		
Polystyrol	(73 ± 2,6) nm		
Polystyrol	(102 ± 3) nm		
Polystyrol	(152 ± 5) nm		
Polystyrol	(300 ± 5) nm		
Polystyrol	(404 ± 4) nm		
Polystyrol	(596 ± 6) nm		
Polystyrol	(802 ± 6) nm		
Polystyrol	(1020 ± 22) nm		

<sup>1</sup>  $R_{\text{spez.}} \geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ , TOC  $\approx 4 \text{ ppb}$  (*total organic carbon*), Endfilter *cut-off*  $\approx 13 \text{ kD}$

Tab. 4.1: Fortsetzung von vorheriger Seite.

Partikeltyp	Durchmesser	Zusammensetzung	Kommentar
Sicastar plain	50 nm	SiO <sub>2</sub>	---
Sicastar titania	60 nm	SiO <sub>2</sub> mit ca. 5 nm dicker Beschichtung aus TiO <sub>2</sub>	---
Sicastar alumina	60 nm	SiO <sub>2</sub> mit ca. 5 nm dicker Beschichtung aus Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---
Dextran	≈ 18 nm	wasserlösliche Polysaccharide	gut detektierbar
Dextran	≈ 43 nm		
Dextran	≈ 75 nm		
Polyethylenoxid (PEOX)	≈ 25 nm	wasserlösliche Polyether	für Kalibrierung wenig geeignet
Polyethylenoxid (PEOX)	≈ 32 nm		
Polyethylenoxid (PEOX)	≈ 36 nm		
Polyethylenoxid (PEOX)	≈ 75 nm		
Nanomag-D plain	130 nm	80% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 20% Dextran	gut detektierbar
Nanomag-D plain	250 nm		
Nanomag-D plain	370 nm		
Nanomag-D plain	450 nm		
Sicastar-M plain	300 nm	28 – 30% Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , 70 – 72% SiO <sub>2</sub>	gut detektierbar
Sicastar-M plain	500 nm		
Sicastar-M plain	850 nm		
Hämatit-Stäbchen	(500 x 75) nm	α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Hämatit), phosphatmodifiziert	gut detektierbar
Micellen	(130 nm)	Micellen aus Dimethyldioctadecyl- ammoniumbromid	detektierbar, jedoch Standards eingeschränkt stabil
Micellen	(60 – 200 nm)		
Micellen	(160 nm)		
Micellen	(90 – 200 nm)		
Micellen	(50 – 1000 nm)		
<i>Enterococcus durans</i>	≈ 1 – 2 μm	kugelförmiges Bakterium	mittel bis gut detektierbar
<i>Enterococcus faecalis</i>	≈ 1 μm	kugelförmiges Bakterium	
<i>Bacillus subtilis</i>	≈ (0,8 x 1,5 – 1,8) μm	elliptische Spore	
Phagen H4/4	---	Phagen mit und ohne Schwanz	bei Standard- regelenergie von 0,52 mJ schwer detektierbar
Phagen H6/1	≈ 30 nm		
Phagen H40/1	≈ 80 nm		
Phagen T7	≈ 60 nm		
Phagen MS-2	≈ 25 nm		

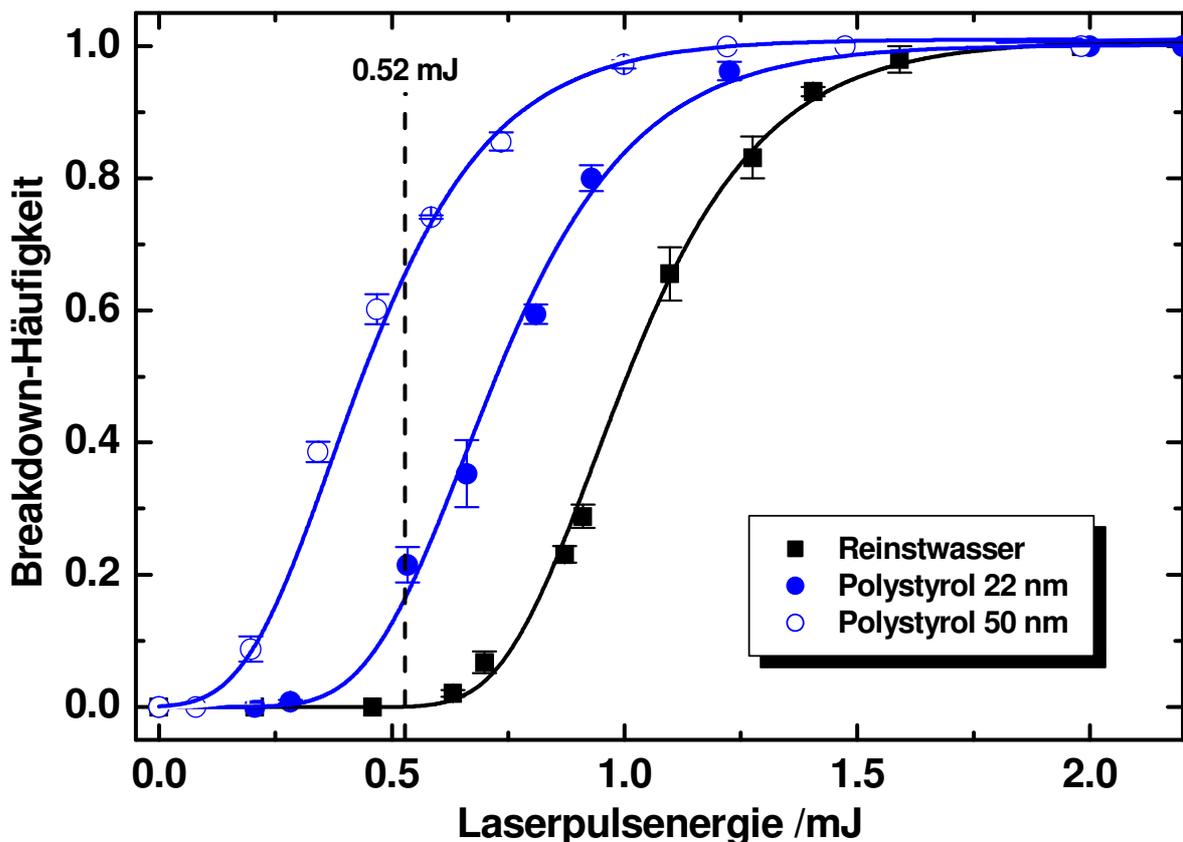


**Abb. 4.6:** Elektronenmikroskopische Aufnahmen der zur Kalibrierung eingesetzten Kolloid-Standards aus Polystyrol. Alle untersuchten Partikel waren sphärisch, die Größen entsprachen weitestgehend den Angaben des Herstellers. Oben sind 22 nm und 802 nm-Teilchen zu sehen, unten beidemale 1020 nm.

### 4.3.2 Energieabhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit und Bestimmung der Standardregelenergie

Die Breakdown-Schwelle eines Materials ist diejenige Laserpulsleistungsdichte, ab welcher dessen dielektrische Eigenschaft zusammenbricht und ein Plasma entsteht (vgl. 3.1). Die LIBD basiert auf den unterschiedlichen Breakdown-Schwellen von fester und flüssiger Materie; generell ist sie für Feststoffe um etwa eine Größenordnung niedriger als für Flüssigkeiten (Bettis, 1992). Die Laserpulsenergie wird daher derart eingeregelt, daß in der reinen Flüssigkeit (Dispersionsmedium) gerade noch kein Breakdown ausgelöst wird. Gelangt dagegen ein Feststoffteilchen in den optischen Fokus, dann reicht die Energie jedoch aus, um selektiv an diesem einen dielektrischen Zusammenbruch zu erzeugen und damit ein Plasma zu zünden. Derjenige Energiewert, für den die beschriebenen Verhältnisse bei einer LIBD-Instrumentierung erfüllt sind, wird als Standardregelenergie bezeichnet. Er wird lediglich einmal (bzw. später zur Kontrolle) bestimmt und sodann für alle normalen Messungen und Kalibriervorgänge durch eine Energieregulierung konstant gehalten.

Unter konstanten optischen und experimentellen Bedingungen wie Linsenbrennweite, Wellenlänge des Laserlichts, zeitliche Laserpulslänge, etc. kann statt der Laserpulsleistungsdichte die Laserpulsenergie betrachtet werden. Zur Ermittlung der Breakdown-Schwellen bzw. der Standardregelenergie wird die Breakdown-Häufigkeit von Reinstwasser und verschiedenen Dispersionen von Nano-Partikeln in Abhängigkeit der eingestrahlt Laserpulsenergie aufgezeichnet. Abb. 4.7 zeigt den typischen sigmoidalen Kurvenverlauf der Breakdown-Häufigkeit in Abhängigkeit der Laserpulsenergie.



**Abb. 4.7:** Breakdown-Häufigkeiten verschiedener Kolloid-Dispersionen im Vergleich zu Reinstwasser. Je größer der Partikeldurchmesser, desto mehr ist die sigmoidale Kurve in Richtung geringerer Laserpulsenergien<sup>1</sup> hin verschoben. Die Absolutwerte der Energie hängen u.a. von optischen Parametern und damit dem Aufbau der Instrumentierung ab.

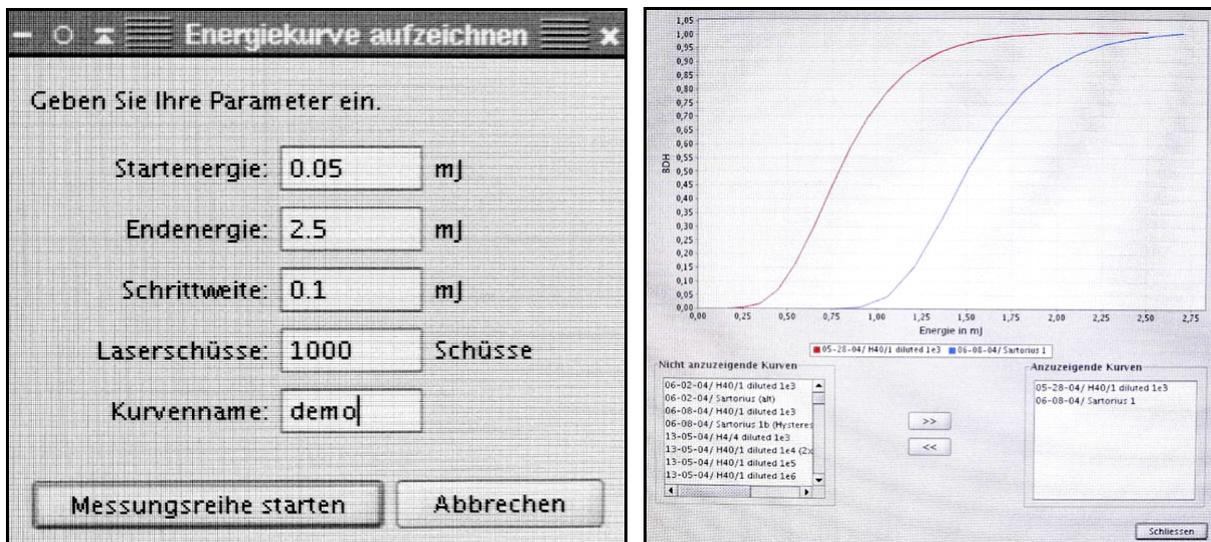
Die Energiekurven der Nano-Partikel-Dispersionen zeigen einen ähnlichen Verlauf wie die Energiekurve des reinen Wassers, sind jedoch zu deutlich geringerer Energie verschoben. Je größer die Kolloide in der Dispersion, desto mehr ist die zugehörige Kurve zu geringeren Energien hin verschoben. Verschiedene Konzentrationen der verwendeten Partikel beeinflussen die Steilheit der Energiekurven, nicht aber den Punkt, an dem diese zu steigen beginnen (Breakdown-Schwelle); die

<sup>1</sup> Bei konstanten experimentellen Parametern kann statt der Leistungsdichte die Energie betrachtet werden.

Konzentrationen wurden im gezeigten Beispiel so gewählt, daß die Kurven vergleichbare Formen aufweisen (eine detaillierte Beschreibung der Einflußgrößen findet sich in Kapitel 4.4.2). Je nach Wahl der optischen Parameter können die Absolutwerte der Laserpulsenergie variieren; eine Änderung von Anlagenparametern bedingt daher meist eine Neukalibrierung. An der grundsätzlichen Lage der Kurven zueinander ändert dies jedoch nichts.

Die gestrichelte Linie bei 0,52 mJ in Abb. 4.7 kennzeichnet die Standardregelenergie der verwendeten Instrumentierung, bei welcher selektiv an Nano-Partikeln in Reinstwasser Breakdowns erzeugt werden. Die Breakdown-Häufigkeit für Reinstwasser liegt bei  $(0,001 \pm 0,001)$ , während diejenige für 22 nm Polystyrol-Partikel bereits bei  $(0,175 \pm 0,030)$  liegt. Für alle weiteren Kalibrierungen und Messungen wird die Laserpulsenergie daher mittels der Energieregeleinheit bei 0,52 mJ konstant gehalten<sup>1</sup>.

Energiekurven dienen grundsätzlich zum Nachweis der Detektierbarkeit von Partikeln; sofern die Kurve einer untersuchten Dispersion gegenüber derjenigen von Reinstwasser bzw. einer Blindprobe verschoben ist, lassen sich die entsprechenden Teilchen eindeutig mittels LIBD nachweisen. In Kapitel 6.1 dieser Arbeit wurden diverse solcher Nachweise beschrieben.



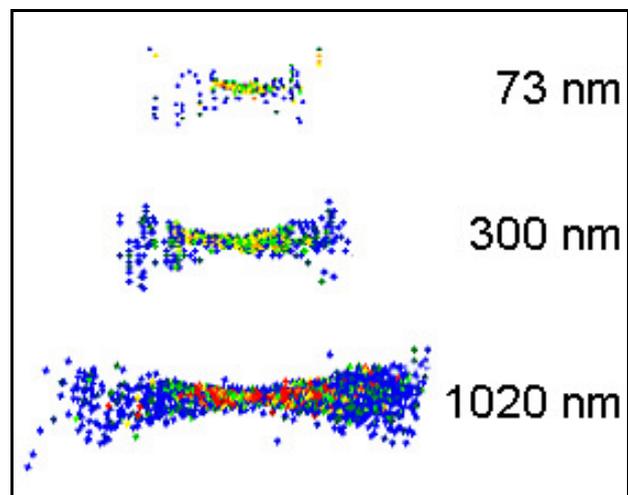
**Abb. 4.8:** Software-Dialoge zur Aufzeichnung und Visualisierung von Energiekurven. Die in dieser Arbeit neu entwickelte Software ermöglicht in Kombination mit der ebenfalls neu entwickelten zentralen Hardware-Steuerung die vollautomatische Aufzeichnung von Energiekurven. Das System ist zudem in der Lage, die Standardregelenergie selbständig zu bestimmen.

<sup>1</sup> In der Praxis könnte sogar noch eine etwas höhere Laserpulsenergie gewählt werden, ohne daß die Breakdown-Schwelle von Reinstwasser überschritten wird. Da die Qualität des Referenzwassers im Hinblick auf Partikel jedoch nicht an allen Tagen gleich ist, wird für den praktischen Meßbetrieb vorteilhaft eine etwas niedrigere Energie gewählt. Dadurch sinkt die für vorbereitende Arbeiten aufzuwendende Zeit (z.B. Küvettenreinigung) deutlich.

### 4.3.3 Größenkalibrierung mittels 2D-optischer Detektion

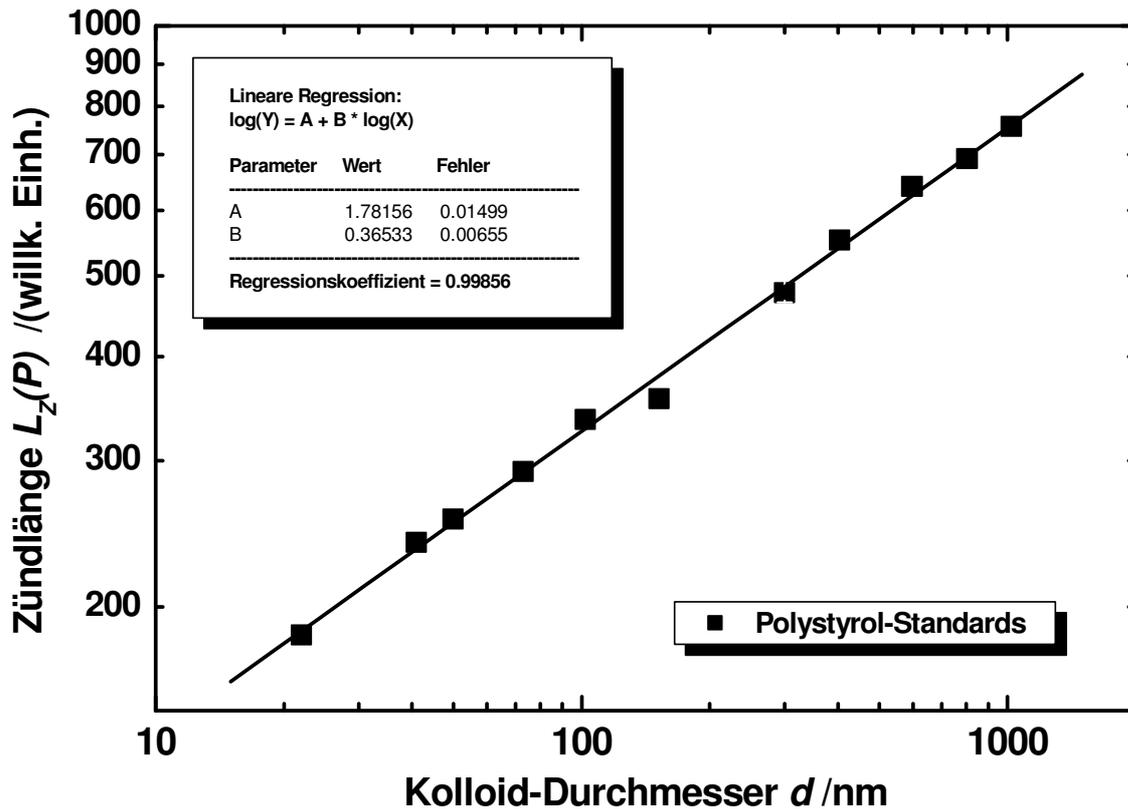
Um einen mittleren Partikeldurchmesser in unbekanntenen Proben bestimmen zu können, ist eine vorherige Kalibrierung des Systems mit monodispersen Referenzpartikeln mit verschiedenen Durchmessern erforderlich. Je nach Anwendung werden dazu verschieden große Partikel z.B. aus Polystyrol oder Silicat mit TiO<sub>2</sub>-Beschichtung eingesetzt, auch eine Kalibrierung mit biologischen Standards ist denkbar. Prinzipiell existieren verschiedene Möglichkeiten zur Bestimmung der Partikelgröße (vgl. auch 4.4.2 und 4.4.4); die derzeit vermutlich genaueste und zuverlässigste besteht in der 2D-optischen Detektion der laser-induzierten Plasma-Ereignisse und wird im folgenden näher erläutert.

Die Voraussetzung für einen dielektrischen Zusammenbruch an einem Partikel besteht in der Überschreitung seiner energetischen Breakdown-Schwelle (vgl. 3.1). Wird sie überschritten, werden genügend Elektronen angeregt, um den Plasma-Prozeß zu starten bzw. ein Plasma zu zünden. Je größer ein Partikel, desto mehr Initialelektronen stehen zur Verfügung, desto geringer ist die zur Plasma-Erzeugung erforderliche Energie, und desto weiter vom Fokuszentrums entfernt in den energieärmeren Bereichen des Laserfokus kann ein Partikel zünden. Abb. 4.9 zeigt diesen Zusammenhang exemplarisch an einigen ausgewählten Kolloid-Standards.

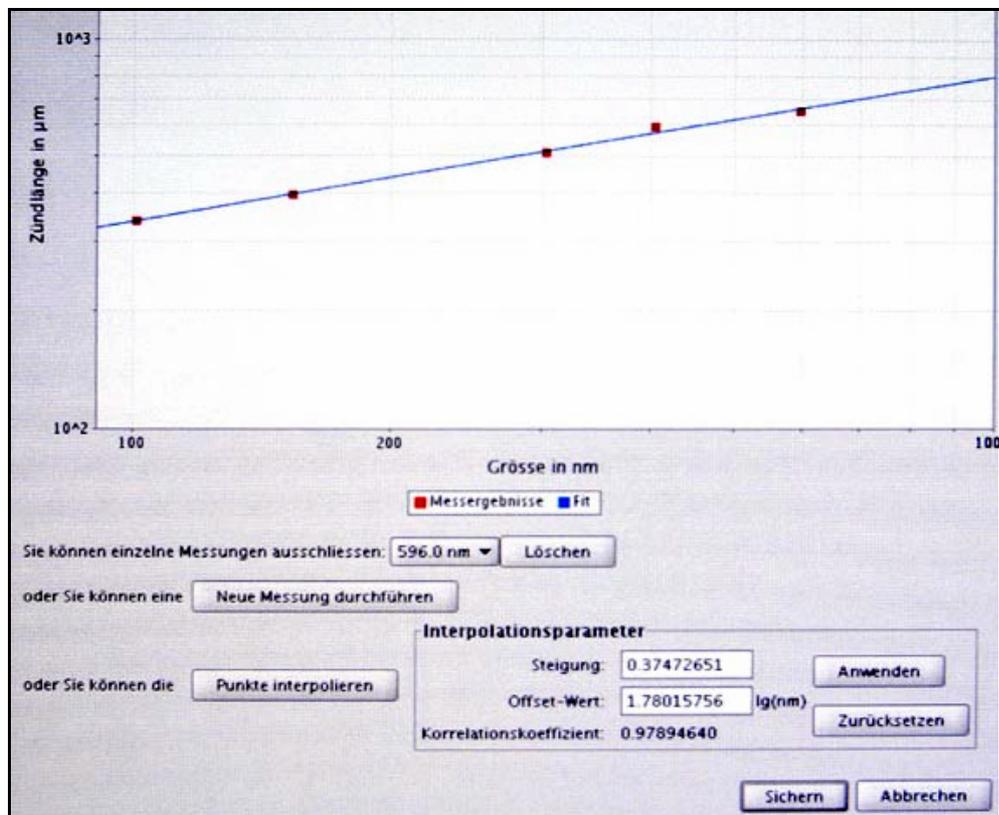


**Abb. 4.9:** Ausdehnung der Plasma-Wolke in Abhängigkeit des Partikeldurchmessers. Je größer der Kolloid-Durchmesser, desto ausgedehnter ist der Bereich, über den sich die einzelnen Plasma-Lichtblitze im Laufe einer Messung verteilen (jeder Punkt entspricht einem einzelnen Plasma). Die Helligkeit der Lichtblitze nimmt in der Falschfarbendarstellung von blau nach rot zu.

Wird eine ausreichende Zahl an Ereignissen für jede Referenzpartikelgröße aufgezeichnet und ihre Ausdehnung in der Laserstrahlachse ( $z$ -Achse) quantifiziert, so erhält man die sogenannte Zündlänge  $L_z(P)$ . Letztere ist diejenige Ausdehnung der Plasma-Wolke, welche 99,7 % aller einzelnen Ereignisse enthält; sie wird über die Standardabweichung ( $\pm 3\sigma$ ) der  $z$ -Koordinaten der Einzelereignisse berechnet und ist unabhängig von der Partikelkonzentration (Bundschuh, 1999; Bundschuh et al., 2001b). Die doppeltlogarithmische Auftragung von  $L_z(P)$  gegen den Partikeldurchmesser in Abb. 4.10 ergibt einen linearen Zusammenhang. Die entsprechenden Daten sind in Tab. 4.2 zusammengefaßt.



**Abb. 4.10:** Abhängigkeit der Zündlänge  $L_z(P)$  von der Partikelgröße: In der doppeltlogarithmischen Darstellung nimmt sie linear mit dem Kolloid-Durchmesser zu. Der Effekt ist unabhängig von der Konzentration.



**Abb. 4.11:** Software-Dialog zur Größenkalibrierung. Das neu entwickelte Programm zur Steuerung der NPA/LIBD-Instrumentierung ermöglicht einen weitestgehend automatischen Kalibrierablauf.

**Tab. 4.2:** Zündlängen ( $\pm 3\sigma$ ) in Abhängigkeit des Durchmessers von Polystyrol-Kolloiden.

Durchmesser /nm	Zündlänge /(willk. Einh.)
22	185
41	239
50	255
73	291
102	336
152	356
300	477
404	552
596	641
802	692
1020	757

Eine lineare Regression der experimentellen Daten ergibt eine Kalibrierfunktion, mittels derer der mittlere Partikeldurchmesser (Äquivalentdurchmesser abhängig vom jeweiligen Kalibrierstandard) von Nano-Partikeln einer unbekannt Probe ermittelt werden kann. Es besteht eine Materialabhängigkeit des Laser-induzierten Break-down-Effektes; ausführliche Untersuchungen hierzu finden sich in Kapitel 6.2.1.

Die lineare Regression

$$\log(L_Z(P)) = A + B \cdot \log(d) \quad (4-2)$$

$L_Z(P)$ : Zündlänge ( $\pm 3\sigma$ )

$A, B$ : Parameter der linearen Regression

$d$ : Teilchendurchmesser

liefert eine Steigung von  $B = 0,365 \pm 0,007$  und einen Achsenabschnitt von  $A = 1,782 \pm 0,015$ . Diese Beziehung zwischen der Zündlänge und dem Partikeldurchmesser stellt die Berechnungsgrundlage für die Größenbestimmung von Kolloiden in unbekannt Proben dar und erfolgt mittels Gl. (4-2):

$$d = 10^{\frac{\log(L_Z(P)) - A}{B}} \quad (4-3)$$

#### Ergänzende Anmerkungen:

Eine nicht hundertprozentig parallele Ausrichtung des Horizontes des Kamerabildes zur Laserstrahlachse resultiert in einer leichten Verkippung der zur Zündlängenbestimmung aufgezeichneten Plasma-Wolken. Der gleiche Effekt kann sich durch ein Verschieben der Fokussierungslinse einstellen. Sofern die Verkippung nicht zu

deutlich ist, und wenn sie zudem schon während der Kalibrierung auftritt, spielt sie keine Rolle und muß nicht rechnerisch kompensiert werden.

Auch ist es nicht notwendig, mit Hilfe eines Okkularmikrometers<sup>1</sup> den Pixeln des Kamerabildes eine absolute Länge (z.B. in  $\mu\text{m}$ ) zuzuordnen. Dies vermittelt zwar eine bessere Vorstellung der Ausdehnung der Plasma-Wolke (typischerweise im Bereich etlicher  $10\ \mu\text{m}$  bis hin zu über  $1\ \text{mm}$ ), ist für eine Kalibrierung jedoch ohne Bedeutung; die Meßgröße ist ohnehin "Kamerapixel", eine Umrechnung in absolute Längen erfolgt grundsätzlich erst nachträglich. Die NPA/LIBD-Software ermöglicht dennoch die Eingabe eines entsprechenden Proportionalitätsfaktors; eine halbautomatische Bestimmung über die Aufzeichnung eines Einzelbildes des Okkularmikrometers und manuelle Definition einer Länge ist ebenfalls möglich.

Bei großen Partikeln im  $\mu\text{m}$ -Bereich und gleichzeitig hohen Konzentrationen kommt es zunehmend zur Abschattung der zweiten "Hantel"-Hälfte der Plasma-Wolke. Eine Größenbestimmung über die gesamte Zündlänge wird dadurch ungenauer und liefert tendenziell zu geringe Partikeldurchmesser. Es wäre in solchen (Extrem-)Fällen sinnvoll, nur die größere der beiden "Hantel"-Hälften zur Ermittlung der Zündlänge heranzuziehen. Im praktischen Meßbetrieb tritt der Fall äußerst selten auf, daher wurde eine entsprechende Option bislang nicht in die NPA/LIBD-Instrumentierung implementiert.

#### 4.3.4 Konzentrationskalibrierung

Die Breakdown-Häufigkeit einer Partikeldispersion ist definiert als Quotient aus der Anzahl registrierter Plasma-Ereignisse und der Gesamtzahl während einer Messung abgegebener Laserpulse. Ihr Wertebereich liegt entsprechend zwischen 0 und 1 (vgl. Einführung zu Kapitel 3).

$$\text{Breakdown - Häufigkeit} = \frac{\text{Anzahl Plasma - Ereignisse}}{\text{Gesamtzahl Laserpulse}} \quad (4-4)$$

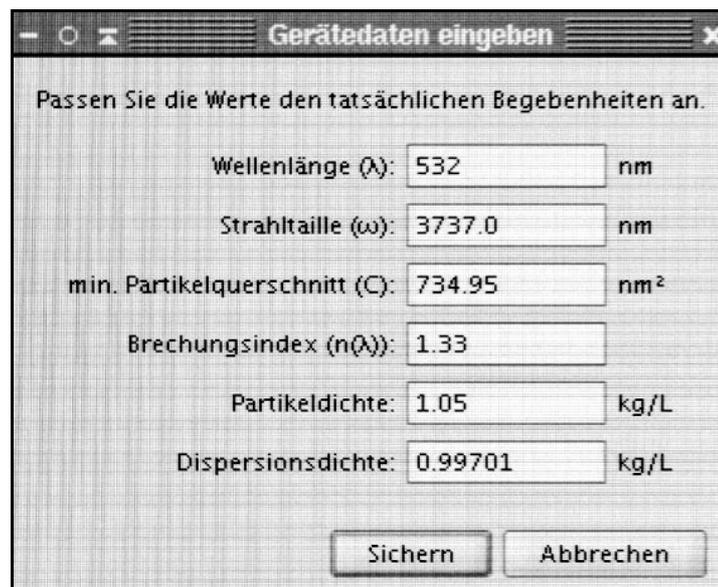
Je größer und je konzentrierter die Teilchen in einer Dispersion sind, desto höher ist der Wert der Breakdown-Häufigkeit. Bei einer gegebenen Laserpulsleistungsdichte bzw. -energie ist sie also abhängig von der Partikelgröße *und* der Partikelkonzentration. Zur Konzentrationskalibrierung wird daher von jeder Referenzpartikelgröße die Breakdown-Wahrscheinlichkeit in Abhängigkeit der Konzentration aufgezeichnet. Die Laserpulsenergie bleibt dabei fest bei der zuvor bestimmten Standardregelenergie (vgl. 4.3.2).

---

<sup>1</sup> Hierbei handelt es sich um einen mikroskopisch kleinen "Meterstab", der bei abgeschaltetem Laser in den Bereich des Laserfokus eingebracht wird.

Die erhaltenen Kurven sind in Abb. 4.13 dargestellt. Es wird deutlich, daß für jede Partikelgröße ein unterschiedliches Konzentrationsspektrum abgedeckt wird. Es beträgt jeweils 2 - 3 Größenordnungen und reicht von wenigen ng/L für 22 nm große Polystyrol-Kolloide bis hin zu über 10 mg/L für 1020 nm Teilchen. In den meisten Fällen der Praxis sind die vorliegenden Proben zu konzentriert, so daß durch einfaches systematisches Verdünnen ein Konzentrationswert eingestellt werden kann, der eine für LIBD-Messungen vorteilhafte Breakdown-Häufigkeit im Bereich von 0,5 ergibt. Auf diese Weise steigt der erfaßbare Konzentrationsbereich erheblich.

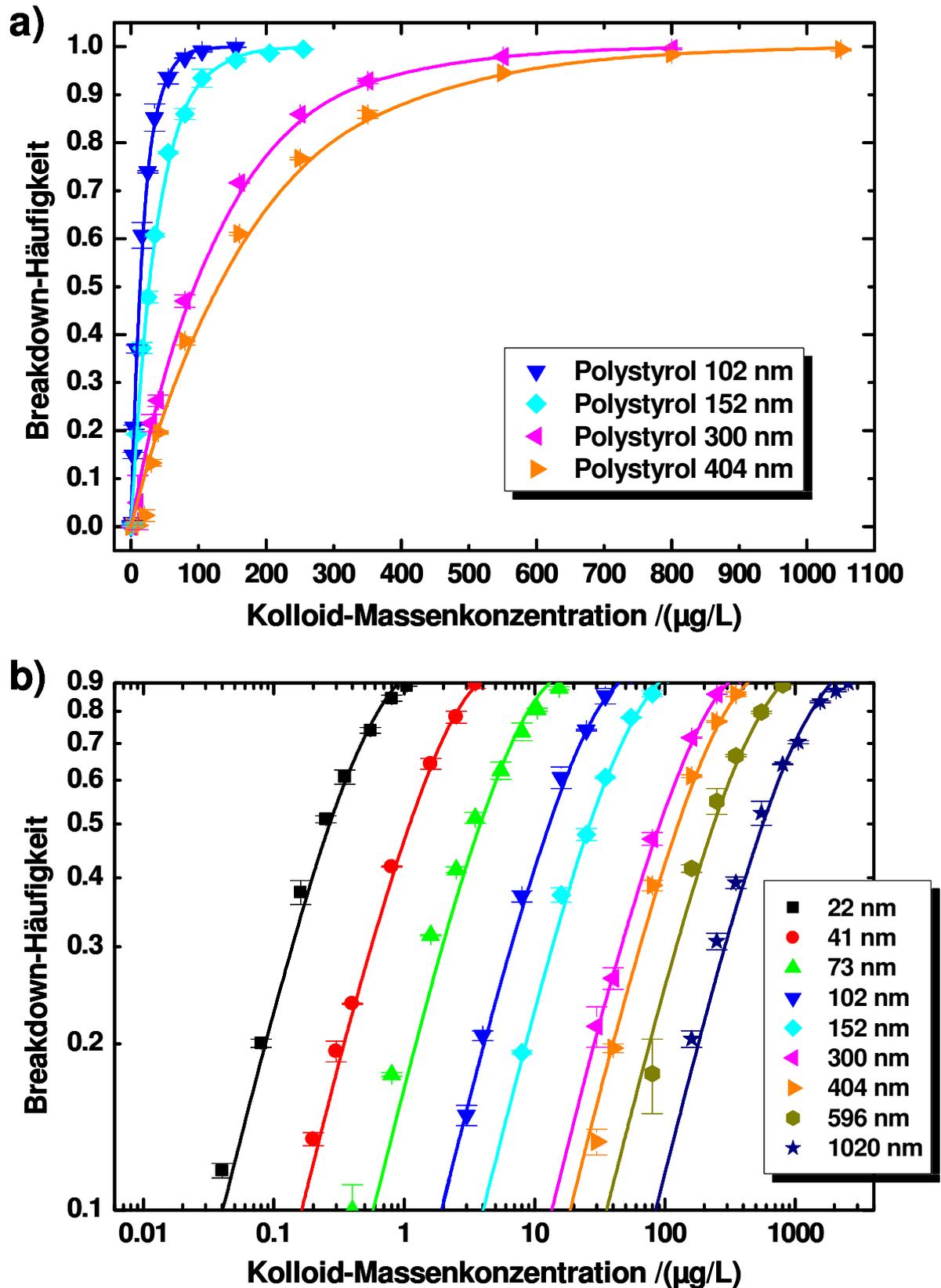
Die durchgezogenen Linien in Abb. 4.13 stellen nach SCHERBAUM et al. (1996) berechnete Werte dar; sie stimmen gut mit den experimentellen Daten überein. Die gleiche Literatur ermöglicht die Kalkulation der theoretischen, minimalen Partikelquerschnittsfläche  $C$ , an der unter den experimentellen Bedingungen gerade noch ein Breakdown-Ereignis ausgelöst werden kann, sowie der Strahltaile  $r_e$  ( $z' = 0$ ) (vgl. 3.3). Damit ist die LIBD-Instrumentierung vollständig kalibriert und parametrisiert und steht nach Eingabe der Daten in die Software für Messungen bereit.



The image shows a software dialog box titled "Gerätedaten eingeben" (Device data input). The dialog contains several input fields with labels and units, and two buttons at the bottom: "Sichern" (Save) and "Abbrechen" (Cancel). The text inside the dialog reads: "Passen Sie die Werte den tatsächlichen Begebenheiten an." (Adjust the values to the actual conditions).

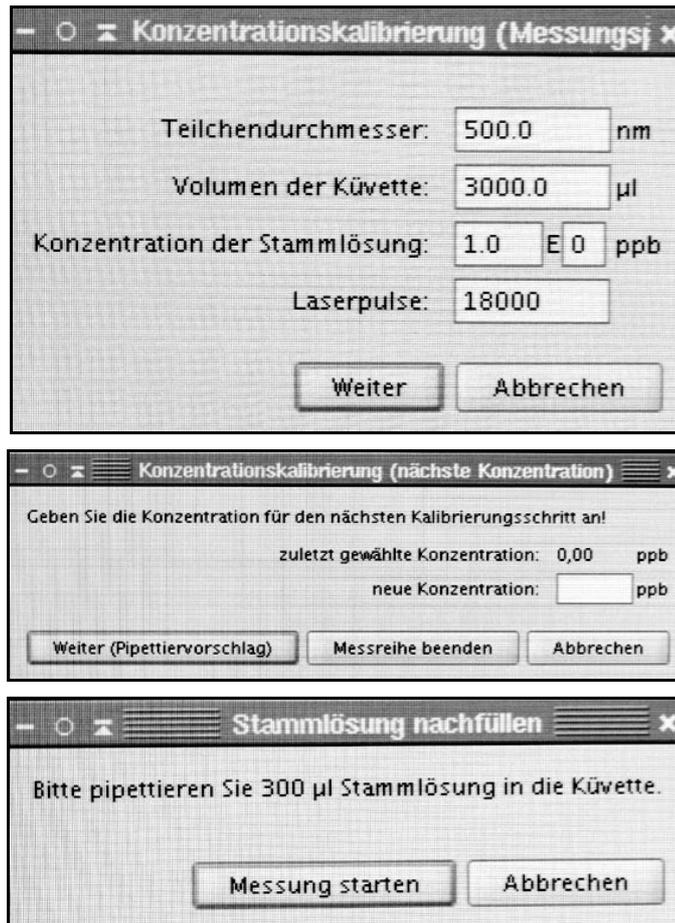
Parameter	Value	Unit
Wellenlänge ( $\lambda$ )	532	nm
Strahltaile ( $\omega$ )	3737.0	nm
min. Partikelquerschnitt ( $C$ )	734.95	nm <sup>2</sup>
Brechungsindex ( $n(\lambda)$ )	1.33	
Partikeldichte	1.05	kg/L
Dispersionsdichte	0.99701	kg/L

**Abb. 4.12:** Software-Dialog zur Eingabe der ermittelten Systemparameter.



**Abb. 4.13:** Konzentrationsabhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit bei fest eingestellter Laserpulsenergie (am Beispiel von Polystyrol-Kolloiden). Im Bereich von 0 bis rund 0,4 besteht ein weitgehend linearer Zusammenhang, dann knicken die Kurven ab und nähern sich asymptotisch der 1,0.

**a)** zeigt ausgewählte Konzentrationen bei linearer Achsenbeschriftung, **b)** ein größeres Spektrum bei doppeltlogarithmischer Auftragung. Die durchgezogenen Linien stellen nach SCHERBAUM (1996) berechnete Werte dar.



**Abb. 4.14:** Software-Dialoge zur Konzentrationskalibrierung. Die Konzentrationskalibrierung der NPA/LIBD-Instrumentierung wird von einem Assistenten begleitet, der den Prozeß einfach und effizient gestaltet und Fehler praktisch ausschließt.

Zur Berechnung der Teilchen-Massenkonzentration einer unbekannt Probe werden zunächst aus dem über die Zündlänge  $L_Z(P)$  ermittelten Durchmesser  $d$  die Querschnittsfläche  $A_P$  und das Volumen  $V_P$  der Partikel berechnet; ist die Teilchenform definiert und bekannt, kann diese berücksichtigt werden, ansonsten dient ein sphärisches Teilchen als Berechnungsgrundlage. Sodann erfolgt die Bestimmung des effektiven Fokusvolumens  $V_{F,eff.}(P)$  gemäß Gleichung (3-4) in Kapitel 3.3, und schließlich die Errechnung der Partikelanzahl pro Volumeneinheit mit Hilfe der experimentell bestimmten Breakdown-Häufigkeit durch Gleichung (3-6). Bei bekannter Teilchendichte kann diese in eine Partikelmassenkonzentration umgerechnet werden. Alle Rechenschritte werden von der Software automatisch nach Beendigung einer Messung durchgeführt; alle Ergebnisse stehen daher nur knapp 1 Sekunde später zur Verfügung.

## 4.4 Experimentelle und theoretische Randbedingungen

Dieses Kapitel enthält eine Zusammenstellung interessanter experimental-theoretischer Details im Zusammenhang mit der LIBD-Methode. Zu ihrem Verständnis ist die Kenntnis der grundsätzlichen Funktionsweise und Kalibrierung der Instrumentierung erforderlich.

### 4.4.1 Anzahl der erforderlichen Plasma-Ereignisse für LIBD-Messungen

Ein wesentlicher Punkt in Zusammenhang mit LIBD-Messungen ist die Frage, wie viele Plasma-Ereignisse detektiert werden müssen, um ein verlässliches Ergebnis zu erhalten<sup>1</sup>. Je weniger, desto kürzer wird vor allem bei verdünnten Proben mit niedriger Breakdown-Häufigkeit die benötigte Meßzeit. Zudem können bei langen Meßzeiten unter Umständen Artefakte auftreten (vgl. 4.4.3).

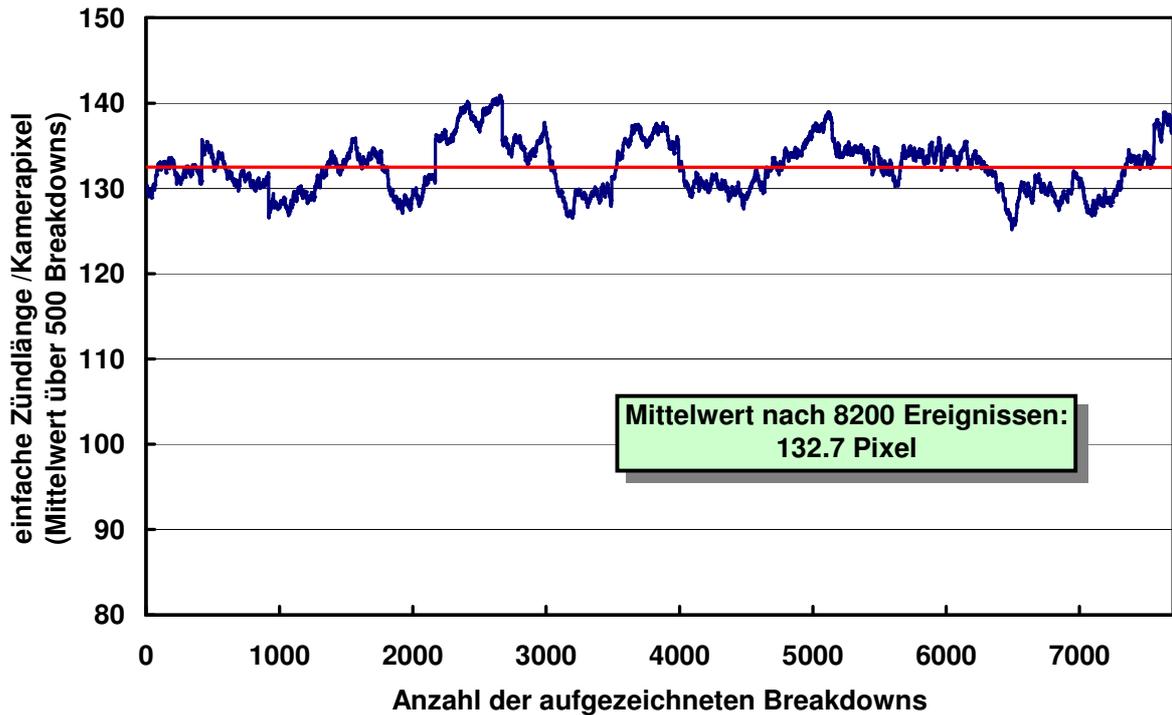
Betrachtet man Abb. 4.15, so erkennt man, daß die Plasma-Zündlänge<sup>2</sup> im Laufe einer Messung um einen Mittelwert schwankt. Die Stärke der Schwankung ist abhängig von der Anzahl der Plasma-Ereignisse, welche man zur Bildung eines "temporären" Mittels für die Auftragung heranzieht; je mehr Werte es sind, desto glatter verläuft die Kurve. Die wesentliche Erkenntnis aus Abb. 4.15 ist jedoch, daß es sich bei der Zündlänge um einen statistischen Wert handelt; im Laufe einer Messung ist demnach erwartungsgemäß keinerlei Trend der Kurve sichtbar. Es müssen also nur so viele Breakdowns aufgezeichnet werden, bis der Mittelwert der Zündlänge stabil bleibt.

Abb. 4.16 zeigt, wie sich der Mittelwert der Zündlänge im Laufe einer Messung entwickelt. Anders als bei Abb. 4.15 erfolgt die Berechnung dabei nicht über einen festen Block von 500 Werten, sondern stets vom ersten bis zum jeweiligen Wert auf der Abszisse. Es ist leicht zu erkennen, daß das Ergebnis bereits nach gut 1000 Bildern sehr nahe an dem Wert liegt, der nach gut 8000 Ereignissen erreicht wird.

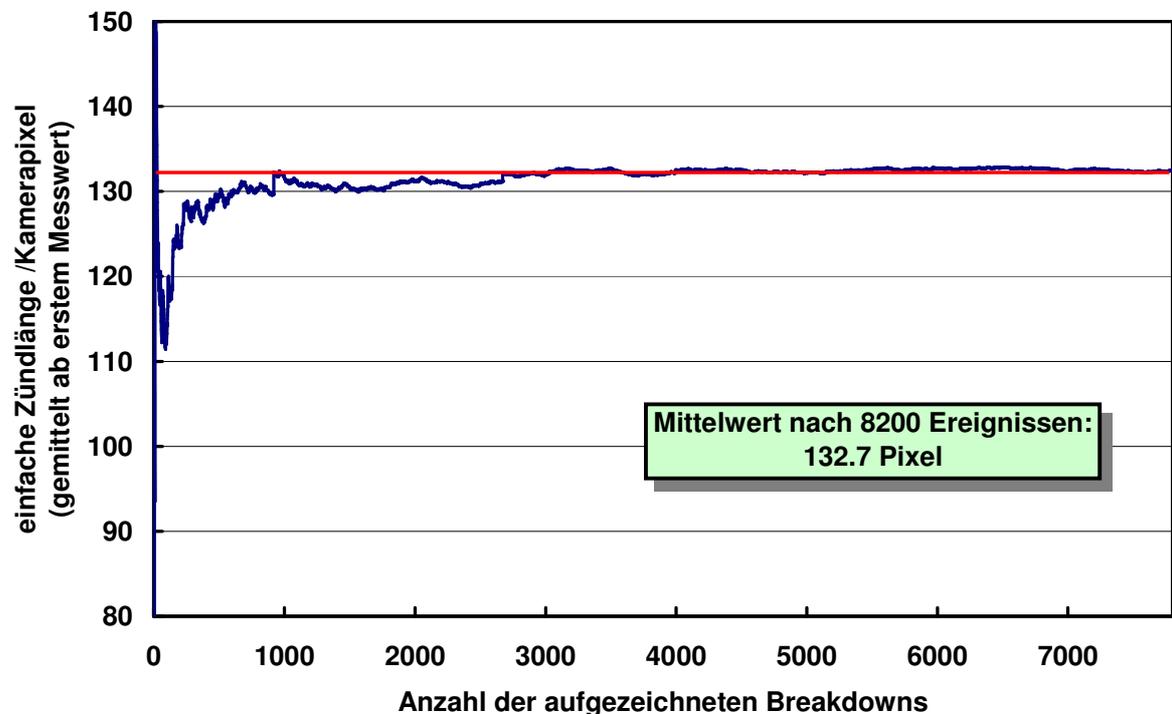
---

<sup>1</sup> In der Literatur wird lediglich von "einigen Tausend" bzw. im Bereich von 8000 Ereignissen gesprochen (z.B. Bundschuh, 1999).

<sup>2</sup> Die Zündlänge  $L_z(P)$  ist definiert als die  $\pm 3$ fache Standardabweichung der z-Koordinaten (= in Laserstrahlrichtung) aller aufgezeichneten Plasma-Ereignisse (vgl. 4.3.3). Für die Betrachtungen in diesem Kapitel wird der Faktor 6 der besseren Übersicht halber weggelassen und nur die "einfache" Zündlänge betrachtet. Auf die theoretischen Erkenntnisse hat dies keinerlei Einfluß.

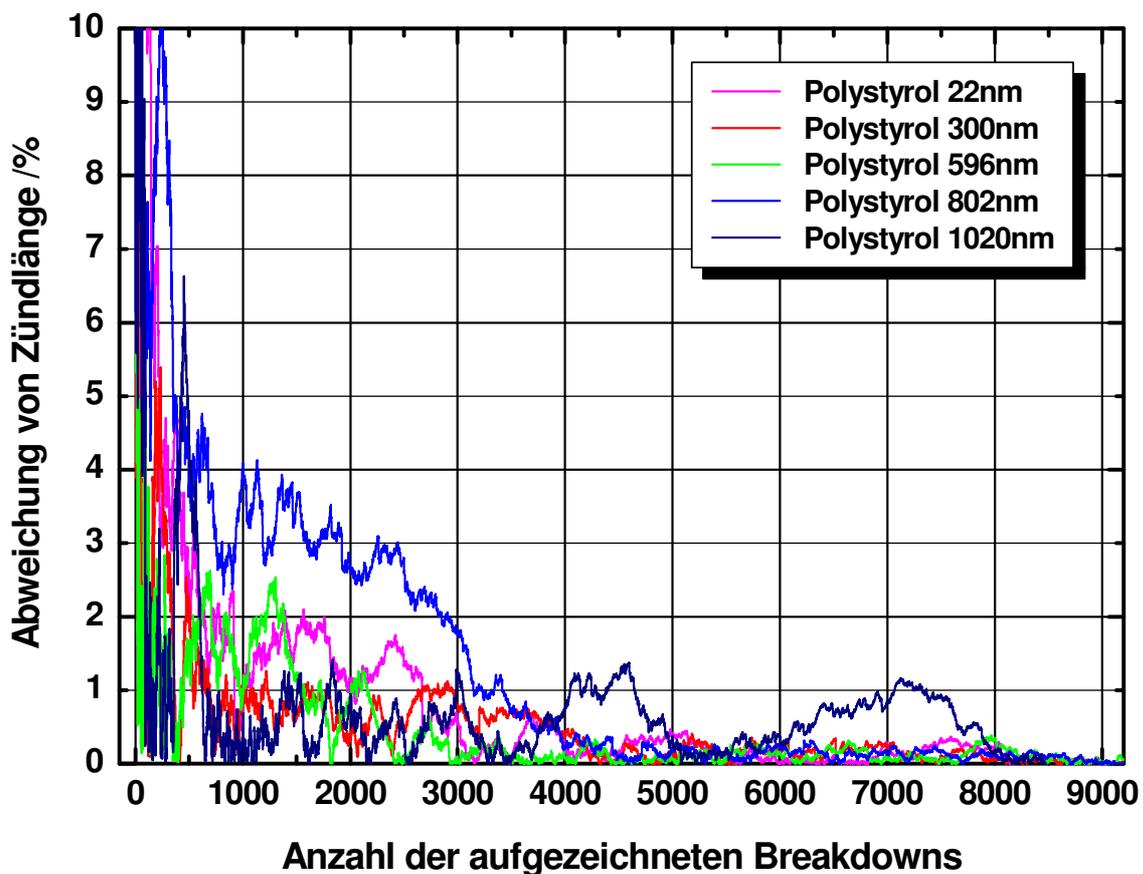


**Abb. 4.15:** Entwicklung der Zündlänge im Laufe einer LIBD-Messung. Der jeweils aktuelle Wert schwankt statistisch um einen Mittelwert. Der Kurvenverlauf ist prinzipiell für alle Partikelgrößen gleich und hier am Beispiel von 22 nm großen Polystyrol-Kolloiden dargestellt.



**Abb. 4.16:** Entwicklung der Zündlänge wie in Abb. 4.15, jedoch gemittelt ab dem ersten Meßwert. Bereits nach gut 1000 Breakdown-Ereignissen bleibt die Zündlänge partikelgrößenunabhängig stabil (hier am Beispiel von 22 nm Polystyrol-Kolloiden). Die Annäherung an den Endwert erfolgt zufällig entweder von oben oder von unten.

Noch deutlicher ist dies in Abb. 4.17 zu sehen. Hier ist der Betrag der prozentualen Abweichung der aktuellen Zündlänge von derjenigen nach Mittelung über mehr als 8000 Breakdown-Ereignisse aufgetragen; am Ende wird er naturgemäß Null. Die aktuelle Zündlänge entspricht dabei wiederum dem Mittel über die Ereignisse vom ersten bis zum jeweils aktuellen, auf der Abszisse angegebenen Breakdown. Definiert man den Meßwert nach gut 8000 Ereignissen als "wahren Wert", dann ist die Genauigkeit der Zündlängen- und damit der Partikelgrößenbestimmung bereits nach nur 500 - 1000 Plasma-Ereignissen typischerweise besser als 97%. Nach rund 1500 Breakdowns liegt die Abweichung unter 2%, und ab 3000 Ereignissen bewegt sie sich im Bereich von 1%.



**Abb. 4.17:** Prozentuale Abweichung des aktuellen Wertes der Zündlänge vom Endwert nach über 8000 Breakdown-Ereignissen. Bereits nach 1500 Ereignissen liegt sie typischerweise unter 2%. Gezeigt ist ferner ein eher atypisches Beispiel (hellblaue Linie, 802 nm), hier wird erst nach 3000 Breakdowns die 2%-Marke unterschritten. Für praktische Messungen sind demnach 2000 - 3000 Ereignisse ausreichend.

Es gibt eher atypische Fälle, in denen die Zündlänge stärker als üblich schwankt; einen solchen Fall zeigt die hellblaue Kurve in Abb. 4.17. Hier wird die 2%-Marke erst nach knapp 3000 Ereignissen unterschritten. Insgesamt läßt sich aus den Untersuchungen folgern, daß in aller Regel eine Zahl von 2000 - 3000 Breakdowns ausreicht, um die Partikelgröße ausreichend genau zu ermitteln. Dies gilt unabhängig von der Größe der Partikel in der Probe.

**Tab. 4.3:** Meßzeit in Abhängigkeit der gewünschten Zahl an Breakdown-Ereignissen bei unterschiedlichen Breakdown-Häufigkeiten einer Probe (Laser-Repetitionsrate 20 Hz). In der Praxis wird eine Breakdown-Häufigkeit im Bereich von 0,50 angestrebt.

Meßzeit für	bei Breakdown-Häufigkeit						
	0,10	0,20	0,30	0,40	0,50	0,60	0,70
<b>2000 Breakdowns</b>	16,7 min.	8,3 min.	5,6 min.	4,2 min.	3,3 min.	2,8 min.	2,4 min.
<b>2500 Breakdowns</b>	20,8 min.	10,4 min.	6,9 min.	5,2 min.	4,2 min.	3,5 min.	3,0 min.
<b>3000 Breakdowns</b>	25,0 min.	12,5 min.	8,3 min.	6,3 min.	5,0 min.	4,2 min.	3,6 min.

In einer weiteren Entwicklungsstufe der NPA/LIBD-Instrumentierung wird die Zündlänge während einer laufenden Messung ständig neu berechnet werden. Ein entsprechender mathematischer Algorithmus ermöglicht eine beständige Aktualisierung mit jedem neuen Plasma-Ereignis; bislang konnte die Berechnung erst nach Vorliegen aller Plasma-Koordinaten und damit nach Beendigung einer Messung erfolgen. Auf diese Weise kann zukünftig eine Messung bei ausreichender Stabilität der Plasma-Zündlänge (statistische Schwankung bleibt über einen bestimmten Zeitraum unter einem definierten Schwellenwert) vom Programm auch automatisch beendet werden.

#### 4.4.2 Einfluß der Partikelgrößenverteilung auf die Energiekurve

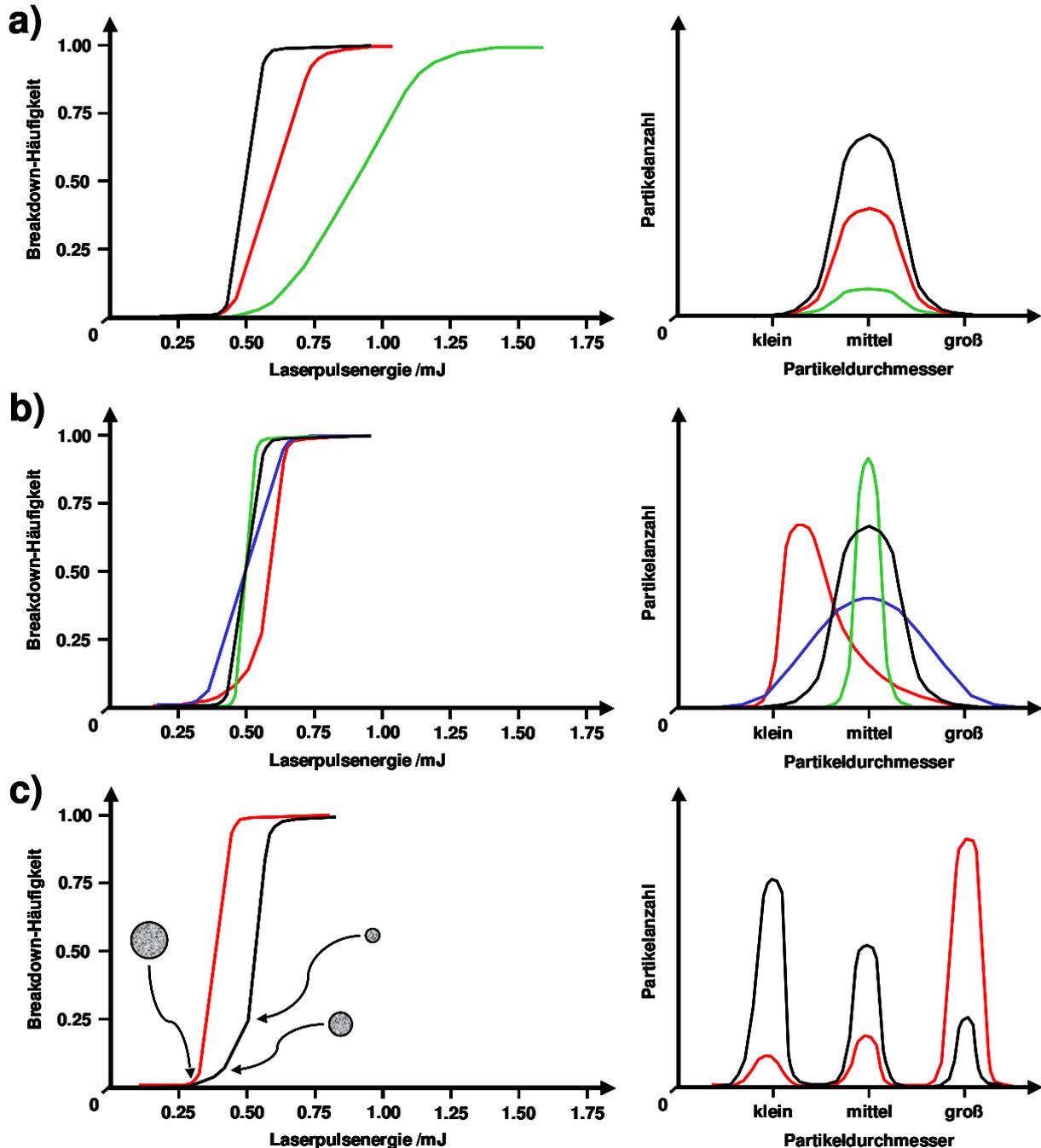
Einer der größten Kostenfaktoren einer LIBD-Instrumentierung ist die 2D-optische Erfassung und Auswertung der Plasma-Zündlängen. Es wäre daher vorteilhaft, die Partikelgröße auf andere Art und Weise zu ermitteln.

AJIRO et al. (1992) haben versucht, mittels eines Photomultipliers aus der Verzögerungszeit und Intensität der Plasmabildung auf die Partikelgröße zu schließen. Hier konnte jedoch u.a. aufgrund der limitierten Auflösung des Multipliers lediglich zwischen 40 nm und 3000 nm großen Partikeln unterschieden werden.

Zur Registrierung der Breakdown-Ereignisse ist es ausreichend, an die Seitenwand der Meßzelle einen vergleichsweise kostengünstigen piezoelektrischen Detektor anzupressen; er registriert die mit der Plasmabildung einhergehende, deutlich vernehmbare Schockwelle. Da die Signalintensität eines solchen Detektors aber sowohl von der Partikelgröße als auch der Konzentration beeinflusst wird, ist auf diese Weise primär ebenfalls keine Größenbestimmung möglich (Kitamori et al., 1988 und 1989a; Knopp, 1996; Scherbaum et al., 1996).

Ein weiterer Ansatz besteht darin, die Breakdowns durch einen piezoelektrischen Detektor zu erfassen und allein aus dem Verhalten der Breakdown-Häufigkeit bei Veränderung der Laserpulsenergie (also der Energiekurve) auf die Partikelgröße und -konzentration zu schließen. Das ist grundsätzlich möglich, allerdings führt diese

Methode nicht in allen Fällen zum Erfolg; weiterhin hängt ihre Zuverlässigkeit stark von der Genauigkeit ab, mit der die experimentellen Parameter eingestellt bzw. erfaßt werden können. Im folgenden soll exemplarisch gezeigt werden, wie sich unterschiedliche Partikelgrößenverteilungen auf den sigmoidalen Verlauf der Energiekurve auswirken.



**Abb. 4.18:** Einfluß der Partikelgrößenverteilung auf den Verlauf der Energiekurve anhand verschiedener Modellfälle. Die Ableitung von Partikelgröße und -konzentration aus der Kurvenform ist mit Ungenauigkeiten verbunden und nicht in allen Fällen möglich.

Abb. 418a zeigt eine symmetrische Partikelgrößenverteilung sowie die mögliche korrespondierende Energiekurve (schwarze Linie). Verdünnt man diese Dispersion, so bleibt die Form der Größenverteilung an sich erhalten, nur fallen die Konzentrationen entsprechend geringer aus (rote Linie). Die zugehörige Energiekurve fällt in Folge dessen flacher aus, die Breakdown-Schwelle (Punkt des Kurvenanstiegs) allerdings bleibt gleich. Erst bei starker Verdünnung (grüne Linie) beginnt die Energiekurve so flach zu steigen, daß die Ermittlung der Breakdown-Schwelle merklich ungenau wird und die Kurve sich effektiv in Richtung der in Abb. 418a nicht eingezeichneten (partikelfreien) Reinstwasserkurve hin zu höheren Laserpulsenergien zu verschieben beginnt.

In Abb. 4.18b ist die Auswirkung symmetrischer, jedoch verschieden breiter Partikelverteilungen zu erkennen. Gezeigt ist ferner eine asymmetrische Verteilung (rote Kurve). Es wird deutlich, daß die Breakdown-Schwelle durch die größten in der Dispersion vorliegenden Partikel bestimmt wird; ihre Konzentration bzw. Größenverteilung beeinflusst im Prinzip lediglich die Steigung der Kurve. Je enger eine Größenverteilung, desto "kompakter" und steiler verläuft die korrespondierende Energiekurve. Prinzipiell ist es daher möglich, aus dem Punkt des Kurvenanstiegs (Breakdown-Schwelle) bzw. der Kurvensteigung auf die Partikelgröße bzw. die Konzentration zu schließen (Walther et al., 2002; Bitea et al., 2003a und 2003b; Bolz et al., 1996.).

Abb. 4.18c zeigt beispielhaft Energiekurven für multimodale Partikelgrößenverteilungen. Anhand der schwarzen Kurve ist leicht zu erkennen, daß es zu einer Zunahme der Steigung kommt, sobald die Flächenleistungsdichte erreicht ist, um auch an den Teilchen der nächstkleineren Partikelfraktion ein Plasma zu zünden. Aus dem jeweiligen Energiewert (Breakdown-Schwelle) läßt sich die Größe der zugehörigen Teilchen abschätzen. Würde man Energiekurven mit genügender Genauigkeit aufzeichnen, so sollte es möglich sein, aus derartigen "Feinstrukturen" in gewissen Grenzen auf eine Partikelgrößenverteilung schließen zu können. Dies setzt allerdings voraus, daß die Probe kein kontinuierliches Spektrum an Partikelgrößen enthält, sondern diskrete, jeweils möglichst monomodale Partikel.

Wie zudem bei Betrachtung der roten Linie deutlich wird, funktioniert die Methode nur dann, wenn die größeren Partikel, welche für die Breakdown-Schwelle maßgebend sind, mengenmäßig nicht dominieren. Ansonsten verläuft die sigmoidale Kurve zu steil, so daß eventuelle "Feinstrukturen" nicht mehr erkennbar sind. Das Problem tritt generell dann auf, wenn größere Partikel zahlreicher vorhanden sind als kleinere. In natürlichen aquatischen Systemen nimmt die Kolloidanzahl mit abnehmendem Durchmesser zwar in aller Regel zu, allerdings kann es beispielsweise durch Partikelagglomeration leicht zu einer Umkehr der Verhältnisse kommen. Weiterhin erfordert die Methode eine sehr feine und genaue Einstellung und Regelung der Laserpulsenergie. Falls die Energiekurve flach zu steigen beginnt, wird die Bestimmung der Breakdown-Schwelle leider ebenfalls ungenauer.

### 4.4.3 Einfluß weiterer experimenteller Parameter

#### Repetitionsrate des Lasers

Je höher die Repetitionsrate des eingesetzten Lasersystems, d.h. je mehr Pulse pro Sekunde es erzeugen kann, desto kürzer wird die Meßzeit. Die maximal mögliche Repetitionsrate in Bezug auf LIBD-Messungen wird durch drei Faktoren bestimmt:

- 1) Maximale Repetitionsrate des Lasers an sich.
- 2) Erforderliche elektronische Verzögerung (Puls-Delay) zur optischen Erfassung eines Plasma-Ereignisses.
- 3) Gegenseitige Beeinflussung von Plasma-Ereignissen.

#### **Zu Punkt 1:**

Viele kommerziell erhältliche, gepulste Lasersysteme arbeiten im kHz- und MHz-Bereich. Die Auswahl an Systemen im Hz-Bereich ist beschränkt, dennoch gibt es LIBD-geeignete Geräte, die mehr als 20 Hz schaffen.

#### **Zu Punkt 2:**

Das vom Laser erzeugte TTL-Signal wird als Master-Trigger benutzt und muß solange verzögert werden, daß der Kamera-Verschluß genau dann eine sinnvolle Zeit öffnet, wenn das mögliche Plasma in der Küvette gerade gut ausgebildet ist. Bei der vorliegenden und auch früheren Apparaturen liegt diese Zeitspanne im Bereich von fast 50 ms. Technisch bedeutet dies, daß maximal an die 20 Pulse pro Sekunde erzeugt werden können, weil diese sich sonst überlappen bzw. überholen; der vorherige Puls wäre noch nicht zur Kamera losgeschickt (da noch in der "Verzögerungsschleife"), während der nächste Master-Trigger bereits eintrifft. Durch eine "Memoryfunktion" (alternierende Verarbeitung der Signale auf mehreren parallelen Kanälen) ließen sich in der Praxis auch höherfrequente Pulsfolgen theoretisch sogar beliebig lange verzögern, jedoch ist dies vergleichsweise aufwendig umzusetzen und daher bei der vorliegenden Instrumentierung auch nicht realisiert.

#### **Zu Punkt 3:**

Übersteigt die Repetitionsrate einen kritischen Wert, dann wird das tatsächliche Meßvolumen (= Fokusvolumen) nicht ausreichend schnell ausgetauscht, bevor der nächste Laserpuls eintrifft. Dies kann zum einen zu erneuten Plasma-Zündungen an Überresten eines zuvor nicht vollständig ionisierten Partikels führen, weiterhin können die im Rahmen der Plasma-Zündung entstehenden Gasblasen das Laserlicht streuen und dadurch die Energie im Laserfokus herabsetzen. Beides führt zu Meßartefakten; die Wahrscheinlichkeit dafür ist um so höher, je mehr Laserpulse pro Sekunde erzeugt werden. In der Praxis dürfte die sinnvolle Obergrenze bei nicht mehr als 30 Hz liegen. Darüber hinaus verbessern ließen sich die Verhältnisse vermutlich dann, wenn Durchflußmeßzellen eingesetzt werden.

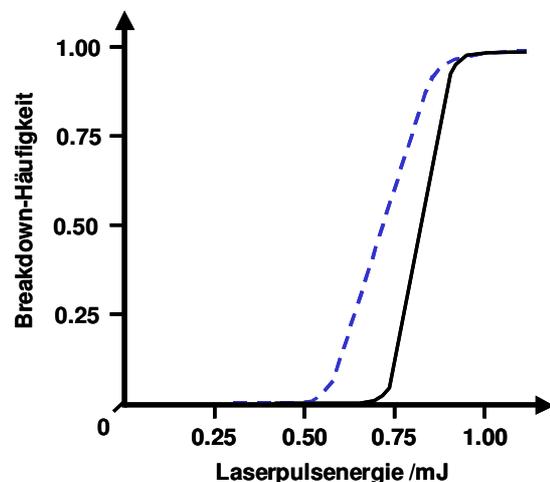
### Artefakte durch zerbrechende Partikel

Dies steht auch in Zusammenhang mit der Repetitionsrate des Lasers. Es ist möglich, daß vor allem größere Partikel im  $\mu\text{m}$ -Bereich nur teilweise in den inneren, höherenergetischen Bereichen des Laserfokus ragen, wenn ein Laserpuls eintrifft. Abhängig von der bestrahlten Partikelfläche und der Zahl der ionisierten Elektronen kommt es zu einer Plasma-Zündung an nur einem Teil des Partikels – für die Zündlängenbestimmung an sich ist dies nicht kritisch, jedoch kann der Vorgang zu einer Zersplitterung des Teilchens führen. Wird das tatsächliche Meßvolumen (= Fokusvolumen) nicht schnell genug durch Diffusion ausgetauscht, dann erfolgt unter Umständen durch den nächsten Laserpuls an den Splittern eine erneute Plasma-Zündung. Der beschriebene Effekt ist mit bloßem Auge zu beobachten, wenn man von der Seite in die Meßzelle blickt<sup>1</sup>. Bei diesem Phänomen handelt es sich um ein das Meßergebnis beeinflussendes Artefakt.

Sofern bekannt ist, daß größere Teilchen im  $\mu\text{m}$ -Bereich in nennenswertem Umfang in einer Probe enthalten sind, empfiehlt sich deren Abtrennung, beispielsweise durch Filtration. Alternativ ist die Verwendung einer Durchflußzelle denkbar; abhängig von Größe und Geometrie der Meßzelle sind bereits geringe Flußraten von deutlich unter 1 mL/min. ausreichend, um den Effekt zu unterdrücken.

### Einfluß der Meßzelle

Energiekurven werden aufgezeichnet, indem man ausgehend von einem Startwert die Laserpulsenergie kontinuierlich erhöht, bis die Breakdown-Häufigkeit von anfänglich Null auf 1,0 angestiegen ist (vgl. 4.3.2). Erniedrigt man anschließend die Energie wieder kontinuierlich, so stellt man eine Hysterese fest, wie sie in Abb. 4.19 schematisch dargestellt ist.



**Abb. 4.19:** Schematische Darstellung der Hysterese bei der Aufzeichnung von Energiekurven. Der Effekt verschwindet, wenn Durchflußmeßzellen eingesetzt werden.

Damit einher geht die Beobachtung, daß die Breakdown-Häufigkeit bei lang andauernden Messungen von selbst zunehmen kann. Der Effekt tritt ggf. merklich erst nach 20 bis 30 Minuten auf,

und auch nur bei relativ hohen Breakdown-Häufigkeiten<sup>2</sup>. Für LIBD-Messungen mit Breakdown-Häufigkeiten in diesem Bereich ist dies insofern *nicht* von Bedeutung, als

<sup>1</sup> Nicht zu verwechseln mit einer Streuung des Laserlichtes an entstandenem Gasbläschen.

<sup>2</sup> Die geschilderten Beobachtungen gelten für die bestehende Anlage bei einer Repetitionsrate des Lasers von 20 Hz. Die Effekte werden – sogar ausgeprägter – auch dann beobachtet, wenn die Breakdown-Häufigkeit von beispielsweise 0,5 in Reinstwasser erzeugt wird, und zwar durch

die erforderliche Anzahl an Plasma-Ereignissen für eine Messung bereits nach weniger als 5 min. erreicht ist (Repetitionsrate 20 Hz).

Die geschilderten Beobachtungen treten nicht nur bei Küvetten auf, bei denen die Wände verklebt sind (dies ist üblich, da sich die Seiten auf diese Weise exakter planparallel ausrichten lassen); sie sind auch dann zu beobachten, wenn Küvetten mit nach einem speziellen Verfahren verschweißten Seitenwänden (3/ST/Q/10, Starna GmbH) eingesetzt werden. Eine Kontamination der Probe durch sich aus der Küvetten-Verklebung lösende Kolloide scheidet demnach aus. Durch die hohen eingetragenen Energien und die im Zusammenhang mit der Plasma-Bildung auftretenden Schockwellen ist davon auszugehen, daß es im Laufe einer Messung vor allem bei hohen Breakdown-Häufigkeiten in endlicher Zeit zu Materialablösungen von den Küvettenwänden kommt. Das Phänomen wurde bei neuen ebenso wie bei länger in Gebrauch befindlichen Küvetten beobachtet, allerdings nicht quantitativ verglichen. Es läßt sich vollständig unterdrücken, wenn Durchflußzellen statt normaler Küvetten eingesetzt werden. Geringe Flußraten von unter 1 mL/min. sind hierzu ausreichend.

#### Messung optisch trüber Proben

Die Messung optisch trüber Proben führt zu einer optisch deutlich erkennbaren Streuung des Laserlichtes und damit zu einer nicht quantifizierbaren Veränderung der Energiedichte im Laserfokus. Eine nicht abschätzbare Beeinflussung des Meßergebnisses ist die Folge. Optisch trübe bzw. generell sichtbar streuende Proben sind demnach stets entsprechend zu verdünnen, auch wenn sie ohnehin nur Partikel in geringer Konzentration enthalten. In vielen Fällen steigt durch das Verdünnen allerdings die Breakdown-Häufigkeit, weil durch die verminderte Ausstreuung von Licht die Energiedichte im Laserfokus höher wird und damit die Kolloide leichter und gemäß der Kalibrierung zünden.

#### **4.4.4 Möglichkeit der 3D-optischen Detektion von Plasma-Ereignissen**

Es gibt Ansätze, die Detektion der Plasma-Lichtblitze nicht nur akustisch über piezoelektrische Detektoren oder mittels einer 2D-Kamera/Mikroskop-Einheit durchzuführen, sondern zwei rechtwinklig zueinander angeordnete CCD-Kameras zu verwenden und dadurch ein dreidimensionales Bild des Laserfokus zu erhalten. Dazu ist ein relativ hoher experimenteller und technischer Aufwand erforderlich. Der Vorteil einer derartigen Apparatur besteht darin, daß bei hohen Breakdown-Häufigkeiten von über 0,80 - 0,90 dicht benachbarte Plasma-Ereignisse im Gegensatz zur 2D-Detektion noch als getrennte Plasmen wahrgenommen werden

---

entsprechende Erhöhung der Laserpulsenergie. Das Phänomen ist demnach nicht auf Artefakte wie z.B. durch zerbrochene Partikel eines Kolloid-Standards zurückzuführen.

(geringere Koinzidenz). Auf diese Weise soll ein erheblich größerer Konzentrationsbereich ohne Kalibrierung abgedeckt werden können (Walther et al., 2002). Da Proben für die LIBD in der Regel ohnehin zu konzentriert sind und auf eine für Messungen günstige Breakdown-Häufigkeit von ca. 0,50 verdünnt werden, ist der Nutzen in der Praxis fraglich. Vorteile dieser Anordnung kommen dann zum Tragen, wenn die LIBD als *online*-Detektor bei fester Laserpulsenergie verwendet wird.

Die Auswertung erfolgt bei WALTHER et al. nach einem erweiterten Modell von SCHERBAUM, das jedoch bislang nicht publiziert wurde. Es werden Energiekurven der Probe aufgezeichnet, aus der Breakdown-Schwelle wird eine Information über die Partikelgröße erhalten, aus der Steigung der Kurve eine Massenkonzentration bestimmt (Anwendung in BOLZ et al., (1996)). Da die Breakdown-Schwelle allerdings ein Maß für den maximalen Partikeldurchmesser in einer Probe darstellt, wird der mit diesem Modell ermittelte Durchmesser bei multimodalen Dispersionen stark durch die größeren Teilchen bestimmt (vgl. 4.4.2).

Die Ermittlung einer Partikelgrößenverteilung mittels 3D-optischer Detektion ist nicht möglich. Zwar läßt sich aufgrund der Kenntnis der exakten räumlichen Position eines Plasma-Ereignisses im Laserfokus die Flächenleistungsdichte berechnen, welche zur Plasma-Zündung geführt hat, jedoch gibt dies keinerlei Aufschluß über die Größe des auslösenden Partikels. Der Grund ist, daß Teilchen eines bestimmten Partikeldurchmessers bis zu einer maximalen Entfernung vom Punkt des stärksten Fokus und damit höchster Energiedichte zünden können – aber eben in diesem gesamten Bereich. Aus dem Auftreten eines Einzelereignisses an einem bestimmten Punkt des Laserfokus läßt sich daher nicht auf dessen Größe rückschließen. Die LIBD basiert auf der statistischen Auswertung der Breakdown-Ereignisse; dies gilt für die 3D-optische Detektion in gleichem Maße.

## 5. Weiterentwicklung der LIBD-Methode

### 5.1 Entwicklungsziel und Systemanforderungen

Die Steuerung bisheriger LIBD-Instrumentierungen basierte im wesentlichen auf einer 1996 geschaffenen Soft-/Hardwarelösung. Diese ermöglichte zwar einen grundsätzlichen Betrieb, war jedoch wenig komfortabel zu bedienen; zudem erfolgen Datenaufzeichnung und -auswertung getrennt, was zeitraubend war und die Apparatur vergleichsweise ineffizient machte. Die Kernpunkte dieser Steuerung waren:

- Die Hardware wurde per Hand bedient.
- Die Meßwerterfassung erfolgte per Computer über ein mittels Makros modifiziertes, kommerzielles Bildverarbeitungsprogramm (Optimate 6.5, Media Cybernetics, USA). Messungsparameter wurden nicht automatisch ermittelt.
- Die weitere Auswertung der Bilddaten erfolgte manuell durch eine Kalkulationssoftware wie z.B. MS Excel (Microsoft GmbH) oder Origin (OriginLab Corporation).
- Eine direkte Visualisierung der Daten war nicht möglich.

Als Schwerpunkt dieser Arbeit sollte daher eine komplett neue Steuerung der gesamten LIBD-Instrumentierung einschließlich aller verwendeten Hardware-Komponenten entwickelt werden. Dabei sollten auch alle neuen Erkenntnisse in Bezug auf die LIBD-Methode (vgl. Kapitel 6) berücksichtigt und eine zukünftige Ausbaumöglichkeit vorgesehen werden.

Das zweijährige Projekt wurde in Zusammenarbeit mit den Firmen BTE I&V GmbH & Co. KG (Großwalbur) und Die Softwareschneiderei GmbH (Karlsruhe) realisiert. In Zusammenarbeit mit erstgenanntem Partner wurde die Hardwaresteuerung entwickelt und programmiert, letzteres Unternehmen war für die Erstellung der PC-Software auf LINUX-Basis nach unseren Vorgaben verantwortlich.

Die Grundanforderungen an die zu entwickelnde Steuerung lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Echtzeitsystem auf LINUX-Basis
- Einfachst möglicher Aufbau und Struktur
- Erweiterungsmöglichkeit
- Neuentwicklung einer Regelung der Laserpulsenergie
- Weitgehende Automatisierung der Anlagenkalibrierung
- Vollständige Automatisierung des Meßbetriebes
- Verkürzung der Meßzeit durch *on-the-fly*-Verarbeitung der Bilddaten<sup>1</sup>

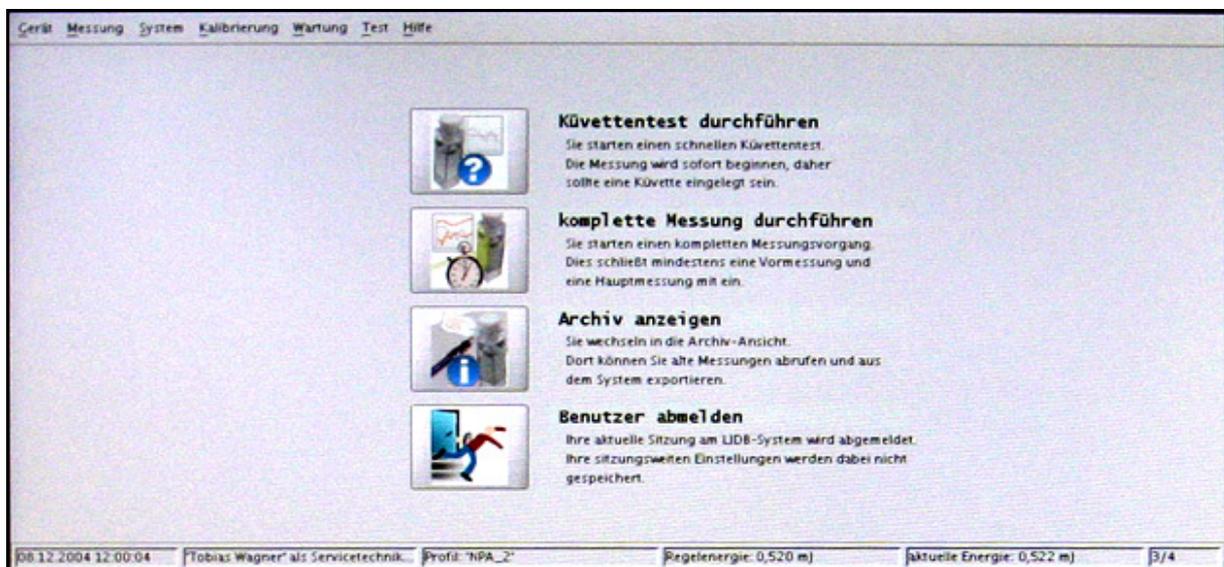
---

<sup>1</sup> Die Auswertung erfolgt parallel zur Datenerfassung, so daß unmittelbar nach Ende der Messung das Ergebnis dargestellt wird.

- Schaffung eines Modus für Durchflußmessungen<sup>1</sup>
- Visualisierung der Meßdaten
- Ausgabe der Meßdaten auf einen Drucker
- Leistungsfähige Benutzerschnittstelle (hoher Bedienkomfort und Stabilität)
- Konformität mit GLP und GMP, soweit möglich<sup>2</sup>
- Berücksichtigung aktueller Erkenntnisse in Zusammenhang mit der LIBD-Methode (Einfluß von Partikelmaterial und Geometrie)
- Schaffung eines leistungsfähigen Archivsystems
- Schaffung einer *remote*-Benutzerschnittstelle<sup>3</sup>
- Vorbereitung der Anbindung eines Probenwechslers

## 5.2 Entwicklung einer Software-Steuerung

Einige Teile der neuen Software wurden bereits im vorangehenden Kapitel im Rahmen der Kalibrierung vorgestellt. Der speziell entwickelte Durchflußmodus der Instrumentierung wird gesondert in Kapitel 6.4 ausführlicher besprochen. Im folgenden wird auf die genannten Bereich daher nur kurz eingegangen. Eine tabellarische Übersicht über alle Menüfunktionen findet sich in Tab. 5.1 am Ende dieses Kapitels.



**Abb. 5.1:** Screenshot der übersichtlichen Benutzeroberfläche des NPA/LIBD in der Version 3.1.12. Die Prozesse Küvettenreinheits-Schnelltest, komplette Messung, Archiv und Abmeldung sind über entsprechende Schaltflächen auf dem Desktop direkt und damit besonders schnell zugänglich.

<sup>1</sup> Aufzeichnung der Breakdown-Häufigkeit in Echtzeit. Die Instrumentierung kann dadurch mit anderen Analysemethoden gekoppelt und als *online*-Detektor eingesetzt werden.

<sup>2</sup> GLP = **G**ute **L**abor**p**raxis, GMP = **G**ute **M**eß**p**raxis. Dies beinhaltet eine Benutzer- und Rechteverwaltung, die Art der Anzeige und Speicherung der Messergebnisse, sowie ein programminternes Logbuch, das die wesentlichen Schritte eines jeden Benutzers nachvollziehbar macht. Im Fehlerfall kann es ferner zur Diagnose dienen.

<sup>3</sup> Zur Fernbedienung des Systems von einer zentralen Prozeßleitstelle aus.

### Benutzerverwaltung

Die Software auf Basis des Betriebssystems LINUX (vgl. Anhang 9.1) umfaßt drei Benutzerebenen, vom Meßtechniker über den Administrator bis hin zum Servicetechniker. Während ersterem alle zum sicheren Betrieb der Maschine notwendigen Funktionen zur Verfügung stehen, verfügt der Administrator über zusätzliche Funktionen, die neben der Benutzerverwaltung auch das System beeinflussen. Dem Servicetechniker schließlich ist es möglich, sämtliche für den Meßbetrieb relevanten Parameter zu editieren.

### Messung und Auswertung

Die Steuersoftware ermöglicht mit Ausnahme des Probenwechsels einen vollautomatischen Betrieb (die Anbindung eines Probenwechslers ist möglich). Dies beinhaltet nach einer Reinheitsprüfung für Küvetten eine "Vormessung" zur Ermittlung der Breakdown-Häufigkeit einer unbekannt Probe; ist diese zu hoch, muß die Probe verdünnt werden, ist sie zu gering, kann eine Aufkonzentrierung erfolgen. Im Anschluß folgt die "Hauptmessung"; auch hier können alle relevanten Parameter wie Probenbezeichnung, Kalibrierprofil, Stabilisierungsverzögerung<sup>1</sup>, die gewünschte Zahl aufzuzeichnender Plasma-Ereignisse, Meßdauer<sup>2</sup> sowie Anmerkungen editiert werden. Ansonsten werden Standardwerte, die einen sicheren Meßbetrieb gewährleisten, vom System vorgegeben.

Eine laufende Messung kann bei Bedarf sowohl abgebrochen als auch vorzeitig beendet und ausgewertet werden<sup>3</sup>. Der Verlauf einer Messung wird durch Fortschrittsbalken und eine Restzeitanzeige<sup>4</sup> visualisiert, zusätzlich werden die aktuelle Breakdown-Häufigkeit, Zahl der Breakdowns pro Sekunde sowie der Regelverlauf der Laserenergie angezeigt. Bereits während der Messung erfassen die Algorithmen zur Bildauswertung die Schwerpunktkoordinaten der Plasma-Ereignisse eines jeden Kamerabildes, zusammen mit ihrer Helligkeit und Flächenausdehnung; entsprechend des gewählten Kalibrierprofils wird ein mittlerer Äquivalentdurchmesser ausgegeben. Auch die Teilchenform kann in die Auswertung mit einfließen (Standard sind sphärische Partikel), es stehen mehrere Formen zur Auswahl; ggf. kann jede beliebige, mathematisch beschreibbare Gestalt in die Zusammenstellung aufgenommen werden.

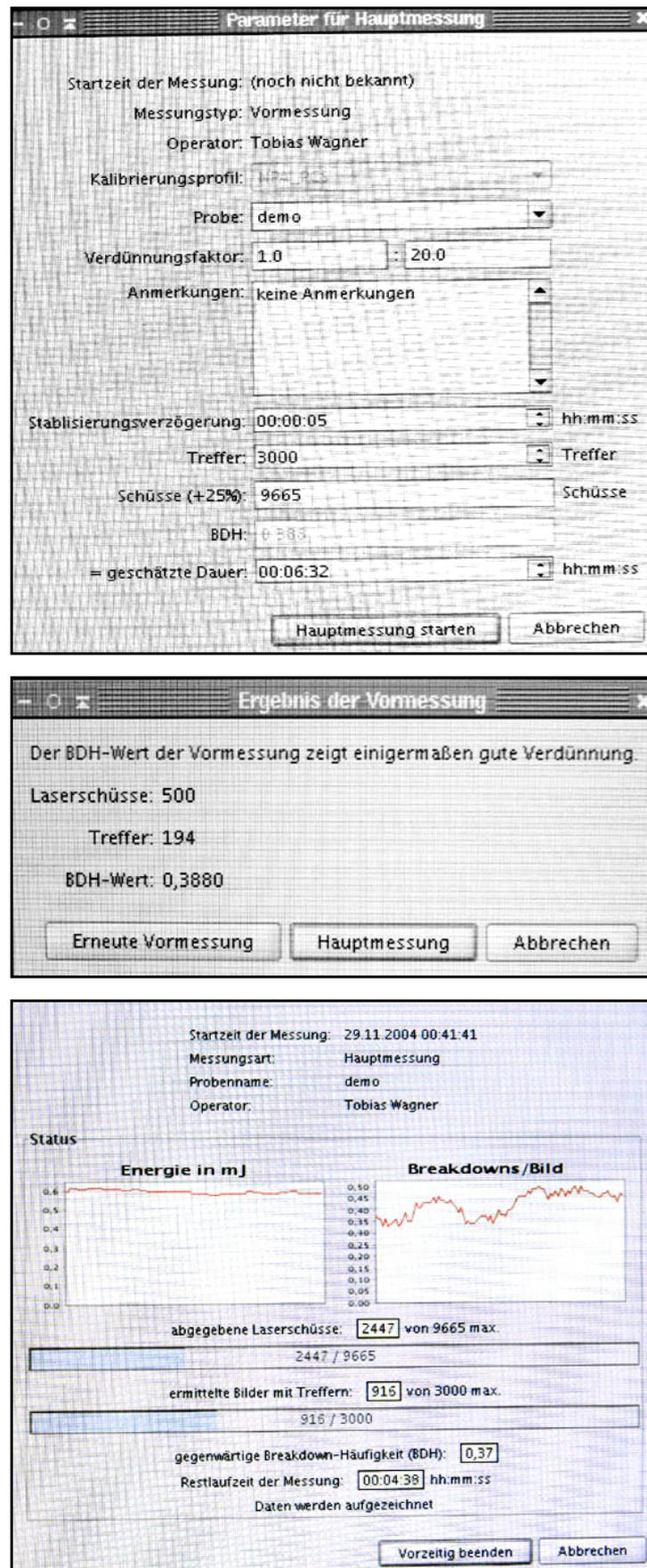
---

<sup>1</sup> Zeitliche Verzögerung des Starts der Messung, um eine stabile Energieregulierung zu gewährleisten. Hauptsächlich relevant bei der Aufzeichnung von Energiekurven, wo innerhalb eines Meßzyklus verschiedene Energiewerte angefahren werden.

<sup>2</sup> Meßdauer und Anzahl aufzuzeichnender Plasma-Ereignisse hängen voneinander ab; das Editieren eines Wertes ändert demzufolge automatisch den anderen.

<sup>3</sup> Ein automatisches Abbruchkriterium ist ferner die voraussichtlich erforderliche Zahl der Laserpulse einer Messung inkl. eines Sicherheitszuschlags von 25%. Sie wurde errechnet über die in der Vormessung abgeschätzte Breakdown-Häufigkeit. Dieses Feature greift dann, falls die Breakdown-Häufigkeit der Probe gegenüber der Vormessung stark abnimmt, oder wenn die Kamera aufgrund eines Fehlers keine Plasma-Ereignisse mehr registriert.

<sup>4</sup> Die Berechnung der Restzeit erfolgt sowohl über die aktuelle Breakdown-Häufigkeit als auch die maximal mögliche Gesamtzahl der Laserpulse. Der jeweils plausiblere Wert wird angezeigt.

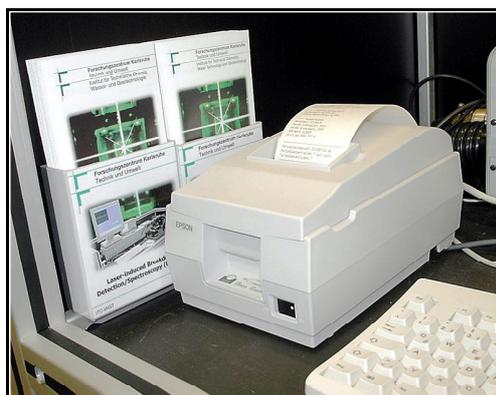


**Abb. 5.2:** Die Screenshots zeigen von oben nach unten die Dialoge vor einer Messung (Eingabemaske für Vor- und Hauptmessung ist gleich), nach beendeter Vormessung, sowie während einer laufenden Messung.

In Kombination mit der ermittelten Breakdown-Häufigkeit errechnet das System unter Einbeziehung aller relevanten Parameter (Laserwellenlänge  $\lambda$ , Strahltaile  $r_e$  ( $z = 0$ ), minimaler Partikelquerschnitt  $C$ , Brechungsindex  $n(\lambda)$  des Dispersionsmediums, Dichte von Dispersionsmedium und Partikel) eine Anzahl- und Massenkonzentration. Die Ausgabe der Ergebnisse erfolgt ein bis zwei Sekunden nach Beendigung der Messung.

### Visualisierung, Ausgabe und Speicherung der Ergebnisse

Alle relevanten Einstellungen und Parameter werden zusammen mit der ermittelten Partikelgröße, -massenkonzentration und -anzahl als übersichtliche Adobe Acrobat PDF-Datei in ein Archiv geschrieben. Der Benutzer hat zuvor noch die Möglichkeit, weitere Anmerkungen in den Meßreport zu schreiben (Beispiele sind in Anhang 9.1.3 zu finden). Zudem werden die wichtigsten Details unmittelbar auf einem Bon-Drucker ausgegeben.



**Abb. 5.3:** Die Ausgabe aller wichtigen Parameter sowie der Ergebnisse einer Messung erfolgt u.a. mittels eines Bon-Druckers.

Ein umfangreiches, nach verschiedenen Kriterien wie Operator, Typ der Messung, Datum der Messung, etc. sortierbares Archiv ermöglicht eine effiziente Verwaltung aller durchgeführten Messungen. Zur Sicherheit wird zur Datenarchivierung ein RAID-System (*redundant array of independent disks*; redundante Festplatten) benutzt, weiterhin werden die Daten parallel in verschiedenen, voneinander unabhängigen Formaten gesichert. Sämtliche Ergebnisse können nachträglich eingesehen oder auf einen Datenträger zur weiteren Verwendung exportiert werden. Wichtige Messungen können als "geschützt" markiert werden, so daß sie nur von Personen mit entsprechenden Rechten gelesen, exportiert bzw. gelöscht werden können.

### Aufzeichnung von Energiekurven

Die Aufzeichnung verschiedener Energiekurven erfolgt vollautomatisch. Eine simultane grafische Darstellung ist ebenfalls möglich. Das System ist ferner in der Lage, die für Messungen geeignete Standardregelenergie, bei der in einer Reinstwasserprobe gerade noch keine Plasma-Ereignisse auftreten, selbständig zu ermitteln; eine Korrektur durch den Benutzer (manuelles Vorgehen) ist weiterhin jederzeit möglich.

### Anlagenkalibrierung

Zur Kalibrierung der Instrumentierung können verschiedene organische, anorganische und auch biologische Standards verwendet werden. Es ist möglich, mehrere dieser Kalibrierprofile nebeneinander anzulegen und – je nach untersuchter Probe – für eine Messung heranzuziehen. Auf diese Weise kann der Materialeinfluß der Teilchen bei der Auswertung berücksichtigt werden.

Bei der Größenkalibrierung ist dem System lediglich die aktuelle Teilchengröße des Referenzstandards mitzuteilen; nach einer Überprüfung der Breakdown-Häufigkeit (diese sollte im Bereich von 0,35 bis 0,70 liegen) erfolgt eine Hauptmessung mit anschließender Ermittlung der Zündlänge  $L_z(P)$ . Die Ergebnisse werden als Diagramm dargestellt, die Zündlängen bilden dabei die Ordinate, die Partikeldurchmesser die Abszisse. Nach Ende der Kalibrierung ermittelt die Software mit Hilfe eines genetischen Algorithmus<sup>1</sup> eine Bestgerade (*leastsquare*-Anpassung). Es können nachträglich Meßpunkte entfernt, wiederholt bzw. weitere Größen gemessen und die Kalibriergerade neu errechnet werden. Ein Regressionskoeffizient gibt einen Anhaltspunkt hinsichtlich der Güte der mathematischen Anpassung an die Wertepaare. Eine manuelle Korrektur der Kalibriergeraden ist jederzeit möglich.

Zur Konzentrationskalibrierung ist neben der Angabe der Partikelgröße lediglich die Eingabe des in der Meßküvette vorgelegten Volumens an Reinstwasser und der Konzentration der Partikelstammlösung sowie der gewünschten Startkonzentration erforderlich. Der Kalibrierassistent ermittelt dann automatisch das erforderliche Zugabevolumen an Stammlösung. Die Volumenzunahme in der Küvette durch stetiges Zupipetieren im Laufe der Kalibrierung wird in den Rechnungen berücksichtigt. Nach Bestätigung der Zugabe an Stammlösung wird der Meßvorgang gestartet und die zur jeweiligen Konzentration gehörige Breakdown-Häufigkeit ermittelt. Nach jedem neuen Meßpunkt macht die Software einen neuen Konzentrationsvorschlag; dieser kann jederzeit manuell geändert werden. Die ermittelten Wertepaare (Konzentration/Breakdown-Häufigkeit) für eine bestimmte Partikelgröße werden vom Programm tabellarisch gespeichert. Zudem wird der Verlauf der Kalibrierung grafisch visualisiert.

Die Bestimmung der Geräteparameter minimaler Partikelquerschnitt  $C$  und Strahltaile  $r_e$  ( $z' = 0$ ) aus den gewonnenen Daten ist manuell durchzuführen. Die ermittelten Werte sind dann im Dialog "Gerätedaten" dem System mitzuteilen.

### remote-Schnittstelle

Durch den Einsatz eines Webservers vom Typ "Simple" ist es möglich, alle wichtigen Funktionen des NPA/LIBD, insbesondere des Datenarchivs, über eine Webschnittstelle zu bedienen. Am Gerät selbst wird dabei ein externer Zugriff signalisiert. Alle Prozesse können jeweils nur einmal gestartet werden, so daß es

---

<sup>1</sup> Flexibler Algorithmus, der eine optimale Regression gewährleistet.

nicht zu Komplikationen durch gleichzeitigen Zugriff auf dieselben Ressourcen kommen kann. Durch diese *remote*-Schnittstelle ist es möglich, das System von einer zentralen Prozeßleitstelle (beispielsweise in einem Produktionsunternehmen) zu bedienen.

Aufgrund der signifikanten Weiterentwicklung und des hohen Automatisierungsgrades im Vergleich zu früheren Systemen erhielt das Gerät den Namen NPA/LIBD (*Nano-Particle Analyzer based on LIBD*). In Kapitel 7, wo die Anwendung auf praktische Fragestellungen und nicht die LIBD-Methode im Vordergrund steht, wird es entsprechend als NPA/LIBD bezeichnet. Weitere exemplarische Screenshots finden sich in Anhang 9.1.4.

**Tab. 5.1:** Diese und die folgende Seite zeigen eine Übersicht der Menüstruktur des NPA/LIBD (*Nano-Particle Analyzer based on LIBD*) in der Version 3.1.12.

<b>Menüstruktur NPA/LIBD Version 3.1.12</b>	
<b>Menü Gerät</b>	
- Benutzer abmelden	Abmelden der aktuellen Sitzung.
- Benutzer verwalten	Benutzer anlegen, abmelden und Daten ändern.
- Abschalten	Alle Prozesse beenden und System herunterfahren.
<b>Menü Messung</b>	
- Küvettentest durchführen	Schnelltest (nur ein Mausklick erforderlich), ob die Küvette/Meßzelle rein und damit meßtauglich ist.
- Vormessung durchführen	Schneller Vortest zur Ermittlung der Breakdown-Häufigkeit einer Probe; ggf. wird eine Verdünnung vorgeschlagen.
- Hauptmessung durchführen	Durchführung einer NPA/LIBD-Messung zur Ermittlung der Teilchengröße und -konzentration einer Probe.
- Durchflußmessung durchführen	<i>Online</i> -Detektion der Breakdown-Häufigkeit in Abhängigkeit der Zeit bzw. des Durchflußvolumens.
- Energiekurve aufzeichnen	Automatisches Aufzeichnen einer Energiekurve.
- Energiekurve anzeigen	Anzeigen einer oder mehrerer Energiekurven.
- Archiv anzeigen	Anzeigen des Archivs; hier sind alle Messungen verwaltet und können (bei ausreichenden Benutzerrechten) eingesehen werden.
<b>Menü System</b>	
- Livebild anzeigen	Anzeige des aktuellen Bildes der CCD-Kamera (5 fps <sup>1</sup> ). Dient zur Justierung der Kameraposition.
- Energieregler testen	Test der Energieregulierung bei frei wählbarem Energiewert und Zeitdauer. Die Standardabweichung gibt Aufschluß über die Regelgenauigkeit.
- Sensoren testen	Funktionstest für Shutter und Küvettensensor. Gibt auch Auskunft über deren aktuellen Schaltzustand.
- Küvettentesteigenschaften ändern	Ändern der Kriterien für den Küvetten-Schnelltest im Menü "Messung".
- Formel wählen	Auswahlmöglichkeit verschiedener Partikelformen für die Meßauswertung zur Berücksichtigung des Einflusses der Partikelgeometrie.
- Formel importieren	Einlesen neuer Formel(n) von externem Datenträger zur Berücksichtigung jeder mathematisch beschreibbaren Form.
- Systemwerte exportieren	Schreibt Logfiles, Profile und einige Einstellungsdateien auf Wechseldatenträger oder Festplatte, um Fehler in Verbindung mit Profilen zu diagnostizieren.

<sup>1</sup> fps = *frames per second* (Bilder pro Sekunde)

<b>Menü Kalibrierung</b>	
- Profil wählen	Auswahl des Kalibrierprofils für die aktuelle Sitzung.
- Standardprofil festlegen	Wahl des Standardprofils; nach dem Beenden einer Sitzung und Neuansmeldung wird dieses Profil geladen.
- Profil importieren	Einlesen eines oder mehrerer neuer Profile von einem externen Datenträger, beispielsweise nach externer Kalibrierung.
- Profil mitnehmen	Exportieren eines Profils auf einen externen Datenträger.
- Neues Profil erstellen	Erstellen eines neuen Profils.
- Gerätedaten ändern	Eingabe aller für die Auswertung wesentlichen Gerätedaten wie Laserwellenlänge, Brechungsindex, min. Partikelquerschnitt, Strahltaile und Dichten.
- Größenkalibrierung durchführen	Durchführen einer Größenkalibrierung für das aktuelle Profil.
- Konzentrationskalibrierung durchführen	Durchführen einer Konzentrationskalibrierung für das aktuelle Profil.
- Energieumrechnung anpassen	Dient der Korrektur eines möglichen Offsets bei der Einstellung der Regelenergie sowie deren Auslesen.
- Energiedetektor kalibrieren	Eingabe der Umrechnungsfunktion des Spannungssignals des pyroelektrischen Energiedetektors in einen Energiewert in mJ.
- Maßstab ermitteln	Möglichkeit der Eingabe eines Proportionalitätsfaktors zur Umrechnung von Pixel-Längen in absolute Längen (in $\mu\text{m}$ ) im Rahmen der Partikelgrößenbestimmung.
- Helligkeitsschwelle eingeben	Eingabe eines Schwellenwertes, ab dem ein von der Kamera registrierter Lichtfleck als Plasma gewertet wird (zur Unterscheidung vom Untergrund-Helligkeitsrauschen).
- ROI <sup>1</sup> wählen	Einschränkung des abgetasteten Kamerabildfeldes zur Reduzierung der übertragenen Datenmengen.
- Regelenergie wählen	Auswahl einer von der Standardregelenergie abweichenden Regelenergie; gilt nur für die Dauer der Sitzung.
- Standardregelenergie bestimmen	Automatische Aufzeichnung einer Energiekurve und Ermittlung des Kurvenanstiegs (Breakdown-Schwelle) und damit der Standardregelenergie; manuelle Korrektur möglich.
<b>Menü Wartung</b>	
- Logfiles exportieren	Schreibt Logfiles auf Wechseldatenträger oder Festplatte. Dient der Prüfung und Fehlerdiagnose.
- Logfiles zurücksetzen	Leert die Logfiles, damit Speicherplatz freigegeben bzw. ab einem bestimmten Zeitpunkt ein Logfile geschrieben werden kann.
- Konfiguration sichern	Schreibt alle Konfigurationsdateien in eine speziell benannte Datei auf Festplatte. Dient dazu, die Konfiguration eines bestimmten Zeitpunkts wiederherstellen zu können.
- Konfiguration exportieren	Schreibt die Konfigurationsdateien auf Wechseldatenträger oder Festplatte. Dient der Datensicherung und der Problemlösung.
- Archivgröße neu bestimmen	Ermittelt, wieviel Speicherplatz das Archiv aktuell belegt.
- Archivinhalt exportieren	Schreibt das komplette Archiv als gepackte Datei auf Festplatte. Man erhält ein kompaktes File mit allen Meßergebnissen.
- Archivinhalt auslagern	Wie "Archivinhalt exportieren", jedoch werden die Originaldaten gelöscht. Kann damit auch zum Zurücksetzen des Archivs dienen.
- Controllerlog anzeigen	Zeigt eine Onlineanzeige, in der die Kommunikation mit dem Nano-Modul (Hardware) direkt mitgeschrieben wird (ohne Übersetzung, aber mit Zeitmarken).
<b>Menü Test</b>	
- Berechnungen überprüfen	Schrittweise, nachvollziehbare Auswertung einer Messung. Dient der Prüfung und Fehlerdiagnose.
- Drucker testen	Teststeuerung der Funktionen des Bon-Druckers.
<b>Menü Hilfe</b>	
- LIBD im Netz	Hilfe-Informationen über das Internet (derzeit inaktiv).
- Über LIBD	Systeminformationen.

<sup>1</sup> ROI = *region of interest* (wählbarer Bildausschnitt)

## 5.3 Entwicklung einer Hardware-Steuerung

### 5.3.1 Aufgaben und Komponenten der Hardware-Steuerung

Die Hardware-Einheit (im folgenden auch als Nano-Modul bezeichnet) übernimmt die Steuerung aller für den Betrieb notwendigen Peripherie-Geräte; zu diesem Zweck besitzt es ein zentrales Nano-Modul. Es arbeitet konsequent nach dem *Master-Slave*-Prinzip, führt also nur auf Anfrage der Software Befehle aus oder liefert Daten zurück. Die Kommunikation mit der Software erfolgt dabei über eine serielle Schnittstelle vom Typ RS232. Eine schematische Übersicht zeigt Abb. 5.4.

Nachfolgend werden die wesentlichen Aufgaben und Funktionen der im Rahmen dieser Arbeit neu entwickelten Hardware-Steuerung beschrieben:

#### Zeitsteuerung

Zum Zeitpunkt der Freigabe des Laserpulses wird ein 5V TTL-Signal vom Laser erzeugt (Master-Trigger). Da das laser-induzierte Plasma an Nano-Partikeln in der Probenküvette zeitlich verzögert nach Abgabe eines Laserpulses entsteht, sind die Einstellungen hinsichtlich Verzögerungs- und Kameraverschlußzeit so zu wählen, daß der Kameraverschluß zum richtigen Zeitpunkt (voll ausgebildeter Plasma-Lichtblitz) und für eine aus bildtechnischer Sicht günstigen Dauer<sup>1</sup> (ausreichende Belichtung ohne Übersteuerung) geöffnet ist. Bei einer Laserpulsrate von 20 Hz ist eine Verzögerung bis maximal 50 ms möglich, da ansonsten ein neuer Puls in der Verzögerungsschaltung eintrifft, bevor der vorhergehende freigegeben wurde; die Pulse überholen sich demnach, und es kommt zum Verlust von Pulsen und damit von Bildern der Plasma-Ereignisse (sog. *frame drops*).

#### Regelung der Laserpuls-Energie

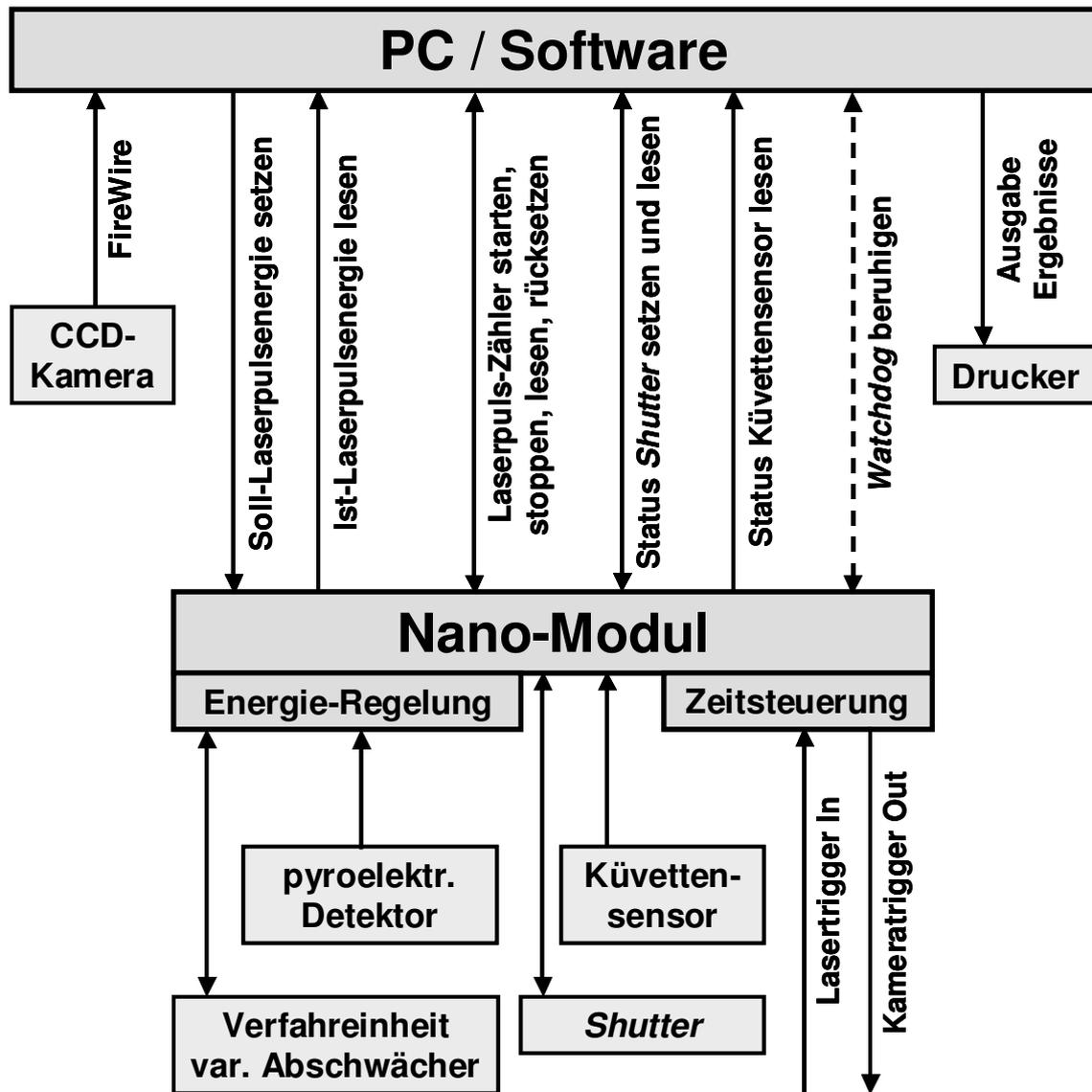
Diese Funktionalität wird detailliert im folgenden Kapitel 5.3.2 erläutert.

#### Laserpuls-Zähler

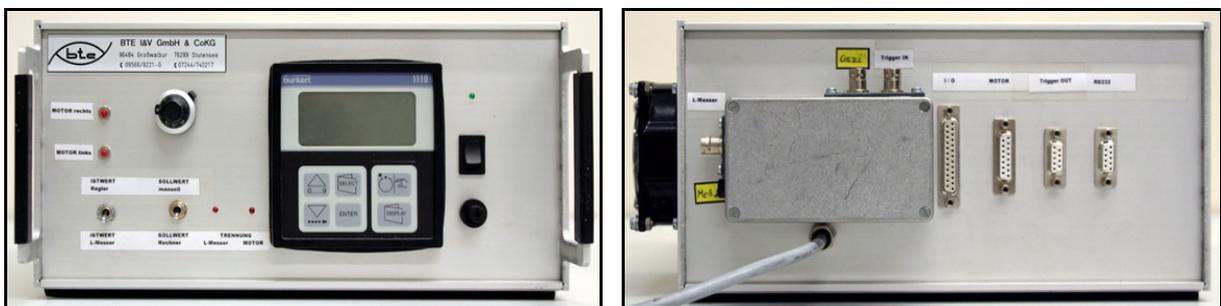
Das vom pyroelektrischen Detektor stammende, mit der Repetitionsrate des Lasers pulsierende Energiesignal wird zudem zur Zählung der abgegebenen Laserpulse genutzt. Der ermittelte Wert wird mit dem von der NPA-Software über die Meßdauer errechneten Wert verglichen. Falls eine Abweichung auftritt und eine Toleranzgrenze überschreitet, wird eine entsprechende Warnmeldung ausgegeben.

---

<sup>1</sup> Die Verschlußzeit wird vom PC über das Unterprogramm zur Kamerasteuerung gesetzt.

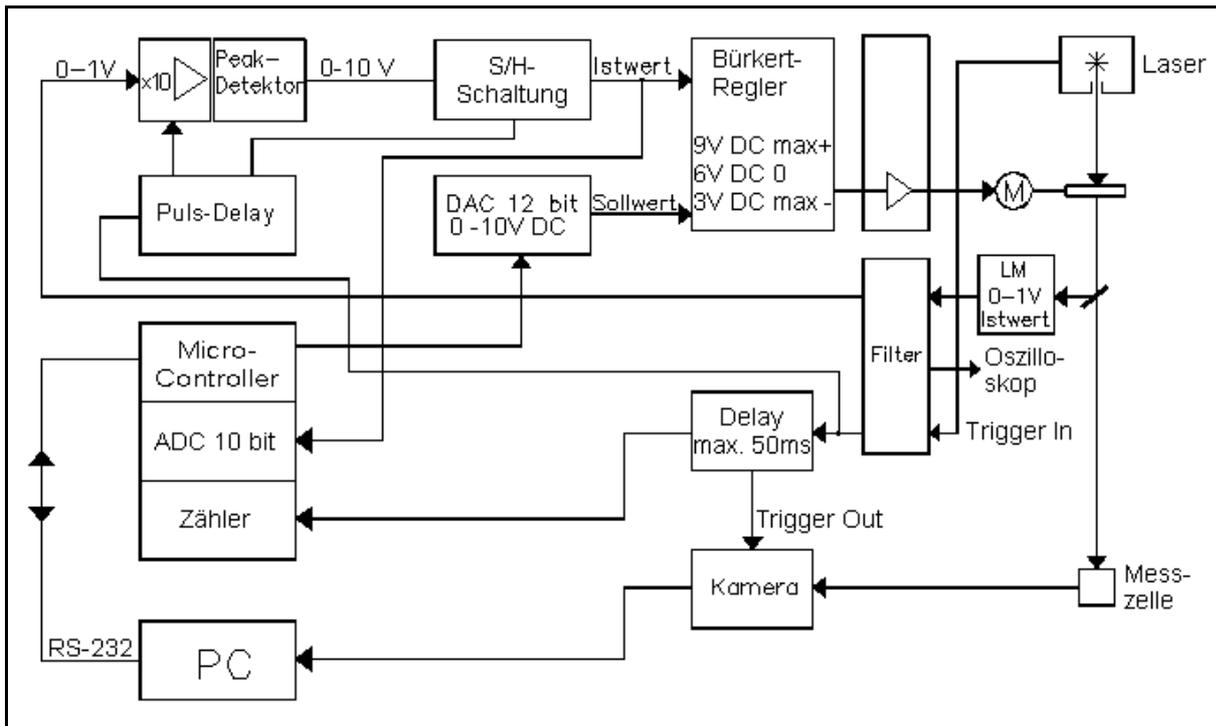


**Abb. 5.4:** Schema der Kommunikation zwischen Soft- und Hardware (Nano-Modul) sowie der Peripheriegeräte<sup>1</sup>. Nicht eingezeichnet ist die *remote*-Funktion zur Fernbedienung der Anlage.



**Abb. 5.5:** Vorder- und Rückansicht der Hardware-Stuereinheit. Integriert ist die Elektronik zur Regelung der Laserpulsenergie sowie die Zeitsteuerung zur Erzeugung des Kamera-Triggers aus dem Master-Trigger des Lasers. Details finden sich in Anhang 9.2.

<sup>1</sup> Der *Shutter* ist ein Gerät zur mechanischen Freigabe/Blockierung des Laserstrahls (vgl. Abb. 5.8 in Abschnitt 5.3.2). Der *Watchdog* (Wachhund) prüft etwa alle 10 Sekunden das grundsätzliche fehlerfreie Funktionieren der Hardware.



**Abb. 5.6:** Das Signalflußbild zeigt eine Übersicht über die wesentlichen Schaltungsteile sowie ihre Kommunikation. Der Übersichtlichkeit wegen sind *Shutter* und Küvettensensor nicht eingezeichnet. Eine ausführliche Erläuterung der Laserpulsenergie-Regelung erfolgt in Abschnitt 5.3.2.

### Steuerung des mechanischen *Shutters*

Der mechanische Shutter unterbricht den Laserstrahl vor der Einfokussierung durch die Linse und ist nur während einer Messung geöffnet. Durch Anlegen einer Gleichspannung (ca. 4,5 - 6,0 V) an einen Schrittmotor wird er geöffnet; liegt keine Spannung an, ist er geschlossen.

Der aktuelle Zustand (geöffnet/geschlossen) wird über einen Kontakt ausgelesen, der bei geschlossenem *Shutter* ebenfalls geschlossen ist.

### Überwachung des Küvettensensors

Der Küvettensensor teilt dem System mit, ob eine Meßzelle vorhanden und ggf. richtig eingesetzt ist. Er ist in Form eines Endschalters realisiert (Kontakt geschlossen = Küvette vorhanden).

### Probenwechsler

Der Anschluß eines Probenwechslers ist vorbereitet.

### weitere Funktionalität

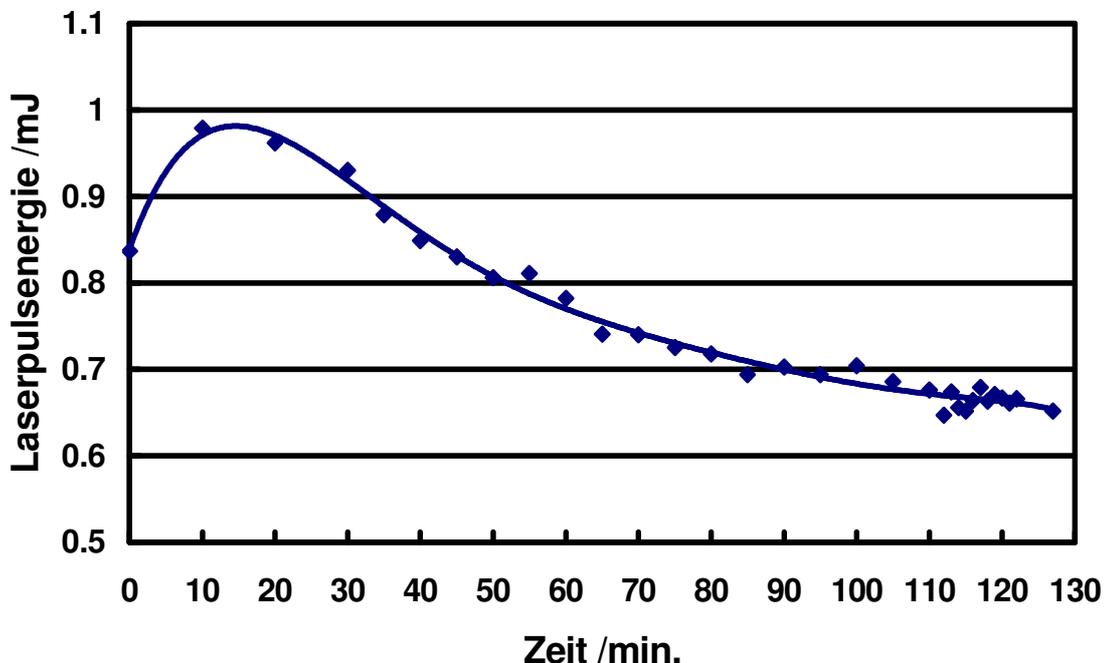
Bei einem Ausfall der Kommunikation zwischen PC-Software und Nano-Modul-Steuereinheit sind alle für den Meßbetrieb wichtigen Funktionen auch manuell bedienbar. Zudem besteht die Möglichkeit eines *manual override* (manuelles

Übersteuern) der Sensoren, so daß erforderlichenfalls auch bei defekt arbeitenden Sensoren ein Meßbetrieb möglich ist.

Details zur Kommunikation finden sich in Anhang 9.2.

### 5.3.2 Regelung der Laserleistung

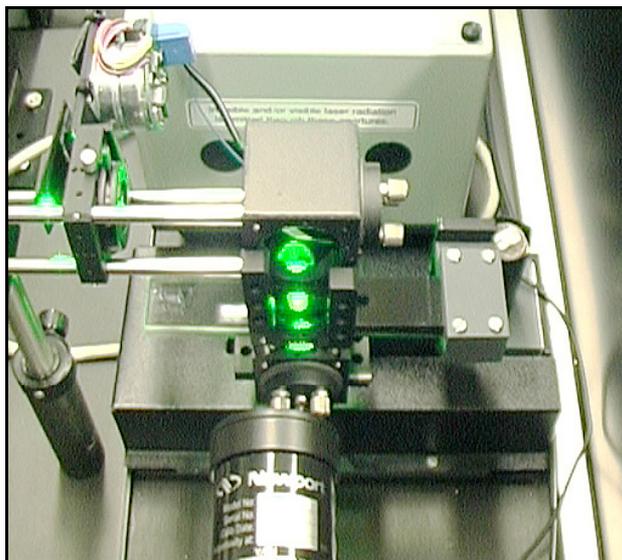
Eine Auftragung der Pulsenergie des emittierten Laserstrahls bei fester Position des variablen Abschwächers (Graukeil) gegen die Laufzeit des Lasers, beginnend mit dem Zeitpunkt des Einschaltens, zeigt eine signifikante Abnahme der abgegebenen Leistung mit der Zeit. Nach rund 110 Minuten stellt sich ein mehr oder weniger konstantes Niveau ein, jedoch sind auch hier verschiedene Schwankungen feststellbar: Das Oszilloskop zeigt relativ schnelle, kurze Änderungen des vom pyroelektrischen Detektor gelieferten Spannungssignals im Sekundenbereich, dem überlagert ist ein langsames Ansteigen und Absinken des Spannungspeaks im Zeitraum von einigen Minuten; letzteres wird mit zunehmender Laufzeit des Lasers geringer. Beide Schwankungen liegen in der Größenordnung von bis zu 10 % des jeweiligen Mittelwertes. Während die kurzzeitigen Abweichungen in der folgenden Abb. 5.7 nicht auffallen (Meßwerte gemittelt über 10 Sekunden), ist die langsamere Oszillation durchaus erkennbar<sup>1</sup>.



**Abb. 5.7:** Zeitliche Entwicklung der Laserpulsenergie bei fester Einstellung des variablen Abschwächers. Der Zeitpunkt  $t = 0$  entspricht dem Einschaltzeitpunkt des Lasers. Die aufgetragenen Energiewerte sind über 10 Sekunden gemittelte Durchschnittswerte, Schwankungen im Sekundenbereich sind daher nicht zu erkennen.

<sup>1</sup> Aufgezeichnet mit einem geeichten Meßgerät vom Typ Ophir (OPH-20-00124, Ophir Optronics GmbH) mit pyroelektrischem Meßkopf (PE25-BB-SH).

Derartige Schwankungen der Laserleistung sind unter anderem auf geringfügige Variationen der Versorgungsspannung der Blitzlampe sowie auf thermische Effekte zurückzuführen. Sowohl die kurzzeitigen, als auch die im Minutenbereich liegenden Schwankungen sind für die Laser-induzierte Breakdown-Detektion nicht wünschenswert. Um eine ständige geringfügige manuelle Korrektur, welche ohnehin nur die längerfristigen Abweichungen ausgleichen könnte, zu umgehen, wurde eine Laserpulsenergie-Regelung entwickelt. Das Gerät arbeitet primär als unabhängige Komponente, das Einstellen und Auslesen des Soll- bzw. Istwertes wird durch den Mikrocontroller der zentralen Hardware-Steuerung (Nano-Modul) ermöglicht.



**Abb. 5.8:** Elektronisch geregelte Verfahreneinrichtung des Graukeils zur Konstanthaltung der Laserpulsenergie. Im Vordergrund der pyroelektrische Detektor, links oben der mechanische *Shutter*.

Bei einer Abweichung vom Sollwert wird über eine elektrische Motor/Getriebeeinheit (Abb. 5.8) der variable Abschwächer (Graukeil) entsprechend verfahren. Die verbleibenden zeitlichen Schwankungen der Laserpulsenergie bei Einsatz der Regelung liegen im Bereich von  $\pm 2\%$  des Sollwertes bei der Standardregelenergie von 0,52 mJ und bei rund  $\pm 4\%$  bei hohen Pulsenergien von 2,5 mJ<sup>1</sup>. Für die gegenwärtige LIBD-Instrumentierung ist dies ein ausreichender Rahmen.

Damit die gewünschte Regelenergie vom Steuer-PC aus gesetzt werden kann, wird sie zunächst gemäß der Kalibrierfunktion in einen entsprechenden Spannungswert umgerechnet (vgl. 4.2.1). Dieser wird sodann an ein zentrales Nano-Modul gesendet und über einen 12 Bit-Wandler analogisiert (DAC<sup>2</sup>). Der maximale Spannungshub beträgt hierbei 10 V, dies entspricht einem großen Einstellbereich des Sollwertes von 2,5 mV - 10V<sup>3</sup>.

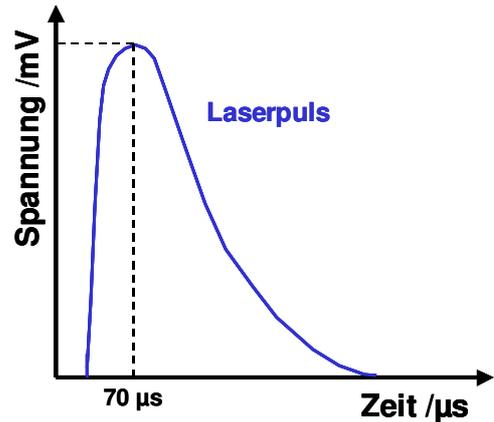
Die eigentliche Energieregulierung erfolgt durch eine analoge Schaltung; sie ermittelt das Maximum des vom pyroelektrischen Detektor stammenden Spannungssignals (Abb. 5.9) und vergleicht es mit der softwareseitigen Vorgabe. Aufgrund des großen Spannungshubs des DAC ist die Verwendung eines Vorverstärkers (Spannungshub = 0 - 1 V) notwendig; der Verstärkungsfaktor beträgt 10 bezogen auf den Istwert-

<sup>1</sup> Die Regelung an sich arbeitet genauer; limitierendes Glied ist die Dynamik der mechanischen Verfahreneinrichtung des variablen Abschwächers (Graukeil).

<sup>2</sup> Digital-Analog-Converter

<sup>3</sup> Dieser große Spannungsbereich wurde bewußt gewählt, um verschiedenen pyroelektrischen Detektoren mit unterschiedlichen Kenndaten Rechnung zu tragen und das System damit möglichst flexibel zu gestalten.

Eingang, wodurch sich ein *effektiver Einstell- und Regelbereich* von 0,25 mV - 1,0 V ergibt<sup>1</sup> (Abb. 5.10). Der Regler (digitaler Industrieregler Typ 1110, Bürkert GmbH und Co. KG) selbst ist konfiguriert als Regler mit externem Sollwert, für Eingangsspannungen von 0 - 10 V und für einen stetigen Ausgang. Der Ausgangsregelbereich zur Ansteuerung der Motor/Getriebeeinheit (variabler Abschwächer; Graukeil) beträgt ebenfalls 0 - 10 V, diverse weitere Parameter wie interne Verstärkung (Proportionalbeiwert), Totzeit, Vorhaltezeit und Nachstellzeit sind am Regler einstellbar. Die Verfahreinheit selbst ist so konzipiert, daß sie bei Anliegen eines Gleichspannungswertes von 6,0 Volt ruht, bei einem größeren Wert (max. 9,0 V) bewegt sie sich vorwärts, bei einem kleineren (min. 3,0 V) rückwärts.



**Abb. 5.9:** Energieabhängiger Spannungspeak des pyroelektrischen Detektors. Das Maximum wird ca. 70 µs nach Ansteigen der Flanke erreicht.

Die jeweils aktuelle Laserpulsenergie wird über mindestens zwei Laserpulse integriert (*Sample&Hold*-Schaltung), über einen 10 Bit-Wandler (ADC<sup>2</sup>) digitalisiert und auf Abfrage vom Nano-Modul an den PC übermittelt (maximal 10 Abfragen pro Sekunde). Da sich technisch bedingt sowohl bei der Einstellung als auch beim Rücklesen des aktuellen Energiewertes ein linearer Offset der analogen Schaltung ergibt, ist jeweils eine lineare Korrekturfunktion erforderlich. Die Softwareschnittstelle bietet daher einen entsprechenden Dialog, in dem eventuelle Abweichungen durch eine Umrechnungsfunktion ausgeglichen werden können (Abb. 5.12). Die Ermittlung der Korrekturfunktion erfolgt durch einfachen Vergleich von Soll- und Istwert der Energie (Hinrechnung) bzw. tatsächlichem und vom ADC ermitteltem Energie-Istwert (Rückrechnung).

<sup>1</sup> In der Praxis ist der Bereich durch die mechanischen Grenzen der Verfahreinheit des variablen Abschwächers (Graukeil) begrenzt. Der nutzbare Regelbereich der Laserpulsenergie erstreckt sich umgerechnet von etwa 0,05 bis 2,8 mJ.

<sup>2</sup> Analog-Digital-Converter

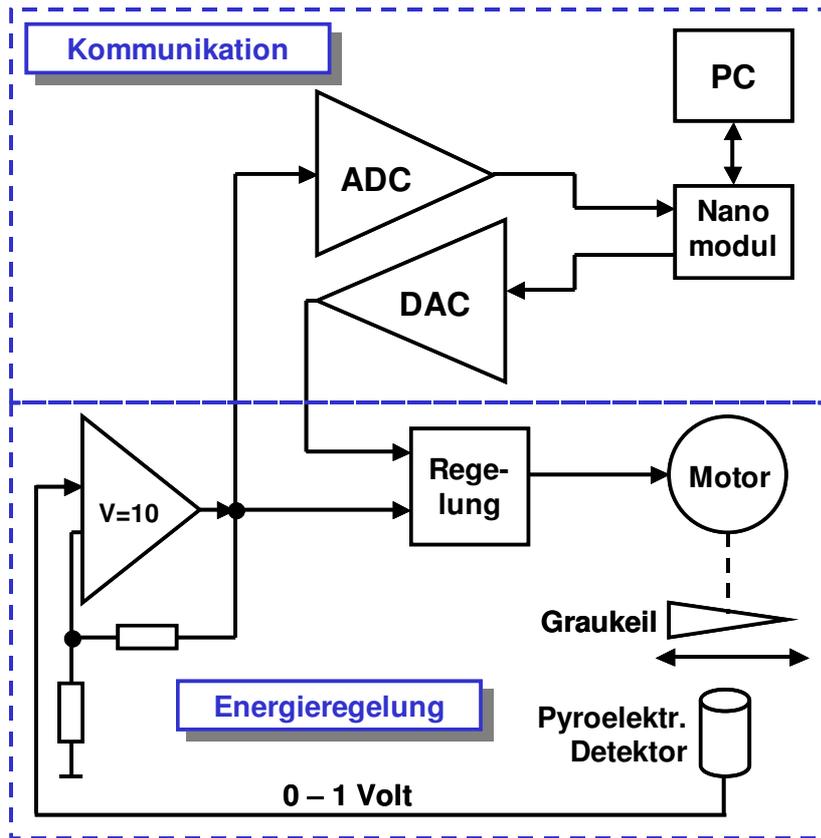


Abb. 5.10: Prinzip der entwickelten Schaltung zur Einstellung bzw. Regelung der Laserpulsenergie.

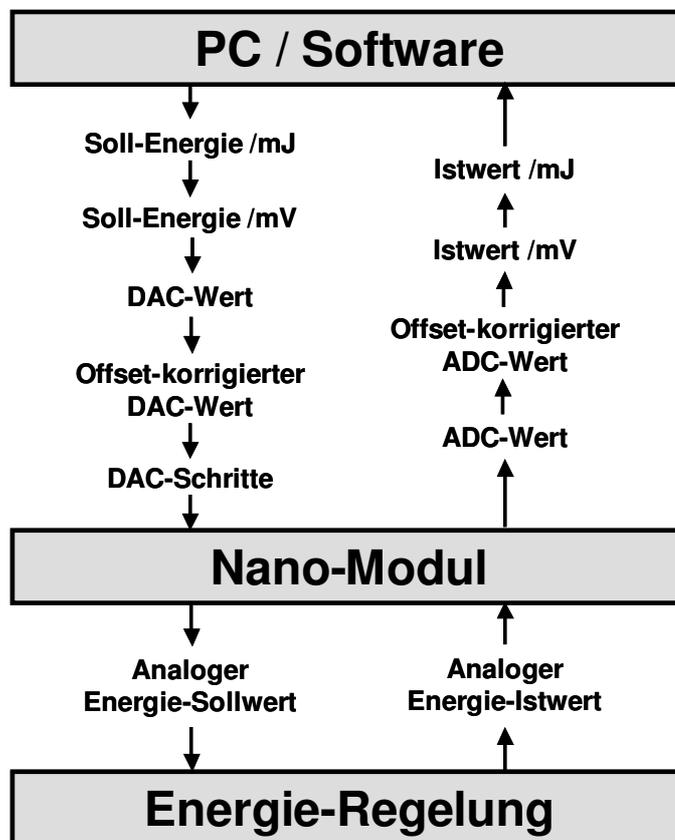
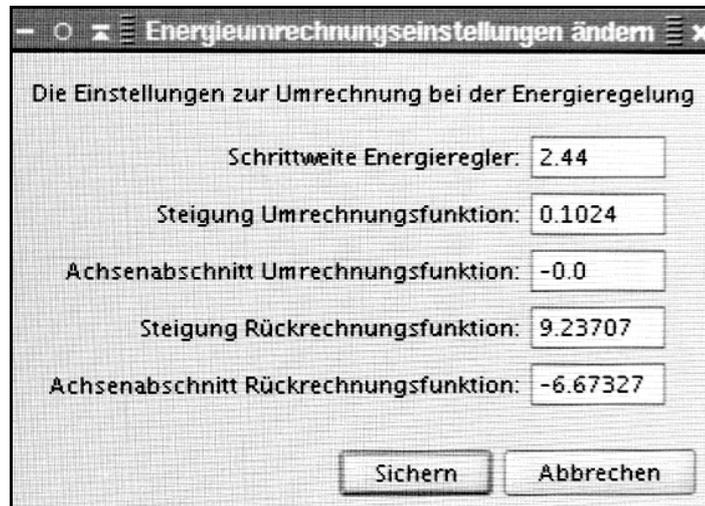


Abb. 5.11: Übersicht über alle zur Einstellung und zum Auslesen der Laserpulsenergie erforderlichen Kommunikationsschritte.

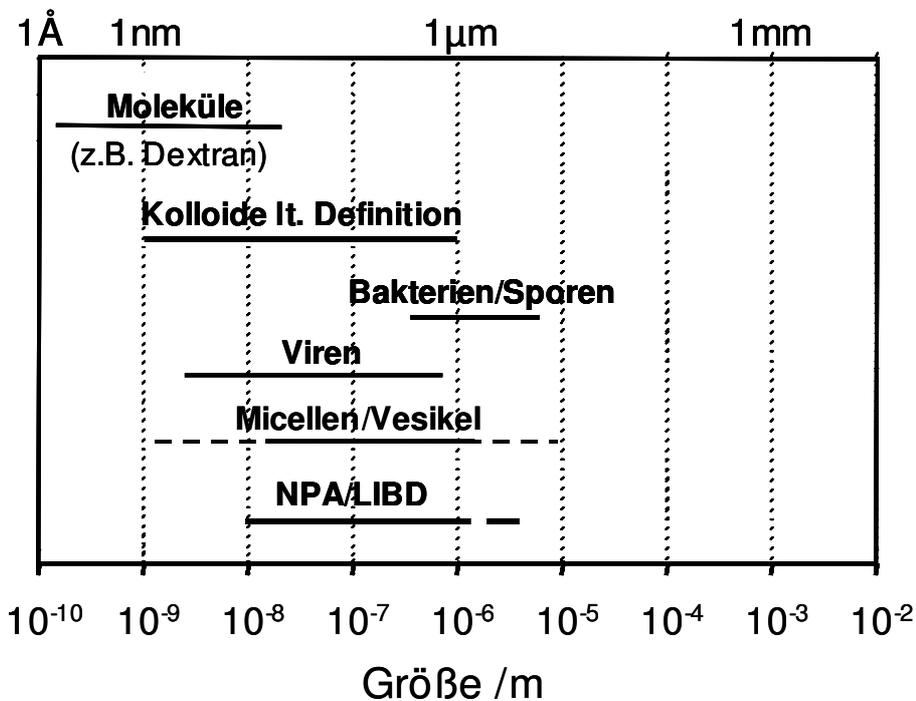
Abb. 5.11 zeigt alle Umrechnungs- und Korrekturschritte nochmals im Überblick. Als DAC-Wert bzw. ADC-Wert werden diejenigen Energiewerte bezeichnet, die vom PC zum DAC bzw. vom ADC zum PC übermittelt werden. Die Umwandlung in einen Analogwert für die Regelung erfolgt erst im Nano-Modul (DAC); analoges gilt für die Umwandlung des Energie-Istwertes (ADC).



**Abb. 5.12:** Screenshot des Software-Dialoges zur Eingabe der Korrekturfunktionen für die Energieübermittlung vom PC an das Nano-Modul.

## 6. Experimentelle Untersuchungen zur LIBD-Methode

Das Prinzip der LIBD beruht auf den unterschiedlichen Eigenschaften von Materie unter dem Einfluß hochenergetischer, elektromagnetischer Strahlung. Übersteigt die eingestrahlte Energie einen materialabhängigen Grenzwert, die Breakdown-Schwelle, dann kommt es zum Zusammenbruch der dielektrischen Eigenschaften und zur Ausbildung eines Plasmas (vgl. 3.1). Um Partikel selektiv in einem Dispersionsmedium detektieren zu können, müssen die Breakdown-Schwellen von Partikel und Dispersionsmedium verschieden sein. Ein oft genannter Anhaltspunkt für verschiedene Breakdown-Schwellen ist die Dichte eines Stoffes; in der Praxis mag dies für einige Fälle zutreffend sein, letztendlich hängt die Energieschwelle jedoch ab von der Zahl der am leichtesten gebundenen Elektronen eines Materials (vgl. 3.3).



**Abb. 6.1:** Typisches Größenspektrum einiger natürlicher Kolloide und Mikroorganismen (Bio-Kolloide), wie sie in dieser Arbeit mittels LIBD untersucht wurden (modifiziert nach BALDAUF et al. (2004)).

Vor allem bei kleinen Teilchen und auch bei solchen, die insofern relativ diffus sind, als ihre Struktur das Dispergiermedium mit einschließt, wird die Unterscheidung aus Sicht der LIBD-Analytik zunehmend schwerer. Als Beispiel seien Bakterien, Micellen oder wasserlösliche Makromoleküle wie Polysaccharide oder Huminstoffe genannt. Am unteren Ende der Größenskala rangieren weiterhin Viren, welche ebenfalls – im Vergleich zu Polystyrol-Nanokügelchen – keine kompakte und homogene Form besitzen. Ziel dieses Arbeitsabschnittes war es daher, die Detektierbarkeit derartiger Substanzen im Übergangsbereich zwischen fester und flüssiger Materie für den Einzelfall zu prüfen bzw. die Grenzen der LIBD-Technik zu ermitteln.

## 6.1 Detektion von Strukturen im Übergangsbereich zwischen fester und flüssiger Materie

### 6.1.1 Detektion von Bakterien und Sporen

In der Mikrobiologie wird der Begriff Bakterium traditionell für alle mikroskopisch kleinen, meistens einzelligen Organismen gebraucht, die keinen echten Zellkern besitzen (Prokaryonten); bekannt sind sie seit dem 17. Jahrhundert. Die DNA ist hier nicht in einem vom Cytoplasma durch eine Doppelmembran abgegrenzten Zellkern enthalten, sondern liegt frei in diesem vor. Herrscht extreme Nahrungsknappheit, so vermögen einige Bakterien alle zum Überleben wichtigen Elemente in der Zelle zusammenzufassen und eine neue Membran darum zu bilden. Diese als Spore bezeichnete Einheit stellt damit die relativ kompakte "Dauerform" eines Bakteriums dar. Sporen weisen einen Wassergehalt von rund 15 Gew.-% auf, bei Bakterien liegt er im Bereich von 80 Gew.-%.

Kolloide biologischer Natur werden seit geraumer Zeit als Bio-Kolloide bezeichnet und sind unter anderem von Bedeutung bei der Trinkwasseraufbereitung. Im Gegensatz zu nicht-biologischen Schadstoffen, die erst ab einer bestimmten Dosis ihre schädliche Wirkung entfalten, kann prinzipiell bereits ein einzelnes Bio-Kolloid der Auslöser beispielsweise einer Krankheit sein. Es ist daher von Interesse, ob bei Einsatz der LIBD zur Kontrolle von aufbereitetem Trinkwasser auch Mikroorganismen wie Bakterien durch diese Meßtechnik miterfaßt werden. In naher Zukunft werden die Reglementierungen zur Kontrolle von aufbereitetem Trinkwasser in dieser Hinsicht noch weiter verschärft werden; in diesem Rahmen werden auch neue, hochempfindliche Meßmethoden zur Partikelbestimmung benötigt. In Zusammenarbeit mit dem DVGW Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe wurden daher Musterorganismen ausgewählt und für LIBD-Experimente aufbereitet.

#### 6.1.1.1 Präparation der Bakterien- und Sporensuspensionen

*Enterococcus durans* ist ein kugelförmiges Bakterium mit einem Durchmesser im Bereich von 1 bis 2 µm. Eine Probe des am Institut vorhandenen Bakterienstamms wurde über 24 Stunden in 50 mL *Brain Heart Broth* Nährlösung (Merck GmbH) bei einer Temperatur von 37 °C kultiviert und die erhaltene Bakteriensuspension sodann zentrifugiert. Das erhaltene Pellet wurde mindestens dreimal mit sterilem Reinstwasser (MilliQ, Millipore GmbH) gewaschen, um Reste des Anzuchtmediums abzutrennen. Die nach Resuspension in Reinstwasser erhaltene Bakteriensuspension wurde für LIBD-Experimente benutzt.

Bei *Enterococcus faecalis* handelt es sich ebenfalls um ein kugelförmiges Bakterium, allerdings mißt es im Durchmesser nur rund 1 µm und ist damit kleiner als *Entero-*

*coccus durans*. Zur Herstellung einer Bakteriensuspension wurde die Kultur (DSMZ 20478) auf Agar 220 (DSMZ) aufgebracht und wiederum 24 Stunden bei 36 °C bebrütet. Anschließend wurden 10 mL Reinstwasser (Sartorius Arium 611 UF, Sartorius AG) zugesetzt und die Bakterien mit Hilfe einer sterilen Impföse vom Agar getrennt. Nach Zusetzen weiterer 4 mL Reinstwasser und starkem Rühren wurde die Bakteriensuspension über einen sterilen 0,2 µm Polycarbonatfilter (GTTP04700, Millipore GmbH) abfiltriert und zweimal mit 150 mL Reinstwasser gewaschen. Abschließend wurde der Filter in 40 mL Reinstwasser gegeben und 10 Minuten lang geschüttelt, um die Bakterien abzulösen.

Sporen des Bakteriums *Bacillus subtilis* weisen eine elliptische Form von rund 0,8 x 1,5 µm auf. Eine für LIBD-Experimente geeignete Suspension wurde durch Filtration von fünf Ampullen der Sporen (1.10649, Merck GmbH) über einen 0,2 µm Polycarbonatfilter (GTTP04700, Millipore GmbH) hergestellt. Im Anschluß wurde der Filter zweifach mit 150 mL Reinstwasser (Sartorius Arium 611 UF, Sartorius AG) gewaschen und abschließend in 40 mL Reinstwasser 10 Minuten lang geschüttelt.

Von allen Proben wurden als Referenz Blindproben ("Blanks") erstellt. Mit Ausnahme des Zusatzes von Bakterien oder Sporen wurden dabei auf exakt gleiche Weise wie zuvor beschrieben verfahren.

**Tab. 6.1:** Übersicht über die für LIBD-Messungen eingesetzten Bakterien und Sporen ("Bio-Kolloide").

Bakterium	Form	Wassergehalt /Gew.-%	Größe /µm	Konzentration /(cfu/mL) <sup>1</sup>
<i>Enterococcus durans</i>	Kugel	70 - 85	≈ 1 - 2	$2.0 \cdot 10^7$
Sporen von <i>Bacillus subtilis</i>	Ellipse	13 - 15	≈ 0.8 x 1,5 - 1,8	$3.2 \cdot 10^6$
<i>Enterococcus faecalis</i>	Kugel	70 - 85	≈ 1	$4.0 \cdot 10^7$

<sup>1</sup> cfu (*colony forming units*) steht für die Anzahl der Bakterien. Nach Ausstreichen der verdünnten Bakteriensuspension auf DEV-Nähragar (Merck GmbH) und Brüten bei 37 °C (*Enterococcus durans*) bzw. 22 °C (*Enterococcus faecalis* und *Bacillus subtilis*) über 7 Tage hinweg bildet jedes Bakterium eine Kolonie.

### 6.1.1.2 Nachweis der Detektierbarkeit mittels LIBD

#### Enterococcus durans

Sowohl von Reinstwasser als auch von den beschriebenen Bakteriensuspensionen wurden jeweils Energiekurven aufgezeichnet, d.h. die Breakdown-Wahrscheinlichkeit mit zunehmender Laserpulsenergie (Abb. 6.2 bis 6.4). Dabei zeigen die Bakteriensuspensionen jeweils deutlich niedrigere Breakdown-Schwellen als der jeweilige Blindwert; der Punkt, an dem die Kurven signifikant zu steigen beginnen, ist also zu niedrigeren Laserpulsenergien hin verschoben.

Bei *Enterococcus durans* (Abb. 6.2) beträgt die Breakdown-Häufigkeit der Blindprobe bei einer Laserpulsenergie von 0,4 mJ noch 0,004, während die Bakteriensuspension bereits eine signifikant höhere Breakdown-Häufigkeit von 0,065 aufweist. Der "Signalpegel" liegt damit um einen Faktor 16 über dem Untergrund der Probe – eine Detektierbarkeit ist also in diesem Falle eindeutig nachgewiesen.

In Abb. 6.2 ist weiterhin zu sehen, daß bei der Herstellung der Bakteriensuspension trotz vielfachen Spülens aller verwendeten Gefäße und Geräte mit sterilem Reinstwasser eine Kontamination aufgetreten ist. Dies zeigt die gegenüber Reinstwasser zu niedrigeren Laserpulsenergien hin verschobene Energiekurve der Blindprobe. Bei den Verunreinigungen handelt es sich vermutlich um Zellfragmente von der Anzucht<sup>1</sup> sowie um Reste des Anzuchtmediums.

#### Bacillus subtilis-Sporen

In Analogie zum eben beschriebenen Experiment zeigt Abb. 6.3 die Breakdown-Häufigkeit der Suspension von *Bacillus subtilis*-Sporen im Vergleich zur entsprechenden Blindprobe. Bei einer Laserpulsenergie von 0,24 mJ liegt die Breakdown-Häufigkeit in der Blindprobe bei 0,004, in der Sporensuspension dagegen bei 0,360. Das Signal/Rauschverhältnis ist demnach 90:1, eine Detektion der Sporen damit problemlos möglich.

Es sei darauf hingewiesen, daß zwischen den Experimenten mit *E. durans* und *Bacillus subtilis* bzw. *E. faecalis* technische Verbesserungen an der LIBD-Instrumentierung vorgenommen worden sind. Die Breakdown-Schwellen, sprich die Punkte des jeweiligen Kurvenanstiegs nach der apparativen Änderung, sind daher leider nicht direkt mit den vorherigen vergleichbar. Die gemessenen Absolutwerte der Laserpulsenergien sind zwar gültig, allerdings mißt man aus experimentellen Gründen diese anstatt der eigentlich interessierenden Laserpulsleistungsdichte im Laserfokus; wie in Abschnitt 4.3.2 beschrieben, ist dies unter gleichbleibenden experimentellen Bedingungen zulässig. Jedes der gezeigten Diagramme für sich liefert daher einen eindeutigen Nachweis der Detektierbarkeit. Die Absolutwerte der

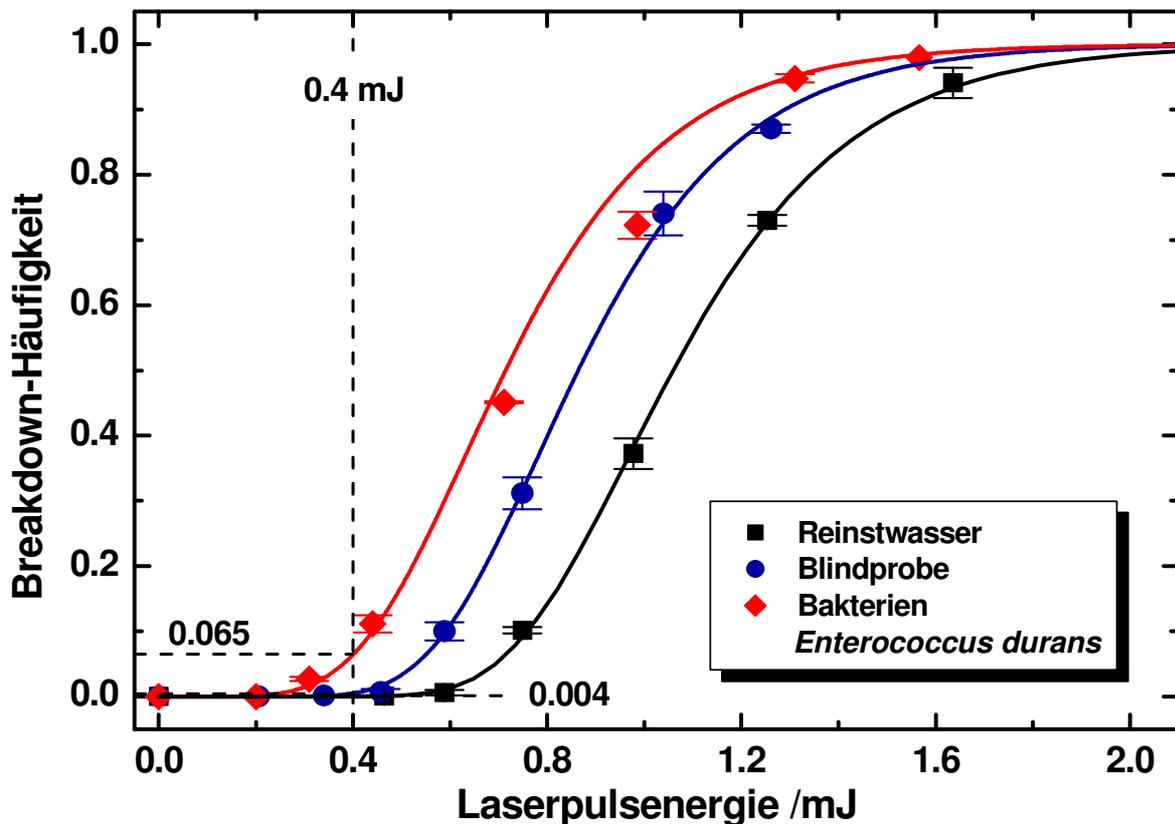
---

<sup>1</sup> Zudem sind Bakterienzellen in Reinstwasser nicht stabil und lysieren mit der Zeit.

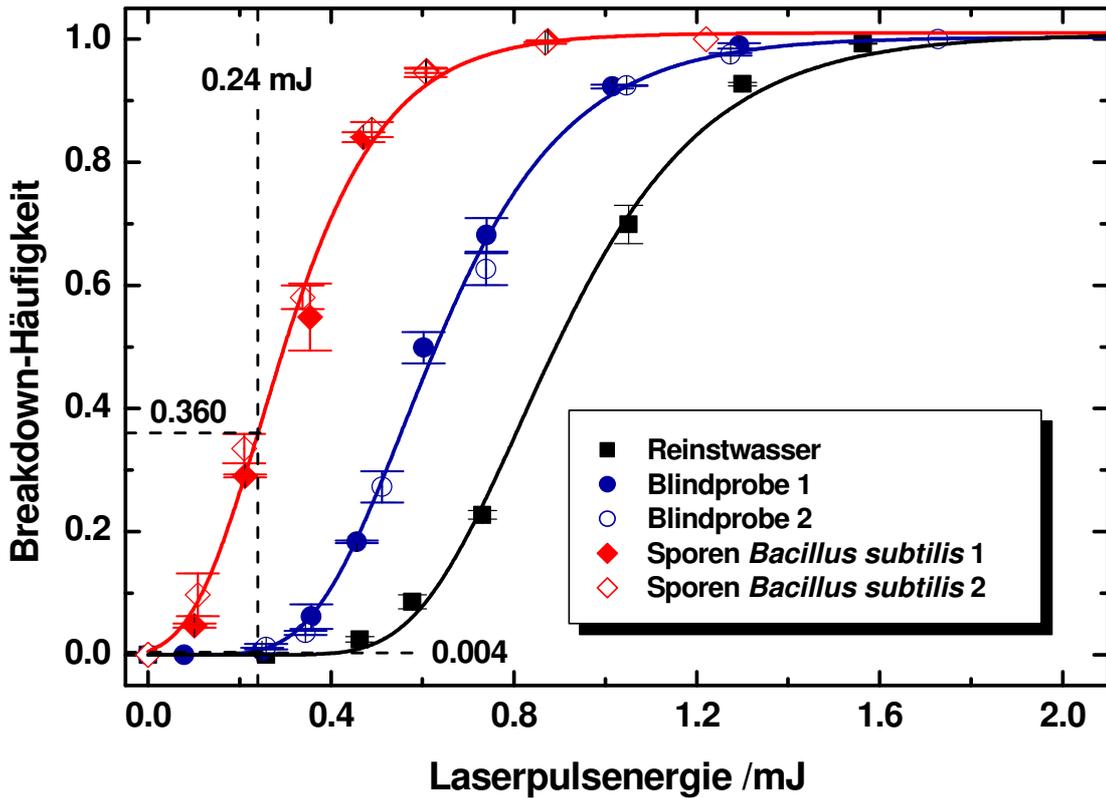
Breakdown-Häufigkeit im Vergleich zur aufgetragenen Laserpulsenergie sind zwischen den beiden Meßkampagnen jedoch nicht vergleichbar.

### *Enterococcus faecalis*

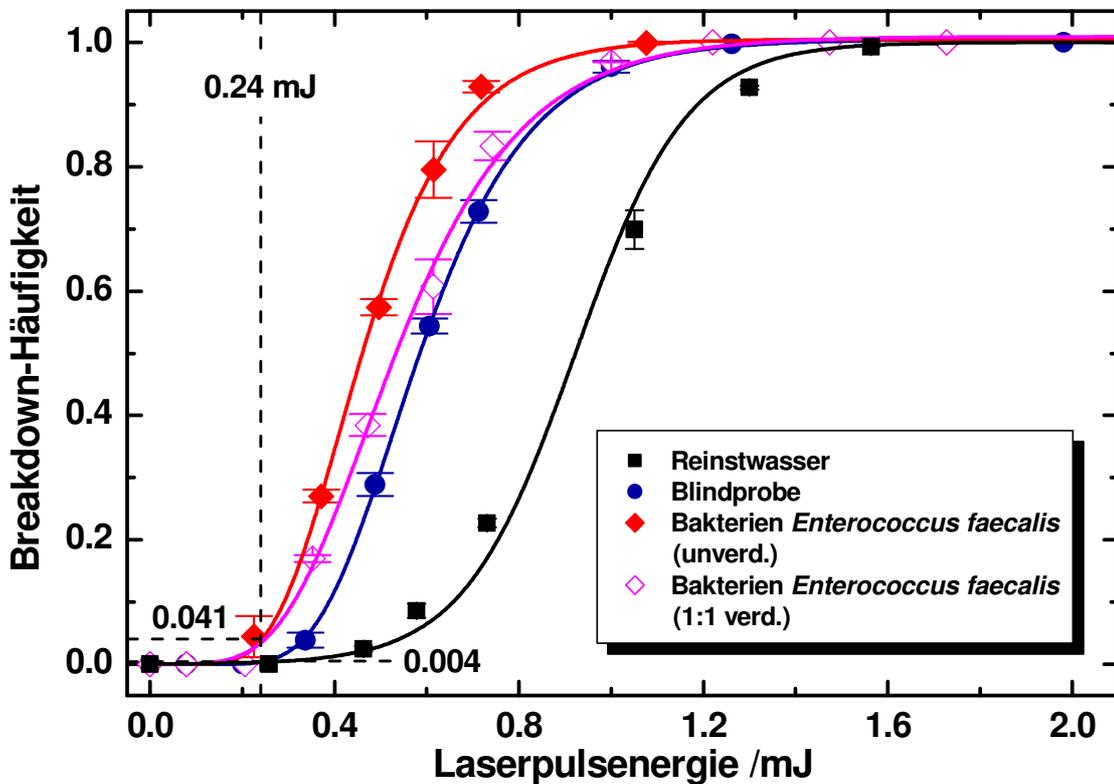
Der Nachweis der Detektierbarkeit von *Enterococcus faecalis* mittels der LIBD-Methode erfolgt auf gleiche Weise, die entsprechenden Breakdown-Häufigkeitskurven sind in Abb. 6.4 dargestellt. Bei einer Laserpulsenergie von 0,24 mJ liegt die Breakdown-Häufigkeit der Blindprobe wiederum bei 0,004, während diejenige der Bakteriensuspension um einen Faktor 10 signifikant erhöhte 0,041 beträgt. Auch zu sehen ist eine Energiekurve der gleichen Bakteriensuspension, jedoch im Verhältnis 1:1 mit Reinstwasser (Arium 611 UF, Sartorius AG) verdünnt. Es ist gut zu erkennen, daß die Breakdown-Schwelle (Punkt des Kurvenanstiegs) primär nicht von der Konzentration abhängt, sondern in erster Linie von der Größe und den Materialeigenschaften der Partikel. Wie in 4.4.2 erläutert, wird der Kurvenverlauf flacher.



**Abb. 6.2:** Breakdown-Häufigkeit einer Suspension von *Enterococcus durans* in Abhängigkeit der Laserpulsenergie (Energiekurve). Das Bakterium ist eindeutig mittels LIBD nachweisbar, zu erkennen an der signifikanten Verschiebung der Kurve zu geringerer Laserpulsenergie. Der Wassergehalt des Bakteriums liegt bei rund 80 Gew.-%.



**Abb. 6.3:** Energiekurve einer Suspension von Sporen des Bakteriums *Bacillus subtilis*. Im Vergleich zu Bakterien besitzen sie einen niedrigeren Wassergehalt von nur rund 15 Gew.-%. Entsprechend deutlich liegt die Breakdown-Häufigkeit bei 0,24 mJ um einen Faktor 90 über dem Untergrund.



**Abb. 6.4:** Energiekurve einer Suspension von Bakterien des Typs *Enterococcus faecalis*. Auch hier ist eine eindeutige Nachweisbarkeit mittels LIBD gegeben, wenn auch im Vergleich zu den größeren *Enterococcus durans* mit geringerem Signal/Rausch-Abstand.

### 6.1.1.3 Einfluß der Laserbehandlung auf die Mikroorganismen

Durch die hohe in die Probe eingestrahlte Laserenergie und vor allem die damit verbundene Druckwelle und hohe lokale Temperaturschwankung ist von einer Beeinträchtigung der Mikroorganismen während der Messung auszugehen. Um eine grobe Vorstellung der Beeinflussung zu bekommen, wurde im Falle von *Enterococcus durans* eine Musterprobe 5 Minuten lang mit 20 Hz bei einer Breakdown-Häufigkeit von 0,95 beschossen und danach die Keimzahl bestimmt. In einem zweiten Falle wurde von der gleichen Ausgangssuspension nach Aufzeichnen einer Energiekurve ebenfalls die Keimzahl ermittelt. Tab. 6.2 gibt Auskunft über die Ergebnisse.

**Tab. 6.2:** Einfluß der Laserbehandlung auf *Enterococcus durans*.

Aktion	Bakterienkonzentration /(cfu/mL)
Bakteriensuspension vor Experiment	2,13e7
Beschuß 5 min. mit 20 Hz und BDH = 0,95	1,40e7
Manuelle Aufzeichnung einer Energiekurve	5,30e6

Die natürliche Sterberate der Bakterien dürfte selbst in Reinstwasser weitaus geringer sein, als der beobachtete Rückgang der Keimzahl. Durch die für Mikroorganismen widrigen Bedingungen in der LIBD-Probenzelle wird demnach ein gewisser Anteil abgetötet. Daraus ist abzuleiten, daß ein zügiges Aufzeichnen von Energiekurven zum Zwecke des Nachweises (wie in dieser Arbeit) von Vorteil ist. Daß die Form der Energiekurve im Bereich hoher Energien durch eine zunehmende Zahl sterbender Bakterien tatsächlich merklich beeinflusst wird, darf allerdings nicht ohne weiteres gefolgert werden. Denn auch zerstörte Bakterienzellen können sicherlich Plasma-Zündungen bewirken. Für eine praktische Bestimmung von Partikelgröße und -konzentration, für welche die LIBD letztendlich konzipiert ist, haben die genannten Aspekte keine Bedeutung.

### 6.1.1.4 Schlußfolgerungen

Anhand verschiedener, ausreichend gut kultivierbarer Mikroorganismen im Größenbereich von ca. 0,8 bis zu ca. 2 µm konnte gezeigt werden, daß die LIBD-Methode grundsätzlich in der Lage ist, derartige Strukturen zu detektieren. Alle von den Mikroorganismen-Suspensionen aufgezeichneten Energiekurven zeigten eine signifikant zu niedrigeren Laserpulsenergien hin verschobene Breakdown-Schwelle. Dabei ist auffallend, daß größere Mikroorganismen wie *E. durans* (1 - 2 µm) tendenziell bei niedrigeren Energien, also empfindlicher detektiert werden können als kleinere wie *E. faecalis* (rund 1 µm); bei diesem Vergleich wird vorausgesetzt, daß beide Bakterientypen einen ähnlichen Aufbau und Beschaffenheit aufweisen. Für Strukturen, die aus LIBD-technischer Sicht im Übergangsbereich zwischen fester und

flüssiger Materie liegen, scheinen damit analoge Verhältnisse wie für kompaktere Partikel zu gelten, etwa Polystyrol-Kolloide.

Die LIBD-Methode vermag derzeit nicht zwischen Partikeln biologischer und nicht-biologischer Natur zu unterscheiden. Bestimmt wird demnach bei allen Messungen ein Summenparameter, welcher alle Typen an Teilchen in einer Probe mit einschließt. Die für biologische Verhältnisse sehr hohen Konzentrationen an Mikroorganismen, die in dieser Arbeit verwendet wurden, dienen lediglich dem Zweck eines klareren Nachweises bei kurzen Meßzeiten (steile Flanke der Energiekurven). Generell gilt jedoch, daß jedes einzelne Partikel, welches in einen Bereich des Laserfokus mit ausreichend hoher Energie gelangt, eine Plasmabildung verursacht und damit in einer Messung erfaßt wird. Lediglich die Wahrscheinlichkeit für dieses Ereignis wird mit abnehmender Konzentration, Teilchengröße und Laserpulsenergie geringer, was in der Praxis bei endlicher Meßzeit letztendlich zu einem Detektionslimit führt. Die Aufzeichnung von Verdünnungsreihen zur Ermittlung dieser praktischen Nachweisgrenze war im Falle der Bakterien und Sporen aufgrund der im Vergleich zu Reinstwasser merklich kontaminierten Blindproben nicht sinnvoll. Es ist aber davon auszugehen, daß sie für biologische Verhältnisse vergleichsweise hoch ist.

### **6.1.2 Detektion von Viren**

Bei Viren handelt es sich um sehr kleine, intrazelluläre Parasiten, welche zwingend eine Wirtszelle für ihre Entwicklung und Replikation benötigen (Maier et al., 1999); sie wurden Anfang des 20. Jahrhunderts entdeckt. Unter Bakteriophagen versteht man Viren, welche ausschließlich Bakterienzellen befallen. Phagen liegen oftmals im Größenbereich unter 100 nm und bestehen aus einer Schutzhülle aus Proteinmolekülen (Capsid), welche DNA (oder RNA) mit mehreren Genen umschließt. Wie Bakterien und Sporen fallen auch Phagen aus LIBD-technischer Sicht in den Übergangsbereich zwischen fester und flüssiger Materie, mit dem Unterschied, daß sie noch sehr viel kleiner und daher schwieriger zu detektieren sind. In Zusammenarbeit mit dem *Centre D'Hydrogéologie* der Universität de Neuchâtel (Schweiz) sowie der Universität Mainz wurden daher einige gut präparierbare Typen ausgewählt und für LIBD-Experimente aufbereitet.

#### *6.1.2.1 Präparation der Virensuspensionen*

Die Präparation aller Phagentypen erfolgte mittels der von Rossi (1994) beschriebenen Technik. Hierbei wird eine kleine Anzahl an Phagen zu einer konzentrierten Suspension von Wirtsbakterien gegeben. Letztere werden von den

Phagen infiziert, was schließlich zu ihrer Lyse (Auflösung) sowie einer Freisetzung weiterer Bakteriophagen und damit ihrer Aufkonzentrierung führt.

Zur Abtrennung der bakteriellen Zellreste sowie möglicher weiterer unerwünschter partikulärer Inhaltsstoffe wurden jeweils 100 mL Phagensuspension bei 7000 U/min. (Sorvall RC-58, Du Pont Instruments) und 4 °C für 10 Minuten zentrifugiert; hierdurch konnten signifikante Mengen an Bakterienresten entfernt werden. Ein Teil des Überstands wurde abpipettiert und sodann über eine 0,8 µm Swinnex-Membran<sup>1</sup> (Millipore GmbH) filtriert. Abschließend erfolgte eine Zentrifugenfiltration unter Verwendung von Filtern des Typs Millipore Plus-80, um auch letzte Zellreste von Bakterien zu entfernen und eine möglichst reine Phagensuspension für die LIBD-Experimente bereitzustellen.

**Tab. 6.3:** Um die Detektierbarkeit von Viren mittels LIBD nachzuweisen, wurden folgende Phagentypen nach der von Rossi (1994) beschriebenen Methode aufkonzentriert. Die Tabelle gibt einen Überblick und zeigt die erreichten Konzentrationen. Für die LIBD-Experimente wurden die Suspensionen verdünnt.

Bakteriophagentyp	Größe <sup>2</sup> (Kopf/Schwanz) /nm	Konzentration / (pfu/mL) <sup>3</sup>
H4/4	---	3,6e11
H6/1	≈ 30 / 0	7,3e10
H40/1	≈ 80 / ≈ 40	9,1e11
T7	≈ 60 / ≈ 17	2,7e11
MS-2	≈ 25 / 0	9,0e13

Eine Blindprobe (Blank) konnte nicht hergestellt werden; als Referenz wurde daher das zur Herstellung benutzte Wasser aus einer Aufbereitungsanlage des Typs Nanopure (Millipore GmbH) verwendet. Da alle Proben mindestens um einen Faktor 1000 verdünnt waren, wurde auch dieses Wasser nach dem gleichen Schema mit Reinstwasser aus der Sartoriusanlage (Arium 611 UF, Sartorius AG) verdünnt. Spätestens nach der Verdünnung war die Energiekurve und damit der Partikelgehalt des Referenzwassers nahezu identisch mit Sartorius-Reinstwasser, weshalb diese Kurve als Referenz herangezogen werden kann.

### 6.1.2.2 Nachweis der Detektierbarkeit mittels LIBD und Schlußfolgerungen

Die hochkonzentrierten und leicht trüben Phagensuspensionen wurden jeweils mit Reinstwasser (Arium 611 UF, Sartorius AG) um einen Faktor 1000 verdünnt, so daß

<sup>1</sup> Bei Swinnex handelt es sich um eine spezielle Membran der Fa. Millipore GmbH, die zur Ultra-reinigung bzw. Sterilisierung kleiner Flüssigkeitsmengen dient.

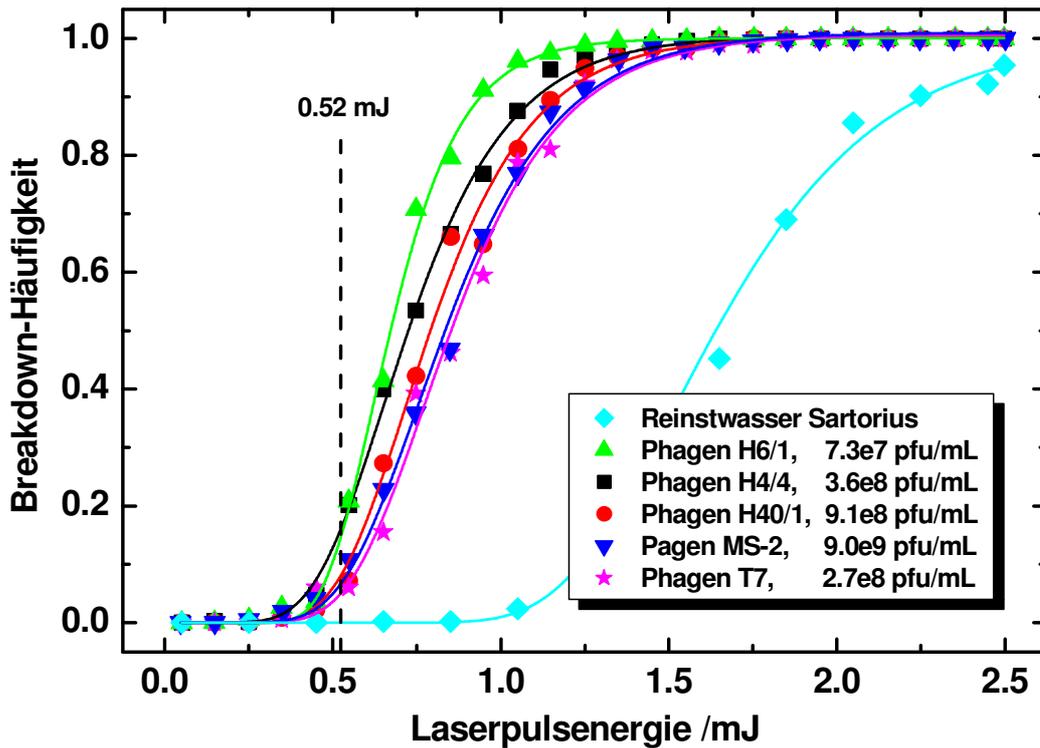
<sup>2</sup> Die Angaben in der Literatur variieren teils merklich. Die hier gelisteten Daten stammen von Rossi (1994) sowie im Falle von MS-2 aus der im Internet frei zugänglichen ICTV-Datenbank (ICTVdB).

<sup>3</sup> Die Konzentration lytischer Phagen wird durch Plaquebildung ermittelt: Die Phagensuspension wird dazu auf eine geschlossene Bakterienkultur gegeben; jeder Phage verursacht ein Loch (Plaque) im Bakterienrasen, ist also ein *plaque forming unit* (pfu).

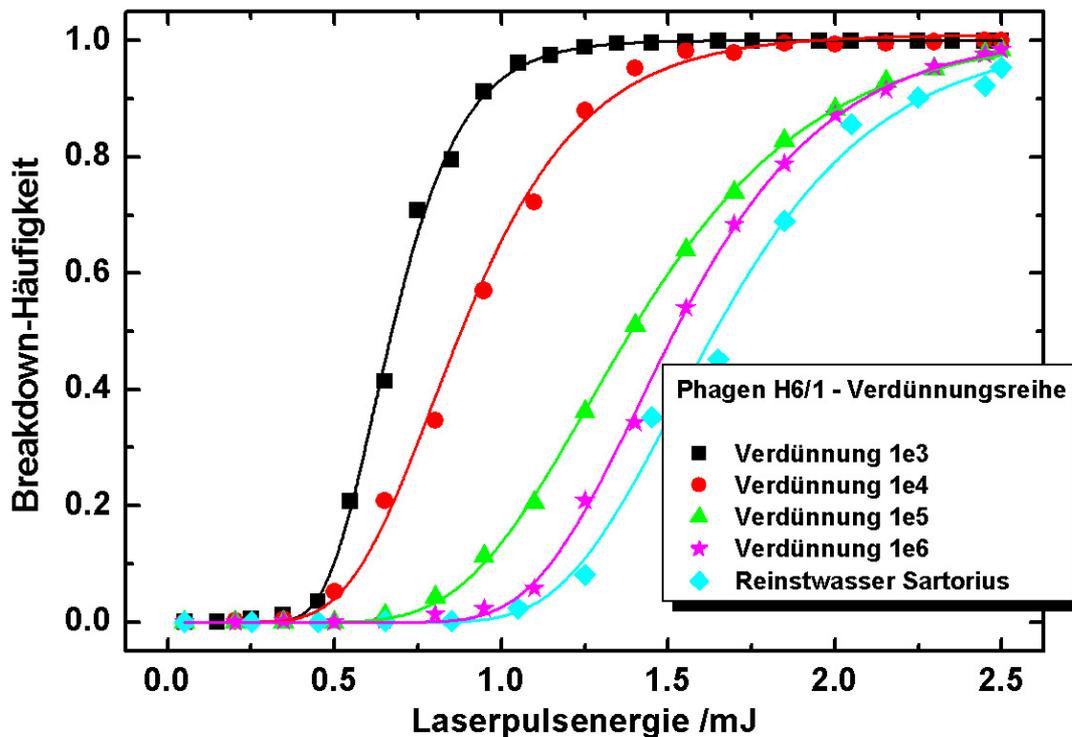
sie optisch klar waren. Im Anschluß wurde mittels LIBD die Breakdown-Häufigkeit in Abhängigkeit der Laserpulsenergie aufgezeichnet. Das Ergebnis zeigt übersichtlich Abb. 6.5.

Zunächst fällt auf, daß das verwendete Sartorius-Reinstwasser am Tag der Messungen vergleichsweise sauber war; je nach Alter der Aufbereitungspacks, des Endfilters und der Dauer einer Spülung vor Entnahme des Wassers schwankt dessen Qualität. Ein weiterer Grund für das vergleichsweise späte Ansteigen der sigmoidalen Reinstwasser-Kurve können Arbeiten im Rahmen der Implementierung der erweiterten Hardwaresteuerung gewesen sein (vgl. 5.3). In jedem Falle ist diese Tatsache positiv zu werten, da der Signal/Rausch-Abstand auf diese Weise zunimmt. Alle Phagen zeigen bei der Standardregelenergie von 0,52 mJ eine gegenüber dem Untergrund erhöhte Breakdown-Häufigkeit: Sie liegt zwischen 0,05 bei T7 und 0,16 bei H4/4. Da die Reinstwasser-Kurve im vorliegenden Experiment erst bei 0,93 mJ zu steigen begann, könnten die Phagen prinzipiell auch bei höheren Energien und damit besserem Signal/Rausch-Verhältnis detektiert werden. In jedem Falle wird deutlich, daß trotz der geringen Größe der Viren eine Detektion mittels LIBD möglich ist. Wird im normalen Meßbetrieb bei der vorliegenden Anlagenkonfiguration eine Standardregelenergie von 0,52 mJ eingeregelt, so liegen die Phagen immer noch über der Detektionsgrenze. Die Breakdown-Schwellen der einzelnen Typen liegen derart nahe beisammen, daß hier eindeutig keine Größenabhängigkeit festzustellen ist.

Von allen Phagentypen außer MS-2 wurden weitere Suspensionen mit zunehmender Verdünnung hergestellt und untersucht; Abb. 6.6 zeigt dies exemplarisch am Beispiel von H6/1. Erwartungsgemäß nimmt die Steigung der Breakdown-Häufigkeitskurven kontinuierlich ab, bis sich bei einer Verdünnung von  $1:10^5$  (entsprechend einer Konzentration von  $7,3 \cdot 10^5$  pfu/mL) die Breakdown-Schwelle signifikant in Richtung der Reinstwasser-Kurve zu verschieben beginnt. Im Prinzip stellt diese Konzentration damit das Detektionslimit für Bakteriophagen im Größenbereich von 50 nm dar; bei den anderen Phagentypen liegt es ebenfalls im Bereich von  $10^5$  bis  $10^7$  pfu/mL – diese Werte liegen im Bereich derjenigen von Polystyrol-Partikeln (vgl. 6.3.3). Im Übrigen gelten auch hier die auf Seite 109 gemachten Anmerkungen zur Nachweisgrenze.



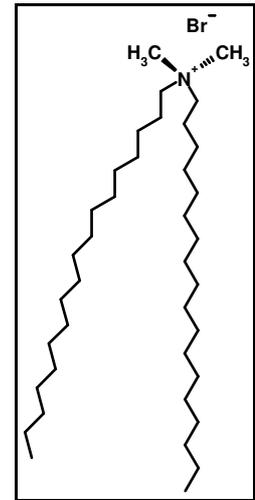
**Abb. 6.5:** Energiekurven diverser Bakteriophagentypen unterschiedlicher Morphologie und im Größenbereich von 50 nm. Auch derartige sehr kleine Strukturen im Übergangsbereich zwischen flüssiger und fester Materie lassen sich mittels LIBD nachweisen. Eine Unterscheidung der Phagen hinsichtlich ihrer Größe war nicht möglich.



**Abb. 6.6:** Verdünnungsreihe am Beispiel des Phagentyps H6/1 (Ausgangskonzentration:  $7,3 \cdot 10^7$  pfu/mL). Die Energiekurve nähert sich erwartungsgemäß derjenigen von Reinstwasser an (vgl. 4.4.2). Als Detektionsgrenze für den praktischen Meßbetrieb läßt sich eine für biologische Verhältnisse sehr hohe Konzentration von  $10^5$  bis  $10^7$  pfu/mL abschätzen.

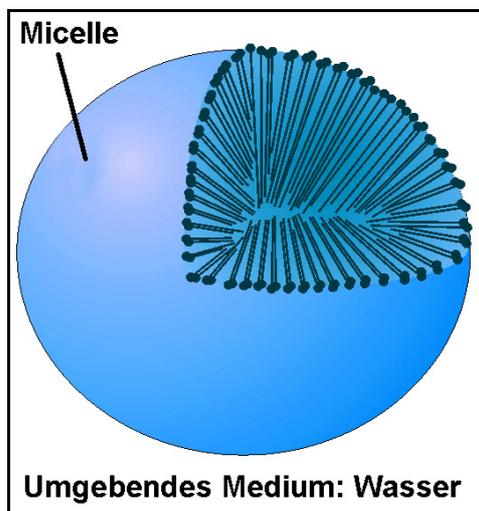
### 6.1.3 Detektion von Micellen

Micellen sind elektrisch geladene Partikel, die aus oberflächenaktiven polymeren Molekülen oder Ionen aufgebaut sind; diese werden als Tenside bezeichnet. Typischerweise handelt es sich dabei um organische Substanzen, die aus einem lipophilen sowie einem hydrophilen Teil bestehen – sie sind also amphiphil. Aus diesem Grunde ordnen sie sich in Flüssigkeiten an der Grenzfläche zwischen organischer und wässriger Phase an; falls der Platz dort nicht ausreicht oder es nur eine der beiden Phasen gibt, dann schließen sich die Moleküle zu Micellen zusammen. Die kritische Konzentration, ab der dieser Effekt eintritt, wird als *critical micelle concentration* (CMC) bezeichnet. Form und Größe derartiger Micellen hängt von der Konzentration der Einzelmoleküle ab, aus denen sie bestehen. In polaren Phasen weisen die hydrophoben Enden des Tensids in die Micelle hinein, in unpolaren entsprechend die hydrophilen.



**Abb. 6.7:** Dimethyldioctadecylammoniumbromid

#### 6.1.3.1 Nachweis der Detektierbarkeit mittels LIBD



**Abb. 6.8:** Aufbau einer Micelle aus einzelnen Molekülen. Im vorliegenden Falle weisen die unpolaren Reste nach innen, die geladenen nach außen.

Für LIBD-Experimente zur grundsätzlichen Detektierbarkeit von Micellen wurden Dispersionen von Dimethyldioctadecylammoniumbromid eingesetzt, die auf Anfrage von der Firma Micromod Partikeltechnologie GmbH bereitgestellt wurden. Leider war es nicht möglich, wirklich monomodale Systeme zu generieren. Die Partikelgrößenverteilung ist grundsätzlich recht breit und zudem nur begrenzte Zeit stabil. Aus diesem Grunde wurde die durchschnittliche aktuelle Partikelgröße unmittelbar vor den LIBD-Experimenten mittels PCS ermittelt; dies war möglich, da die Konzentrationen mit 1–10 mg/L ausreichend hoch waren. Dabei zeigte sich, daß die Proben ihre ursprünglichen, vom Hersteller angegebenen Eigenschaften bereits signifikant geändert hatten: Sie waren deutlich größer geworden und hatten Vesikel<sup>1</sup> gebildet (nachfolgend der Einfachheit halber trotzdem als Micellen bezeichnet). Tab. 6.4 gibt eine Übersicht:

<sup>1</sup> Micellare "Doppelschicht" in Form einer Kugel, in deren Innerem sich jedoch wieder Dispergiermedium befindet (im vorliegenden Falle Wasser).

**Tab. 6.4:** Daten zu den Micellen/Vesikeln aus Dimethyldioctadecylammoniumbromid, wie sie für LIBD-Experimente verwendet wurden.

Typ	nomineller Durchmesser /nm	mittlerer Durchm. /nm, ermittelt mit PCS
Micellen 1	130	164 ± 7
Micellen 2	60 – 200	446 ± 22
Micellen 3	160	615 ± 29
Micellen 4	90 – 200	1557 ± 107
Micellen 5	50 – 1000	3718 ± 435

Von den einzelnen Micellen-Dispersionen wurden nach ausreichender Verdünnung Energiekurven aufgezeichnet<sup>1</sup> (siehe Abb. 6.9). Während die Breakdown-Häufigkeit von Reinstwasser (Arium 611 UF, Sartorius AG) noch bei  $(0,001 \pm 0,001)$  liegt, zeigen die Micellen-Suspensionen bereits deutlich erhöhte Plasma-Zündungsraten; eine Nachweisbarkeit ist damit in allen Fällen eindeutig gegeben. Betrachtet man die mittels PCS bestimmten Durchschnittsgrößen, dann müßten die Kurven eigentlich in der Reihenfolge Micellen 1-2-3-4-5 (zunehmender Durchmesser) nach links im Diagramm hin zu kleineren Laserpulsenergien verschoben sein. Das trifft für die ersten drei Micellen-Proben der Reihe auch zu, die Breakdown-Schwelle von Micellen 4 allerdings liegt mit  $(0,23 \pm 0,01)$  mJ wieder deutlich über derjenigen der eigentlich kleineren Micellen 3 mit  $(0,07 \pm 0,01)$  mJ<sup>2</sup>. Da es sich, wie bereits erläutert, nicht um monomodale Systeme handelt und die PCS nur eine intensitätsgewichtete Durchschnittsgröße liefert, wird der tatsächlichen Partikelgrößenverteilung nicht unbedingt gut Rechnung getragen. Die LIBD gewichtet die einzelnen Teilchengrößen eher gemäß ihrer Anzahl (vgl. 6.3.1); so ist es möglich, daß bei Präsenz einer ausreichenden Zahl von vergleichsweise großen Teilchen (z.B. bei Vorliegen einer breiten Partikelverteilung) neben einer hohen Anzahl kleinerer Partikel die Breakdown-Kurve bereits früh zu steigen beginnt. Bei Micellen 5 ist dies der Fall, der langsame Kurvenanstieg verdeutlicht dies<sup>3</sup>.

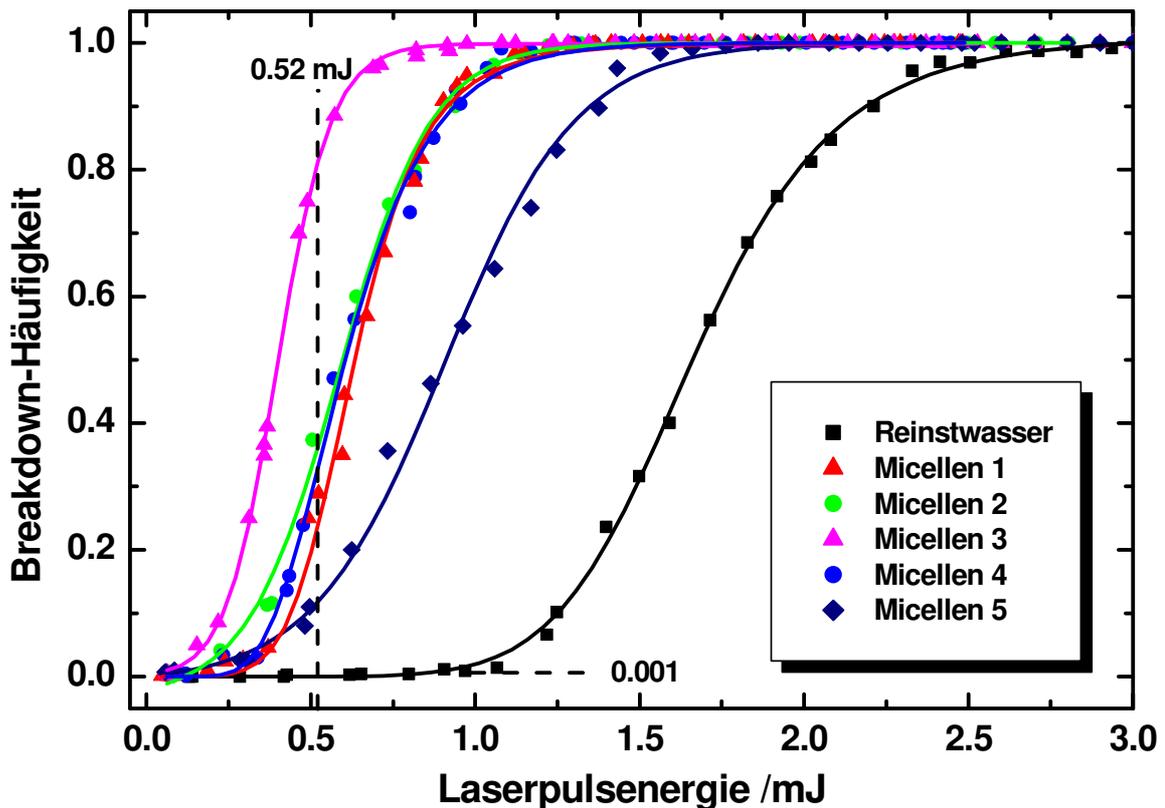
Die Auftragung der LIBD-Zündlängen gegen die ermittelten PCS-Durchmesser erfolgt in Kapitel 6.2.1; hier zeigt sich im Rahmen der Meßgenauigkeit eine signifikante Größenabhängigkeit.

<sup>1</sup> Es wurde jeweils soweit verdünnt, daß die Breakdown-Häufigkeit bei der Standardregelenergie von 0,52 mJ in einem sinnvollen Bereich von rund 0,30 bis 0,75 lag. Ggf. wurde die Konzentration leicht variiert, damit die Kurven zur besseren Vergleichbarkeit möglichst ähnliche Steigungen aufweisen und sich nicht schneiden. Auf die interessierenden Breakdown-Schwellen hat dies keinerlei Einfluß (vgl. 4.4.2).

Die Micellen-Standards wurden direkt in die LIBD-Meßküvette hinein verdünnt, um unnötige Arbeitsschritte und Kontamination zu vermeiden. Als Referenz (Blindprobe) dient daher Reinstwasser (Arium 611 UF, Sartorius AG).

<sup>2</sup> Zum besseren Verständnis sei an dieser Stelle nochmals erwähnt: Je kleiner der Teilchendurchmesser, desto höher die erforderliche Laserpulsenergie zur Plasma-Zündung, und desto höher die Breakdown-Schwelle (vgl. 4.3.3).

<sup>3</sup> Mit Ausnahme der Probe Micellen 1, wo der Polydispersitätsindex (Maß für die Polydispersität eines Systems; Wertebereich von 0 bis 1) der PCS 0,3 betrug, lag er bei den anderen Proben stets im Bereich von 1. In diesen Fällen ist leider keinerlei Aussage über die Form der sehr breiten Größenverteilung möglich.



**Abb. 6.9:** Energiekurven verschiedener Micellen-Dispersionen. Trotz jeweils breiter Größenverteilung der Micellen belegen die Kurven eindeutig, daß die LIBD-Technik auch derartige Materialien im Übergangsbereich zwischen fester und flüssiger Materie zu detektieren vermag. Der Micellen-Durchmesser reicht von rund 165 nm (Micellen 1) bis über 3,5  $\mu\text{m}$  (Micellen 5).

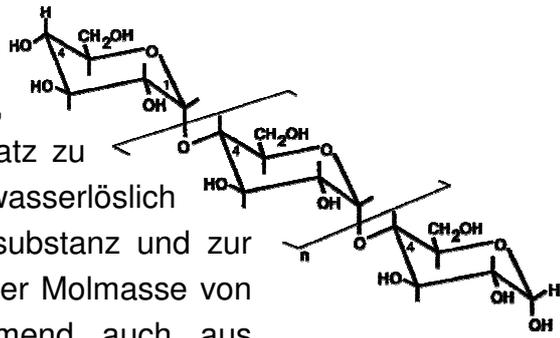
### 6.1.3.2 *Schlußfolgerungen*

Trotz der polydispersen Micellen-Dispersionen belegen die durch LIBD ermittelten Breakdown-Häufigkeiten in Abhängigkeit der Laserpulsenergie eindeutig, daß die Methode die Micellen nachzuweisen vermag. Die Breakdown-Schwellen der einzelnen Dispersionen nahmen mit steigendem Partikeldurchmesser (bestimmt durch PCS) nicht kontinuierlich ab, wie dies zu erwarten gewesen wäre. Allerdings ist die Partikelgrößenverteilung in den Proben sehr breit (Polydispersitätsindex<sup>1</sup> der PCS im Bereich von 1), weshalb sich allein aus dem mittleren Partikeldurchmesser nicht unmittelbar auf die Breakdown-Schwelle schließen läßt.

<sup>1</sup> Maß für die Polydispersität eines Systems; der Wertebereich erstreckt sich von 0 - 1.

### 6.1.4 Detektion von wasserlöslichen Makromolekülen

Bei dem von der Firma Polymer Standards Service GmbH angebotenen "Dextran" handelt es sich um ein nichtionisches, lineares Polysaccharid, welches im Gegensatz zu vielen anderen Makromolekülen dieser Art wasserlöslich ist. Es wird in einigen Fällen als Referenzsubstanz und zur Eichung in wässrigen Medien benutzt. Ab einer Molmasse von ca. 500 kD besteht das Molekül zunehmend auch aus verzweigten Ketten, was andere hydrodynamische Eigenschaften als bei den linearen Molekülen bedingt.



**Abb. 6.10:** Amylose als typisches Beispiel für ein Dextran.

Polyethylenoxide sind kristalline und thermoplastische Polyether der Zusammensetzung  $\text{H}[-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n-\text{OH}$ , deren hervorstechende Eigenschaft ihre gute Löslichkeit in Wasser ist. Falls  $n < 600$ , dann handelt es sich um flüssige bzw. wachsartige Substanzen, die als Polyethylenglykole (PEG) bezeichnet werden, andernfalls ( $n$  bis über 100.000) um die eigentlichen Polyethylenoxide (PEOX); ihr Schmelzbereich liegt bei rund  $65\text{ }^\circ\text{C}$ . In der Technik werden sie als Stärkeersatz verwendet, ebenso zur Herstellung von Filmen und Folien.

#### 6.1.4.1 Nachweis der Detektierbarkeit mittels LIBD

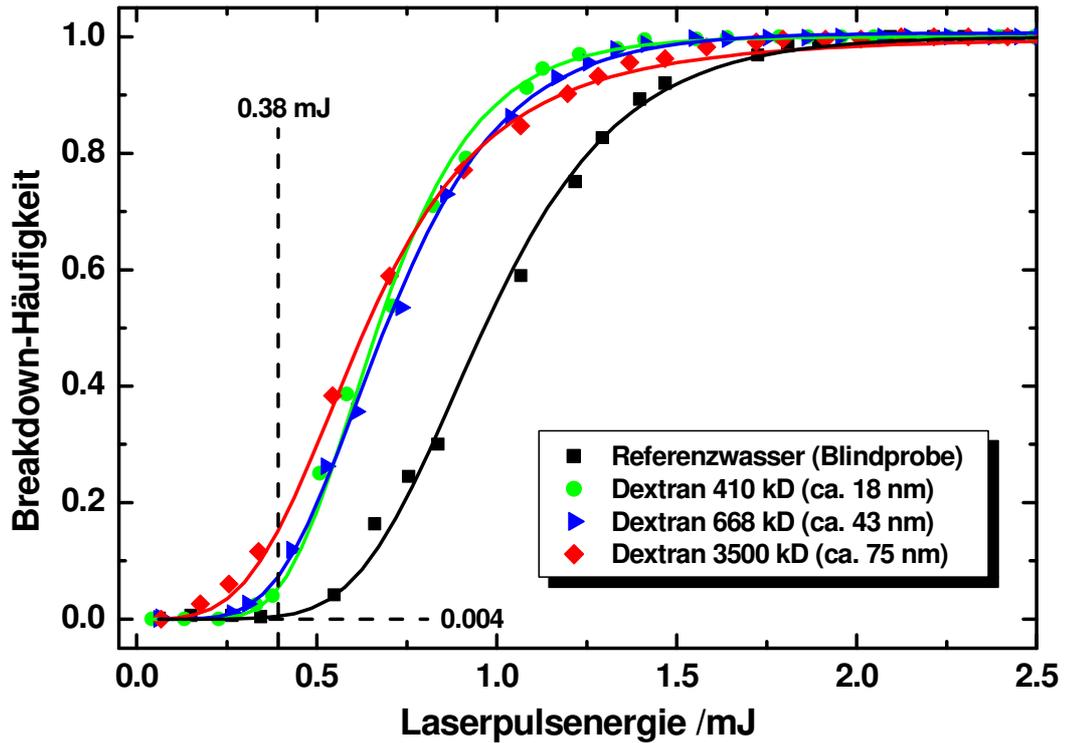
Von der Firma Polymer Standards Service GmbH konnten neben Dextran auch einige Proben an Polyethylenoxid bezogen werden, die ein für LIBD-Messungen sinnvolles Größenspektrum abdecken. Die folgende Tabelle gibt Auskunft über die genauen Eigenschaften:

**Tab. 6.5:** Dextran- und Polyethylenoxid-Standards in einem für LIBD-Messungen sinnvollen Größenbereich. Beide Materialien sind gut wasserlöslich

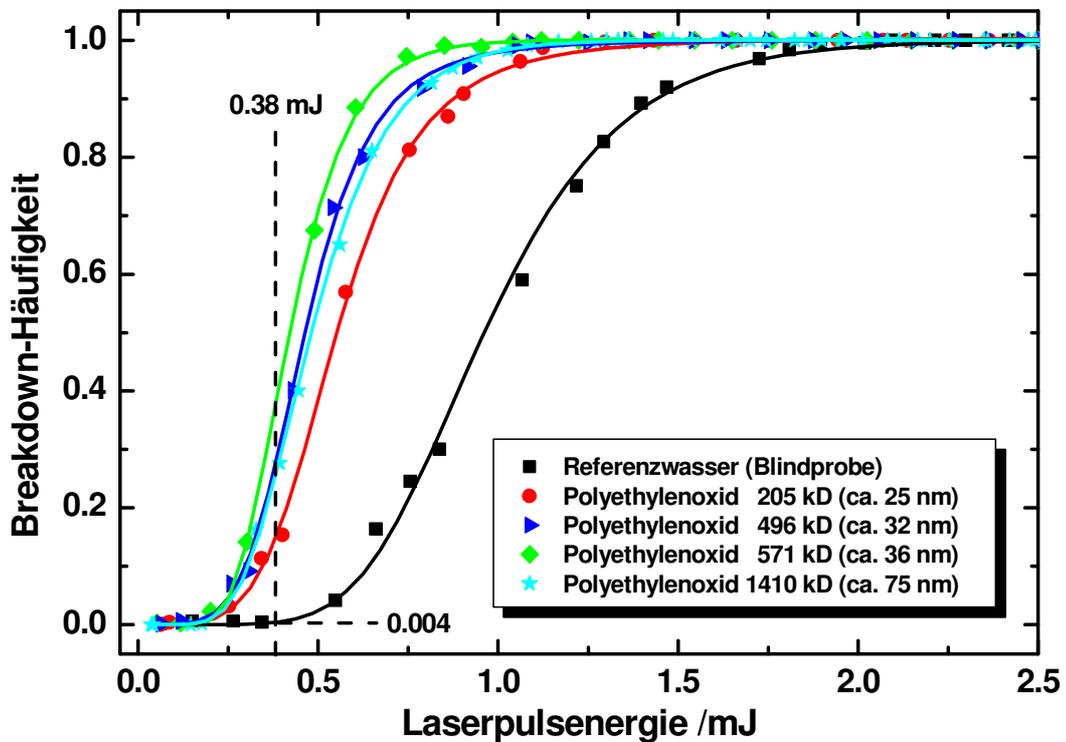
Typ	Molmasse <sup>1</sup> /kD	Partikeldurchmesser <sup>2</sup> /nm
Dextran	410	≈ 18
Dextran	668	≈ 43
Dextran	3.500	≈ 75
Polyethylenoxid (PEOX)	205	≈ 25
Polyethylenoxid (PEOX)	496	≈ 32
Polyethylenoxid (PEOX)	571	≈ 36
Polyethylenoxid (PEOX)	1.410	≈ 75

<sup>1</sup> Es handelt sich um zertifizierte Angaben des Herstellers, leider ohne Standardabweichungen.

<sup>2</sup> Der Partikeldurchmesser wurde vom Hersteller abgeschätzt bzw. durch PCS-Messungen nachgeprüft.



**Abb. 6.11:** Energiekurven verschiedener Dextran-Suspensionen. Zwar wird die Unterscheidung bei den kleineren Dextran-Molekülen im untersten Nanometerbereich schwierig, dennoch lassen sie sich durch LIBD zweifelsfrei nachweisen.



**Abb. 6.12:** Energiekurven verschiedener Polyethylenoxid-Suspensionen. Im Vergleich zu Dextran läßt sich PEOX besser detektieren.

Betrachtet man wiederum die Breakdown-Häufigkeiten in Abhängigkeit der Laserpulsenergie (Abb. 6.11 und 6.12), dann wird wie in den vorangegangenen, analogen Experimenten sowohl im Falle von Dextran als auch PEOX deutlich, daß selbst die einzelnen wasserlöslichen Makromoleküle von der LIBD nachgewiesen werden können. In diesem absoluten Grenzbereich zwischen flüssiger und fester Materie spielen Verunreinigungen der Ausgangsproben sowie der hergestellten Lösungen sicherlich eine wesentliche Rolle. Als Referenz wurde daher eine Reinstwasserprobe (Arium 611 UF, Sartorius AG) auf die gleiche Weise behandelt, wie die Probenlösungen. Alle aufgezeichneten Energiekurven wurden ausschließlich mit der Energiekurve dieser Blindprobe verglichen.

#### *6.1.4.2 Schlußfolgerungen*

Obwohl es sich bei den verwendeten Dextran- und PEOX-Proben letztendlich um Einzelmoleküle mit vergleichsweise zufälliger Anordnung der Ketten handelt, sind diese mittels LIBD gut detektierbar. Im Falle von PEOX ist nicht mit Sicherheit auszuschließen, daß die signifikante Verschiebung der Breakdown-Häufigkeitskurven mit auf Verunreinigungen der von Polymer Standards Service GmbH gelieferten Standards zurückzuführen ist.

## 6.2 Einflüsse auf den Breakdown-Prozeß

Die eindeutige Charakterisierung von aquatischen Nano-Partikeln hinsichtlich Größe und Form ist selbst für monodisperse Systeme schwierig und liefert je nach Meßmethode unterschiedliche Ergebnisse. Bei den meisten Methoden wird nicht der tatsächliche Durchmesser, sondern abhängig vom Kalibrierstandard nur ein Äquivalentdurchmesser bestimmt. Je nach Partikelform spiegelt das jeweilige Meßergebnis daher auch nur bedingt die tatsächlichen Verhältnisse wider (Lagaly et al., 1997). Bislang existiert keine Methode, die in allen relevanten Größenbereichen und ohne Probenaufbereitung Parameter wie Größe, Konzentration und chemische Zusammensetzung gleichzeitig bestimmen kann. Für eine vollständige und zuverlässige Systembeschreibung müssen deshalb stets mehrere Methoden herangezogen werden, um die Ergebnisse zu überprüfen oder den Meßbereich zu erweitern (Plaschke et al., 2001).

### 6.2.1 Einfluß des Partikelmaterials

KNOPP (1996) beschrieb bereits 1996 eine Materialabhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit und führte dies auf verschiedene Ionisierungspotentiale, Dielektrizitätskonstanten und Absorptionskoeffizienten zurück. Bei gleicher Partikelkonzentration und -größe ergaben sich bei konstanter Laserpulsenergie materialabhängig verschiedene Breakdown-Häufigkeiten. Zur theoretischen Abschätzung wurden die aus der Literatur entnommenen Mindest-Flächenleistungsdichten zur Breakdown-Erzeugung an verschiedenen Materialien hinsichtlich der Partikelquerschnittsfläche normiert und zueinander ins Verhältnis gesetzt. Als Ergebnis zeigte sich, daß die zur Plasma-Zündung erforderliche Mindest-Flächenleistungsdichte im Vergleich zu Polystyrol bei  $\text{ThO}_2$  um einen Faktor 1,1 höher war, bei  $\text{Al}_2\text{O}_3$  um einen Faktor 1,6 und bei  $\text{SiO}_2$  um einen Faktor 1,8. Für die LIBD bedeutet dies, daß die zur Größenbestimmung herangezogene Plasma-Zündlänge (vgl. 4.3.3) im Vergleich zu Polystyrol-Kolloiden gleicher Größe kürzer oder länger ausfallen kann; diese Abweichung gegenüber dem Kalibrierstandard führt demnach zu Meßfehlern.

In der vorliegenden Arbeit sollte erstmals untersucht werden, inwieweit verschiedene Partikelmaterialien aufgrund ihrer unterschiedlichen Breakdown-Schwellen einen Einfluß auf die Größen- und damit auch die Konzentrationsbestimmung mittels LIBD haben<sup>1</sup>, sofern zur Auswertung keine spezielle, auf die jeweilige chemische Zusammensetzung der Probe abgestimmte Kalibrierung verwendet wird. Zur Quantifizierung des Materialeinflusses auf LIBD-Messungen ist es sinnvoll, mit

---

<sup>1</sup> Die Kenntnis der Partikelgröße ist für die rechnerische Bestimmung der Konzentration aus der Breakdown-Häufigkeit essentiell. Wird die Teilchengröße fehlerhaft ermittelt, so wirkt sich dies auf die Konzentrationsbestimmung aus (vgl. 3.3 und 4.3.3).

ausreichend gut charakterisierten und monodispersen Partikeln zu arbeiten und die Abhängigkeit der Plasma-Zündlänge von der Partikelgröße im Vergleich zu Polystyrol-Kolloiden zu untersuchen. Die Untersuchungen wurden anhand verschiedener monodisperser Referenzpartikelstandards durchgeführt.

### 6.2.1.1 Eisenoxide

Stabile sphärische, monodisperse und gut charakterisierte Suspensionen von Eisenoxidkolloiden in einem für die LIBD geeigneten Größenbereich sind fast ausschließlich in Kombination mit einer Art "Bindemittel" erhältlich, welches die Teilchen als kompakte Kolloidpartikel zusammenhält. Micromod Partikeltechnologie GmbH vertreibt unter der Bezeichnung *Nanomag-D* Standards mit einem Gehalt von 80% Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und 20% Dextran. Um eine Vorstellung davon zu erhalten, ob und inwieweit das Dextran einen Einfluß auf die Messungen hat, wurde als weiterer Standard *Sicastar-M* verwendet; die Partikel bestehen hier zu ca. 30% aus  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  und zu 70% aus  $\text{SiO}_2$ .

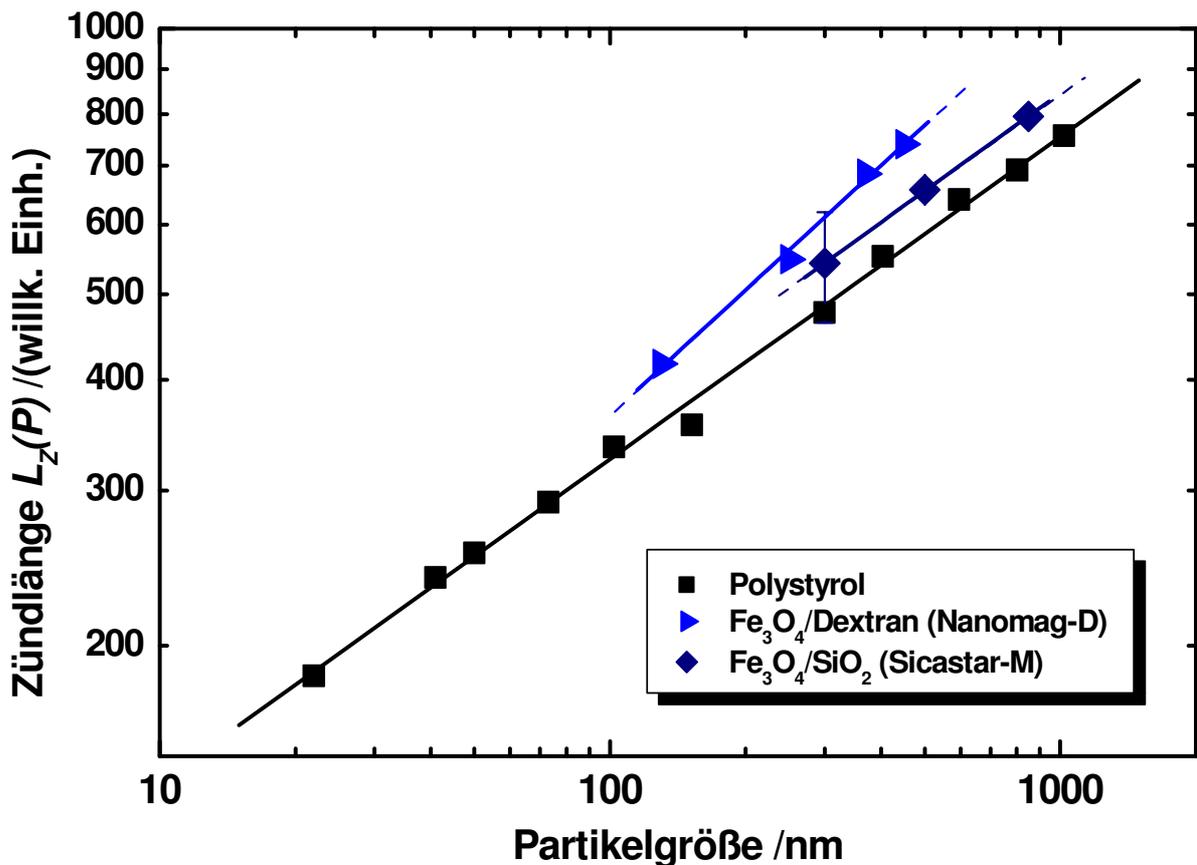
**Tab. 6.6:** Übersicht über die eingesetzten Eisenoxid-Partikelstandards der Firma Micromod Partikeltechnologie GmbH (Standardabweichungen der Durchmesser wurden leider nicht vom Hersteller angegeben).

Partikeltyp	Durchmesser	Zusammensetzung	Kommentar
Nanomag-D plain <sup>1</sup>	130 nm	80% $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 20% Dextran	gut detektierbar
Nanomag-D plain	250 nm		
Nanomag-D plain	370 nm		
Nanomag-D plain	450 nm		
Sicastar-M <sup>2</sup> plain	300 nm	28 - 30% $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , 70 - 72% $\text{SiO}_2$	gut detektierbar
Sicastar-M plain	500 nm		
Sicastar-M plain	850 nm		

Die Auftragung in Abb. 6.13 für die Partikeltypen *Nanomag-D* und *Sicastar-M* zeigt eine jeweils eindeutige Abhängigkeit der Plasma-Zündlänge von der Partikelgröße. Es fällt auf, daß die Geraden der Eisenoxid-Partikel im Vergleich zu Polystyrol bei gegebenem Teilchendurchmesser sämtlich zu größeren Zündlängen hin verschoben sind. Obwohl Siliziumdioxid-basierte Partikel höhere Mindest-Flächenleistungsdichten als Polystyrol zur Plasma-Zündung benötigen (Knopp, 1996), liegt die Kalibriergerade von *Sicastar-M* ebenfalls oberhalb derjenigen von Polystyrol. Die zur Plasma-Zündung erforderliche Flächenleistungsdichte muß für Eisenoxidpartikel daher geringer sein, als für Polystyrol-Partikel.

<sup>1</sup> Der Zusatz "plain" bedeutet, daß die Partikel unmodifiziert vorliegen, d.h. keinerlei funktionelle Gruppen an die Oberfläche gebunden wurden; im Falle der Sicastar M-Partikel sind dies silikatische OH-Gruppen (hydrophile Oberfläche).

<sup>2</sup> Die Herstellung erfolgt über ein Hydrolyseverfahren aus Orthosilicaten und Derivaten in Gegenwart von Magnetit. Auf diese Weise ergibt sich eine homogene Verteilung von Magnetit in der Silicatmatrix. Der Siliziumdioxid-Anteil ist nach Angaben des Herstellers weitgehend amorph.



**Abb. 6.13:** Kalibriergeraden verschiedener Eisenoxid-Standards. Es fällt auf, daß die Geraden für einen gegebenen Partikeldurchmesser jeweils signifikant zu größeren Zündlängen hin verschoben sind.

**Tab. 6.7:** Daten der linearen Regression  $\log(y) = A + B \cdot \log(x)$ .

	Polystyrol	Nanomag-D	Sicastar-M
Parameter A	$1,782 \pm 0,015$	$1,625 \pm 0,055$	$1,825 \pm 0,013$
Parameter B	$0,365 \pm 0,007$	$0,469 \pm 0,022$	$0,367 \pm 0,005$
Regressionskoeffizient	0,999	0,998	0,999

Es läßt sich festhalten, daß die untersuchten Eisenoxid-Partikel ein eindeutig größenabhängiges Plasma-Zündverhalten zeigen; es ist daher möglich, in der LIBD-Software ein eigenes Kalibrierprofil zu erstellen. Die Kalibriergeraden liegen für einen gegebenen Partikeldurchmesser jeweils signifikant zu größeren Zündlängen hin verschoben. Würde man zur Größenbestimmung derartiger Eisenoxid-Teilchen die Kalibrierkurve der Polystyrol-Referenzpartikel heranziehen, dann wären die erhaltenen Durchmesser im Mittel um rund 30% zu groß. Die Kalibrierkurve der *Sicastar-M*-Partikel verläuft tendenziell flacher als bei *Nanomag-D*, und auch die Zündlängen sind vergleichsweise geringer. Die Ursache hierfür ist im geringeren Anteil von Magnetit ( $Fe_3O_4$ ) und dafür um so größeren Anteil von  $SiO_2$  zu sehen; weiterhin begünstigt der geringe Dextrananteil von 20% das Zündverhalten der *Nanomag-D*-Standards (vgl. auch 6.2.1.3).

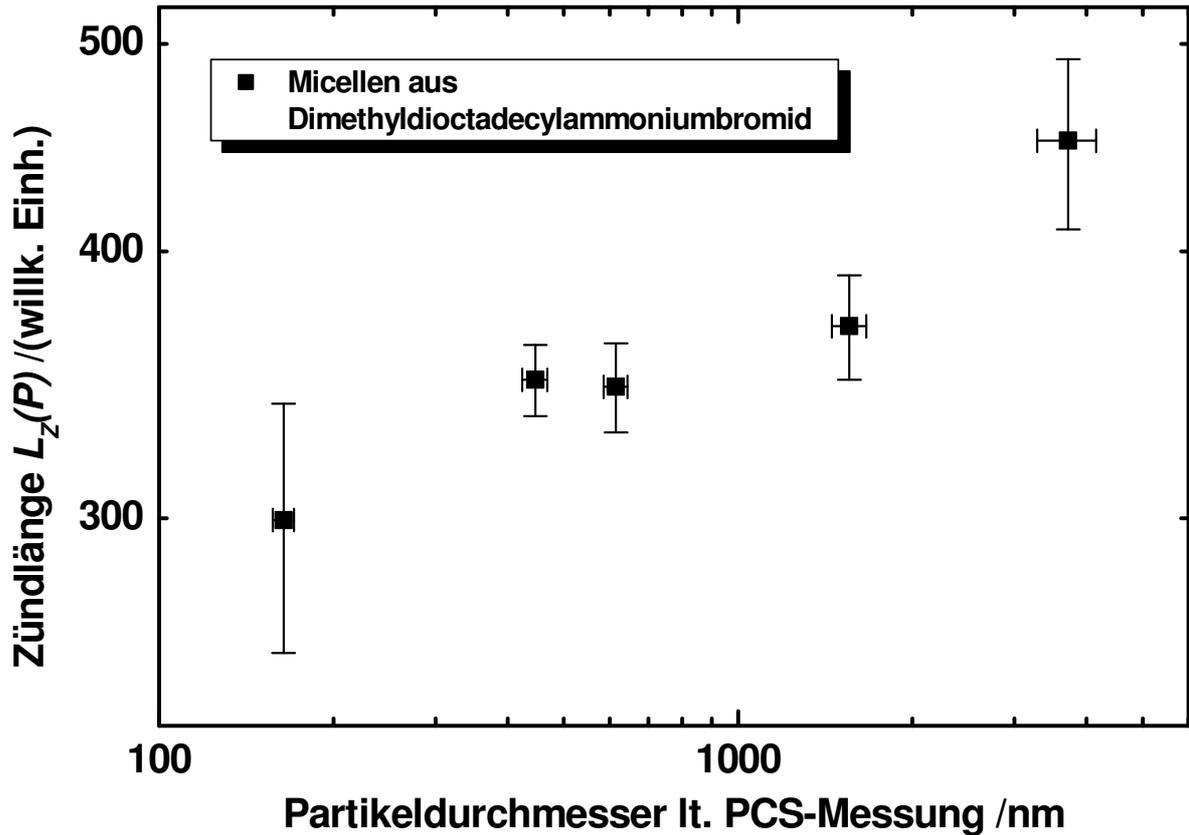
### 6.2.1.2 *Micellen*

Die bereits in Kapitel 6.1.3 eingehender beschriebenen Dispersionen von Micellen (bzw. Vesikeln) aus Dimethyldioctadecylammoniumbromid (Micromod Partikeltechnologie GmbH) wurden auf eine mögliche Größenabhängigkeit ihrer Plasma-Zündlängen untersucht. Da die Proben nicht stabil waren, wurden sie unmittelbar vor den LIBD-Experimenten mittels PCS hinsichtlich ihrer aktuellen, durchschnittlichen Größe vermessen (siehe Daten in Tab. 6.4 auf Seite 82). Leider handelt es sich um stark polydisperse Systeme, weshalb die PCS-Daten nur Richtwerte darstellen können; aufgrund der Unempfindlichkeit der PCS gegenüber kleineren Partikeln bei gleichzeitigem Vorliegen größerer Partikel ist davon auszugehen, daß die erhaltenen Durchmesser tendenziell zu groß sind<sup>1</sup> (Intensitätsgewichtung). Eine grafische Darstellung der Ergebnisse liefert Abb. 6.14.

Es zeigt sich, daß im Rahmen der Meßgenauigkeit auch die Micellen-Partikel ein größenabhängiges Plasma-Zündverhalten zeigen. Da die PCS-Meßwerte auf der Ordinate wie erläutert nur als Richtwerte zu betrachten sind, wurde keine Kalibriergerade eingezeichnet. Dennoch darf die Grafik als qualitativer Nachweis einer Größenabhängigkeit angesehen werden. Im Vergleich zu Polystyrol liegen die Werte bei gegebenem Partikeldurchmesser zu kleineren Zündlängen hin verschoben, d.h. unterhalb der Polystyrol-Kalibriergeraden. Auch ist die Zunahme der Zündlänge mit der Partikelgröße tendenziell weniger stark ausgeprägt (flachere Steigung als Polystyrol-Gerade). Würde man einer Größenbestimmung der Micellen mittels LIBD die Polystyrol-Kalibriergerade zugrundelegen, dann wären die gemessenen Durchmesser anders als bei den Eisenoxiden zu klein. Die LIBD-Technik scheint dennoch in der Lage, auch Strukturen im Übergangsbereich zwischen fester und flüssiger Materie wie Micellen hinsichtlich ihrer Größe differenzieren zu können.

---

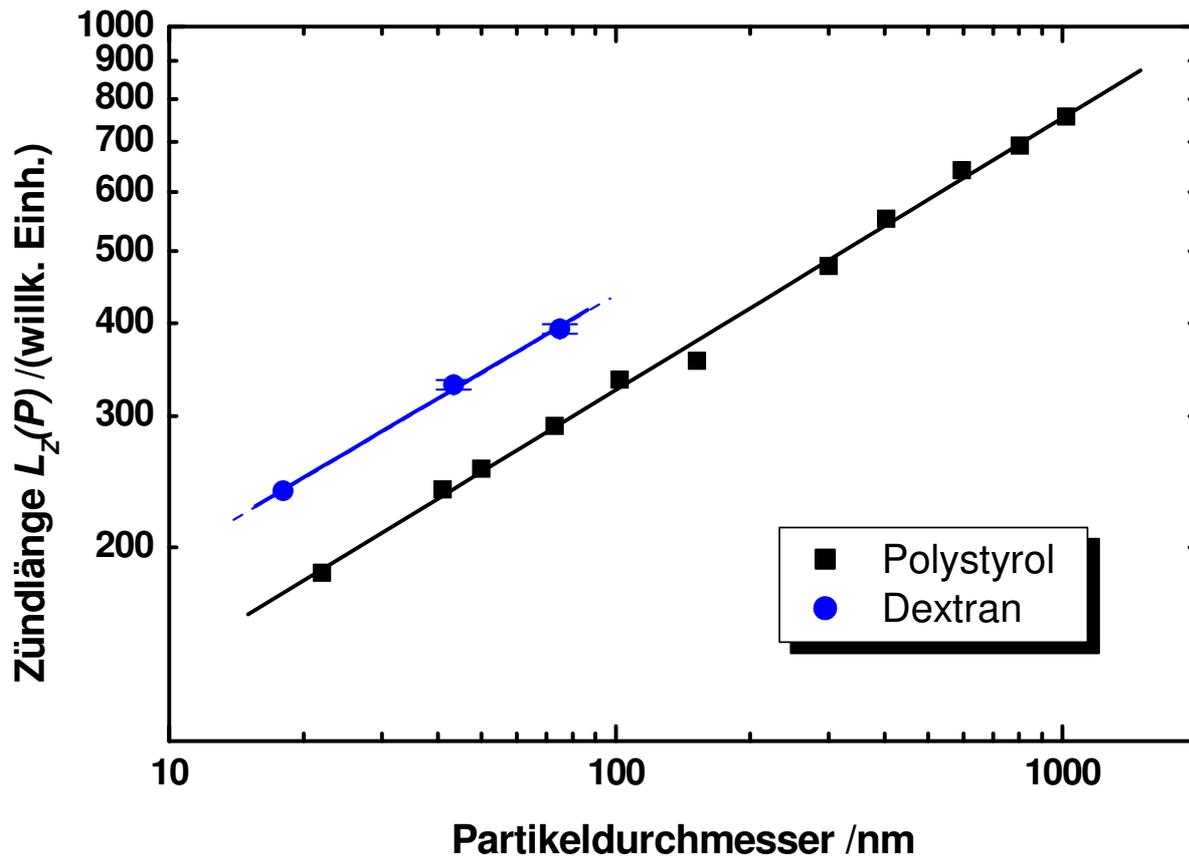
<sup>1</sup> Unberücksichtigt bleibt ferner die reale Partikelgrößenverteilung. Es ist denkbar, daß relativ stabile Micellen/Vesikel einer bestimmten Größe nebeneinander vorliegen – die LIBD wird eine derartige Partikelpopulation anders gewichten, als die PCS.



**Abb. 6.14:** Partikelgrößenabhängigkeit der Plasma-Zündlänge  $L_z(P)$  für Micellen. Die Micellen-Standards entsprachen bereits nach kurzer Zeit nicht mehr den Spezifikationen des Herstellers. Eine Auftragung der mittels LIBD bestimmten Zündlängen gegen die durch PCS ermittelten tatsächlichen Durchmesser zeigt jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit eine Größenabhängigkeit.

### 6.2.1.3 Wasserlösliche Makromoleküle

Die bereits in Kapitel 6.1.4 verwendeten und näher spezifizierten Dextran-Standards (Polymer Standards Service GmbH) wurden ebenfalls im Hinblick auf eine Größenabhängigkeit ihres Plasma-Zündverhaltens untersucht. Da sich aus der Molmasse nicht ohne weiteres auf einen Partikeldurchmesser schließen läßt, wurden mit Hilfe von Angaben des Herstellers sowie PCS-Messungen hochkonzentrierter Proben die in Tab. 6.5 auf S. 84 gelisteten Daten ermittelt. Die Umrechnung ist erforderlich, um die LIBD-Meßwerte mit den Polystyrol-Standards vergleichbar zu machen.



**Abb. 6.15:** Partikelgrößenabhängigkeit der Plasma-Zündlänge  $L_z(P)$  für Makromoleküle aus Dextran. Selbst Strukturen im absoluten Grenzbereich zwischen fester und flüssiger Materie sind demnach mittels LIBD erfassbar und hinsichtlich ihrer Größe differenzierbar.

**Tab. 6.8:** Daten der linearen Regression  $\log(y) = A + B \cdot \log(x)$ .

	Polystyrol	Dextran
Parameter A	$1,782 \pm 0,015$	$1,935 \pm 0,024$
Parameter B	$0,365 \pm 0,007$	$0,353 \pm 0,015$
Regressionskoeffizient	0,999	0,999

Ähnlich wie die in Abschnitt 6.2.1.1 untersuchten Eisenoxid-Standards ergeben auch die Referenzpartikel aus Dextran eine schöne Kalibriergerade, die im Vergleich zu Polystyrol zu größeren Plasma-Zündlängen hin verschoben ist. Das vergleichsweise gute Plasma-Zündverhalten von Dextran ist mit ein Grund, weshalb die in Abschnitt 6.2.1.1 verwendeten  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ -Standards vom Typ *Nanomag-D* (Dextrananteil 20%) besser zünden, als diejenigen vom Typ *Sicastar-M* mit einem  $\text{SiO}_2$ -Anteil anstatt des Dextrans.

Würde man zur Größenbestimmung reiner Dextran-Partikel die Kalibrierkurve auf Polystyrolbasis heranziehen, dann läge der Meßfehler im Mittel bei gut 50%; wie auch bei den Eisenoxid-Standards wären die erhaltenen Durchmesser zu groß. Durch Anlegen eines entsprechenden Kalibrierprofils in der NPA/LIBD-Software läßt sich dieser Fehler umgehen (vgl. 5.2).

#### 6.2.1.4 Zusammenfassende Erkenntnisse

Obwohl in allen untersuchten Fällen eine Materialabhängigkeit des Laser-induzierten Breakdown-Effektes gegeben war, läßt sich die Methode für eine Vielzahl an Kolloiden unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung anwenden; eine experimentell verwertbare Größenkalibrierung war in den untersuchten Fällen möglich.

Bei natürlichen Proben handelt es sich in aller Regel um eine Mischung unterschiedlichster Partikel. Legt man für Messungen eine Kalibrierung mit Polystyrol-Kolloiden zugrunde, dann kann der absolute Meßfehler bis über 50% betragen; bestimmt wird stets ein Polystyrol-Äquivalentdurchmesser<sup>1</sup>.

Sofern bei natürlichen Proben keinerlei Anhaltspunkte über die enthaltene Partikelpopulation vorliegen, ist nur die Verwendung einer "Standardkalibrierung", beispielsweise mit Polystyrol, möglich. Da in der Regel eine Vielzahl unterschiedlicher Partikel vorliegt, kann es auch keine "Universalkalibrierung" geben – zwangsläufig verursacht dies einen Meßfehler. Der positive Aspekt wiederum ist, daß eine große Heterogenität verhindert, daß der Fehler allzu große Werte annehmen kann, da sich die "Über-" bzw. "Unterschätzung" des Durchmessers in gewissem Maße ausgleicht. Es bleibt anzumerken, daß über die Tauglichkeit einer Methode letztendlich ihre praktische Anwendbarkeit entscheidet. In der überwiegenden Zahl der Fälle hat sich für die Messung unbekannter Proben eine "Standardkalibrierung" mit Polystyrol gut bewährt<sup>2</sup> (Bundschuh, 1999; vgl. auch Kapitel 7). Sofern weitere Probendetails bekannt sind, ermöglicht die NPA/LIBD-Software, diese in der Auswertung zu berücksichtigen (vgl. 5.2). Abschließend bleibt noch herauszustellen, daß die LIBD gut dafür geeignet ist, Änderungen einer Partikelpopulation zu verfolgen, da hier der relative Fehler gleich bleibt.

#### 6.2.2 Einfluß der Partikeloberfläche aus chemischer Sicht

Da der Laserstrahl primär nur die Partikeloberfläche trifft, ist anzunehmen, daß ihre Beschaffenheit einen entscheidenden Einfluß auf das Plasma-Zündverhalten des entsprechenden Partikels hat. Um festzustellen, inwieweit die chemischen Eigenschaften der Oberfläche bestimmend für die Plasmabildung sind, wurden Partikelstandards auf Silizumdioxid-Basis verwendet; sie werden kommerziell von der Micromod Partikeltechnologie GmbH vertrieben. Die in dieser Arbeit verwendeten Referenzpartikel tragen die Bezeichnungen *Sicastar plain* (reines SiO<sub>2</sub>), *Sicastar alumina* (SiO<sub>2</sub> mit Aluminiumoxid-Coating) und *Sicastar titania* (SiO<sub>2</sub> mit Titandioxid-

---

<sup>1</sup> Dies bedeutet, daß die Summe der Kolloide in einer Probe sich so verhalten, wie Polystyrol-Partikel mit genau diesem Durchmesser.

<sup>2</sup> Praktisch jede Meßmethode – auch andere Partikelbestimmungsmethoden – bedarf der Kalibrierung, hier bestehen ebenfalls Materialabhängigkeiten.

Coating). Ihre Größe wird mit 50 nm angegeben, laut Hersteller ist die Größenverteilung äußerst eng.

### 6.2.2.1 Charakterisierung der eingesetzten Partikel

Zur näheren Charakterisierung der Partikel wurden zunächst Röntgen-<sup>1</sup> sowie IR-<sup>2</sup>Messungen der Oberfläche durchgeführt (Abb. 6.16 und 6.17). Als Ergebnis zeigt sich, daß es sich um amorphe Strukturen handelt und die Coating-Schicht relativ zum Partikeldurchmesser sehr dünn ausfällt. Speziell bei den IR-Messungen fällt auf, daß die Bande bei  $960\text{ cm}^{-1}$  sich materialabhängig verschiebt: Für  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  liegt sie bei  $956\text{ cm}^{-1}$ , für  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  bei  $954\text{ cm}^{-1}$ . Verantwortlich hierfür ist die Abnahme der Si-OH-Bindungen an der Partikeloberfläche durch die Titandioxid- bzw. Aluminiumoxidschicht. Insgesamt ähneln die IR-Spektren denen von frisch gebildetem Silica-Gel (Farmer, 1974).

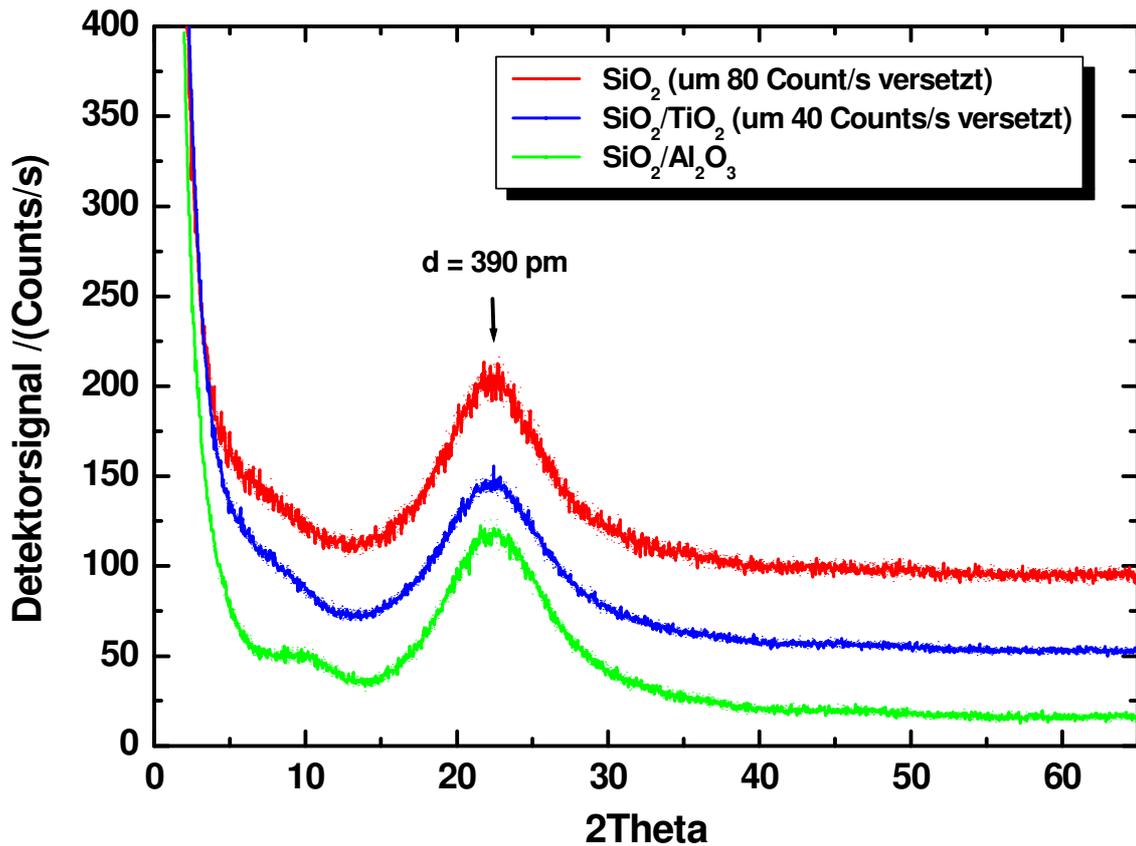
Untersuchungen mittels ESEM<sup>3</sup> (*environmental scanning electron microscope*; spezielles Rasterelektronenmikroskop; Abb. 6.18) machen deutlich, daß zum einen die Partikelgrößenverteilung zwar nicht monodispers, aber tatsächlich eng ist, und daß zum anderen die aluminium- bzw. titanmodifizierte Partikel tendenziell einen etwas größeren Durchmesser als angegeben aufweisen (in den gezeigten Bildern nicht zu erkennen). Auf Rückfrage wurde seitens des Herstellers bestätigt, daß die Modifikation der  $\text{SiO}_2$ -Partikel lediglich in der Aufbringung einer rund 5 nm starken Schicht besteht. Mittels EDX<sup>4</sup> (*energy dispersive X-ray*; energiedispersive Röntgen-Mikrobereichsanalyse) konnte diese Beschichtung nachgewiesen werden (Abb. 6.19).

<sup>1</sup> Diffraktometer D8 von Bruker AXS GmbH, Cu  $K_\alpha$ -Strahlung 40 kV / 40 mA, SOL-X-Detektor (energiedispersiv), Einkristall-Silizium-Probenräger, 1mm Blenden, 2-Theta 2 - 65° Schrittweite 0,02°. Die Meßzeit pro Schritt beträgt bei  $\text{SiO}_2$  4 Sekunden, bei  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  12 Sekunden; im Diagramm wurde dies entsprechend berücksichtigt.

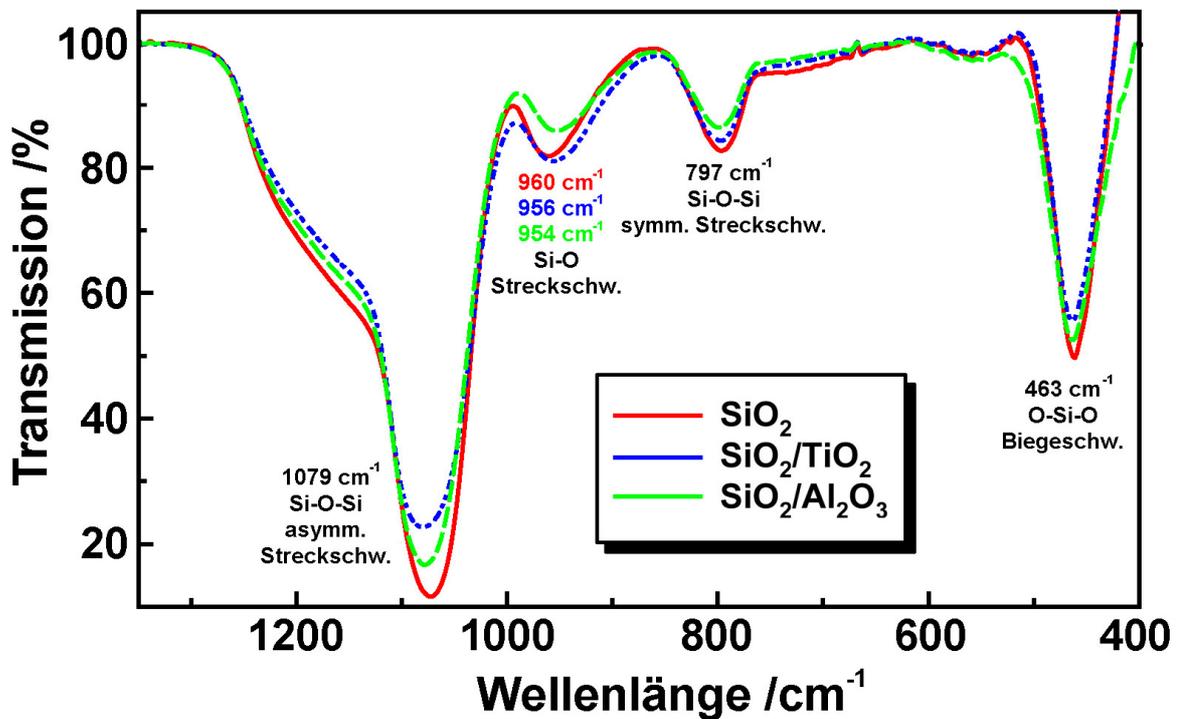
<sup>2</sup> Bruker IFS66 mit Golden Gate ATR single reflection diamond unit mit Globalar source, DTGS-Detektor. Bei dieser Technik wird mittels IR nur die Materialoberfläche untersucht.

<sup>3</sup> XL30-FEG Environmental Scanning Electron Microscope der Firma Philips Electron Optics. Mit dem Environmental Scanning Electron Microscope (ESEM) können Proben nicht nur unter Hochvakuum wie bei herkömmlichen Rasterelektronenmikroskopen untersucht werden, sondern auch unter "Umweltbedingungen", d.h. unter Wasserdampfpartialdruck von bis zu 10 Torr (Danilatos, 1988). Damit ist es möglich, empfindliche Proben oder stark wasserhaltige Matrices wie z.B. Keime sowie aquatische Kolloide im Originalzustand, d.h. ohne Denaturierung, zu beobachten.

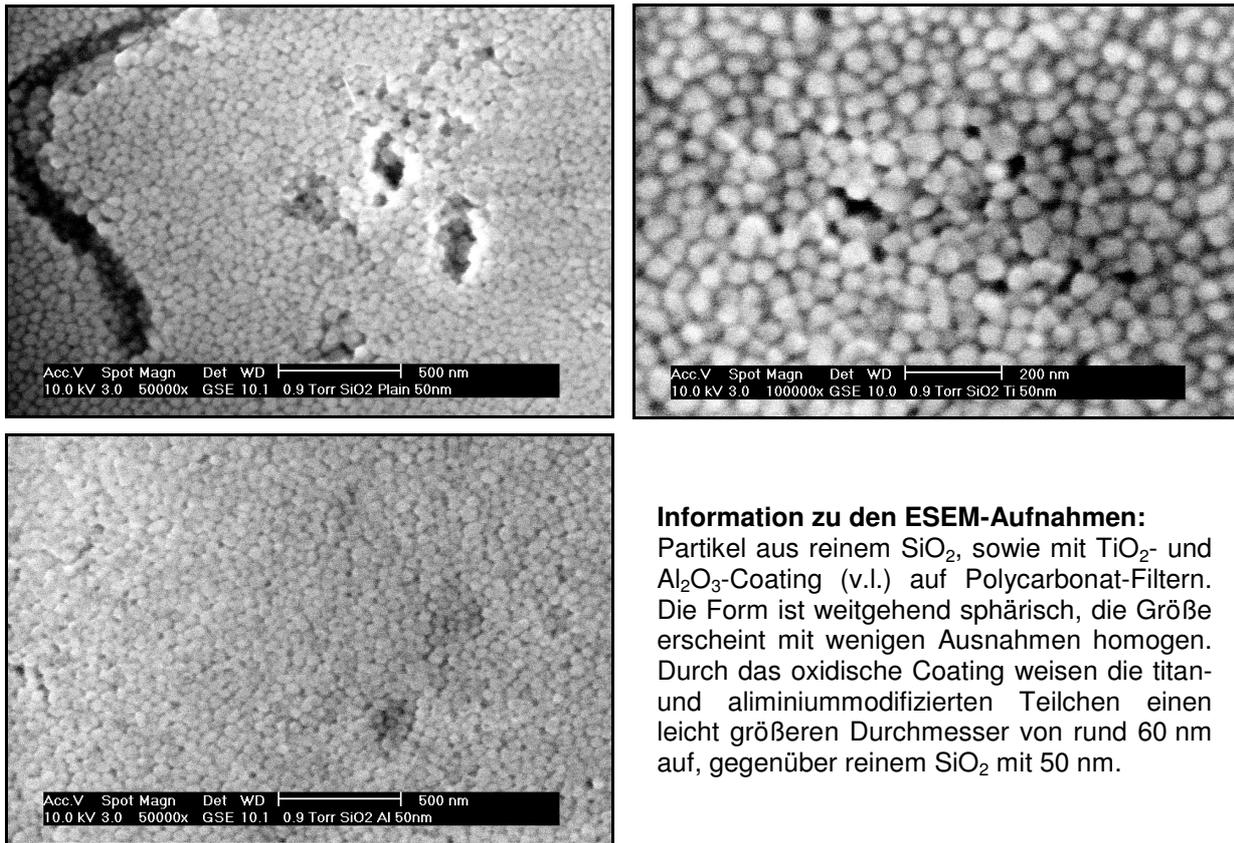
<sup>4</sup> Semi-quantitative chemische Analyse mit einem energiedispersiven Detektor vom Typ Phoenix (EDAX Inc.). Beschleunigungsspannung 10 keV, Samplingzeit 200 Sekunden.



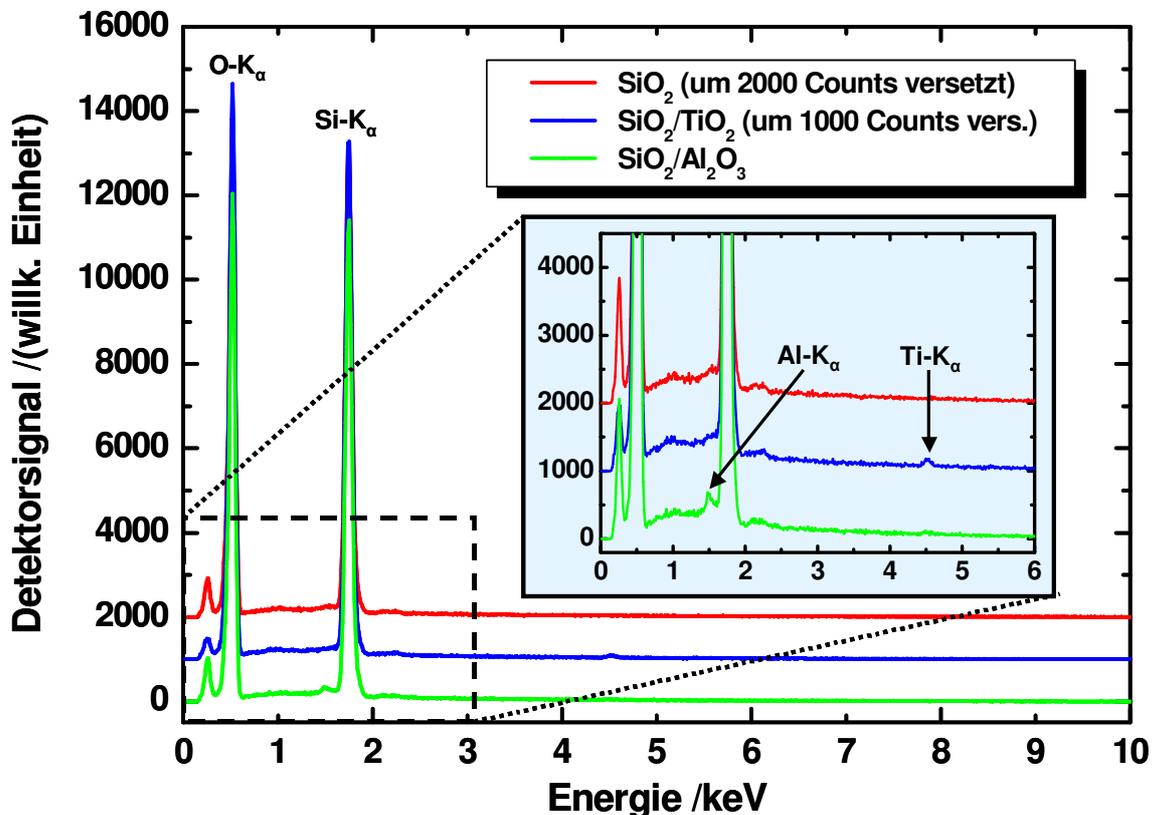
**Abb. 6.16:** Diffraktogramme von 50 nm  $\text{SiO}_2$  bzw. 60 nm  $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$  und  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Partikeln. Es sind keine markanten Peaks zu erkennen, welche auf kristallines Material schließen lassen. Bei den vorliegenden Proben handelt es sich demnach um röntgenamorphe Strukturen.



**Abb. 6.17:** Oberflächenanalyse der Partikel mittels IR. Die Ergebnisse stehen in Einklang mit den Röntgen-Daten: Es handelt sich um nicht-kristalline Strukturen.



**Abb. 6.18:** Elektronenmikroskopische Aufnahme der eingesetzten Partikelstandards auf Siliziumdioxid-Basis: Die Größenverteilung ist weitgehend homogen.



**Abb. 6.19:** EDX-Aufnahmen der eingesetzten Partikelstandards auf Siliziumdioxid-Basis. Sowohl das Titandioxid- als auch Aluminiumoxid-Coating sind erkennbar, allerdings wird anhand der Peak-Größen auch deutlich, daß es sich nur um sehr dünne Schichten handeln kann.

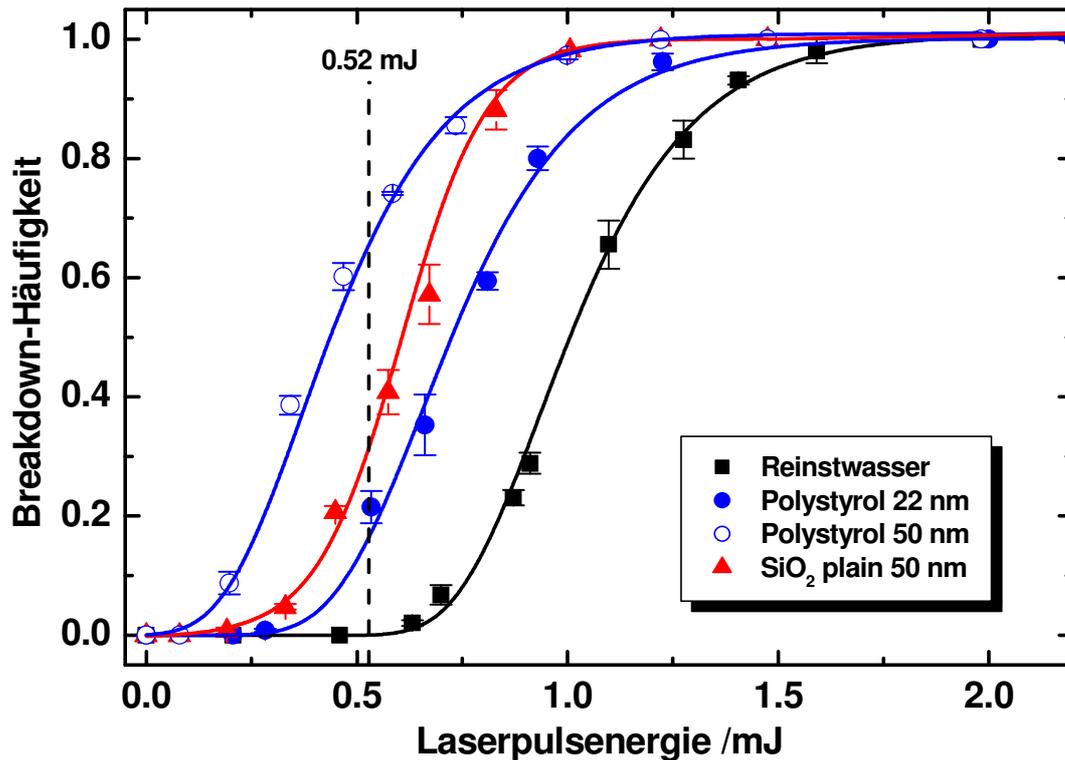
### 6.2.2.2 *Untersuchung der Partikel mittels LIBD*

Angesichts der nur 5 nm starken zusätzlichen Materialschicht war fraglich, ob die LIBD überhaupt in der Lage ist, die Partikel zu unterscheiden. Eine Aufzeichnung von Energiekurven ist in den Abb. 6.20 und 6.21 zu sehen. Bereits auf den ersten Blick fällt auf, daß die Breakdown-Schwelle von reinem  $\text{SiO}_2$  (50 nm) gegenüber derjenigen von gleichgroßen Polystyrol-Partikeln zu höheren Laserpulsenergien hin verschoben ist; das Material benötigt also eine vergleichsweise höhere Flächenleistungsdichte, damit ein Breakdown bzw. eine Plasma-Zündung auftreten kann. Abb. 6.21 macht weiterhin deutlich, daß die Breakdown-Schwellen der modifizierten Partikel signifikant verschieden sind: Während eine Beschichtung aus Aluminiumoxid eine Verschiebung der Energiekurve zu kleineren Laserpulsenergien bewirkt (geringere Breakdown-Schwelle), scheint die Plasmabildung bei den mit Titandioxid beschichteten Teilchen etwas schwerer zu erfolgen als bei reinen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln (höhere Breakdown-Schwelle). Diese Ergebnisse stehen prinzipiell in Einklang mit den Daten von KNOPP (1996), der eine Zunahme der zur Plasmabildung erforderlichen Mindest-Flächenleistungsdichte in der Reihenfolge Polystyrol, Aluminiumoxid und Siliziumdioxid angegeben hat (vgl. auch 6.2.1).

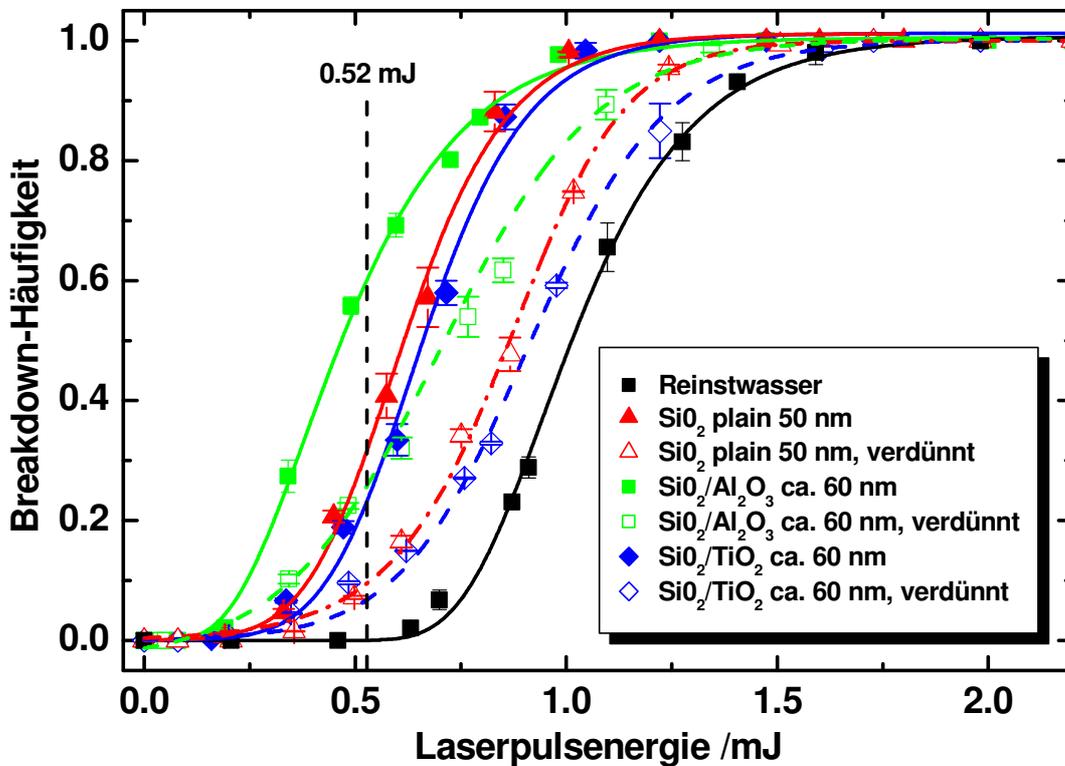
Insgesamt läßt sich die Erkenntnis ableiten, daß die Oberfläche der untersuchten Partikel für die LIBD-Methode eine entscheidende Rolle spielt.

### 6.2.2.3 *Schlußfolgerungen*

Untersuchungen an Partikeln auf  $\text{SiO}_2$ -Basis zeigen, daß die Partikeloberfläche einen wesentlichen Einfluß auf das LIBD-Meßergebnis hat. Bereits ein verhältnismäßig dünnes Coating (5 nm) von  $\text{TiO}_2$  bzw.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  auf den Partikeln führt zu signifikant verschiedenen Breakdown-Schwellen. Daraus folgt, daß bei chemisch inhomogenen Teilchen nicht nur die Querschnittsfläche der am häufigsten vertretenen chemischen Oberflächenkomponente den entscheidenden Einfluß hat, sondern auch diejenige mit der geringsten Material-Breakdown-Schwelle. Demnach kann bei aus chemischer Sicht inhomogenen Partikeln auch ein vergleichsweise wenig vorhandener Bestandteil gleichsam als "Initialzündler" wirken. Abhängig von der für die LIBD verwendeten Laserwellenlänge kann ein solches Initial-Plasma weitere Laserstrahlung absorbieren und sich dadurch weiter ausdehnen (vgl. 3.2). Davon abgesehen reicht unter Umständen bereits der Plasma-Lichtblitz einer solchen "Initialzündung" zur Detektion aus.



**Abb. 6.20:** Vergleich von Energiekurven verschiedener Partikelstandards. Teilchen aus reinem SiO<sub>2</sub> mit einem Durchmesser von 50 nm werden ohne Probleme von der LIBD erfaßt, allerdings tritt der Materialeinfluß deutlich zu Tage, wenn man die entsprechende Energiekurve mit derjenigen gleichgroßer Polystyrol-Kolloide vergleicht.



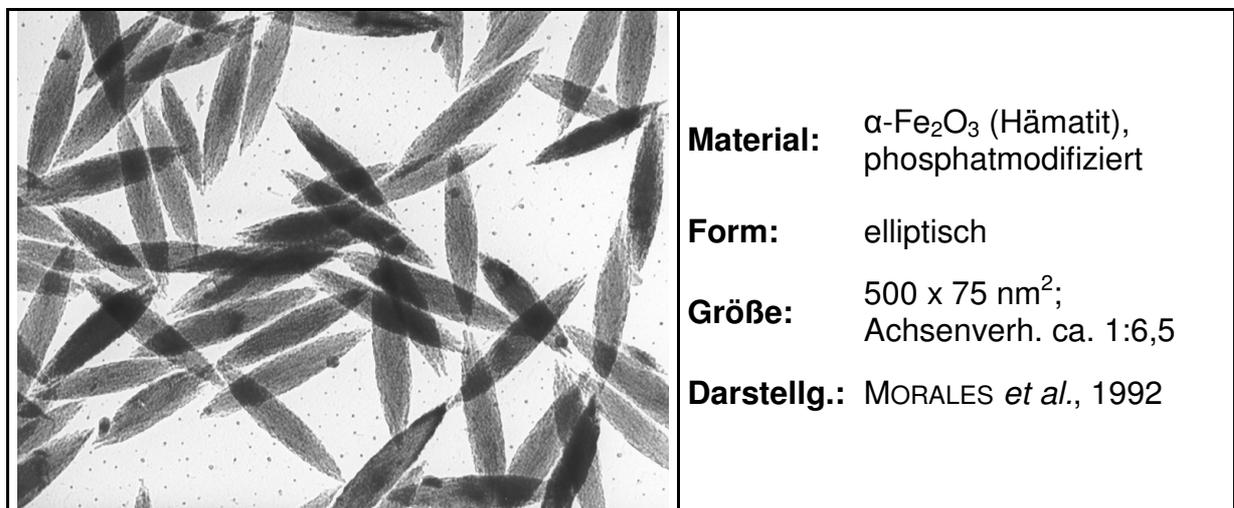
**Abb. 6.21:** Energiekurven verschiedener Partikel auf SiO<sub>2</sub>-Basis. Weisen die Teilchen ein nur rund 5 nm messendes Coating aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bzw. TiO<sub>2</sub> auf, ist ein deutlich unterschiedliches Plasmabildungsverhalten feststellbar. Die Partikeloberfläche hat demnach einen entscheidenden Einfluß auf LIBD-Messungen.

### 6.2.3 Einfluß der Geometrie

Wesentlich für die Plasmabildung an einem Partikel ist neben der Zahl der am leichtesten gebundenen Elektronen seine Querschnittsfläche (vgl. 3.3). Wie in Kapitel 4.3.3 deutlich wurde, sinkt mit zunehmendem Teilchendurchmesser die notwendige Laserpulsleistungsdichte, um ein Plasma zu erzeugen; je größer ein Partikel, desto weiter außen im Fokus (Bereich geringerer Energiedichte) kann es daher zünden. Falls die Gestalt eines Teilchens nun von der Kugelform abweicht, dann sollte die Zündlänge bzw. die daraus von der LIBD ermittelte Teilchengröße einen Wert ergeben, welcher der mittleren Querschnittsfläche des Teilchens entspricht.

#### 6.2.3.1 Charakterisierung des Ausgangsmaterials

Leider sind gut charakterisierte Partikelstandards mit hinsichtlich ihrer Geometrie anisotropen Ausdehnungen und in einem für die LIBD sinnvollen Größenbereich nicht kommerziell verfügbar. Für exemplarische Versuche wurde allerdings von der TU Hamburg-Harburg dankenswerterweise ein monodisperses, homogenes Eisenoxidkolloid bereitgestellt, welches eine elliptische Form aufweist. Alle nennenswerten Daten sind in der folgenden Abbildung zusammengestellt:



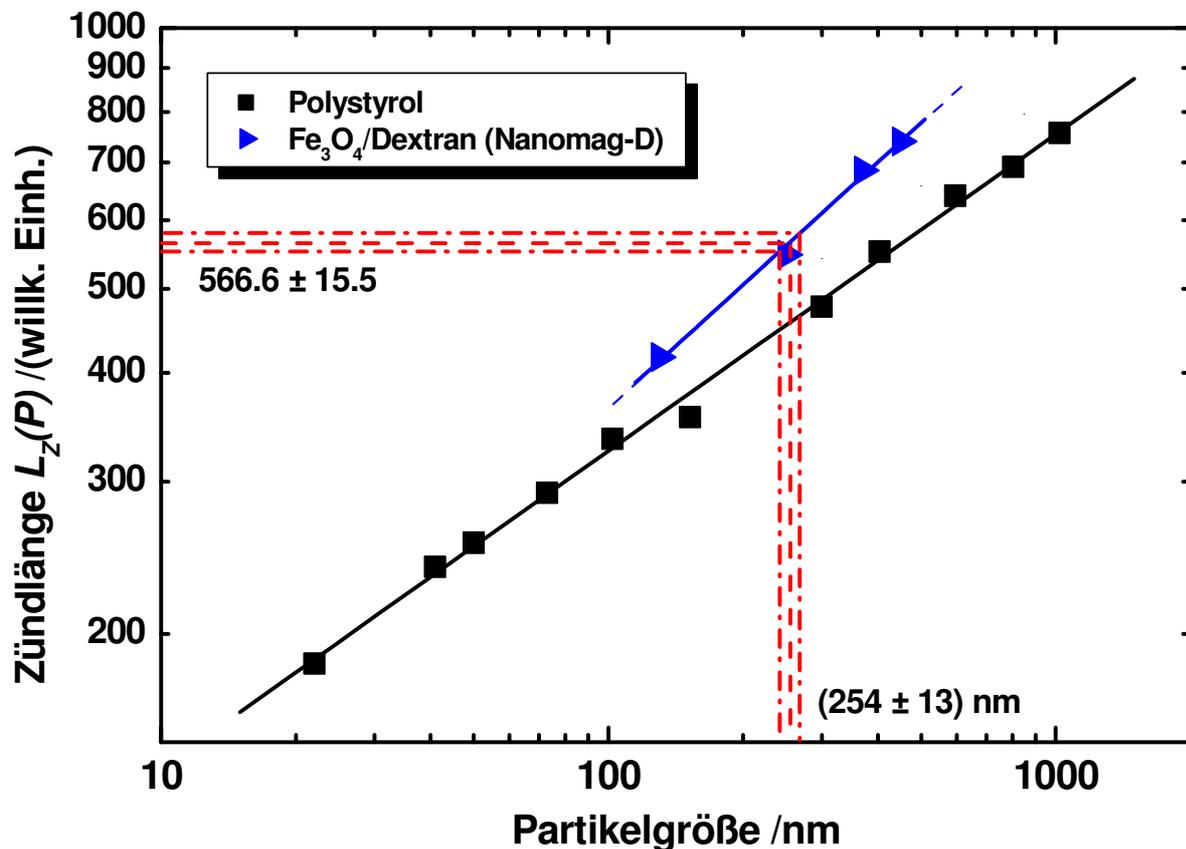
**Abb. 6.22:** Phosphatmodifizierte, stäbchenförmige Hämatit-Kolloide unter dem Transmissions-Elektronenmikroskop (Bild: F. VON DER KAMMER); die Aufnahme zeigt schön, wie homogen die Partikel im Hinblick auf ihre Größe sind.

#### 6.2.3.2 Größenbestimmung mittels LIBD und PCS

Eine Größenmessung mittels PCS (Zetasizer 5000, Malvern Instruments Inc.) liefert für die stäbchenförmigen Hämatit-Kolloide eine mittlere Partikelgröße von  $(254,6 \pm 1,8)$  nm. Für die Größenbestimmung mittels LIBD wurde das Kalibrierprofil der sphärischen Eisenoxidkolloide vom Typ *Nanomag-D* (Micromod

Partikeltechnologie GmbH) mit einem Eisenoxidanteil von 80% verwendet. Die durch fünfmalige Messung ermittelte Zündlänge betrug  $566,6 \pm 15,5$  Längeneinheiten, dies entspricht einer Partikelgröße von  $(254 \pm 13)$  nm. Graphisch ist dieses Vorgehen nochmals in Abb. 6.23 verdeutlicht.

Bereits auf den ersten Blick fällt auf, daß die von LIBD und PCS ermittelten Teilchengrößen praktisch gleich sind. Aufgrund bisheriger Erfahrungen mit den beiden Methoden war zu erwarten, daß der PCS-Durchmesser über dem der LIBD liegt (vgl. auch 6.3.1). Beide Ergebnisse liegen jedoch signifikant unter dem maximal möglichen Wert von 387 nm – dieser entspricht dem Durchmesser eines Kreises (bzw. der projizierten Fläche einer Kugel) mit demselben Flächeninhalt wie eine Ellipse mit den Maßen (500 x 75) nm.



**Abb. 6.23:** Ermittlung eines mittleren NPA/LIBD-Durchmessers für stäbchenförmige Hämatit-Kolloide unter Verwendung des Kalibrierprofils auf Basis der *Nanomag-D*-Kolloide mit 80% Eisenoxidanteil (vgl. 6.2.1). Das Ergebnis betrug  $(254 \pm 13)$  nm.

### 6.2.3.3 Weitere Überlegungen

Der Laserstrahl der LIBD, welcher in die Meßzelle einfokussiert wird, trifft im einen Extremfall auf die volle Fläche (Breitseite) der Hämatit-Ellipse – entsprechend einer Kugel mit 387 nm Durchmesser. Im anderen Extremfalle "sieht" der Laser nur die

Längsseite der Ellipse, in der Projektion entspricht dies einer Kreisfläche von 75 nm Durchmesser<sup>1</sup>. Geht man davon aus, daß die Hämatit-Stäbchen ungeordnet in der Meßzelle vorliegen<sup>2</sup>, dann trifft der Laserstrahl (Durchmesser Strahltaile: 3,7 µm) im Mittel gleich oft auf Spitzen und Breitseiten der Ellipsen, das Verhältnis ist also 1:1. Im Durchschnitt entspricht das einer mittleren Teilchengröße von  $(75 \text{ nm} + 387 \text{ nm})/2 = 231 \text{ nm}$ . Auch möglich ist es, zunächst den mittleren Flächeninhalt zu berechnen und daraus dann auf einen äquivalenten Kugeldurchmesser zu schließen: Dieser liegt bei 279 nm (Details zur Berechnung finden sich in Abschnitt 6.3.1). Alle Daten im Überblick zeigt Tab. 6.9:

**Tab. 6.9:** Alle Ergebnisse im Überblick. Die Begriffe "Durchmesser-" und "Flächen-Mittel" werden im Text sowie in Abschnitt 6.3.1 ausführlicher erläutert.

<b>Abmessungen Hämatit-Stäbchen:</b>	(75 x 500) nm
<b>Durchmesser einer Kugel mit gleicher Fläche:</b>	387 nm
<b>Arithmetisches "Durchmesser-Mittel":</b>	231 nm
<b>Arithmetisches "Flächen-Mittel":</b>	279 nm
<b>Gemessener PCS-Durchmesser:</b>	(255 ± 2) nm
<b>Gemessener LIBD-Durchmesser:</b>	(254 ± 13) nm

#### 6.2.3.4 *Schlußfolgerungen*

Die durchgeführte exemplarische Untersuchung anhand von stäbchenförmigen Hämatit-Kolloiden legt nahe, daß die Partikelform einen signifikanten Einfluß auf LIBD-Messungen hat. Der ermittelte LIBD-Durchmesser lag im Bereich des Mittelwertes aus minimaler und maximaler Fläche, die das Stäbchen bei zweidimensionaler Projektion aufweist. Der zum Vergleich durch PCS-Messung ermittelte Durchmesser war fast identisch; zu erwarten gewesen wäre ein Meßwert, der über dem von der LIBD gemessenen liegt. Insbesondere deshalb, da bei der vorliegenden Konzentration die Schmalseiten der Stäbchen-Kolloide mit einem Projektionsdurchmesser von 75 nm unterhalb der PCS-Nachweisgrenze liegen dürften, und die Stäbchen also in dieser Position während der Messung nicht erfaßt und im Ergebnis daher auch nicht berücksichtigt werden. Das LIBD-Ergebnis ist gegenüber dem rechnerisch ermittelten Durchmesser ("Flächen-Mittel") sogar zu kleineren Durchmessern hin verschoben – angesichts der Erkenntnisse aus Abschnitt 6.3.1 ist dies ebenfalls ungewöhnlich. Der Grund liegt vermutlich darin, daß

<sup>1</sup> Weil der Laser genau genommen auf eine schräge Fläche trifft (räumlich gesehen handelt es sich ja um ein Rotationsellipsoid), ist die Laserpulsleistungsdichte auf der Oberfläche des Kolloids effektiv geringer. Zur besseren Veranschaulichung kann man dies mit der Sonneneinstrahlung auf die Erde vergleichen: Durch das im Winter schrägere Auftreffen der Strahlen auf den Boden ist die eingestrahlte Energiedichte geringer als im Sommer. Aus diesem Grunde ist auch der Ansatz mit der Kreisfläche nur in erster Näherung verwendbar.

<sup>2</sup> Es liegen keine Informationen vor, ob und ggf. mit welcher Geschwindigkeit die Stäbchen durch das eingestrahlte elektromagnetische Feld ausgerichtet werden können. Da die Plasmabildung jedoch innerhalb von Nanosekunden erfolgt (Yun, 2001), ist eine Ausrichtung wenig wahrscheinlich. Weiterhin legt die Tatsache, daß die LIBD einen Durchmesser zwischen den beiden Extremfällen liefert (Laser trifft Breit- bzw. Schmalseite), im Umkehrschluß nahe, daß keinerlei Ausrichtung erfolgt.

die zur Berechnung des mittleren Durchmessers verwendete Kreisflächennäherung für die Schmalseite der Hämatit-Stäbchen (sprich Kreis mit 75 nm Durchmesser) nicht gültig ist (vgl. vorletzte Fußnote): Durch die schräge Fläche und den damit verbundenen geringeren Energieeintrag verhält sich die Fläche effektiv wie eine kleinere Fläche, auf welche die Laserstrahlung im Mittel jedoch mehr senkrecht auftrifft. Würde man dies rechnerisch berücksichtigen, so wäre auch der theoretisch vorhergesagte Durchmesser kleiner.

Es bleibt anzumerken, daß der PCS-Meßwert keinerlei Korrektur des Materialeinflusses enthält, während für die LIBD-Messung ein entsprechendes Eisenoxid-Profil zugrundegelegt wurde. Dies ist ein weiterer Punkt, weshalb die Meßergebnisse von LIBD und PCS nicht wie erwartet weiter voneinander abweichen. Sofern die Geometrie der Teilchen in einer Probe bekannt und homogen ist, kann dies bei der Auswertung von LIBD-Messungen berücksichtigt werden; die neu entwickelte Software ermöglicht eine dementsprechende Auswahl (vgl. 5.2).

### 6.3 Vergleich der LIBD mit anderen Partikeldetektionsmethoden und Nachweisgrenzen

Eine Universalmethode zur umfassenden Charakterisierung von Partikeln gibt es nicht. Zu unterschiedlich sind die Anforderungen und Aufgabenstellungen an ein solches Gerät, und daher haben auch die meisten Methoden ihre Berechtigung, verbunden mit Vor- und Nachteilen. Der Versuch, die LIBD-Technik in den bestehenden Pool an Methoden und Geräten vergleichend einzuordnen, ist schwierig; die LIBD-Technik ist für Nano-Partikel im Spurenbereich konzipiert, und nahezu alle der kommerziell verfügbaren Geräte dringen nicht mehr in diesen Bereich vor. Daher sind direkte Vergleiche an hinsichtlich Teilchengröße und -konzentration identischen Proben schwer möglich.

Im folgenden soll dennoch versucht werden, die LIBD mit der Photonenkorrelationsspektroskopie (*photon correlation spectroscopy*, PCS) sowie der Laserlicht-Abschattung (*laser light obscuration*, LLO) zu vergleichen und auf diese Weise nicht nur die Eigenschaften und Möglichkeiten der Methode herauszustellen, sondern auch ihre grundlegende Funktionsfähigkeit zu demonstrieren.

#### 6.3.1 Vergleich mit Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS)

Prinzipiell erzeugt jedes Partikel, welches in den Laserfokus wandert, und dessen Breakdown-Schwelle überschritten wird, einen Plasma-Lichtblitz. Für kleinere Partikel gilt dies ebenso wie für größere, daher wurde der bei LIBD-Messungen erhaltene mittlere Partikeldurchmesser bislang gelegentlich als anzahlgewichtet bezeichnet (Bundschuh et al., 2003). Wie in Abb. 6.24 zu erkennen ist, welche die Nachweisempfindlichkeit der LIBD in Abhängigkeit der Teilchengröße zeigt, nimmt jedoch die Sensitivität der Methode mit dem Teilchendurchmesser ab (vergleiche auch 6.3.3). Es erzeugt damit nur im Bereich höchster Energiedichte (Laserstrahltaille) für jede prinzipiell erfaßbare Teilchengröße ein Plasma; in den weiter außen liegenden, energieärmeren Bereichen des Fokus dagegen reicht die Energie für kleinere Teilchen nicht mehr aus, und es verursachen nur noch größere einen Breakdown (vgl. 4.3.3). Für die Praxis bedeutet dies: Je größer ein Partikel, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, daß es in einen Bereich des Laserfokus gelangt, wo die Energiedichte für eine Plasma-Zündung ausreicht. Dies bedingt, daß der durch LIBD-Messung ermittelte mittlere Partikeldurchmesser zugunsten der größeren Partikel beeinflußt wird.

Bei der Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) nimmt die Empfindlichkeit im Bereich von Partikeln  $< 100$  nm mit der 6. Potenz ihres Radius ab (Rayleigh-Bereich); bei größeren Durchmessern wird die Empfindlichkeit besser und mündet bei Teilchen  $> 500$  nm in eine Abhängigkeit von der 2. Potenz ihres Radius

(Mie-Bereich; vgl. Abb. 6.24 und Abschnitt 6.3.3). Gerade für kleine Partikel im unteren Nanometerbereich ist die PCS also sehr unempfindlich. Liegt nun beispielsweise eine Mischung von kleinen und großen Teilchen vor, dann wird der als Ergebnis gezeigte mittlere Partikeldurchmesser stark zugunsten der großen Teilchen beeinflusst – er ist intensitätsgewichtet.

Um die beiden Systeme PCS und LIBD im Hinblick auf ihre Fähigkeit zu charakterisieren, kleinere neben größeren Teilchen zu erfassen, und wie sich dies auf das Meßergebnis auswirkt, wurden verschiedene Partikelmischungen nach folgendem Muster erstellt:

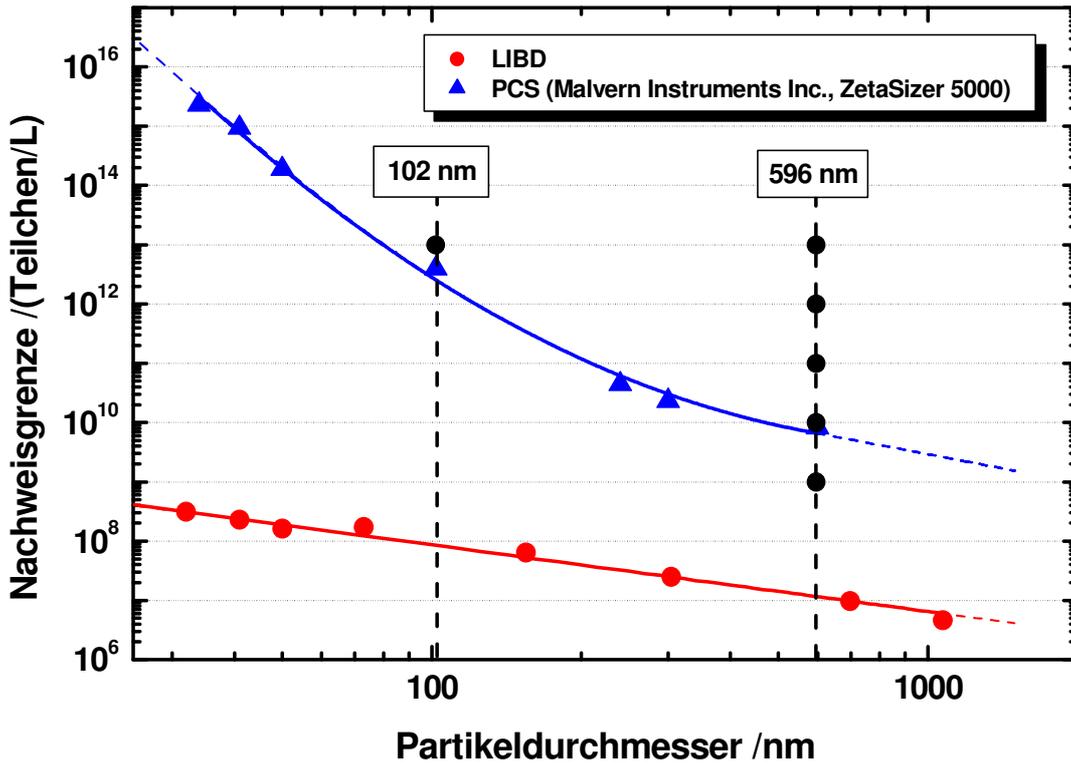
**Tab. 6.10:** Konzentrationsverhältnisse der für die Vergleichsmessungen eingesetzten Mischungen aus 102 nm und 596 nm großen Polystyrol-Teilchen.

	Konzentration /(Teilchen/Liter)		Verhältnis
	102 nm	596 nm	
<b>Probe 1</b>	$10^{13}$	$10^{13}$	1:1
<b>Probe 2</b>		$10^{12}$	10:1
<b>Probe 3</b>		$10^{11}$	100:1
<b>Probe 4</b>		$10^{10}$	1.000:1
<b>Probe 5</b>		$10^9$	10.000:1

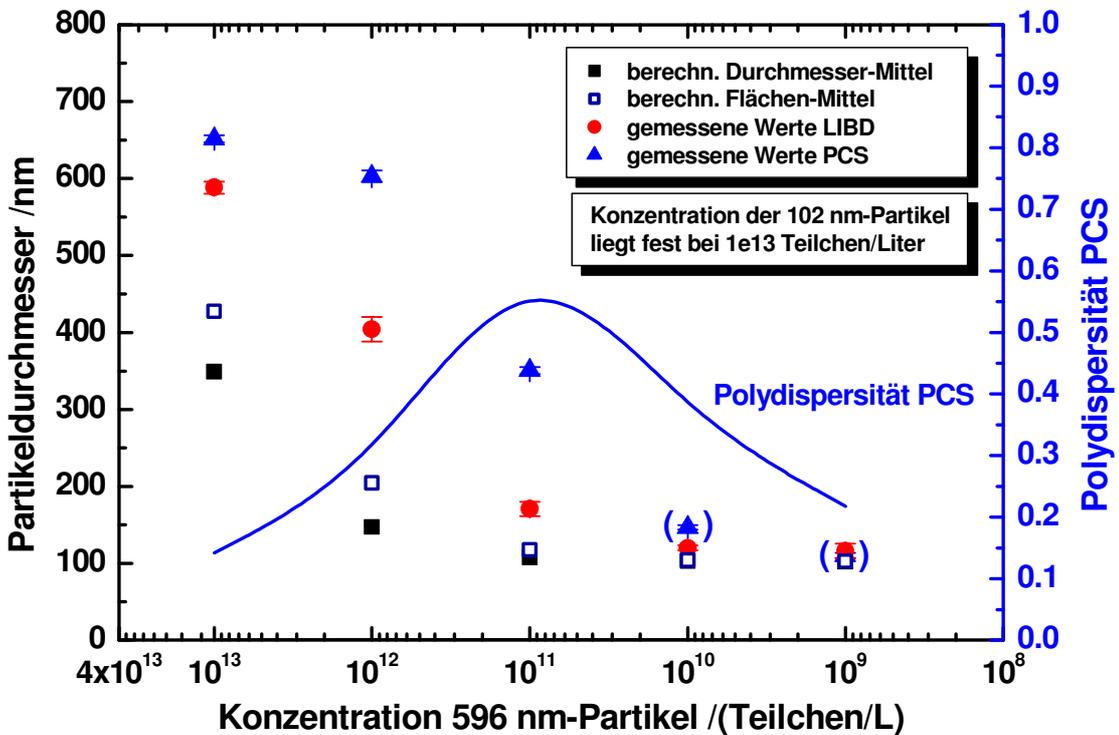
Die Teilchengrößen 102 nm und 596 nm wurden so gewählt, daß sie jeweils in den Bereich der Abhängigkeit von der 6. bzw. 2. Potenz des Durchmessers fallen<sup>1</sup> (Rayleigh- und Mie-Bereich), und daß auch die Konzentrationen noch in einem Bereich liegen, wo sie mittels PCS unverdünnt gemessen werden können. Die PCS-Messungen lieferten den sog. *Z-Average*, sprich das intensitätsgewichtete Größenmittel (hydrodynamischer Durchmesser). Für die LIBD mußten die Proben in jedem Falle so weit verdünnt werden, daß sich für die Messung eine geeignete Breakdown-Häufigkeit im Bereich von 0,50 einstellt. Die in Tab. 6.10 angegebenen Konzentrationen gelten daher nur für die PCS, jedoch bleibt das Verhältnis der größeren zu den kleineren Teilchen davon unberührt. Die absoluten Partikelkonzentrationen haben auf LIBD-Größenmessungen keinen Einfluß (Bundschuh, 1999), daher sind die Ergebnisse vergleichbar.

Was den *theoretischen* anzahlgewichteten Mittelwert angeht, so sind zwei Fälle zu unterscheiden: Erstens derjenige Mittelwert, welcher sich aus den Durchmessern der Ausgangspartikel berechnen läßt, und zweitens derjenige Partikeldurchmesser, welcher der mittleren Teilchenfläche äquivalent ist. Die Unterscheidung wird durch die folgende Tab. 6.11 sowie die beiden Formeln in der Fußnote auf Seite 106 deutlich.

<sup>1</sup> Streng genommen reicht der Rayleigh-Bereich bei Verwendung eines He-Ne-Lasers mit  $\lambda = 633$  nm nur bis rund 63 nm ( $= \lambda/10$ ).



**Abb. 6.24:** Illustration der Konzentrationswahl bei vergleichenden Messungen von LIBD und PCS; aufgetragen sind die Nachweisempfindlichkeiten gegen den Partikeldurchmesser. Wie die beiden Meßmethoden bei Vorliegen eines polydispersen Systems reagieren, wurde anhand einer Mischung von 102 nm und 596 nm-Partikeln untersucht. Die dabei gewählten Konzentrationen werden durch schwarze Punkte im Diagramm symbolisiert.



**Abb. 6.25:** Verschiedene Kolloid-Mischungen mit einem abnehmenden Verhältnis der 596 nm-Partikel im Vergleich zu 102 nm-Partikeln. Während die quadratischen Punkte einem berechneten arithmetischen Mittelwert und damit einem anzahlgewichteten mittleren Partikeldurchmesser entsprechen, zeigen die roten bzw. blauen Punkte die mittels LIBD bzw. PCS gemessenen Werte.

**Tab. 6.11:** Berechnung eines anzahlgewichteten mittleren Partikeldurchmessers, zum ersten über die Partikeldurchmesser selbst, zum zweiten über die Partikelflächen.

$N_{102nm}^1$	$N_{596nm}$	Mittelwert über Durchmesser <sup>2</sup> /nm	Mittelwert über Flächen <sup>3</sup> /nm
1	1	349	428
10	1	147	204
100	1	107	118
1.000	1	102	104
10.000	1	102	102

Abb. 6.25 zeigt, daß die mittels PCS gemessenen mittleren Teilchendurchmesser signifikant über den durch LIBD ermittelten liegen<sup>4</sup>. Eine gewisse Intensitätsgewichtung liegt, wie zuvor theoretisch erläutert, allerdings auch bei der LIBD vor: Die Meßwerte liegen signifikant über dem theoretisch berechneten arithmetischen Mittel der Durchmesser. Vergleicht man die Werte mit dem über die Partikelflächen berechneten Durchmesser, so liegen die realen Werte noch etwas besser an den errechneten.

Aufgetragen in der Grafik ist ferner der vom PCS-Gerät ausgegebene Polydispersitätsindex; er stellt ein Maß für die Breite einer Partikelpopulation dar (Wertebereich von 0 bis 1). Ist er niedrig, dann handelt es sich um ein überwiegend monodisperses System, im anderen Falle um ein eher polydisperses. Bei einem Verhältnis der 102 nm zu 596 nm-Partikel von 1:1 liegt der Polydispersitätsindex bei 0,142; dies bedeutet, daß ein monodisperses System vorliegt und läßt darauf schließen, daß das Meßgerät die 102 nm-Partikel neben den 596 nm-Partikeln praktisch nicht registriert – dies spiegelt sich auch im mittleren Partikeldurchmesser von  $(651,8 \pm 4,7)$  nm wieder. Daß dieser über den 596 nm des Polystyrol-Standards liegt, ist kein Geräteoffset, sondern rührt wahrscheinlich von der auch für PCS-Verhältnisse sehr hohen Partikelkonzentration her: Die Dispersion ist sichtbar trüb, und die "count rate" des Detektors bewegt sich am obersten zulässigen Limit<sup>5</sup>. Mit abnehmender Konzentration der 596 nm-Teilchen steigt der Polydispersitätsindex, die 102 nm-Partikel werden für die PCS zunehmend detektierbar. Ab einem Verhältnis von 1.000:1 scheint das System wieder monodisperser zu werden, erkennbar am fallenden Index. Dies rührt daher, daß die Konzentration der

<sup>1</sup> N steht für die Partikelanzahl

<sup>2</sup> Mittlerer Durchmesser (üb. Durchm.) =  $\frac{102nm \cdot N_{102nm} + 596nm \cdot N_{596nm}}{(N_{102nm} + N_{596nm})}$

<sup>3</sup> Mittlerer Durchmesser (üb. Fläche) =  $2 \sqrt{\frac{A_{102nm} N_{102nm} + A_{596nm} N_{596nm}}{(N_{102nm} + N_{596nm}) \pi}}$

<sup>4</sup> Sämtliche Messungen wurden mit einem Zetasizer 5000 von Malvern Instruments Inc. durchgeführt. Zur Auswertung wurde der Algorithmus für monomodale Systeme benutzt, da die LIBD ebenfalls keine Partikelgrößenverteilung berücksichtigt. Bestimmt wurde also ein intensitätsgewichteter mittlerer Partikeldurchmesser.

<sup>5</sup> Ein Verdünnen ist nur in engen Grenzen möglich, da sonst die Konzentration der 102 nm-Teilchen unter die Nachweisgrenze fällt.

596 nm-Partikel die Nachweisgrenze unterschreitet (vgl. auch Abb. 6.24) und das System nur noch die 102 nm-Teilchen erfaßt. Aus diesem Grunde liegt der ermittelte mittlere Partikeldurchmesser bei einem Verhältnis von 10.000:1 auch praktisch bei dem der reinen 102 nm-Dispersion und damit sogar geringfügig näher am mittleren arithmetischen (und damit anzahlgewichteten) Durchmesser als der LIBD-Wert.

### Schlußfolgerungen

LIBD- und PCS-Meßwerte, die durch Untersuchung ein und desselben polydispersen Systems gewonnen wurden, weichen aufgrund der verschiedenartigen partikelgrößenabhängigen Nachweisempfindlichkeit grundsätzlich voneinander ab. Es läßt sich festhalten, daß der von der LIBD gemessene mittlere Durchmesser in einem polydispersen System weniger stark durch die größeren Teilchen beeinflusst wird, als dies bei der PCS der Fall ist. Gerade bei kleineren Partikelgrößen im unteren Nanometerbereich führt die starke Abhängigkeit der PCS-Nachweisempfindlichkeit vom Teilchendurchmesser unter Umständen dazu, daß diese neben größeren Teilchen gar nicht mehr detektiert werden, selbst wenn sie in gleicher Konzentration vorliegen. Der Effekt ist im Grundsatz bei der LIBD ebenfalls zu bemerken, allerdings signifikant weniger ausgeprägt. Von einem rein anzahlgewichteten Durchmesser läßt sich allerdings ebenfalls nicht sprechen – unabhängig davon, ob man das "Durchmesser-" oder "Flächen-Mittel" zugrundelegt.

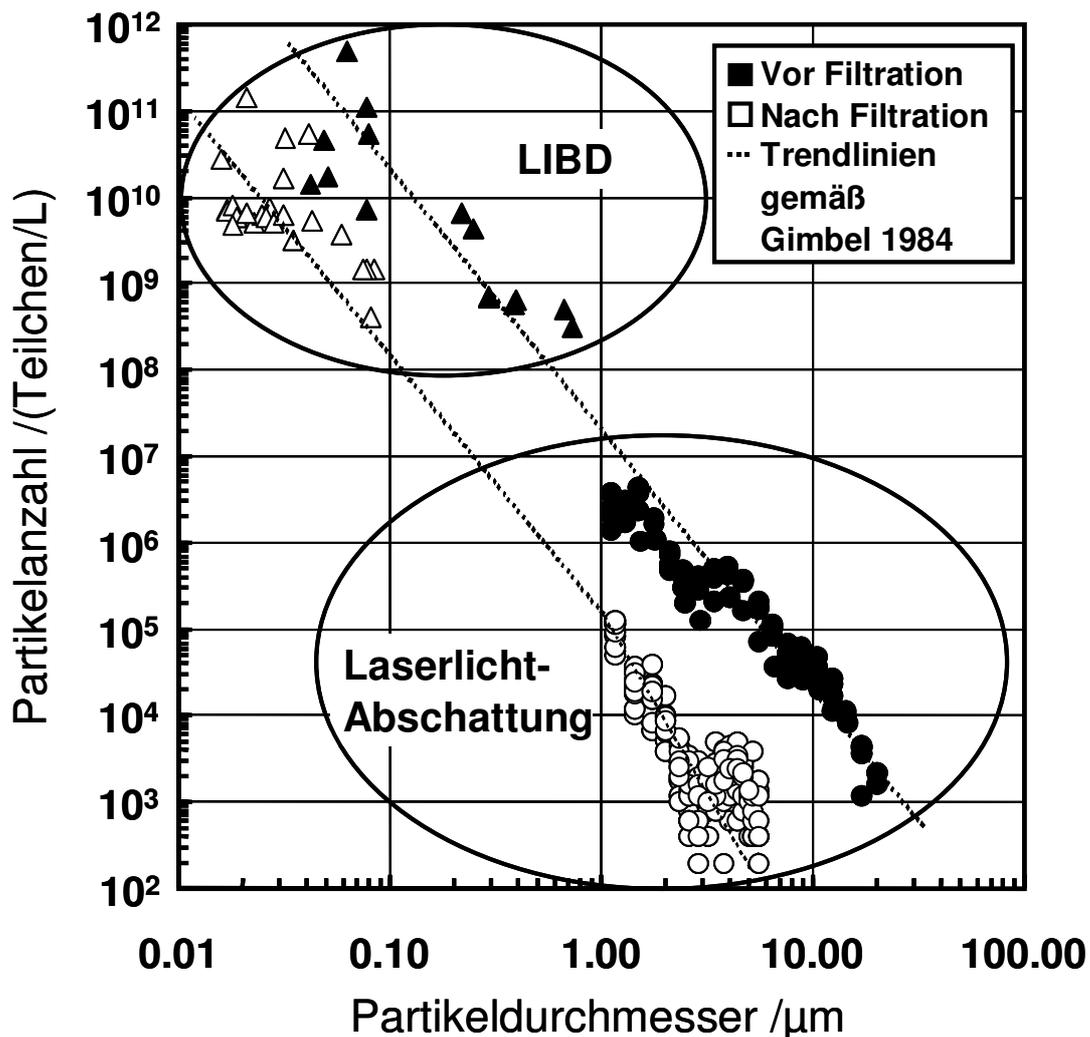
Weiterhin fällt auf, daß der dynamische Meßbereich der LIBD aufgrund der geringeren Abhängigkeit der Nachweisempfindlichkeit von der Partikelgröße erheblich besser ist, als bei der PCS. Es kann ein deutlich breiteres Spektrum an Konzentrationen bei unterschiedlich großen Teilchen abgedeckt werden; die PCS stößt hier vergleichsweise schnell an ihre Nachweisgrenze.

### **6.3.2 Vergleich mit Laserlicht-Abschattung (LLO)**

Die Laserlicht-Abschattung (vgl. 2.2.5) ist eine der empfindlichsten Methoden zur Partikeldetektion; sie ist zudem in der Lage, in verschiedenen Größenkanälen zu messen und auf diese Weise eine Partikelgrößenverteilung zu liefern. Das Meßprinzip beruht auf der Detektion des "Schattens" bzw. der Intensitätsminderung des eingestrahnten Lichtes, die durch ein Partikel in der Meßzelle hervorgerufen wird. Leider ist die Methode nur bis zu einem minimalen Partikeldurchmesser von rund 500 nm verwendbar, in der Praxis liegt die Grenze in der Regel meist schon bei etwa 1 µm. Da dies allerdings gleichzeitig die sinnvolle Obergrenze für Messungen mit der LIBD darstellt, ist ein direkter Vergleich hier nicht möglich.

Durch die Untersuchung von Wasserproben aus der Trinkwasseraufbereitung des Zweckverbandes Bodensee-Wasserversorgung (vgl. 7.2) über einen Zeitraum von

1,5 Jahren hinweg sollte ermittelt werden, inwieweit das dort eingesetzte spezielle Verfahren der Eisen(III)-unterstützten Filtration sowohl für Partikel im Bereich über  $1 \mu\text{m}$ , als auch für Kolloide mit Durchmessern unter  $1 \mu\text{m}$  effektiv ist. Die Daten sind in Abb. 6.26 grafisch dargestellt; als Ergebnis läßt sich vorwegnehmen, daß die Filtermethode für Kolloide und größere Partikel gleichermaßen effektiv arbeitet. Der Rückhalt beträgt bis über 96% der Partikelmasse (Details in Abschnitt 7.2.4.2), die geringste Filterleistung ist gemäß der Filtertheorie (Gimbel, 1984; Tobiason und O'Melia, 1988; Elimelech et al., 1995) bei  $1 \mu\text{m}$  zu beobachten.



**Abb. 6.26:** Diskrete Partikelspektren von Bodensee-Wasser. Die Auftragung zeigt klar, daß das Verfahren der Eisen(III)-unterstützten Filtration bei der Aufbereitung von Bodensee-Wasser für Kolloide ebenso wie größere Partikel gleichermaßen gut funktioniert; der Rückhalt beträgt bis über zwei log-Stufen (99%). Weiterhin wird deutlich, daß die mittels LIBD und Laserlicht-Abschattung erhaltenen Daten gut korrelieren.

Extrapoliert man die durch Laserlicht-Abschattung (HIAC ROYCO 9064/HRLD 150/1.0, 25) erhaltenen Daten in Einklang mit der Filtertheorie hin zu kleineren Partikeldurchmessern, dann liegen die LIBD-Daten im erwarteten Konzentrationsbereich. Die von den beiden Geräten ermittelten Daten lassen sich demnach

hinreichend gut miteinander korrelieren; zum einen stützt das die erhaltenen Ergebnisse, zum anderen zeigt dies, daß die LIBD plausible Werte liefert. Im vorliegenden Falle ergänzen sich die beiden Partikelbestimmungsmethoden gut.

### 6.3.3 Vergleich der Nachweisgrenzen

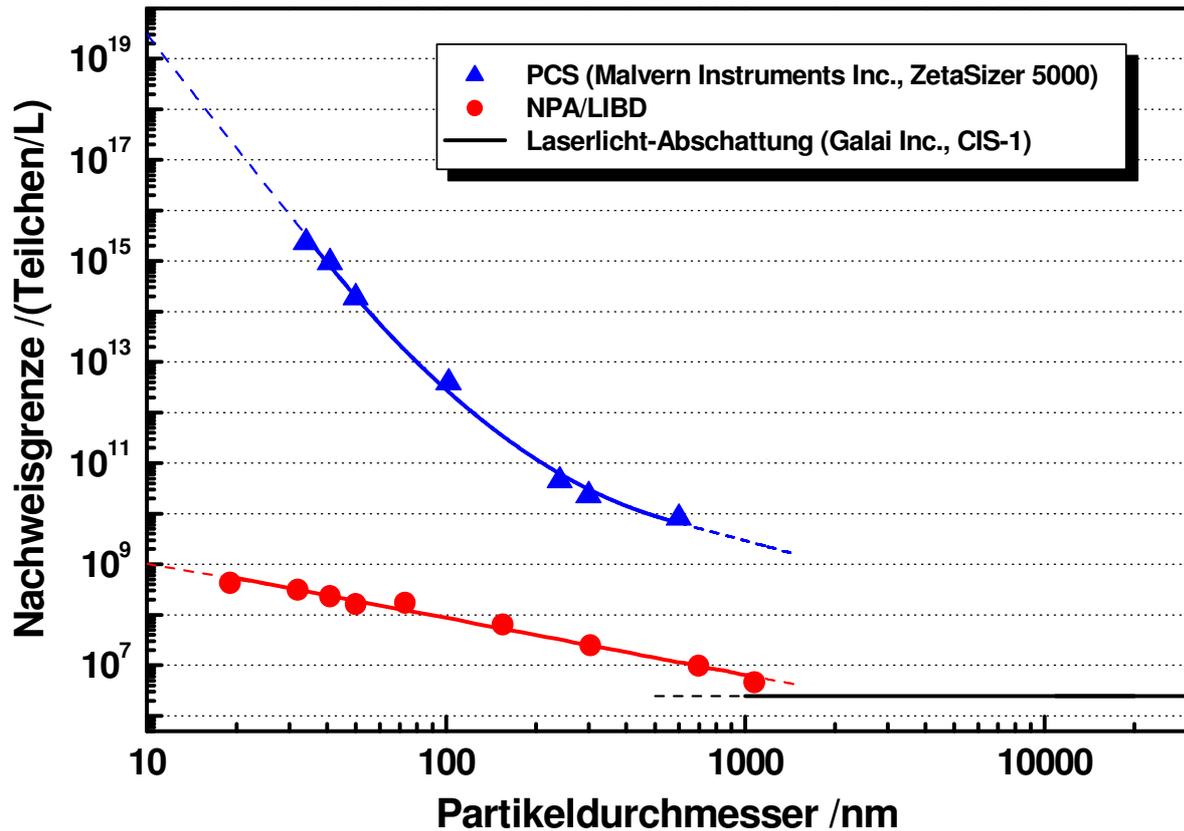
Die Nachweisgrenzen der in diesem Kapitel verglichenen Methoden zur Kolloid-Quantifizierung sind in Abb. 6.27 zusammengestellt.

Der Hauptvorteil der LIBD-Methode im Vergleich zur PCS (dynamische Lichtstreuung) besteht in einer um mehrere Größenordnungen besseren Nachweisempfindlichkeit für Partikel kleiner als etwa 100 nm. Der Grund hierfür besteht in der starken Abhängigkeit der Streulichtintensität vom Partikeldurchmesser: Während für Teilchen größer als ca.  $\lambda/6$  ( $\lambda$  = Wellenlänge des Anregungslichtes) die Streulichtintensität noch proportional zum Quadrat des Durchmesser ist, besteht für Teilchen kleiner als etwa  $\lambda/10$  eine Proportionalität zur 6. Potenz des Durchmessers (vgl. 2.2.6). Der nicht-lineare Breakdown-Anregungsprozeß und damit die Empfindlichkeit der LIBD nimmt dagegen nur etwa linear mit dem Durchmesser ab.

Zur Bestimmung der Nachweisgrenzen der NPA/LIBD-Instrumentierung wurde die 3fache Standardabweichung ( $3\sigma$ ) der Breakdown-Häufigkeit des Untergrundes durch mehrfache Messung von Reinstwasser bestimmt und alle Polystyrol-Konzentrationskurven bis zu diesem Wert extrapoliert.

Die Nachweisgrenzen der PCS wurden anhand eines kommerziell erhältlich Gerätes ermittelt (Zetasizer 5000, Malvern Instruments Inc.). Entsprechende Suspensionen mit Polystyrol-Kolloiden eines bestimmten Durchmessers wurden solange verdünnt, bis die Anlage keine brauchbare Größeninformation mehr lieferte. Der jeweils niedrigste korrekte Wert wurde in Abb. 6.27 eingetragen.

Die Nachweisgrenze der Laserlicht-Abschattung ist konstant niedrig und wird durch die minimal notwendige Teilchengröße bestimmt, die noch ein verwertbares Detektorsignal liefert. Für Teilchen unter ca. 0,5 - 1  $\mu\text{m}$  ist sie nicht mehr einsetzbar (Hofmann et al., 2003b).



**Abb. 6.27:** Vergleich der Nachweisgrenzen von NPA/LIBD mit dynamischer Lichtstreuung (PCS) sowie Laserlicht-Abschattung.

Im Gegensatz zu anderen Methoden handelt es sich beim NPA/LIBD nicht um eine Nachweisgrenze in der Art, daß Partikel aufgrund physikalischer Gegebenheiten (z.B. Streulichtsignal zu gering) nicht mehr detektiert werden können. Vielmehr wird ab einer gewissen Schwellenwert-Konzentration die Wahrscheinlichkeit, daß ein Teilchen der Probe in das effektive Fokusvolumen diffundiert und dort einen Breakdown auslöst, sehr gering. Es steigt also die Zahl der notwendigen Laserpulse, um in endlicher Zeit ein Plasma-Ereignis zu registrieren, überproportional an. Es sind daher mit der LIBD-Methode prinzipiell sogar einzelne Teilchen nachweisbar, nur liegt der erforderliche Zeitrahmen zur Detektion einer statistisch signifikanten Zahl an Plasma-Ereignissen außerhalb eines praktisch sinnvollen Rahmens.

## 6.4 Direkte Kopplung der LIBD mit weiteren Methoden

### 6.4.1 Allgemeine Problemstellung

#### 6.4.1.1 Einsatzgebiete von LIBD-Detektoren

Einer der Hauptvorteile des NPA/LIBD liegt in der hohen Empfindlichkeit der Methode gegenüber sehr kleinen Partikeln, speziell im Bereich unter 100 nm. Wie in Abschnitt 6.3.3 erläutert, liegt die Nachweisgrenze um z.T. mehrere Größenordnungen unterhalb derjenigen von auf Lichtstreuung basierenden Geräten. Die Laserlicht-Abschattung vermag Teilchen unter 500 nm gar nicht mehr zu detektieren. Es ist deshalb naheliegend, den NPA/LIBD vorteilhaft auch als *online*-Partikeldetektor einzusetzen. Dies gilt insbesondere in Kombination mit Methoden und Techniken, bei denen prinzipbedingt die Ausgangsproben im Laufe der Messung oder des Versuches verdünnt werden, beispielsweise bei der Feldfluß-Fraktionierung (vgl. 2.2.1 und 6.4.2). Will man damit natürliche oder naturnahe Systeme mit einem Kolloidgehalt untersuchen, der von vornherein im Bereich der Nachweisgrenzen konventioneller Detektoren wie UV-Absorption oder Mehrwinkel-Laserlichtstreuung liegt, dann liefern diese kein brauchbares Signal mehr. Der NPA/LIBD hingegen kann in solchen Fällen die Nachweisgrenzen entsprechend verbessern, so daß ein Einsatz der Methoden weiterhin möglich ist.

In dieser Arbeit wurden erstmals zwei *online*-Kopplungen des NPA/LIBD realisiert. Zum ersten mit einer Sedimentations-Feldfluß-Fraktionierung (SdFFF), wo die standardmäßig eingesetzten Detektoren bei Unterschreitung einer bestimmten Ausgangskonzentration kein Signal mehr liefern (vgl. 6.4.2), und zum zweiten mit einer Säulen-Elutionseinheit (vgl. 6.4.3). In letzterem Falle werden Kolloide aus einer mit Referenzmaterial gefüllten Säule ausgetragen; wie so oft bei derartigen Versuchen ist die Empfindlichkeit verfügbarer Partikelzähler nicht ausreichend, oder es führt der sehr geringe Signalpegel aufgrund der niedrigen Konzentrationen kleiner Partikel zu unrealistisch langen Meßzeiten.

#### 6.4.1.2 Funktionalität des Durchflußmodus

Für die genannten Aufgaben wurde die NPA/LIBD-Instrumentierung um einen speziellen Durchflußmodus erweitert, bei welchem lediglich die Breakdown-Häufigkeit (Trefferwahrscheinlichkeit) gegenüber der verstrichenen Versuchszeit und dem Durchflußvolumen erfaßt wird. Sie liefert zwar keine absoluten Werte hinsichtlich Teilchengröße und Konzentration, ist aber ein Maß für die gesamte partikuläre Fracht. Steigen Teilchenzahl und/oder Größe, so nimmt die Breakdown-Häufigkeit zu, im umgekehrten Falle sinkt sie. Die Energie der Laserpulse wird dabei so gewählt, daß bei keinem oder normalem Partikelauflaufen in der Meßzelle, das

als Untergrund definiert wird, eine annehmbare Breakdown-Häufigkeit von nicht mehr als 0,20 vorliegt. Idealerweise liegt die Trefferwahrscheinlichkeit bei maximalem Partikelaustrag, also bei Auftreten eines Peaks, noch unterhalb der maximal möglichen 1,00, so daß der Detektor nicht übersteuert. In der Praxis ist dieser Idealfall nicht immer zu erreichen, da ein zu unempfindlicher Detektor (Laserpulsenergie zu gering) kleinere Fluktuationen nicht mehr auflösen kann, und da auch die Genauigkeit der Energieregulierung abnimmt und im schlechtesten Falle die Meßgenauigkeit negativ beeinflußt.

**Tab. 6.12:** Die Parameter der Durchflußmessung und ihre Bedeutung im Überblick.

Parameter	Funktion
Probe	Eingabe der Probenbezeichnung
Anmerkungen	Eingabe eventueller Anmerkungen zu Probe oder Messung
Aufzeichnungsrate /s	Zeitintervall in Sekunden, nach welchem jeweils ein Meßwert erfaßt wird (z.B. alle 0,5 Sekunden ein Meßwert, oder auch nur alle 5 Sekunden).
Speicherort	Liegt die Aufzeichnungsrate unter 0,5 Sekunden pro Meßwert, dann muß die Option "Arbeitsspeicher" gewählt werden. Für Langzeitmessungen von mehr als 12 bis 24 Stunden muß bei langsamerer Aufzeichnungsrate die Option "Festplatte" gewählt werden.
Aktualisierung Tabelle /Meßwerte	Um bei Langzeitmessungen Ressourcen zu sparen, kann hier gewählt werden, daß nur jeder x-te Meßwert in die sichtbare Tabelle eingetragen wird <sup>1</sup> .
Aktualisierung Diagramm /Meßwerte	dto., jedoch die Darstellung der Meßwerte im Diagramm betreffend <sup>1</sup> .
Mittelwertintervall /Laserpulse	Anzahl der Laserpulse, über die zur Errechnung der aktuellen Breakdown-Häufigkeit gemittelt wird <sup>2</sup> .
Durchflußrate /(mL/min.)	Flußrate in mL/min., mit welcher die Meßzelle durchströmt wird.
maximale Meßdauer /dd:hh:mm:ss	Sollte eine Messung unbeaufsichtigt laufen, dann kann sie nach einer vorgegebenen Zeit automatisch beendet werden. Wird dies nicht gewünscht, ist eine entsprechend zu lange Zeitspanne zu wählen; die Messung kann dann jederzeit vorher von Hand beendet werden.

Der Durchflußmodus ermöglicht die Eingabe der in Tab.6.12 aufgelisteten Parameter. Die Wahl eines geeigneten Parametersatzes hängt von der jeweiligen Aufgabenstellung ab. Bei kürzeren Messungen sind kurze Aktualisierungsraten

<sup>1</sup> In der am Messungsende ausgegebenen CSV-Tabelle werden unabhängig von den hier getätigten Einstellungen stets *alle* aufgezeichneten Meßwerte gelistet. Die Einstellungen haben lediglich einen Einfluß auf die Darstellung am Bildschirm.

<sup>2</sup> Beispielsweise bedeutet eine Einstellung von 500, daß die aktuelle Breakdown-Häufigkeit über die jeweils letzten 500 Laserpulse gemittelt wird. Vor dem eigentlichen Start einer Messung muß daher das System initialisieren, d.h. warten, bis erstmals die zur Mittelung benötigte Zahl an Pulsen erreicht ist. Ab diesem Zeitpunkt kann die Breakdown-Häufigkeit errechnet und angezeigt werden; jeder neue Puls verdrängt den jeweils ältesten aus dem Mittelwertblock, so daß in diesem Beispiel also immer genau über 500 Werte gemittelt wird. Lange Mittelwertintervalle führen zu übersichtlichen, wenig verrauschten Kurven; kürzere dagegen ermöglichen eine bessere zeitliche Auflösung. Sinnvolle Initialisierungszeiten liegen bei einer Laser-Repetitionsrate von 20 Hz im Bereich von 30 Sekunden.

möglich, bei bis zu mehreren Tagen andauernden dagegen sind die Werte entsprechend länger zu wählen, um die erzeugten Datenmengen in verarbeitbaren Grenzen zu halten. Besonders die Visualisierung der Tabelle und des Diagramms zehren auf Dauer sehr an den Systemressourcen; die entsprechenden Aktualisierungsraten sollten daher nicht zu gering und vorteilhaft ganzzahlige Vielfache voneinander sein.

Mit den größten Einfluß auf das Meßergebnis hat das Mittelwertintervall. Ein guter Ausgangspunkt sind 500 Pulse, um die jeweils aktuelle Breakdown-Häufigkeit zu errechnen. Man darf nicht vergessen, daß es sich hierbei um einen statistischen Wert handelt; wird das Mittelwertintervall zu gering, dann wird der Wert ungenau und unterliegt starken statistischen Schwankungen, auch wenn die Auflösung im Sinne der Reaktionszeit des Systems auf Veränderungen in der Meßzelle besser wird. Zu große Werte können dazu führen, daß kurzzeitige Änderungen der untersuchten Probe durch die Mittelung gedämpft, schlimmstenfalls sogar gänzlich geglättet werden. Im Zweifelsfalle ist ein Vorversuch durchzuführen.

Parameter für Durchflussmessung

Startzeit der Messung: (noch nicht bekannt)

Messungstyp: Durchflussmessung

Operator: Tobias Wagner

Probe: Demo

Anmerkungen: keine Anmerkungen

Aufzeichnungsrate: 6.0 s

Speicherort: Arbeitsspeicher

Aktualisierung Tabelle: 5 Messwerte

Aktualisierung Diagramm: 10 Messwerte

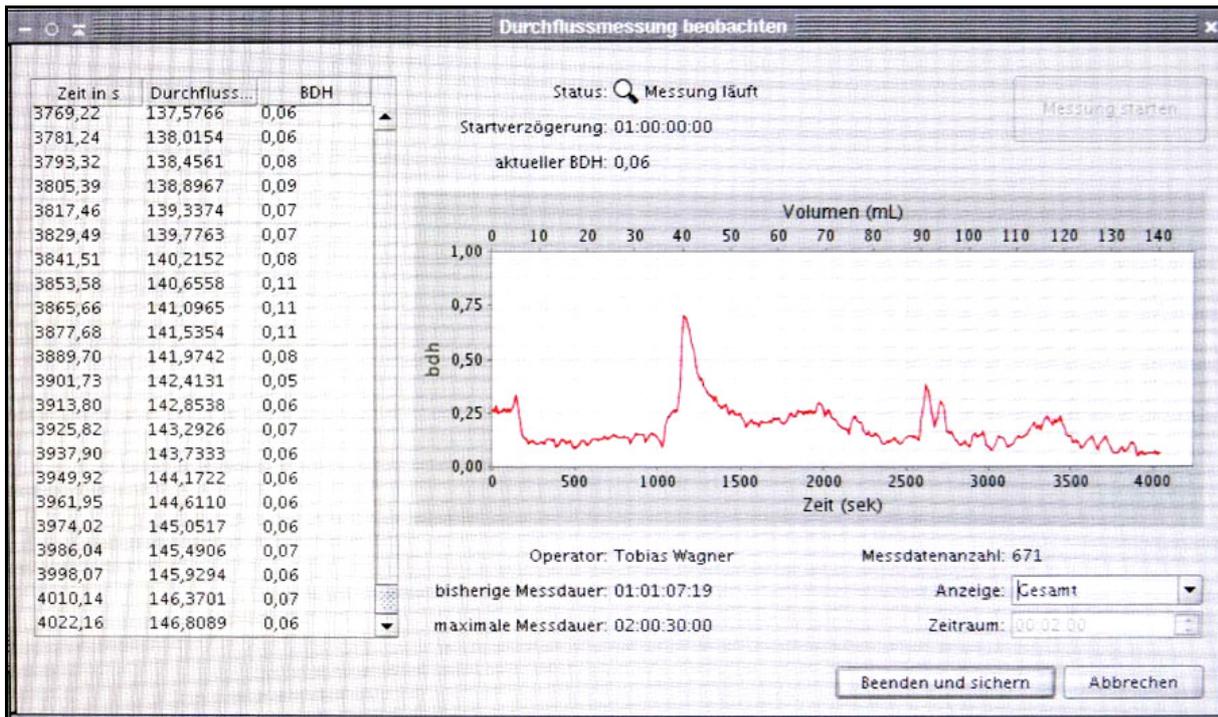
Mittelwertintervall: 300 Schüsse

Durchflussrate: 2.19 mL/min

maximale Messdauer: 02:00:30:00 dd:hh:mm:ss

Durchflussmessung starten Abbrechen

**Abb. 6.28:** Screenshot des Eingabedialoges für eine Durchflußmessung.



**Abb. 6.29:** Screenshot des NPA/LIBD-Gerätes im sogenannten Durchflußmodus. Der Kolloidgehalt der Probe wird dabei *online* ermittelt. Aufgetragen sind die Breakdown-Häufigkeit ("count rate") gegenüber dem Durchflußvolumen bzw. der Meßdauer.

## 6.4.2 Kopplung mit Sedimentations-Feldfluß-Fraktionierung (SdFFF)

### 6.4.2.1 Ausgangssituation und Ziel der Kopplung

Bei der Feldfluß-Fraktionierung (FFF) handelt es sich um eine ganze Familie an Techniken zur Auftrennung von Partikeln, die aufgrund ihrer Vielseitigkeit zur Klärung verschiedenster Fragestellungen im Bereich von Makromolekülen bis hin zu Partikeln von über 100  $\mu\text{m}$  Anwendung findet. Die Vorteile bestehen in einer vergleichsweise hohen Auflösung, einer soliden mathematischen Basis (insbesondere bei der später besprochenen SdFFF), sowie der Möglichkeit, nach der Auftrennung einer Probe die einzelnen Größenfraktionen weiter untersuchen zu können. Auch ist in der Regel keinerlei Probenvorbereitung notwendig, und das Verfahren ist weitgehend automatisierbar bei annehmbaren Analysenzeiten. Die erste Publikation zur Methode der FFF stammt von GIDDINGS und erschien im Jahre 1966 (Giddings, 1966). Seit dieser Zeit erfolgte eine kontinuierliche Weiterentwicklung, sowie die Erfindung zahlreicher Subtechniken; hierzu zählen Sedimentations-FFF (SdFFF), Thermische-FFF, Elektrische-FFF und Fluß-FFF. Die SdFFF liefert Informationen über die Größe und Dichte der Analyten (Partikelspektrum), die Thermische-FFF läßt Aussagen über die chemische Zusammensetzung der Polymere/Partikel zu, und die Elektrische-FFF trennt auf Grundlage der unterschiedlichen Ladungen. Die Fluß-FFF, insbesondere die jüngere Asymmetrische Fluß-FFF (AF4), besitzt den größten Trennbereich für Partikel und findet in den verschiedensten Bereich der Forschung und Industrie

Anwendung (Klein und Hürzeler, 1999). Kommerziell erhältlich sind FFF-Instrumentierungen seit 1991; trotz der zahlreichen Varianten handelt es sich bei der SdFFF noch immer um die am weitesten verbreitete und "klassische" Variante zur Auftrennung von Kolloiden und größeren Partikeln (Schimpf et al., 2000), auch wenn sie in der Zukunft womöglich durch die AF4 abgelöst werden wird.

Prinzipbedingt wird die Probe im Laufe einer FFF-Messung mit dem Eluenten verdünnt. Gerade bei der Untersuchung natürlicher Proben, in denen die kolloidale Fracht ohnehin bereits an der Nachweisgrenze konventioneller Partikeldetektionsmethoden liegt, kann die Methode nicht ohne vorherige, ggf. Artefakte produzierende Probenaufkonzentrierung eingesetzt werden. Aus diesem Grunde hatten THANG et al. (2000) bereits erste Versuche unternommen, eine Fluß-FFF mit einem LIBD-Detektor zu koppeln. Die Versuche ergaben eine im Vergleich zu einem auf Laserlichtstreuung basierenden Detektor eine um bis zu 1000fach bessere Nachweisempfindlichkeit bei 19 nm großen Polystyrol-Partikeln; die Nachweisgrenze lag hierbei im µg/L-Bereich. Als sinnvoll sahen die Autoren den Einsatz des LIBD-Detektors für Partikel < 70 nm an. Als Probenzelle wurde für die Anwendung allerdings eine verhältnismäßig großvolumige 3 mL-Durchflußküvette verwendet, und die Laserpulsenergie wurde bei einem festen, nicht näher spezifizierten Wert gehalten. Letzterer Umstand führte dazu, daß der Untergrund (reiner Eluent) bereits eine relativ hohe Breakdown-Häufigkeit von 0,30 verursachte; in Folge kam es bereits bei Konzentrationen von wenigen mg/L zum Übersteuern des LIBD-Detektors. Der nutzbare Konzentrationsbereich erstreckte sich daher für 19 nm-Kolloide über  $0,5 \cdot 10^2$ , für 102 nm-Kolloide nur mehr über  $0,5 \cdot 10^0$  Größenordnungen. Auch wurde die Breakdown-Häufigkeit diskontinuierlich jeweils über 300 Werte ermittelt.

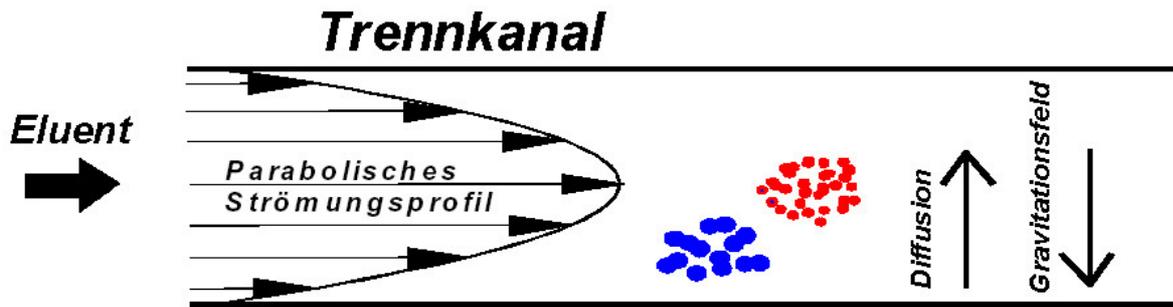
Das Ziel dieses Arbeitsabschnittes bestand daher darin, die *online*-Kopplung einer vorhandenen SdFFF-Apparatur mit dem NPA/LIBD zu realisieren und durch orientierende Messungen die prinzipiellen Leistungsmöglichkeiten dieser Kombination abzuschätzen.

#### 6.4.2.2 Funktionsprinzip und Theorie der SdFFF

Im Gegensatz zu chromatographischen Techniken kommt bei der FFF keine stationäre Phase zum Einsatz, sondern ein "leerer", inerte und sehr flache Trennkana<sup>1</sup>. Der in Längsrichtung durchgepumpte Eluent bildet ein parabolisches Geschwindigkeits-Flußprofil aus, und senkrecht dazu wird ein Kraftfeld angelegt; im Falle der SdFFF handelt es sich um ein Gravitationsfeld, das in der Praxis durch die Rotation des Kanals ähnlich wie in einer Zentrifuge erzeugt wird (Abb. 6.31, S. 121).

---

<sup>1</sup> Die Abmessungen liegen typischerweise bei 50 bis 500 µm Dicke, 10 bis 30 mm Breite und 30 bis 100 cm Länge.



**Abb. 6.30:** Trennprinzip der Sedimentations-FFF. Dem Gravitationsfeld wirkt die Diffusion der Partikel entgegen; kleinere Teilchen befinden sich aufgrund ihres höheren Diffusionskoeffizienten im Mittel weiter in der Mitte des Trennkanals und damit in einer Zone höherer Fließgeschwindigkeit. Sie werden daher vor den größeren Partikeln eluiert.

Nach Aufgabe der Probe wird diese zunächst durch den Trägerstrom in den Trennkanal transportiert, sodann der Fluß abgestellt. Es folgt die Phase der Relaxation, wo sich ein Gleichgewicht zwischen dem Sedimentationsbestreben der einzelnen Partikel aufgrund des Gravitationsfeldes und ihrem diffusionsbedingten Bestreben, sich über die ganze Höhe des Kanals zu verteilen, einstellt. Auf diese Weise akkumulieren sich größere Partikel näher an der Kanalwand, kleinere mehr zur Kanalmitte hin. Unter Aufrechterhaltung des Feldes wird schließlich der Fluß wieder angeschaltet, wodurch die kleineren Teilchen, welche sich vorwiegend in den Bereichen höherer Strömungsgeschwindigkeiten des parabolischen Flusses befinden, schneller eluiert werden als größere<sup>1</sup>; grafisch dargestellt ist dies auch in Abb. 6.30. Nach Austritt aus der FFF-Apparatur wird das Eluat durch einen oder mehrere Detektoren geleitet (in der Regel UV/VIS oder Laserlichtstreuung) und kann bei Bedarf auch mittels eines Probenfraktionierers aufgefangen werden.

Der sinnvoll nutzbare Trennbereich der SdFFF wird von 30 nm bis hin zu 100 µm angegeben (Klein und Hürzeler, 1999). In der Praxis hängt dies jedoch stark von der Dichte der aufzutrennenden Kolloide ab; so lassen sich beispielsweise bereits 50 und 100 nm große Teilchen aus Polystyrol mit einer Dichte von 1,05 t/m<sup>3</sup> nicht mehr eindeutig voneinander unterscheiden. Einer der großen Vorteile der SdFFF-Technik besteht darin, daß praktisch keine Kalibrierung erforderlich ist; die Ermittlung der Partikeldurchmesser erfolgt aufgrund fester mathematischer Zusammenhänge. Die Grundlagen der Methode sind eingehend in der Literatur beschrieben (Giddings, 1973a; Giddings, 1973b; Giddings et al., 1976; Giddings et al., 1976b; Schimpf et al., 2000), daher werden im folgenden nur die wichtigsten Zusammenhänge gezeigt.

<sup>1</sup> Bei vergleichsweise großen Partikeln im Bereich von über 1 µm Durchmesser werden alle Partikelgrößen gleichermaßen an die Kanalwand gedrückt. Aufgrund ihres größeren Radius ragen die Teilchen um so mehr in den Kanal und damit den Bereich höherer Strömungsgeschwindigkeit hinein, je größer ihr Durchmesser. In diesen sogenannten *steric* und *lift-hyperlayer modes* kehrt sich damit die Elutionsreihenfolge um: Größere Partikel werden zuerst eluiert.

Wie in der Chromatographie wird das Retentionsverhältnis  $R$  aus dem Verhältnis der Totzeit  $t^0$  zur Retentionszeit  $t_r$  berechnet:

$$R = \frac{t^0}{t_r} \quad (6-1)$$

$R$ : Retentionsverhältnis  
 $t^0$ : Totzeit<sup>1</sup>  
 $t_r$ : Retentionszeit

Gleichermaßen kann das Verhältnis der Volumina bzw. der Probenzonengeschwindigkeit  $v_r$  zur Kanalflußgeschwindigkeit  $\langle v \rangle$  herangezogen werden:

$$R = \frac{V^0}{V_r} = \frac{v_r}{\langle v \rangle} \quad (6-2)$$

$V^0$ : Totvolumen  
 $V_r$ : Retentionsvolumen  
 $v_r$ : Probenzonengeschwindigkeit  
 $\langle v \rangle$ : Kanalflußgeschwindigkeit

Der Retentionsparameter  $\lambda$  ist ein Maß für den Abstand des Schwerpunktes der Probenzone von der äußeren Wand des Trennkanals. Für gewöhnlich wird er ohne Einheit angegeben und kann nur positive Werte annehmen (Schimpf et al., 2000):

$$\lambda = \frac{kT}{Fw} \quad (6-3)$$

$\lambda$ : Retentionsparameter  
 $k$ : Boltzmannkonstante  
 $T$ : absolute Temperatur  
 $F$ : Kraft auf die Partikel aufgrund des äußeren Kraftfeldes  
 $w$ : Höhe des Trennkanals

Es gilt  $F = m \cdot a$  (Kraft = Masse x Beschleunigung), und unter Einbeziehung der Partikelmasse, der Dichte, sowie der Berechnung von  $a$  aus der Umdrehungszahl  $\omega$  der Zentrifuge, läßt sich für sphärische Partikel der Retentionsparameter  $\lambda$  folgendermaßen ausdrücken (Schimpf et al., 2000):

<sup>1</sup> Zeit bis zum Auftreten des sog. *Void*-Peaks, welcher sich aus nicht retardierten Probenbestandteilen zusammensetzt. Die Totzeit wird durch das Totvolumen der Apparatur (Kanal und Schlauchleitungen) bestimmt.

$$\lambda = \frac{6kT}{\pi d^3 |\rho_p - \rho| \omega^2 r w} \quad (6-4)$$

- $d$ : Partikel-Äquivalentdurchmesser<sup>1</sup>  
 $\rho$ : Dichte des Dispersionsmediums  
 $\rho_p$ : Partikeldichte  
 $\omega$ : Drehzahl der Zentrifuge  
 $r$ : Abstand des Kanals zum Drehpunkt der Zentrifuge

Diese Gleichung wird hauptsächlich zur Berechnung der Partikeldurchmesser  $d$  aus den Retentionszeiten verwendet. Es wird deutlich, daß in der Formel nur relativ leicht bestimmbare Größen vorkommen. Gleichzeitig ist auch erkennbar, daß eine Mischung aus Teilchen mit unterschiedlicher Dichte auf diese Weise nicht zu behandeln ist und bei natürlichen Proben, wo die Dichten in der Regel noch nicht einmal bekannt sind, Fehler entstehen.

Der Retentionsparameter  $\lambda$  schlägt insofern die Brücke von der Theorie zum Experiment, als er unter Annahme eines linearen Flusses den Zusammenhang zu den experimentell ermittelten Retentionsverhältnissen herstellt (Schimpf et al., 2000):

$$R = 6\lambda \coth\left(\frac{1}{2\lambda}\right) - 12\lambda^2 \quad (6-5)$$

Sofern  $\lambda$  unterhalb bestimmter Werte bleibt, sind folgende Vereinfachungen zulässig (Schimpf et al., 2000):

$$\lambda < 0,2: \quad R = 6\lambda - 12\lambda^2 \quad (6-6)$$

$$\lambda < 0,02: \quad R = 6\lambda \quad (6-7)$$

Als Detektoren für die eluierten Partikelfractionen kommen verschiedenste Typen zum Einsatz. Gängige Methoden sind UV/VIS, LALS (*low angle light scattering* = Kleinwinkel-Lichtstreuung), MALS (*multi angle light scattering* = Mehrwinkel-Lichtstreuung) und ICP-MS Massenspektrometrie. Wie bereits in Kapitel 6.3.3 erläutert, sind die Nachweisgrenzen der Lichtstreuungsmethoden gerade für Kolloide im unteren Nanometerbereich vergleichsweise schlecht. Ein Detektor auf LIBD-Basis könnte die Detektionslücke in diesem Bereich schließen.

<sup>1</sup> Die Teilchen in der untersuchten Probe sind nicht notwendigerweise sphärisch, homogen und/oder von exakt der zur Berechnung verwendeten Dichte. Daher ist der errechnete Durchmesser ein Äquivalentwert für ein den zugrundeliegenden Vereinfachungen und Voraussetzungen entsprechendes Teilchen.

### 6.4.2.3 Experimenteller Aufbau

Die komplette SdFFF-Einheit besteht aus einem Steuer- und Auswerte-PC, welcher mittels der zwar stabil laufenden, jedoch zuweilen fehlerhaften und etwas unkomfortabel zu bedienenden Software SPIN (Details in Auflistung unten) über eine spezielle Schnittstellenkarte alle angeschlossenen Hardwarekomponenten kontrolliert. Ein entsprechendes Schema ist in Abb. 6.31 zu sehen, ein Gesamtbild der realen Geräte zeigt Abb. 6.32 (beide auf Seite 121). Eine HPLC-Pumpe (K-501, Knauer GmbH) führt den Eluenten (0,002 molare Lösung von NaOH in Reinstwasser (Arium 611 UF, Sartorius AG)) aus einem Vorratsgefäß und durch einen Vakuum-Degaser (PN 7505, Postnova Analytik GmbH) einem Autosampler (AS3000, Thermo Separation Products) zu. Dieser injiziert die Probe in das eigentliche Kernstück der Apparatur, den S-101 Particle/Colloid Fractionator (FFFractionation, LLC). Im Anschluß fließt die aufgetrennte Probe durch einen UV/VIS-Detektor (TSP UV150, Spectra-Physics, Inc.; Wellenlänge fest bei 254 nm), unmittelbar hieran ist die 0,75 mL fassende Durchflußzelle des NPA/LIBD angeschlossen.

#### Weitere Daten zur SdFFF-Einheit:

- Zentrifugenradius (Drehpunkt – Kanal): 151 mm
- Maße Trennkanal: 254 µm hoch,  
20 mm breit und  
87,5 cm lang
- Totvolumen Trennkanal: 4,445 mL
- Totvolumen Autosampler – Kanal: 0,100 mL
- Totvolumen Kanal – UV/VIS-Detektor: 0,030 mL
- Totvolumen UV/VIS-Detektor – NPA/LIBD: 0,050 mL
- Totvolumen gesamt: 4,625 mL
- Innendurchmesser der verwendeten Schläuche: 250 µm
- Programm zur Steuerung und Datenaufzeichnung: SPIN, v. 1.40 alpha 4  
(FFFractionation, LLC, 1999)
- Programm zur Daten-Auswertung: FFFAnalysis, v. 1.10 alpha 10  
(FFFractionation, LLC, 1998)
- Wellenlänge UV/VIS-Detektor: 254 nm

#### Experimentelle Parameter der SdFFF-Läufe:

- *Power-programmed und stop-flow Mode*<sup>1</sup>
- Eluent: NaOH, 0,002 mol/L <sup>2</sup>

<sup>1</sup> *Power-programmed* bedeutet, daß die Drehzahl nach der Relaxation erniedrigt wird. *Stop-flow* bedeutet, daß der Eluenten-Strom während der Relaxation am Kanal vorbeigeleitet wird (Bypass).

<sup>2</sup> Die 0,002 molare Natronlauge wurde deshalb als Eluent gewählt, da das Gerät damit mehrere Monate ausschließlich betrieben worden war und bei einer Umstellung und einem damit verbundenen pH-Wechsel ein verstärkter Partikelaustrag (*Bleeding*) aus den Verbindungs- und Dichtungsstellen

- Flußrate: 2,19 mL/min.
- Verwendete Polystyrol-Kolloide: Duke Scientific (152±5) nm, (300±5) nm
- Injiziertes Probenvolumen (*push-loop*-Technik): 150µL
- *Injection Delay*: 10 s
- *Equilibrium time*: 14 min.
- *Initial RPM* (Start- und *Equilibrium*-Drehzahl): 2450 U/min.
- *Hold RPM* (Drehzahl nach *Equilibrium time*): 700 U/min.

*Injection delay* (Zeit von Probenaufgabe bis zum Anhalten des Flusses) und *Equilibrium time* (Relaxationszeit) müssen so gewählt werden, daß zum einen die injizierte Probe vollständig in den vorderen Bereich des Trennkanals gelangt, und daß zum anderen die Einstellung des Relaxations-Gleichgewichts vollständig erfolgen kann. Letzteres ist zudem eine Frage der Zentrifugen-Drehzahl; diese ist bei der vorliegenden Apparatur auf einen Bereich von rund 100 - 2500 U/min. begrenzt, wobei der Drehzahl-Fehler bei der niedrigsten Drehzahl rund 20% beträgt, bei Drehzahlen über 1000 U/min. aber bereits unter 2% liegt. Da die Dichte-Differenz von Polystyrol-Kolloiden und dem Dispersionsmedium Wasser mit 0,056 t/m<sup>3</sup> sehr gering ist, beschränkt sich der sinnvolle Anwendungsbereich hier auf Partikel von 100 nm bis etwa 2 µm. Das Limit für kleine Teilchen ist durch die Maximaldrehzahl bestimmt, das Limit für große Partikel durch die Minimaldrehzahl. Ziel ist es, die Retentionszeiten in einem experimentell sinnvollen Bereich von weniger als 180 min. zu halten.

Werden *Injection delay* und *Equilibrium time* ungünstig gewählt, so wird ein Teil oder auch die ganze Probe nicht separiert; der sogenannte *Void-Peak*, welcher unretardierte Probenbestandteile enthält, fällt dann vergleichsweise groß aus.

### **Experimentelle Parameter des NPA/LIBD-Detektors:**

- Aufzeichnungsrate: alle 6 s
- Speicherort: Arbeitsspeicher
- Aktualisierung der Tabelle: alle 5 Meßwerte
- Aktualisierung des Diagramms: alle 10 Meßwerte
- Mittelwertintervall: 300 Pulse (kontinuierlich)<sup>1</sup>
- Volumen Meßzelle (Durchflußküvette): 0,75 mL
- Laserpulsenergie: 0,30 mJ (0,40 mJ bei 1 mg/L)

---

befürchtet wurde. Der Eluent erwies sich für die Versuche mit Polystyrol-Kolloiden als absolut geeignet.

<sup>1</sup> Die kontinuierliche Mittelung über 300 Pulse entspricht bei einer Laser-Repetitionsrate von 20 Hz einer zeitlichen Auflösung von 15 s. Bei einer Flußrate von 2,19 mL/min. wird das Küvettenvolumen von 0,75 mL alle 20 s vollständig ausgetauscht. Beide Zeiten wurden also passend gewählt.

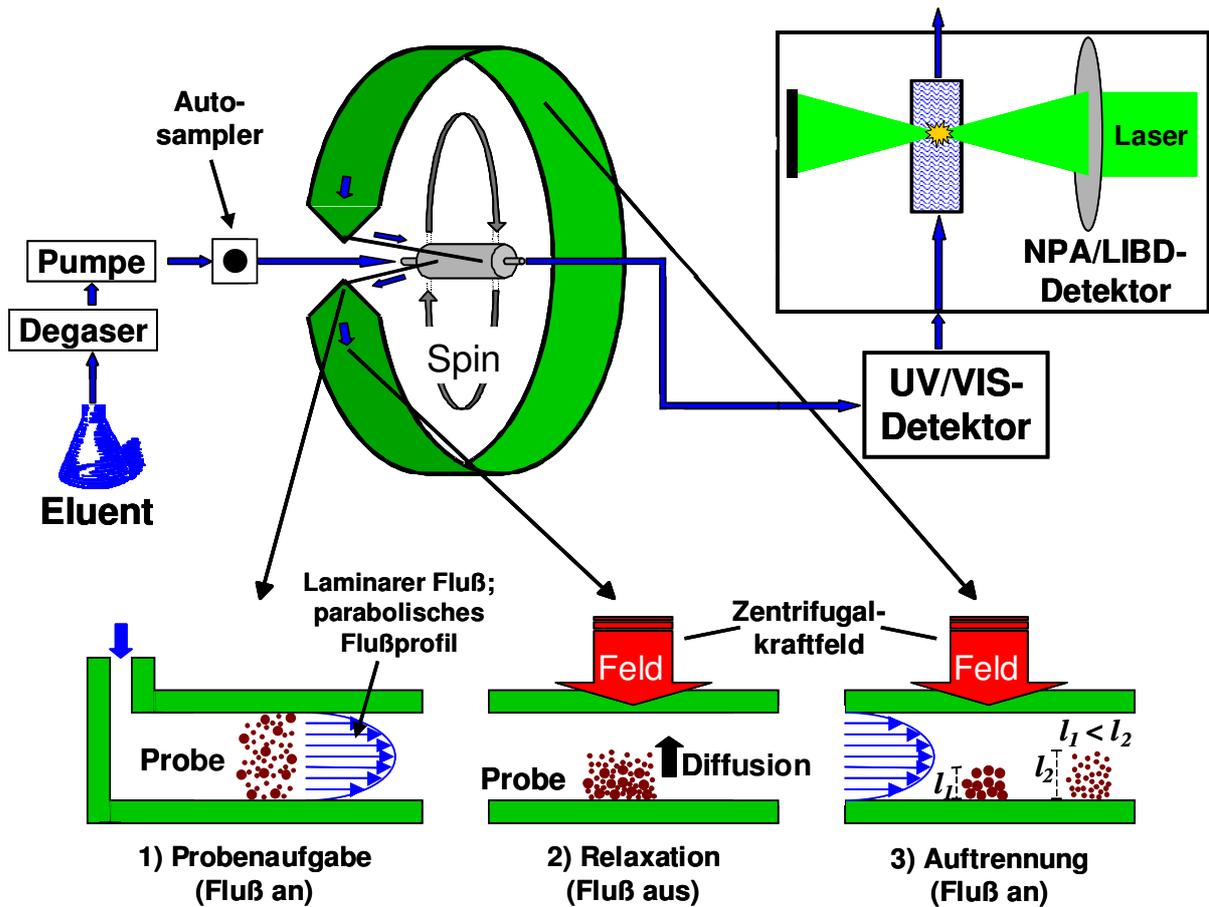


Abb. 6.31: Schematische Darstellung der *online*-Kopplung von Sd-FFF und NPA/LIBD. Noch vor dem NPA/LIBD-Detektor kommt ein UV/VIS-Detektor zum Einsatz (Abbildung modifiziert nach FERSTL (2002)).

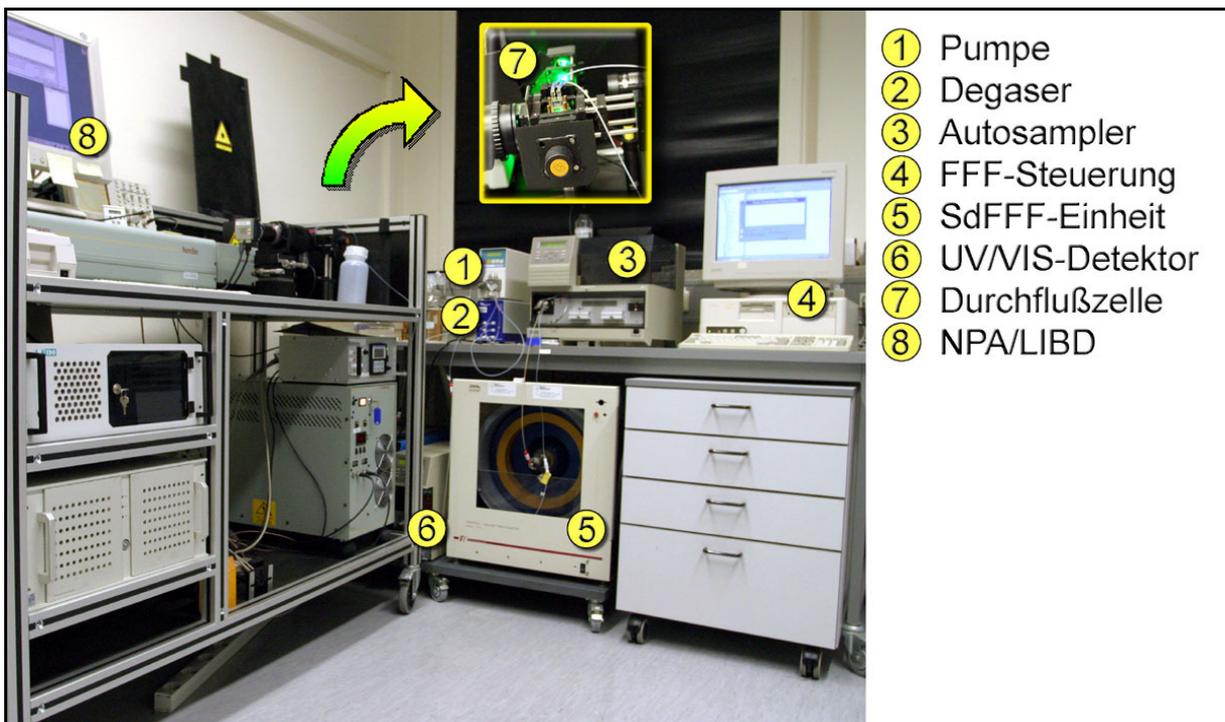
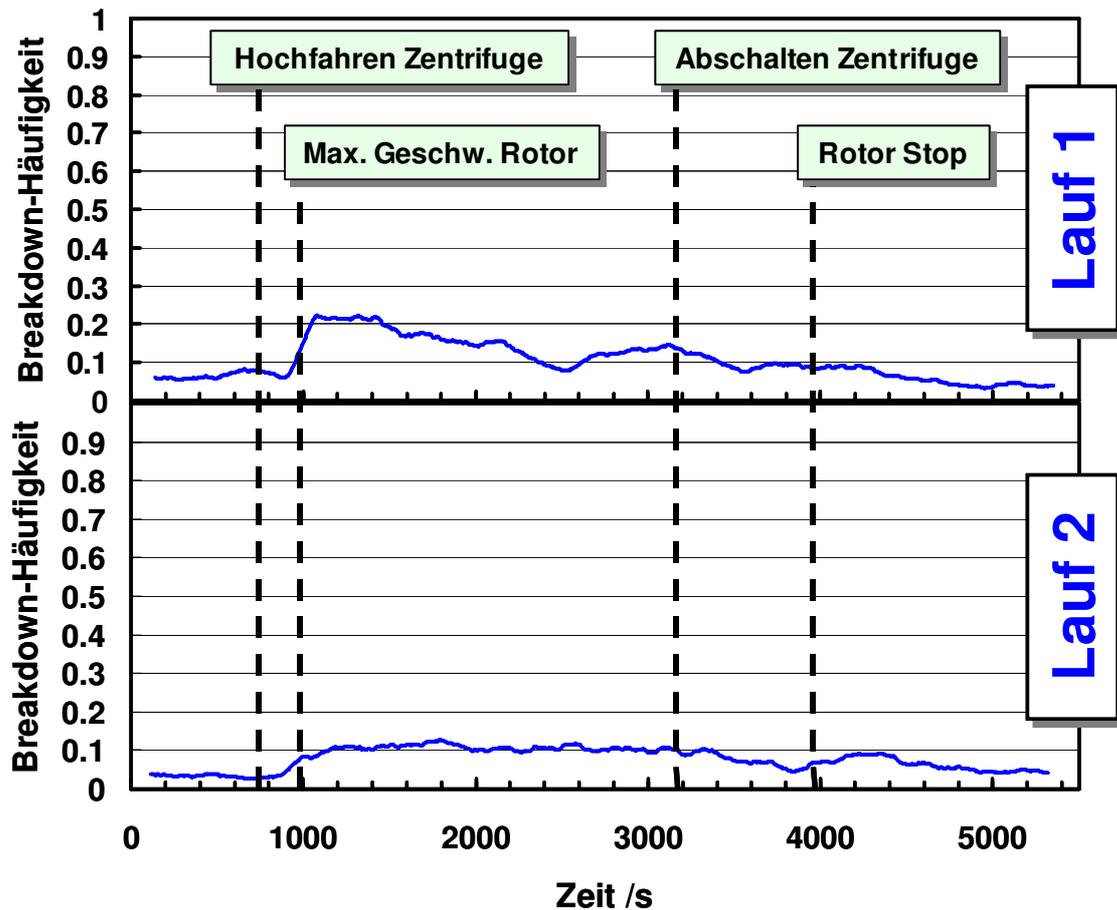


Abb. 6.32: *Online*-Kopplung von SdFFF mit UV/VIS-Detektor und NPA/LIBD in der Praxis.

## 6.4.2.4 Zentrifugen-Leerlauftests

Da das Schwerefeld der Erde für eine Separation von Kolloiden nicht ausreichend ist, wird durch Rotation des Kanals in einer Art Zentrifuge ein entsprechend höheres Gravitationsfeld erzeugt. Dies bedingt jedoch, daß spezielle Verbindungen zwischen den stationären und den sich drehenden Schlauchteilen hergestellt und abgedichtet werden müssen. Hierzu werden paßgenaue Werkstücke mit O-Ringen eingesetzt, die im Rahmen der Peak-Detektion mittels UV/VIS oder Lichtstreuung keine Artefakte produzieren. Da der NPA/LIBD jedoch sehr viel sensitiver auf Partikel reagiert, wurde ein Leerlauf der Zentrifuge unter normalen SdFFF-Betriebsbedingungen (siehe vorangegangene Zusammenstellung), jedoch ohne die Injektion einer Probe durchgeführt. Die Laserpulsenergie betrug dabei 0,30 mJ, so daß die Breakdown-Häufigkeit des Untergrundsignals bei 0,05 lag. Das Ergebnis ist in Abb. 6.33 (Lauf 1) zu sehen.



**Abb. 6.33:** Einfluß der SdFFF-Zentrifuge auf das NPA/LIBD-Detektorsignal. Lauf 1 zeigt einen Zentrifugen-Leerlauf nach einigen Stunden Standzeit, Lauf 2 nach vorheriger Benutzung.

Es zeigt sich, daß mit zunehmender Drehzahl der Zentrifuge die Zahl der ausgetragenen Partikel steigt, erkennbar am anfänglich starken Anstieg der Breakdown-Häufigkeit um knapp 20%. Nach rund 1500 s bzw. 25 min. stellt sich eine

Art Gleichgewichtszustand ein, der Austrag der Partikel scheint ab diesem Zeitpunkt kontinuierlich zu erfolgen, und die Breakdown-Häufigkeit pendelt sich 5 - 10% über dem Startwert ein. Interessant ist, daß selbst nach Abschalten der Zentrifuge und Stop des Rotors noch über 8 min. vergehen, bis die Zahl der Breakdowns auf das ursprüngliche Niveau gesunken ist. Auf eine Peak-Verbreiterung in der Durchflußküvette kann dies nicht zurückzuführen sein; das Volumen wird hier kontinuierlich ausgetauscht, und bei einer Flußrate von 2,19 mL/min. dauert dies lediglich 20 Sekunden. Augenscheinlich verursacht der drehende Rotor an den Dichtstellen also Abrieb, dessen vollständiger Austrag auch nach Beendigung eines Meßlaufes noch einige Minuten dauert.

Abb. 6.33 zeigt einen weiteren, zum ersten Versuch analogen Zentrifugen-Leerlauf (Lauf 2), wobei der Rotor zuvor bereits 30 min. bei 2400 U/min. gelaufen ist. Der starke Anstieg beim erneuten Anlaufen des Rotors fehlt nun vollständig, statt dessen stellt sich gleich die zuvor beobachtete, um 5 - 10% erhöhte Untergrund-Breakdown-Häufigkeit ein.

Die Leerlauf-Tests der Zentrifuge zeigen, daß durch mechanischen Abrieb an den Dichtstellen zwischen statischen und bewegten Teilen des Rotors ein Austrag von Kolloiden verursacht wird. Für UV/VIS- und Lichtstreuendetektoren liegt er unterhalb der Nachweisgrenze, der NPA/LIBD-Detektor nimmt ihn jedoch als Artefakt wahr. Weil dies die hohe Empfindlichkeit und damit den Vorteil einer Detektion mittels der LIBD-Methode schmälert, wären andere Kupplungs- bzw. Dichtsysteme für die SdFFF sinnvoll.

Für die nachfolgenden Untersuchungen wurde die Zentrifuge vor der ersten Messung eines Tages ca. 30 min. bei hoher Drehzahl laufen gelassen. Für einen Routineeinsatz ist dieses Vorgehen aufgrund der erhöhten Meßdauer allerdings nicht wünschenswert.

#### 6.4.2.5 Versuchsdurchführung und Ergebnisse

Ein direkter Vergleich verschiedener Trennläufe anhand von 152 und 300 nm großen Polystyrol-Kolloiden bei unterschiedlichen Konzentrationen<sup>1</sup> ist in Abb. 6.34 dargestellt. Zum einen ist hier das Signal des UV/VIS-Detektors zu sehen, zum anderen direkt gegenübergestellt das Signal des NPA/LIBD im Durchflußmodus. Die Laserpulsenergie lag dabei konstant bei 0,30 mJ, daher kam es bei vergleichsweise hohen Konzentrationen von 500 und 250 mg/L (ppm) auch zu einem starken Übersteuern des NPA/LIBD – für eine Auswertung ist das Signal in diesem Bereich nur sehr eingeschränkt nutzbar. Erniedrigt man die Konzentration der zu trennenden Kolloide, so fällt das Signal des UV/VIS-Detektors bereits bei 50 mg/L stark

---

<sup>1</sup> Die angegebene Massenkonzentration gilt jeweils für beide Partikelgrößen. Bezogen auf die Partikelanzahl bedeutet dies, daß sich mehr kleinere (152 nm) in der Probe befinden.

zusammen, bei weiterer Verdünnung auf 5 mg/L ist gar kein praktisch verwertbarer Peak mehr erkennbar. Der NPA/LIBD-Detektor zeigt bei der eingestellten Laserpulsenergie in diesem Bereich erwartungsgemäß sein Optimum: Beide Partikel-Peaks sind deutlich und schmal ausgebildet und lassen sich eindeutig zuordnen. Bei weiterer Verdünnung auf 1 mg/L nimmt der Signal/Rausch-Abstand des NPA/LIBD-Signals stark ab, so daß bei der vorliegenden Anlagenkombination hier die Nachweisgrenze erreicht ist.

Gut zu erkennen ist im übrigen auch, daß der UV/VIS-Peak bei 152 nm-Partikeln kleiner ist, als bei 300 nm; beim NPA/LIBD verhält es sich genau anders herum. Grund hierfür ist, daß sich die LIBD-Nachweisgrenzen für die beiden Partikelgrößen nicht stark unterscheiden, bei gleicher Massenkonzentration jedoch die Anzahl der kleineren Partikel höher ist, was wiederum eine höhere Breakdown-Häufigkeit verursacht.

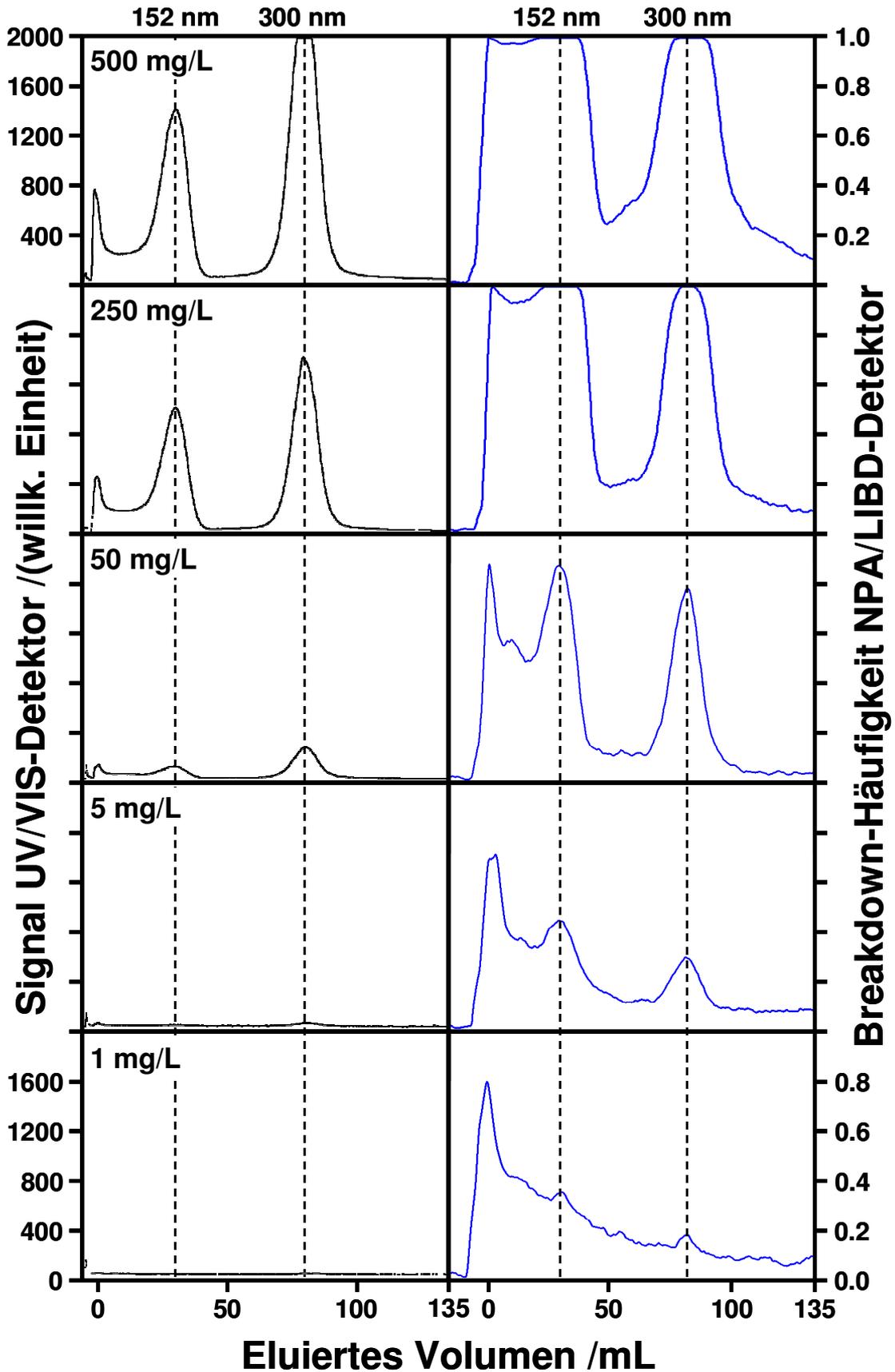
Die folgende Tab. 6.13 zeigt die aus den Fraktogrammen ermittelten Daten im Überblick; die leichte Diskrepanz zwischen der FFF-Auswertesoftware sowie dem NPA/LIBD ist vermutlich auf einen nicht ganz synchronen Start der SdFFF-Einheit zurückzuführen.

**Tab. 6.13:** Daten aus den Fraktogrammen im Überblick. Sie beziehen sich jeweils auf den Peak der 152 bzw. 300 nm Polystyrol-Referenzkolloide.

	FFF-Software	NPA/LIBD
Elutionsvolumen bei Peak-Maximum	30,6 mL 78,8 mL	29 mL 78 mL
daraus errechneter Kolloid-Durchmesser	143 nm 280 nm	136 nm 277 nm
Peakbreiten (FWHM) <sup>1</sup>	(10,7 ± 1,2) mL (13,7 ± 1,5) mL	--- (15,0 ± 1,9) mL

Da die Flow-FFF deutlich kleinere Partikel zu trennen vermag als die SdFFF, wurden bei den Arbeiten von THANG et al. (2002) Polystyrol-Standards von 19, 50 und 102 nm Größe verwendet. Obwohl die Probenmenge nur bei 20 µL und die Flußrate bei 1 mL/min. lag, war das Verhältnis der Peakbreiten von LIBD-/FFF-Signal 1,44 (19 nm), 1,53 (50 nm) und 1,31 (102 nm). Bei den hier durchgeführten Versuchen konnte aufgrund des hohen Signalpegels zwischen Void-Peak und 152 nm-Peak leider nur das Verhältnis anhand des 300 nm-Peaks bestimmt werden: Mit 1,09 ist es signifikant besser als bei den Versuchen von THANG et al., obwohl sowohl die Probenmenge mit 150 µL wie auch die Flußrate mit 2,19 mL deutlich höher lagen. Mit ein Grund für diese Tatsache dürfte die für die Durchflußmessungen gegenüber der Standardregelenergie von 0,52 mJ abgesenkte Laserpulsenergie von 0,30 mJ sein.

<sup>1</sup> Beim FFF-Fraktogramm ermittelt bei den Konzentrationen 500 - 50 mg/L, bei den NPA/LIBD-Fraktogrammen bei 250 und 50 mg/L.



**Abb. 6.34:** Die Signale von UV/VIS- und NPA/LIBD-Detektor bei der Trennung von Polystyrol-Kolloiden mit 152 und 300 nm Durchmesser in Abhängigkeit der Konzentration. Die Laserpulsenergie lag konstant bei 0,30 mJ (0,40 mJ bei 1 mg/L), daher übersteuert der NPA/LIBD bei hohen Konzentrationen, ist bei geringen aber deutlich empfindlicher.

Das starke Rauschen zwischen Void-Peak und 152 nm-Partikel-Peak ist mit hoher Wahrscheinlichkeit nicht auf einen verstärkten Partikelaustrag aus der Zentrifugendichtung zurückzuführen – dazu ist er bei weitem zu breit. Zudem scheint dem Void-Peak ein weiterer Peak von Partikeln unter 100 nm überlagert zu sein. Da hier die Trenngrenze der SdFFF erreicht ist, kann es sich theoretisch um ein ganzes Sammelsurium unterschiedlicher Größen handeln. Es erscheint möglich, daß in der zur Bereitung des Eluenten (0,002 molare NaOH) verwendeten Natronlauge ein breiteres Partikelspektrum enthalten war, das nach der Relaxationsphase noch vor den 152 nm-Partikeln eluiert wurde. Weitere Quellen für unerwünschte Partikel stellen die HPLC-Pumpe sowie das Ventil dar, welches den Eluenten-Strom während der Relaxationsphase am Kanal vorbeileitet; letzteres könnte gerade bei Schaltvorgängen Teilchen freisetzen.

Darüber hinaus hatte die SdFFF-Apparatur vor den hier beschriebenen Versuchen eine längere Standzeit hinter sich und vermutlich nicht zuletzt deshalb einen vergleichsweise hohen Pegel an Untergrund-Rauschen. Durch aufwendigeres Zerlegen und Reinigen aller Komponenten inklusive des Trennkanals ist eine weitere Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses zu erwarten.

#### 6.4.2.6 *Diskussion*

Gerade bei kleinen Partikeln im Größenbereich von wenigen 100 nm bringt die Kopplung von SdFFF und NPA/LIBD eine deutliche Verbesserung im Hinblick auf die Nachweisgrenzen im Vergleich zu herkömmlichen Detektoren wie UV/VIS und auf Lichtstreu-Basis. Die Nachweisempfindlichkeit wird mindestens um einen Faktor 10 besser; bei den untersuchten Polystyrol-Kolloiden von 152 bzw. 300 nm erstreckte sich der sinnvoll nutzbare Konzentrationsbereich über ca.  $0,5 \cdot 10^2$  bzw. rund  $1,0 \cdot 10^2$  Größenordnungen. Verglichen mit der von THANG et al. (2002) beschriebenen Kopplung von Flow-FFF und LIBD stellt dies eine signifikante Verbesserung dar, hier betrug der Konzentrationsbereich für 19 nm Polystyrol-Kolloide gut  $0,5 \cdot 10^2$ , für 102 nm-Kolloide jedoch nur mehr etwa  $0,5 \cdot 10^0$  Größenordnungen. Für Kolloide mit noch größeren Durchmessern, wie sie in dieser Arbeit Verwendung fanden, lägen die Werte nochmals entsprechend schlechter.

Das Detektionslimit für 102 nm lag bei THANG et al. bei rund 1 mg/L, darunter war kein LIBD-Peak mehr zu erkennen. Die Nachweisgrenze für 152 nm-Partikel lag in dieser Arbeit ebenfalls bei ca. 1 mg/L, allerdings war der limitierende Faktor hier das Signal/Rausch-Verhältnis. Optimierungen in diesem Bereich könnten die Leistungsfähigkeit der Kopplung daher weiter erhöhen.

Eine Erweiterung des Detektionsbereichs des NPA/LIBD-Detektors hin zu größeren Konzentrationen ist prinzipiell eher unproblematisch: Durch Verringern der Laserpulsenergie kann ein Übersteuern wirksam verhindert bzw. abgeschwächt werden. Die Grenze ist erst dann erreicht, wenn die Energie unter die minimal benötigte

Flächenleistungsdichte sinkt, welche für die in der Probe vorhandene Partikelgröße mit dem geringsten Durchmesser notwendig ist<sup>1</sup>. Wird der Wert unterschritten, dann erzeugen entsprechend kleinere Partikel keine Breakdowns mehr und werden nicht mehr erfaßt. Ein weiterer Nachteil geringer Laserpulsenergien besteht in einer zunehmenden Ungenauigkeit der Energieregulierung; gleiches gilt auch für den umgekehrten Fall sehr hoher Laserpulsenergien.

Ein sinnvolles Vorgehen zur Ermittlung einer geeigneten Laserpulsenergie für den Einsatz des NPA/LIBD als *online*-Detektor für Kolloide besteht in der Durchführung eines Testlaufs. Der Energiewert kann dabei so variiert werden, daß der Detektor bei großen Peaks gerade nicht übersteuert, aber kleinere Peaks noch sichtbar sind. Erst im Anschluß folgt der eigentliche Meßlauf. Es ist auch möglich, eine Messung wiederholt durchzuführen, jedoch bei unterschiedlichen Laserpulsenergien. Auf diese Weise erhält man zunächst einen Überblick über das Fraktogramm und kann dann bei höherer Energie nochmals nach kleineren Partikel-Peaks suchen. Hat man keinerlei Anhaltspunkte und es ist nur eine Messung möglich, dann wird die Energie so gewählt, daß die Breakdown-Häufigkeit des Untergrunds (Durchfluß des reinen Eluenten) bei nicht mehr als 0,05 liegt.

Der besseren Vergleichbarkeit halber wurden die in dieser Arbeit durchgeführten Fraktogramme bei einer fest eingestellten Pulsenergie von 0,30 mJ (0,40 mJ bei 1 mg/L) aufgezeichnet (gegenüber 0,52 mJ Standardregelenergie).

Nach unten ist die Auflösung primär begrenzt durch das Signal/Rausch-Verhältnis. Der NPA/LIBD an sich vermag in Reinstwasser suspendierte Kolloide von wenigen 100 nm noch bis Konzentrationen von weniger als 1 µg/L nachzuweisen, also etwa um einen Faktor 1000 besser als bei einer Kopplung mit SdFFF. Durch konsequentes Optimieren, beispielsweise durch Verwendung anderer SdFFF-Dichtungen und durch Minimierung der Partikelbelastung des Eluenten, läßt sich die Nachweisempfindlichkeit vermutlich um einen weiteren Faktor 10 steigern.

Die SdFFF scheint gut geeignet für Modellsysteme und auch solche Proben, deren Zusammensetzung bekannt ist. Auch ein großer Dichteunterschied zwischen Teilchen und Suspensionsmedium bzw. Eluent ist von Vorteil. Sind diese Rahmenbedingungen nicht gegeben, dann ergeben sich schwer quantifizierbare Fehler bei der Berechnung der Teilchengrößen, und auch Kolloide mit Durchmessern unter 100 nm lassen sich oft nur unvollständig separieren. In diesen Fällen bringt auch die bessere Nachweisempfindlichkeit des NPA/LIBD als Detektor keine Vorteile; dies ist bedauerlich, da die Methode gerade im Bereich kleinster Teilchen besonders gut geeignet ist. Abschließend bleibt zu sagen, daß die LIBD-Technik als Detektionsmethode für die Feldfluß-Fraktionierung geeignet erscheint und sich mit den derzeitigen Standard-Detektoren gut ergänzt.

---

<sup>1</sup> Je geringer die Partikelgröße, desto höher die benötigte kritische Flächenleistungsdichte (vgl. 3.3).

#### 6.4.2.7 Ausblick

Bei der Asymmetrischen Fluß-FFF handelt es sich um die derzeit vielseitigste Subtechnik der FFF-Familie: Sie deckt den außerordentlichen Größenbereich von 1 nm bis 100 µm ab (Klein und Hürzeler, 1999). Im Gegensatz zur normalen Fluß-FFF besteht das Kraftfeld zur Partikeltrennung nicht in einem Querfluß, vielmehr wird der Trägerstrom aufgeteilt (sogenanntes *flow-splitting*). Auf diese Weise kann keinerlei Kanal-*Bleeding* entstehen, d.h. Kontamination des Eluenten durch sich ablösende Partikel aus beispielsweise einer Fritte. Gekoppelt mit dieser Technik der Partikelseparation könnte der NPA/LIBD seine Stärken noch weitaus besser ausspielen, als bei dem in dieser Arbeit vorgestellten Zusammenschluß mit einer SdFFF.

### 6.4.3 Kopplung mit einer Säulenelutions-Einheit

#### 6.4.3.1 Ausgangssituation und Ziel der Kopplung

Das hohe Aufkommen von Abfallmaterialien und der Umgang mit ihnen ist ein weltweites Problem. Allein in Deutschland fielen im Jahr 1997 ungefähr 230 Millionen Tonnen an Bauschutt, Bodenaushub, Straßenaufbruch und Baustellenabfällen an (EDG, 2002). Gemäß dem Kreislaufwirtschafts- und Abfall-Gesetz (KrW-/AbfG) sind Abfälle generell zu vermeiden oder nach Möglichkeit wiederzuverwerten. Vor einer solchen Wiederverwertung ist sinnvollerweise zu prüfen, ob dies zu möglichen Risiken für die Umwelt führen kann.

Die deutsche Bundes-Bodenschutz- und Altlasten-Verordnung (BbodSchV, 1999) nennt unterschiedliche Methoden, um Böden oder Abfallstoffe wie Bauschutt, Hausmüllverbrennungsrückstände<sup>1</sup> oder Hafenschlick zu untersuchen. Vor diesem Hintergrund wurden bereits diverse Säulenversuche zur Freisetzung anorganischer Stoffe aus Bauschutt und Hausmüllverbrennungsrückstoffe durchgeführt (Delay et al., 2004; Lager et al., 2004; Köster und Vehlow, 2002).

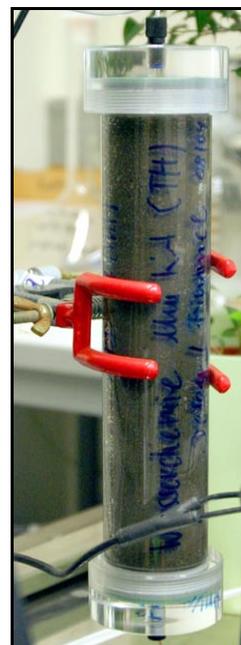


Abb. 6.35: Elutions-säule

Neben pH-Wert und Leitfähigkeit, welche beide *online* unmittelbar nach der Säule gemessen werden können, müssen weitere Parameter wie der Gehalt an relevanten Schwermetallen und auch der insgesamt enthaltene organische Kohlenstoff (TOC<sup>2</sup>) *offline* bestimmt werden, also einzelne Fraktionen in Gefäßen aufgefangen und nachträglich analysiert werden. Standardmäßig Anwendung finden hier Geräte wie ICP-AES oder ICP-MS<sup>3</sup> zur Charakterisierung der chemischen Bestandteile. Der Partikelgehalt konnte bei derartigen Versuchen in der Regel nicht erfaßt werden, da die Größen und Konzentrationen typischerweise unterhalb der Nachweisgrenzen der eingesetzten Partikelzähler lagen. Dies wurde durch Messung entsprechender Proben mittels NPA/LIBD bestätigt, die Größen lagen meist im Bereich unter 100 nm, die zugehörigen Massenkonzentrationen betragen wenige µg/L (ppb). Weiterhin legten wiederholte Messungen derselben Proben in zunehmendem zeitlichen Abstand zur Probenahme nahe, daß sich die Partikelpopulation in der Probe verändert; teilweise war es zur Bildung mit bloßem Auge sichtbarer Aggregate gekommen. Wichtig ist daher, gerade den Kolloidgehalt bei derartigen Perkolationsversuchen schnellstmöglich zu bestimmen; die beste Lösung in diesem Falle ist die direkte

<sup>1</sup> Abgekürzt als HMVA bezeichnet. Hierbei handelt es sich um die bei der Verbrennung anfallende Schlacke (Rostasche), nicht die Stäube.

<sup>2</sup> *total organic carbon*

<sup>3</sup> induktiv gekoppeltes Plasma mit Atomemissions-Spektroskopie bzw. Massen-Spektrometrie

Kopplung eines Partikelmeßgerätes mit der Perkolationseinheit, so daß Kolloide *online* bestimmt werden können.

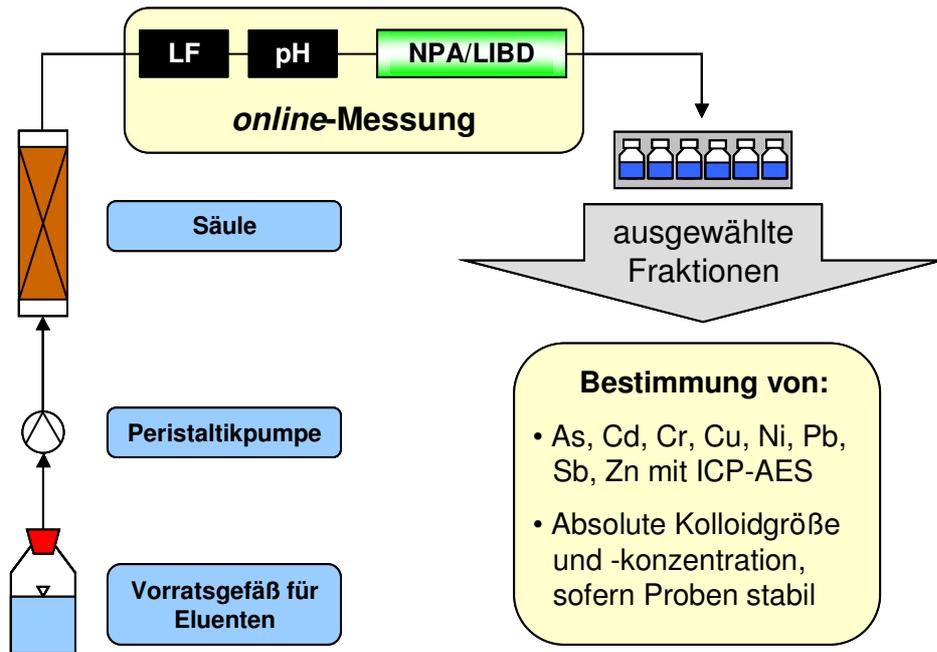
Das Ziel der im folgenden beschriebenen und in Zusammenarbeit mit dem Engler-Bunte-Institut (Lehrstuhl für Wasserchemie) der Universität Karlsruhe (TH) durchgeführten Versuche war es daher, neben den bislang üblichen und oben beschriebenen Parametern mittels NPA/LIBD erstmals eine *online*-Charakterisierung der Kolloid-Freisetzung aus Hausmüllverbrennungsgasche und Bauschutt durchzuführen. Mit der Säulenelutions-Einheit können zudem Fließunterbrechungen simuliert werden, wie sie in der Natur vorkommen. Die dann bei einsetzenden Niederschlägen auftretende erneute Freisetzung von Kolloiden sowie Konzentrationsüberhöhungen von Schwermetallen in den Säulen-Eluaten sollte mittels NPA/LIBD bzw. *offline* mittels ICP-AES erfaßt werden.

#### 6.4.3.2 Experimenteller Aufbau

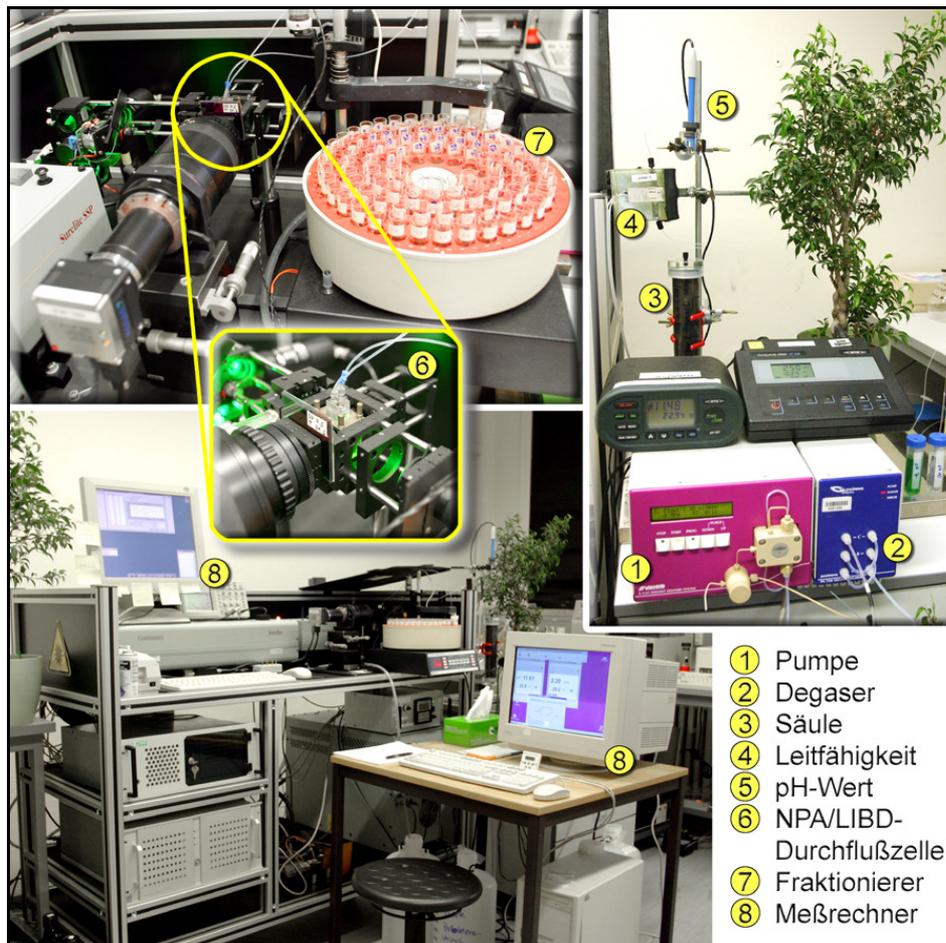
Um Artefakte durch längere Probenstandzeit bzw. Kontakt mit Luftsauerstoff auszuschließen, wurde eine *online*-Kopplung von NPA/LIBD mit einer Säulenelutions-Einheit realisiert (vgl. Abb. 6.36 und 6.37). Aus einem Vorratsgefäß wird der Eluent (Reinstwasser mit einem pH-Wert von 5,0) mittels einer Peristaltikpumpe (S1121, SYKAM) über einen Vakuum-Degaser (PN 7505, Postnova Analytik GmbH) angesaugt und mit einer Flußrate von 1,0 mL/min. in die Säule gepumpt. Die Zeit bis zum Füllen der Säule mit Eluent wird gestoppt, zusätzlich werden nach dem Experiment noch die Masse mit und ohne Eluent bestimmt, um das Porenvolumen zu ermitteln. Unmittelbar nach der Säule durchfließt das Eluat eine Leitfähigkeitsmeßzelle (Conductivity Meter LF 538 mit Elektrode TetraCon 325, WTW GmbH) sowie eine pH-Meßzelle (ProfiLab pH 597 mit Elektrode SenTix 41, WTW GmbH); im Anschluß wird es durch die NPA/LIBD-Durchflußzelle mit einem Volumen von 0,75 mL geleitet. Es folgt ein automatischer Probenfraktionierer (FRAC-100, Pharmacia Fine Chemicals), der zuvor mehrfach mit Reinstwasser gespülte Gläser mit jeweils 10 mL befüllt.

#### **Experimentelle Daten zu den Perkulationsversuchen:**

• Säulenmaterial:	Acryl-Glas
• Länge (innen):	23,7 cm
• Innendurchmesser:	4,0 cm
• Volumen:	297,8 mL
• Einwaage HMVA:	583,1 g
• Einwaage Bauschutt:	563,7 g
• Porenvolumen HMVA:	82,9 g (28%)
• Porenvolumen Bauschutt:	86,3 g (29%)
• Laserpulsenergie:	0,52 mJ



**Abb. 6.36:** Schematische Darstellung des Perkolationsversuchs. Die Parameter Leitfähigkeit (LF), pH-Wert sowie der Kolloidgehalt (mittels NPA/LIBD) werden *online* erfaßt. Weitere Parameter können *offline* ermittelt werden.



**Abb. 6.37** Praktischer Aufbau der Instrumentierung zur *online*-Kopplung von Säulen-Elution mit Leitfähigkeits-, pH- sowie Partikelmessung mittels NPA/LIBD.

### 6.4.3.3 Versuchsdurchführung

Es wurden jeweils eine Säule mit Bauschutt- und Hausmüllverbrennungssasche befüllt und diese über 30 - 96 Stunden hinweg bei einer konstanten Flußrate von 1,0 mL/min. eluiert; Daten zu den Säulenmaterialien finden sich in Tab. 6.14. Im Anschluß wurde die Elution für 120 Stunden durch Abschalten der Pumpe unterbrochen. Nach dieser Zeit wurde der Versuch durch erneutes Anschalten der Pumpe fortgesetzt bzw. neu gestartet. Die Fließunterbrechung soll die Periode zwischen zwei Niederschlagsereignissen in der Natur simulieren.

Die Daten zu Leitfähigkeit und pH-Wert wurden während der Elution von einem dafür geeigneten Meßrechner erfaßt (Programm: MultiLab Pilot von WTW GmbH), die Daten zur kolloidalen Fracht wurden vom NPA/LIBD-Rechner im beschriebenen Durchflußmodus aufgezeichnet. Die am Ende aufgefangenen 10 mL-Fractionen wurden jeweils nach dem Befüllen mit einem Plastikstopfen verschlossen und archiviert. Nach Auswertung der Kurven von Leitfähigkeit, pH-Wert und Partikelgehalt wurden einzelne Proben an markanten Stellen ausgewählt und mittels ICP-AES auf den Gehalt an Schwermetallen untersucht; zuvor wurden die Eluatfraktionen noch mittels NPA/LIBD im normalen Modus vermessen, um absolute Werte für Partikelgröße und -konzentration zu erhalten.

**Tab. 6.14:** Die wichtigsten Eigenschaften der Referenzmaterialien Hausmüllverbrennungssasche (HMVA) und Bauschutt (Berger et al., 2004), wie sie für die Perkulationsversuche eingesetzt wurden. Die Materialien wurden von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) zur Verfügung gestellt.

Parameter	Dimension	HMVA	Bauschutt
Restfeuchte	Gew.-%	3,7	2,4
pH-Wert (H <sub>2</sub> O) <sup>1</sup>	---	11,1	11,9
<b>Korngrößenverteilung</b>			
6,3 - 4 mm	Gew.-%	-	0,5
4 - 2 mm	Gew.-%	19,5	14,9
2 - 0,63 mm	Gew.-%	26,8	28,9
0,63 - 0,2 mm	Gew.-%	31,0	36,4
0,2 - 0,063 mm	Gew.-%	17,6	17,4
< 0,063 mm	Gew.-%	5,0	1,9
<b>Elementgehalte im Feststoff<sup>2</sup></b>			
Cr	mg/kg Trockenmasse	67	16,3
Cu	mg/kg Trockenmasse	1657	29,2

<sup>1</sup> Eluat mit Wasser/Feststoff-Verhältnis 2:1 L/kg

<sup>2</sup> Bestimmt über Königswasser-Aufschluß

#### 6.4.3.4 Ergebnisse und Diskussion

Die beiden Abb. 6.38 und 6.39 zeigen sowohl die Ergebnisse der Partikelmessung, als auch der Leitfähigkeits- und pH-Messung jeweils für Hausmüllverbrennungsasche und Bauschutt. Bei beiden Systemen erfolgt unmittelbar nach Versuchsbeginn ein hoher Partikelaustrag, gleichzeitig werden hier die höchsten elektrischen Leitfähigkeiten gemessen; letztere beruhen auf der Freisetzung von leicht löslichen Ionen durch Lösungs- und Desorptionsprozesse (Delay et al., 2004; Lager et al., 2004). Da eine starke Kolloidmobilisierung bei hohen Ionenstärken nicht zu erwarten ist (Ferstl, 2002), läßt sich diese daher sehr wahrscheinlich auf die Auswaschung von feinstkörnigem Säulenmaterial zurückführen. Die hohen pH-Werte sind eine Folge der Auflösung der in den Säulenmaterialien enthaltenen Metalloxide.

Bereits nach kurzer Elutionsdauer (Wasser/Feststoff-Verhältnis 0,15 - 0,25 L/kg) sinkt die Leitfähigkeit stark ab, und in Übereinstimmung mit FERSTL (2002) kommt es zu einem Peak in der Breakdown-Häufigkeit des NPA/LIBD-Detektors, der auf erhöhten Kolloidaustrag schließen läßt. Sinkende Leitfähigkeit bedeutet abnehmende Ionenstärke des Eluats, was zu einer Aufweitung der elektrischen Doppelschicht an den Oberflächen der Partikel führt und damit ihrer Agglomeration entgegenwirkt (Stumm und Morgan, 1996). Die Folge ist eine kurzfristige, erhöhte Freisetzung von Kolloiden. Beim Bauschutt ist das Verhalten mit einem Wert für die Breakdown-Häufigkeit am Peakmaximum von rund 0,3 etwas schwächer ausgeprägt als bei der HMVA mit etwa 0,4.

Der kleinere Peak bei der Bauschutt-Säule im Bereich eines Wasser/Feststoff-Verhältnisses von 0,35 - 0,45 L/kg zeigt starke Schwankungen des Breakdown-Signals und ist daher mit hoher Wahrscheinlichkeit ein Artefakt; diese Annahme wird bekräftigt durch das Fehlen dieses Peaks im zweiten Abschnitt des Versuches, d.h. nach der Fließunterbrechung.

Betrachtet man die mittels ICP-AES *offline* gemessenen Schwermetallkonzentrationen<sup>1</sup>  $\rho(X)$  (Abb. 6.40 und 6.41), dann fällt bei beiden Säulenmaterialien eine anfänglich starke Freisetzung der toxischen Metalle Kupfer und Chrom auf. Mit zunehmender Elutionsdauer sinkt bei der HMVA die jeweilige Massenkonzentration im Eluat von rund 2 bzw. 0,2 mg/L auf weniger als 0,02 mg/L, beim Bauschutt von anfänglich 0,5 mg/L auf unter 0,05 (Chrom) bzw. 0,02 mg/L (Kupfer). Auffallend ist, daß die Kupferkonzentration bei der HMVA deutlich über derjenigen von Chrom liegt, während es sich beim Bauschutt genau umgekehrt verhält.

---

<sup>1</sup> Diese beinhalten sowohl die gelösten als auch die partikulär gebundenen Metalle.

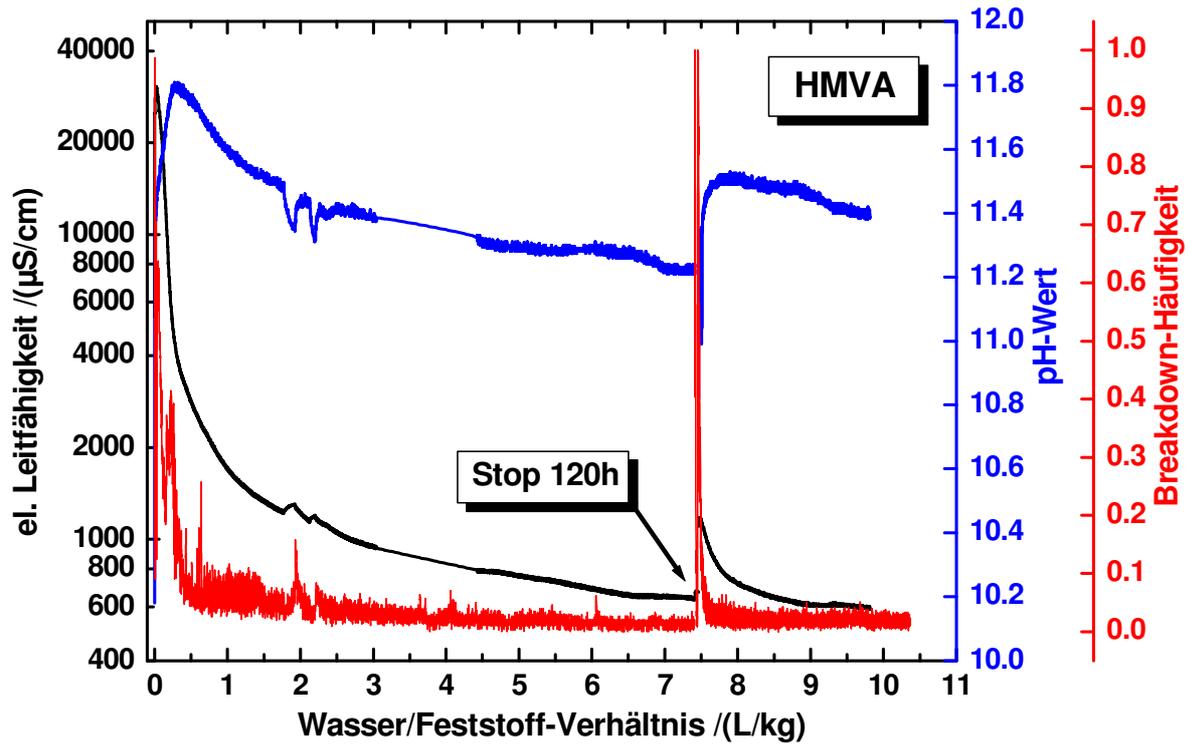


Abb. 6.38: Entwicklung der Breakdown-Häufigkeit, elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Werts bei der Elution von Hausmüllverbrennungsasche (HMVA). Vor dem erneuten Anstieg fand eine temporäre Fließunterbrechung von 120 Stunden statt.

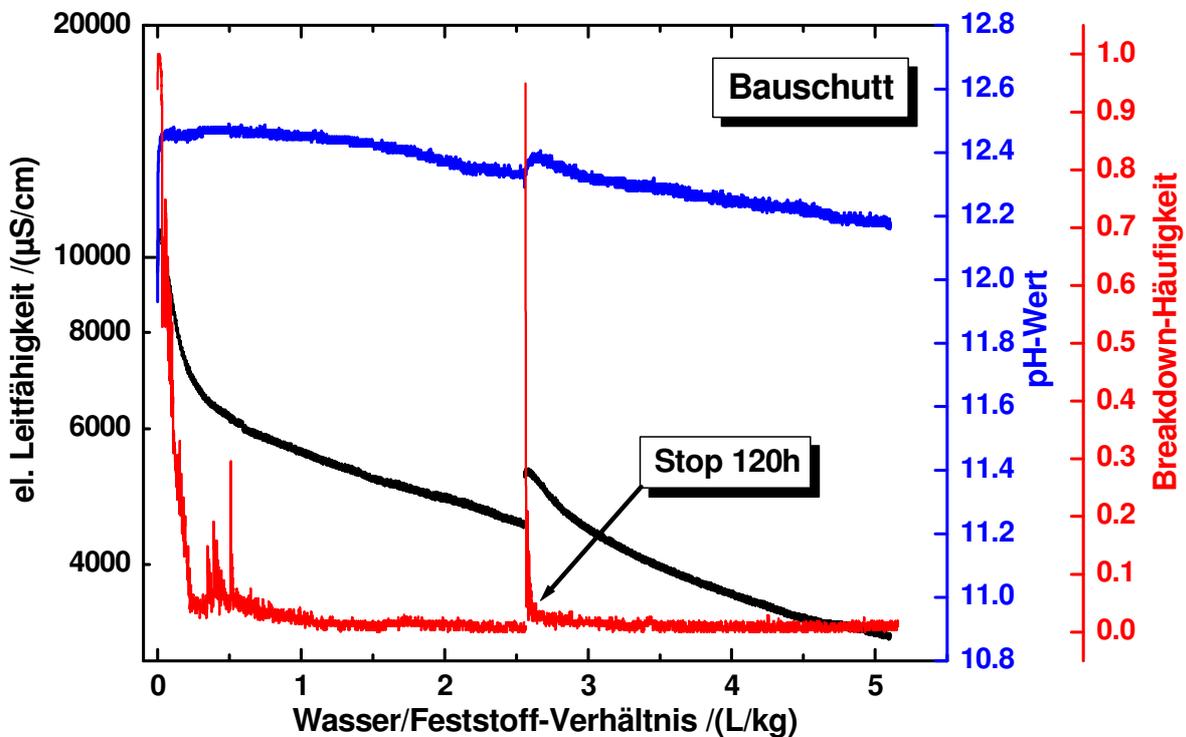


Abb. 6.39: Entwicklung der Breakdown-Häufigkeit, elektrischen Leitfähigkeit und des pH-Werts bei der Elution von Bauschutt.

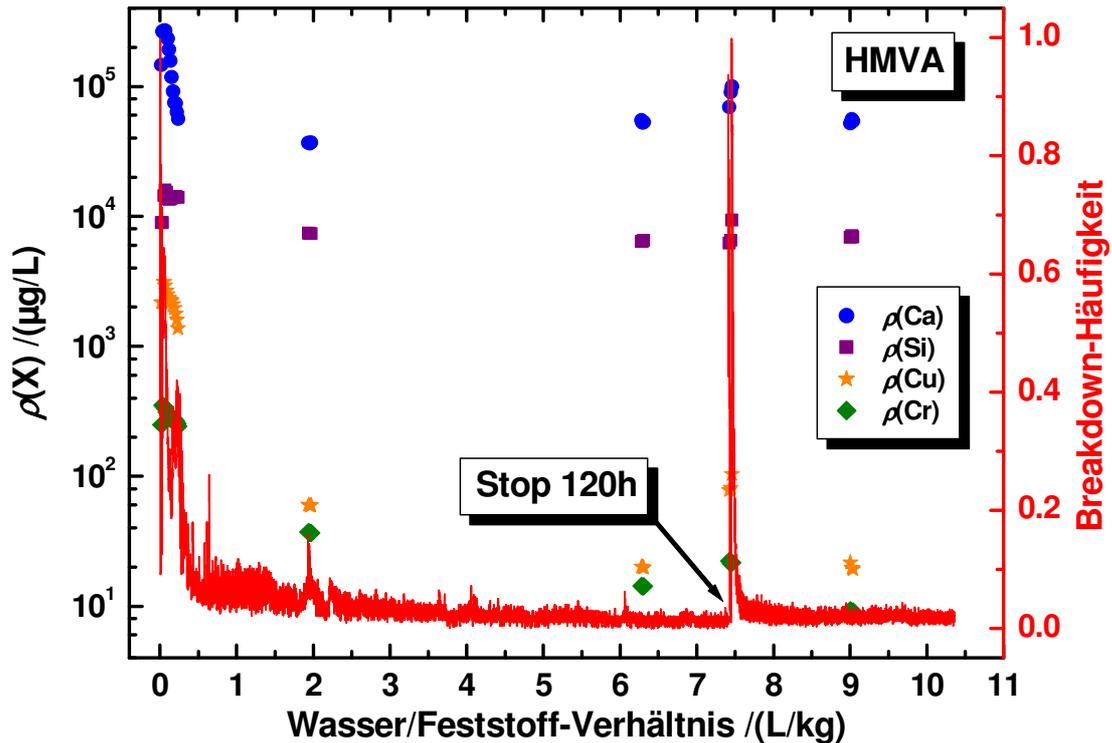
Die Konzentrationen von Calcium und Silicium liegen bei der HMVA mit über 100 bzw. 10 mg/L sogar noch deutlich über derjenigen von Chrom und Kupfer, allerdings ist hier der Rückgang geringer, am Ende liegen die Werte im Bereich von 55 bzw. 7 mg/L. Beim Bauschutt ist eine Konzentrationsabnahme nur bei Silicium erkennbar, und zwar von rund 4 auf ca. 1 mg/L; die Menge an Calcium liegt durchweg bei 800 mg/L.

Nach den Fließunterbrechungen von 120 Stunden zeigt sich ein ähnliches Verhalten der untersuchten Abfallstoffe wie zu Versuchsbeginn, allerdings in schwächerer Ausprägung. Elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert steigen schnell an, um mit fortschreitender Elution erneut stetig abzunehmen. Mit abfallender Leitfähigkeit kommt es wiederum zum kurzfristigen, verstärkten Kolloidaustrag, was sich in einem starken Anstieg der Breakdown-Häufigkeit äußert.

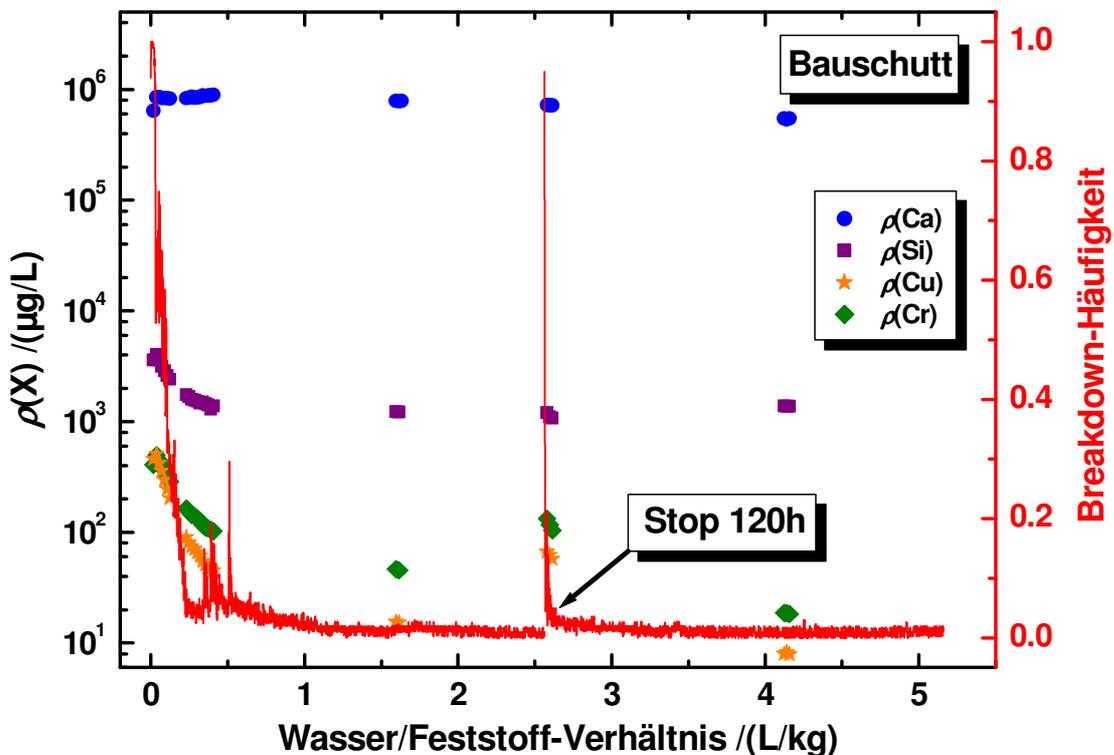
FERSTL (2002) konnte zeigen, daß kolloidale Fragmente durch Auflösung von Siliciumphasen (pH-sensible Calciumsilikathydrate) der Müllverbrennungasche während Stagnationsphasen bzw. zusätzlich bei einer Elektrolyterniedrigung freigesetzt werden. Als Folge kommt es zu dem beobachteten erneuten Anstieg von Leitfähigkeit und pH-Wert.

Auch das Schema der Metallfreisetzung folgt jeweils dem im ersten Versuchsabschnitt. Die Konzentrationen beider Metalle steigen wiederum zu Beginn und nehmen danach erneut ab; die im jeweiligen Versuchsabschnitt 1 vor der Fließunterbrechung gemessenen Werte werden allerdings nicht mehr erreicht. Bei der Bauschutt-Säule ist für die Konzentrationen der Metalle Calcium und Silicium in den Eluaten kein nennenswerter Anstieg mehr erkennbar.

Wie bereits erwähnt, kommt es bei längeren Fließunterbrechungen zu Festphasenauflösungen (daher auch der erneute Anstieg des pH-Wertes) und damit verbunden Konzentrationsüberhöhungen im Porenwasser, d.h. in der Flüssigkeit in den unweigerlich vorhandenen, unausgefüllten Hohlräumen der Feststoffpackung. Hieraus resultiert die verstärkte Freisetzung der Metalle. Die gleichzeitig erhöhte Breakdown-Häufigkeit läßt vermuten, daß die Freisetzung möglicherweise zum Teil partikulär erfolgt. Weitere Versuche dieser Art sind erforderlich, um dies zu belegen.



**Abb. 6.40:** Schwermetall-Massenkonzentrationen in Abhängigkeit des Wasser/Feststoff-Verhältnisses für HMVA. Sowohl zu Elutionsbeginn als auch nach der Fließunterbrechung fällt ein deutlicher Rückgang auf. Da die Breakdown-Häufigkeit ebenfalls stark zurückgeht, erfolgt die Freisetzung möglicherweise partiell partikulär.



**Abb. 6.41:** Schwermetall-Massenkonzentrationen in Abhängigkeit des Wasser/Feststoff-Verhältnisses für Bauschutt. Im Gegensatz zur HMVA fällt bei Bauschutt der Rückgang der Massenkonzentration an Schwermetall geringer aus.

#### 6.4.3.5 *Schlußfolgerungen*

Die *online*-Kopplung von Säulenelutions-Experimenten mit NPA/LIBD als Partikel-detektor funktionierte fehlerfrei und ermöglichte erstmals die direkte Beobachtung der Partikelfreisetzung bei derartigen Elutionsexperimenten. Auf diese Weise werden Artefakte durch Veränderungen (wie z.B. Agglomeration) des empfindlichen kolloidalen Systems während der Lagerung bis zu einer *offline*-Messung sicher vermieden.

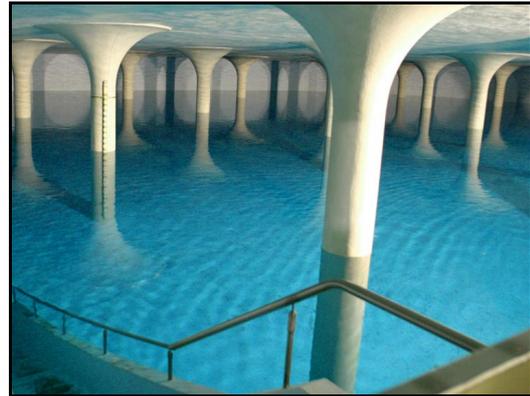
Die erhaltenen Ergebnisse der beschriebenen Perkolationsversuche sind aus umwelttechnischer Sicht insofern von Bedeutung, als es in der Natur häufiger zu einem Wechsel von Regenereignissen und Trockenperioden kommt. Während der zum Teil längeren Stagnationszeiten des Porenwassers im Untergrund kann es bei Kontakt mit beispielsweise im Straßenbau eingesetzten Abfallstoffen zu den beobachteten Konzentrationsüberhöhungen von toxischen Schwermetallen kommen. Ein kolloidgebundener Schadstofftransport ist denkbar, allerdings geht FERSTL (2002) von nur geringen Reichweiten und daher einem aus dieser Sicht eher geringen Umweltrisiko aus.

## 7. Anwendung des NPA/LIBD auf Fragestellungen der aquatischen Kolloidchemie

### 7.1 Trinkwasseraufbereitung des Zweckverbandes Landeswasserversorgung Baden-Württemberg (LWBW)

#### 7.1.1 Ausgangssituation und Aufgabenstellung

Im Wasserwerk Langenau des Zweckverbandes Landeswasserversorgung Baden-Württemberg wird neben Grundwasser auch Donauwasser zur Trinkwasserversorgung herangezogen. Bei ersterem ist eine Enthärtung (Entcarbonisierung) in einem Teilstromverfahren ausreichend, beim Donauwasser jedoch ist ein mehrstufiger Prozeß zur Aufbereitung erforderlich; dieser umfaßt Flockungs-Sedimentation, Ozonung und Flockungs-Filtration. Nach einer baulichen Umgestaltung der Aufbereitungsanlage zur Steigerung der Wasserbereitstellungsmenge im Frühjahr 2004 wird



**Abb. 7.1:** Und es gibt sie wirklich, die türkisblaue Farbe<sup>1</sup> von Wasser! Das Bild zeigt den Blick in einen Reinwasserspeicher der Landeswasserversorgung Baden-Württemberg.

das entcarbonisierte Grundwasser in der Regel nicht mehr vor der Filtrationsanlage mit dem Donauwasser vermischt, sondern über einen Sedimentationsreaktor abgekoppelt und direkt dem Reinwasser zugeführt; die Filtrationsanlage wird demnach praktisch nur noch mit Donauwasser beschickt. Diese veränderten Rahmenbedingungen erforderten unter anderem eine Überprüfung und Optimierung des Filtrationsprozesses im Sinne einer effizienteren Arbeitsweise. Hierfür stand eine analog zur Großanlage aufgebaute Pilotfilteranlage mit Zweisicht-Schüttung aus Hydroanthrazit (Typ H) und Quarzsand zur Verfügung, welche parallel zu den Großfiltern der eigentlichen Aufbereitung betrieben werden konnte (Rausch, 2004).

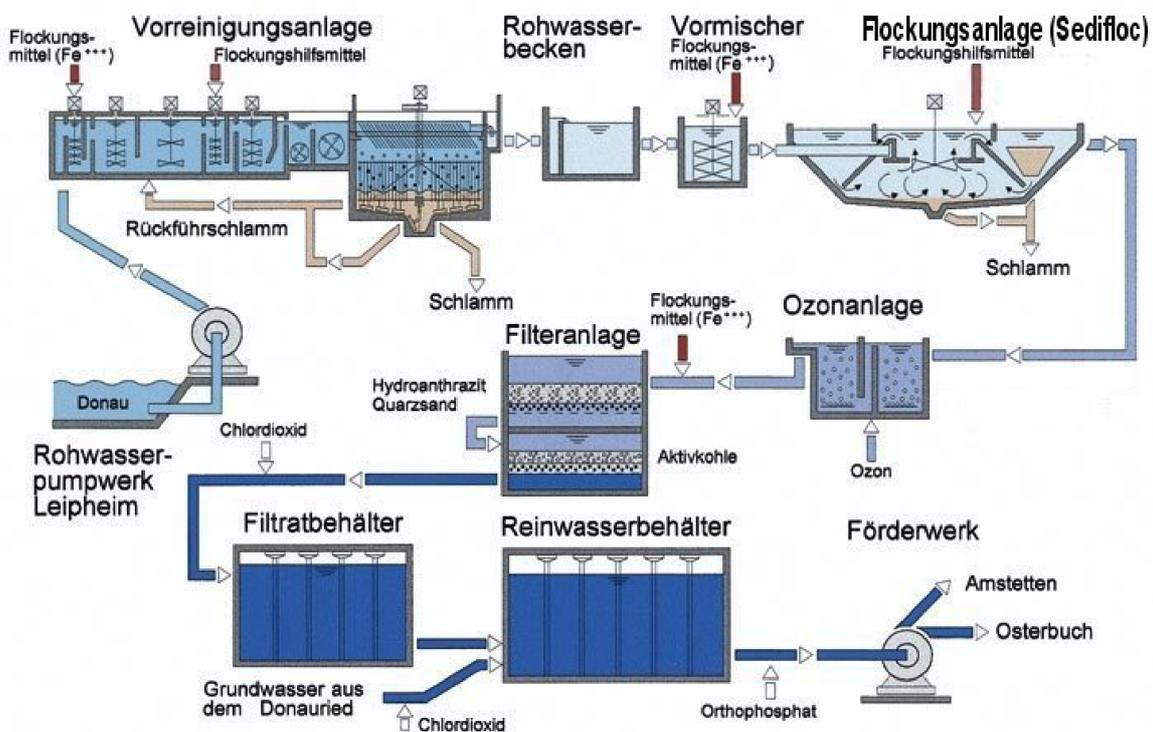
Das Ziel der Arbeiten bestand darin, zunächst orientierende Untersuchungen durchzuführen, welche Optimierungsansätze für den Filterbetrieb in Langenau geeignet erscheinen. Dabei sollten nicht nur herkömmliche Indikatoren für die Wasserqualität wie chemische Parameter und *online*-Trübungsmessung herangezogen werden, sondern auch der Partikelgehalt *online* überwacht werden. Hierbei zeigte sich schnell, daß vor allem Partikel unter 2 µm einen wichtigen und empfindlicheren Indikator als die Trübungsmessung darstellen (Rausch, 2004). Es lag nahe, daß nicht erfaßbare, noch kleinere Partikel (Kolloide) ebenfalls eine

<sup>1</sup> Die scheinbar blaue Farbe von Wasser beruht hauptsächlich auf der unterschiedlichen Streuung von Licht verschiedener Wellenlänge. Blau wird stärker gestreut als rot.

wichtige Rolle spielen könnten. Da die kommerziell erhältlichen Detektionsgeräte jedoch nicht ausreichend empfindlich waren, wurde der NPA/LIBD eingesetzt. Alle Proben wurden offline und gekühlt von Langenau zum Meßgerät nach Karlsruhe transportiert und dort umgehend auf Kolloide untersucht.

### 7.1.2 Schema der Donauwasser-Aufbereitung in Langenau

Das Donauwasser wird bei Leipheim entnommen und durch einen Grob- und Feinrechen geleitet, bevor es zum Wasserwerk Langenau gepumpt wird. Hier findet die Aufbereitung zu Trinkwasser statt; eine schematische Übersicht des Prozesses zeigt Abb. 7.2.



**Abb. 7.2:** Verfahrensschema der Donauwasser-Aufbereitung des Zweckverbandes Landeswasserversorgung Baden-Württemberg (Abbildung gemäß RAUSCH (2004)).

Die wesentlichen Punkte der Aufbereitung bestehen in einer Vorreinigung durch Flockung, hieran schließt sich die eigentliche Flockungsanlage (Sedifloc) an. Beide erfüllen im Prinzip die gleiche Funktion und können daher nicht nur in Reihe, sondern zur Steigerung der Kapazität bei Bedarf auch parallel betrieben werden. Eine weitere Reinigung erfolgt durch Ozonung; hier werden nicht nur Farb-, Geschmacks- und Geruchstoffe sowie organische Schadstoffe entfernt und das Wasser desinfiziert, sondern das Verfahren bewirkt im Endeffekt auch eine bessere Partikelabscheidung von rund einer log-Stufe während der darauffolgenden Filtration. Der Grund hierfür

liegt in der ozon-induzierten Partikel-Destabilisierung (OIPD); höhermolekulare (doppelbindungsreiche) organische Verbindungen (NOM<sup>1</sup>) werden durch Ozon in niedermolekulare mit einem erhöhten Anteil saurer funktioneller Gruppen zerlegt. Diese wiederum bilden mit Hilfe im Wasser vorhandener Calciumionen und weiteren Huminstoffen unlösliche Humate und fallen aus. Darüber hinaus wird durch die Neigung von Erdalkali-Ionen zur verstärkten Assoziation mit organischen Säuregruppen die Verknüpfung (Brückenbildung) zwischen huminstoffbeladenen Partikeln unterstützt; dies führt ebenfalls zu einer Bildung von größeren Aggregaten bzw. zu deren Ausfällen. Voraussetzung für die Anwendbarkeit der OIPD sind eine ausreichende Wasserhärte sowie nicht zu hohe Ozondosen; die genauen Wirkmechanismen sowie weitere Erklärungsansätze sind noch Gegenstand der Diskussion (Winzenbacher, 2000).

Im Anschluß an die Ozonung wird das Wasser nach erneuter Eisen(III)-Dosierung über einen Tiefenfilter filtriert und passiert schließlich noch einen Aktivkohlefilter; letzterer ist hauptsächlich für Notfälle gedacht, z.B. Ölnfälle im Wassereinzugsgebiet. Nach Zusatz von ClO<sub>2</sub> zur Unterbindung von Wiederaufkeimung gelangt das Filtrat in einen Sammel- bzw. Reinwasserbehälter, von wo aus die Verteilung zum Verbraucher erfolgt. In Spitzenzeiten vermag die Anlage bis zu 2000 Liter pro Sekunde zu liefern (Rausch, 2004).

### 7.1.3 Ergebnisse

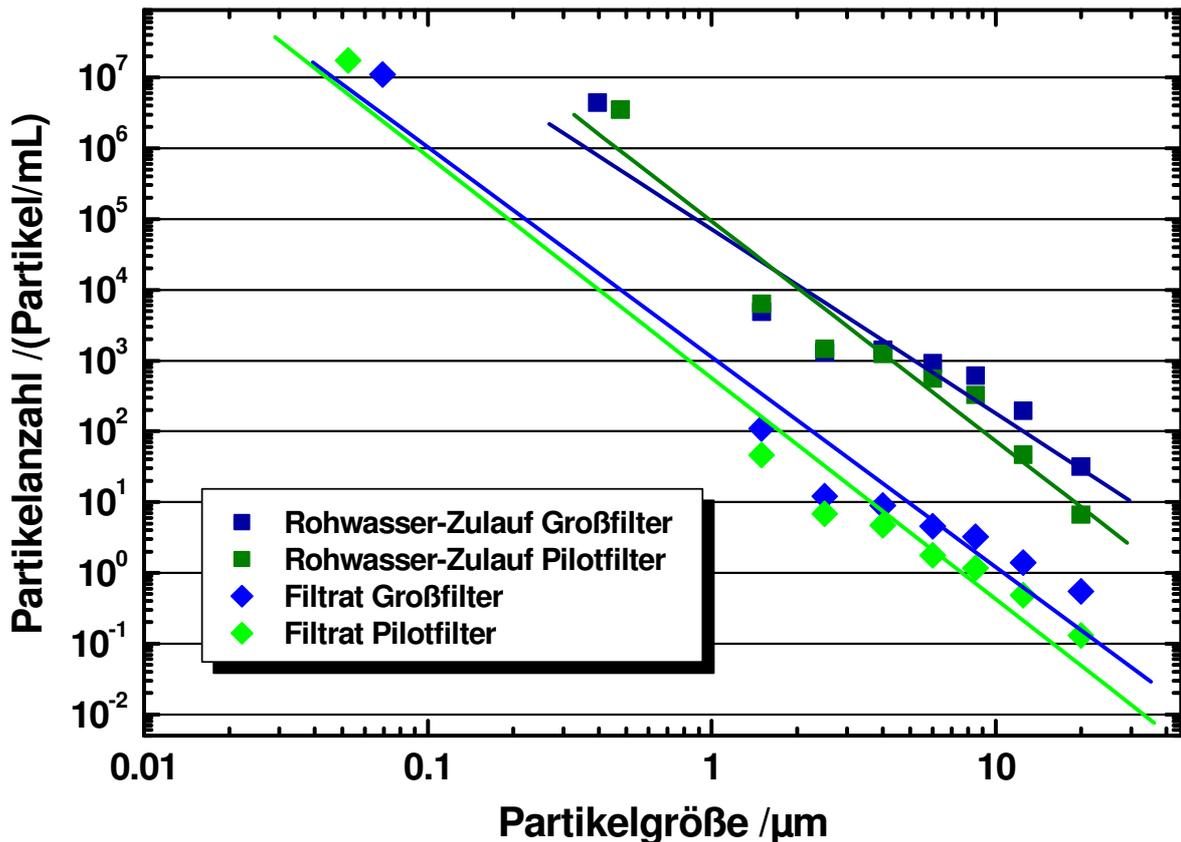
#### 7.1.3.1 Vergleich der Filterwirksamkeit von Pilot- und Großanlage

Zur Abschätzung der Übertragbarkeit der an der Pilotfiltrationsanlage gewonnenen Erkenntnisse auf die Großanlage wurden beide Anlagen hinsichtlich ihres Partikelrückhaltevermögens miteinander verglichen. Die Partikelzahlen für Teilchen > 1 µm wurden dabei von der Landeswasserversorgung mittels Laserlicht-Abschattung (Abakus mobil fluid, Markus Klotz GmbH) erfaßt, die Kolloidwerte durch NPA/LIBD. Beide Anlagen wurden mit gleichem Rohwasser und gleichen Betriebsparametern gefahren. Die Wasserproben wurden jeweils vor<sup>2</sup> und nach der Filtration entnommen, die Flockungsmitteldosis lag bei  $\beta_{Fe} = 1$  mg/L. Abb. 7.3 zeigt diskrete Partikelspektren für Zu- und Ablauf sowie Trendlinien. Da die NPA/LIBD-Messungen erst sehr spät während der laufenden Versuchskampagne begonnen wurden, sind leider nur wenige Meßwerte verfügbar. Die Tendenzen, die sich anhand der Partikelmessung (> 1µm) abzeichnen, werden jedoch durch die NPA/LIBD-Werte unterstrichen.

---

<sup>1</sup> NOM = *natural organic matter* (natürliche organische Wasserinhaltsstoffe)

<sup>2</sup> Noch vor der Dosierung von Fe(III)



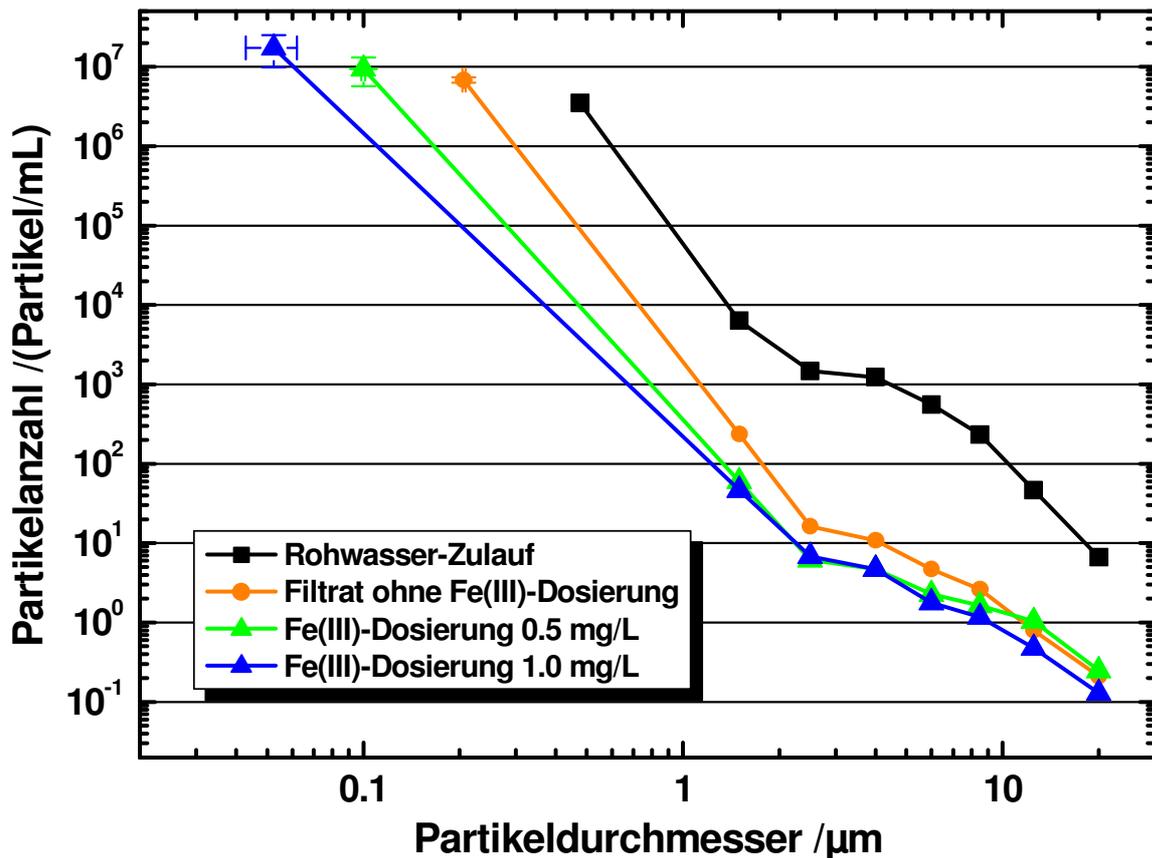
**Abb. 7.3:** Diskretes Partikelspektrum für Pilot- und Großfilter, jeweils vor und nach der Filtration. Es zeigte sich in allen Größenbereichen eine ausreichende Übereinstimmung, die Erkenntnisse der Pilotanlage lassen sich somit auf die Großanlage übertragen (Abb. modifiziert nach RAUSCH (2004)).

Die in Abb. 7.3 gezeigte Verschiebung des Rohwasser-Partikelspektrums hin zu kleineren Partikeln ist laut RAUSCH (Rausch, 2004) vermutlich auf technische Anlageneinflüsse bei der Wasserzufuhr zum Filter zurückzuführen. Insgesamt unterschieden sich die Filtrationsleistungen von Pilot- und Großfilter jedoch im gesamten Partikelspektrum, einschließlich des mittels NPA/LIBD erfaßten Kolloidbereichs, ausreichend gering, so daß eine Übertragbarkeit der an der Pilotanlage gewonnenen Erkenntnisse auf die Großanlage gewährleistet ist.

### 7.1.3.2 Einfluß der Flockungsmitteldosis auf die Filtrationsleistung

Ziel der Untersuchungen war es, unter den gegebenen Rahmenbedingungen der Aufbereitung die minimal erforderliche Dosierung an Flockungsmittel zu ermitteln, so daß die Qualität des Filtrats nicht merklich abnimmt. Hierzu wurde die Dosierung an Fe(III) im Filterüberstau kontinuierlich reduziert und die Auswirkung auf das Partikelspektrum einschließlich des kolloidalen Bereichs untersucht. Alle in diesem und den folgenden Abschnitten gezeigten Daten beziehen sich ausschließlich auf die Pilotfilteranlage.

Die experimentellen Rahmenbedingungen waren wie folgt (Rausch, 2004): Filtergeschwindigkeit konstant bei 12 m/h, Filterlaufzeit zum Zeitpunkt der jeweiligen Messung zwischen 5 und 30 Stunden. Auf diese Weise werden Einflüsse auf die Filtratqualität aufgrund unterschiedlicher Filterbeladung zum Zeitpunkt der Probenahme ausgeschlossen. Zwischen den Messungen, d.h. alle 12 - 96 h, fand eine Filterspülung statt.



**Abb. 7.4:** Einfluß der Flockungsmitteldosis auf die Filtrationsleistung. Mit abnehmender Fe(III)-Dosierung vor der Filtration zeigte sich im untersuchten Konzentrationsbereich bei Partikeln  $> 1 \mu\text{m}$  keine nennenswerte Abnahme des Partikelrückhalts. Erst bei den mittels NPA/LIBD erfaßten Kolloiden wurde ein Unterschied erkennbar (Abb. modifiziert nach RAUSCH (2004)).

Das Ergebnis der Versuche zeigt Abb. 7.4. Wie erwartet verschiebt sich das Gesamt-Partikelspektrum mit zunehmender Dosierung an Fe(III) zu kleineren Durchmessern und Konzentrationen. Betrachtet man lediglich die Partikel mit Durchmessern über  $1 \mu\text{m}$ , dann stellt man im Rahmen der Meßgenauigkeit keinen signifikanten Unterschied bei einer Reduzierung der Eisendosierung von  $\beta_{\text{Fe}} = 1 \text{ mg/L}$  um die Hälfte auf  $\beta_{\text{Fe}} = 0,5 \text{ mg/L}$  fest. Erst im kolloidalen Bereich zeigen sich deutliche Unterschiede: Die Kolloidabtrennung funktioniert bei höherer Flockungsmitteldosierung tendenziell besser als bei geringerer. Weiterhin scheint die Anzahl der Kolloide mit abnehmendem mittlerem Durchmesser anzusteigen. Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann es sich hierbei um statistische Schwankungen

bzw. Einflüsse zwangsläufig leicht variierender Anlagenparameter handeln; ein wirklicher Trend ist daraus also nicht abzuleiten<sup>1</sup>. Nachdem die Partikelspektren für  $\beta_{\text{Fe}} = 1 \text{ mg/L}$  und  $\beta_{\text{Fe}} = 0,5 \text{ mg/L}$  bei Partikeln  $> 1 \mu\text{m}$  nahezu identisch sind, kann der beobachtete Effekt auch nicht durch die vorhandene, geringfügig verschiedene Sensitivität der LIBD-Methode für Partikel unterschiedlicher Größe hervorgerufen werden (vgl. 7.2.4).

Laut RAUSCH (2004) haben weitere Untersuchungen unter Charakterisierung von Partikeln  $> 1 \mu\text{m}$ , Trübung und mikrobiologischer Belastung gezeigt, daß bei der Aufbereitung von Donauwasser in Langenau die minimal mögliche Fe(III)-Konzentration bei  $\beta_{\text{Fe}} = 0,6 \text{ mg/L}$  liegt; bislang werden noch  $\beta_{\text{Fe}} = 0,8 - 1,0 \text{ mg/L}$  dosiert. Ein weiterer Vorteil einer geringeren Eisendosierung bestünde in längeren Filterstandzeiten.

### 7.1.3.3 *Einfluß der Filtergeschwindigkeit auf die Filtrationsleistung*

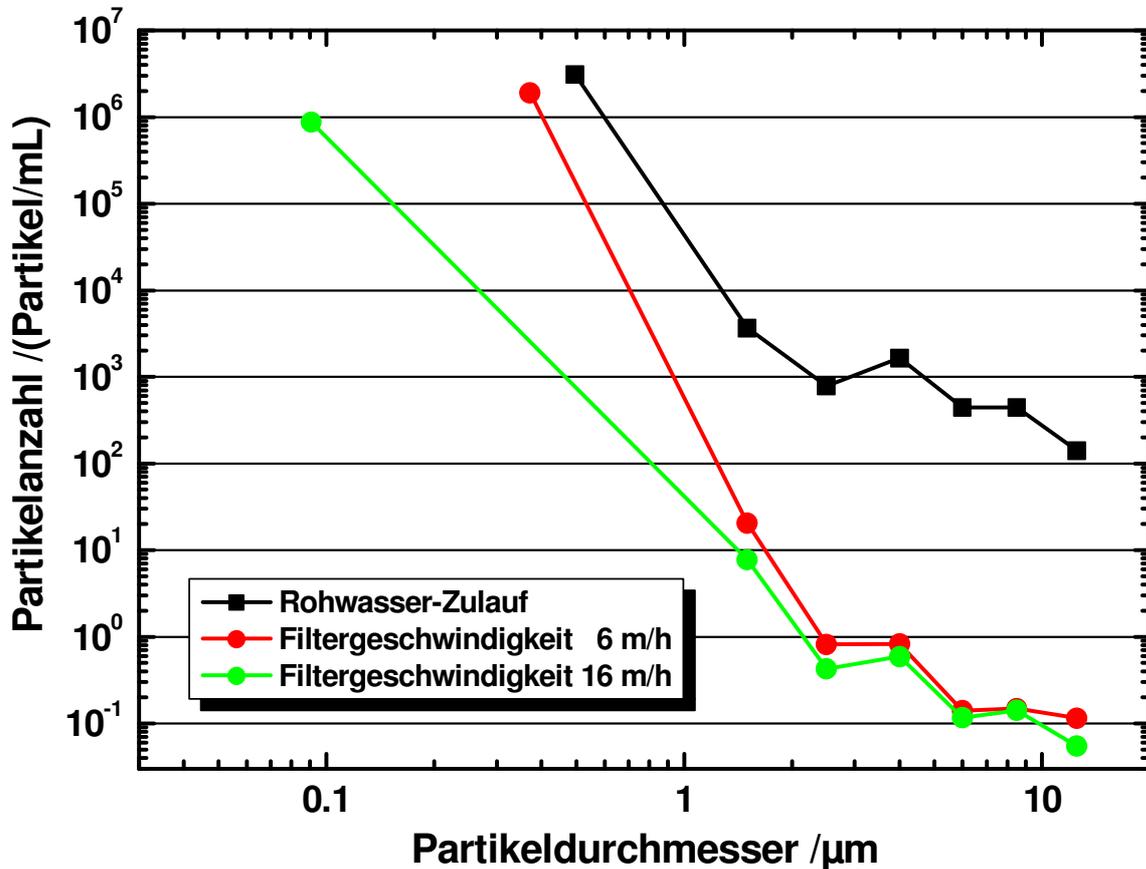
Bei Tiefenfiltern, wie den in Langenau eingesetzten Typen mit Zweischicht-Schüttungen aus Hydroanthrazit und Quarzsand, ist eine langsame Filtergeschwindigkeit gemäß Literatur (DVGW-Schriftenreihe, 1996) günstiger, da dann im Filterbett für die Abscheidung günstige Strömungsverhältnisse herrschen. Bei der Pilotfilteranlage sind laut RAUSCH (2004) diese Strömungsverhältnisse bei einer exemplarischen Filtergeschwindigkeit von 6 m/h noch gegeben, bei 16 m/h dagegen nicht mehr. Da die Pilotanlage zwei gleiche Filter umfaßte, konnten beide Filter parallel und mit gleichem Rohwasser, jedoch verschiedenen Filtergeschwindigkeiten betrieben werden. Filterspülungen erfolgten alle 24 h, die Flockungsmitteldosis lag konstant bei  $\beta_{\text{Fe}} = 0,4 \text{ mg/L}$ . Um Störeinflüsse der Vorfiltrationsphase auszuschließen, erfolgte die Probenahme jeweils frühestens nach 6 h Filterlaufzeit. Die Versuche wurden je 1 - 2 Mal wiederholt. Rohwasser und Filtrat wurden hinsichtlich ihres Partikelgehaltes einschließlich der kolloidalen Fraktion untersucht; die Ergebnisse sind graphisch in Abb. 7.5 dargestellt.

Entgegen der Erwartungen aufgrund der Literatur (DVGW-Schriftenreihe, 1996) war die Filtrationsleistung bei höheren Filtergeschwindigkeiten tendenziell besser. Wie anhand des Partikelspektrums zu erkennen ist, war der Rückhalt um so effizienter, je geringer der Teilchendurchmesser. Dies war vor allem bei Teilchen mit Durchmessern von  $< 3 \mu\text{m}$  gut zu erkennen. Die NPA/LIBD-Werte untermauern

---

<sup>1</sup> Es bestünde die theoretische Möglichkeit, daß sich mit zunehmender Dosierung an Flockungsmittel auch Eisenkolloide bilden, die um so zahlreicher ins Filtrat gelangen, je höher die Dosis an Fe(III) ist. Hinweise hierzu finden sich bei WINZENBACHER (2000). Leider wurden bei den obigen Versuchen keine Eisenkonzentrationen im Filtrat bestimmt. Für die hier geäußerte These spräche, daß die Kurven nicht die übliche "Filterlücke" bei Partikeln von rund  $1 \mu\text{m}$  Größe zeigen; die Kolloidanzahlen würden in diesem Falle jeweils um mehrere Größenordnungen niedriger liegen (Gimbel, 1984; Tobiasson und O'Melia, 1988; Elimelech et al., 1995; vgl. auch Abb. 7.14 in 7.2.4.2).

diesen Trend sehr deutlich; da im vorliegenden Falle leider nur jeweils eine Analysenprobe für NPA/LIBD zur Verfügung stand, sind weitere Untersuchungen nach gleichem Schema erforderlich, um aussagekräftige Ergebnisse zu erhalten.



**Abb. 7.5:** Diskrete Partikelspektren in Abhängigkeit der Filtergeschwindigkeit. Anders als erwartet nahm die Filtrationsleistung bei Erhöhung der Filtergeschwindigkeit zu (Abb. modifiziert nach RAUSCH (2004)).

Als Erklärung für die scheinbar bessere Filtrationsleistung bei höheren Filtergeschwindigkeiten führt RAUSCH (2004) zu einer möglichen statistischen Schwankung der Meßwerte an, zum anderen könnte es bei der höheren Filtergeschwindigkeit zu einer besseren Einmischung des Flockungsmittels gekommen sein. Vor einer Übertragung der Erkenntnisse auf die Großanlage sind weitere Untersuchungen in diesem Bereich erforderlich.

## 7.2 Trinkwasseraufbereitung des Zweckverbandes Bodensee-Wasserversorgung (BWV)

### 7.2.1 Ausgangssituation und Aufgabenstellung

Als eines der größten Wasserversorgungsunternehmen Europas und größter Fernwasserversorger Deutschlands umfaßt das Versorgungsgebiet des im Jahre 1954 gegründeten Zweckverbandes Bodensee-Wasserversorgung (BWV) rund vier Millionen Menschen. Im Jahresmittel werden aus dem Bodensee rund  $4,2 \text{ m}^3$  Wasser pro Sekunde entnommen und in der Aufbereitungsanlage "Siplinger Berg" zu Trinkwasser aufbereitet. Im Rahmen dieses Prozesses wird auch hier die übliche Schnellfiltration über Tiefenfilter aus Bims und Quarzsand unter vorheriger Dosierung von Eisen(III) eingesetzt. Im Gegensatz zu anderen Wasserversorgungsunternehmen kommt man aber hier mit  $\beta_{\text{Fe}} \leq 0,1 \text{ mg/L}$  mit einem Bruchteil der allgemein üblichen Menge an "Flockungsmittel" aus – demnach kann es sich aus mechanistischer Sicht nicht mehr um eine Flockungsfällung handeln (Winzenbacher, 2000). Obgleich die Aufbereitung für mit konventioneller Analytik nachweisbare Partikel  $> 1 \mu\text{m}$  hervorragend funktioniert, lagen keinerlei Untersuchungen über die Wirksamkeit bei Partikeln im kolloidalen Bereich unter  $1 \mu\text{m}$  vor. Mittels NPA/LIBD sollte daher der Kolloidgehalt im Bodensee in Abhängigkeit der Wassertiefe untersucht werden, ferner die Effizienz der Aufbereitung im Hinblick auf Kolloide, sowie die Entwicklung der Teilchenpopulation bei Speicherung und Transport des Trinkwassers über das insgesamt etwa 1700 km lange Rohrleitungsnetz.

### 7.2.2 Schema der Aufbereitungsanlage "Siplinger Berg"

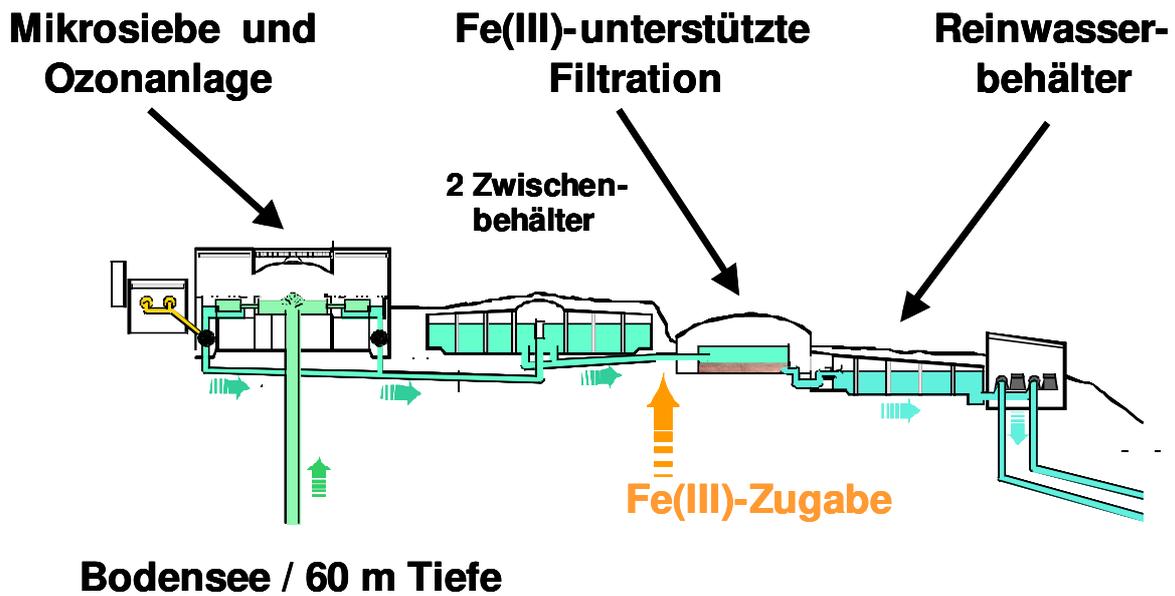
Nachdem das in einer Seetiefe von 60 m entnommene Bodenseewasser bereits den gesetzlich festgeschriebenen Anforderungen (TrinkwV, 2001) in physikalisch und chemischer Hinsicht genügt, dient die Aufbereitung in diesem Falle hauptsächlich der sicheren Abtötung und Inaktivierung von Krankheitserregern und damit verbunden einer weitgehenden Abtrennung der kolloidalen und partikulären Inhaltsstoffe. Seit Mitte 1999 wird das Bodenseewasser wie folgt behandelt:

Das zur Aufbereitung bestimmte Wasser wird in 60 Metern Tiefe (10 Meter über Grund) aus dem Bodensee entnommen und mittels leistungsstarker Pumpen in ein Sammelbecken gefördert. Gleich im Anschluß folgt eine Mikrosiebung mittels Filtern mit  $15 \mu\text{m}$  nomineller Maschenweite, um Algen und größere Schwebstoffteilchen zu

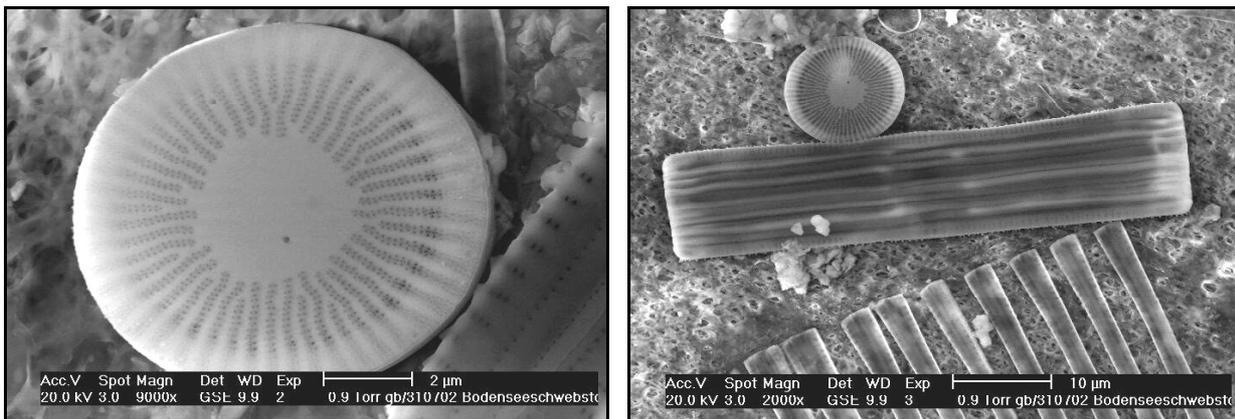


**Abb. 7.6:** Luftbild der Aufbereitungsanlage "Siplinger Berg".

entfernen (vgl. elektronenmikroskopische Bilder in Abb. 7.8). Bei diesem Schritt werden etwa 40% der gesamten, im Wasser vorhandenen Partikelmasse zurückgehalten. Als zweiter Schritt folgt eine Ozonung, danach werden geringe Mengen  $\text{FeCl}_3$  ( $\beta_{\text{Fe}} \leq 0,1 \text{ mg/L}$ ) zugesetzt und das Wasser im Anschluß durch Tiefenfilter mit einer Schüttung aus Bims und Quarzsand geführt. Der letzte Aufbereitungsschritt ist eine Chlorung, das Wasser wird dann in zwei großen Tanks zwischengelagert und über ein Pipeline-System verteilt. Das Schema der kompletten Aufbereitung zeigt Abb. 7.7.



**Abb. 7.7:** Schema der Trinkwasseraufbereitungsanlage "Siplinger Berg" des Zweckverbandes Bodensee-Wasserversorgung. Rechts unten im Bild sind die beiden Pipelines gezeigt, die zur Verteilung des Trinkwassers dienen.



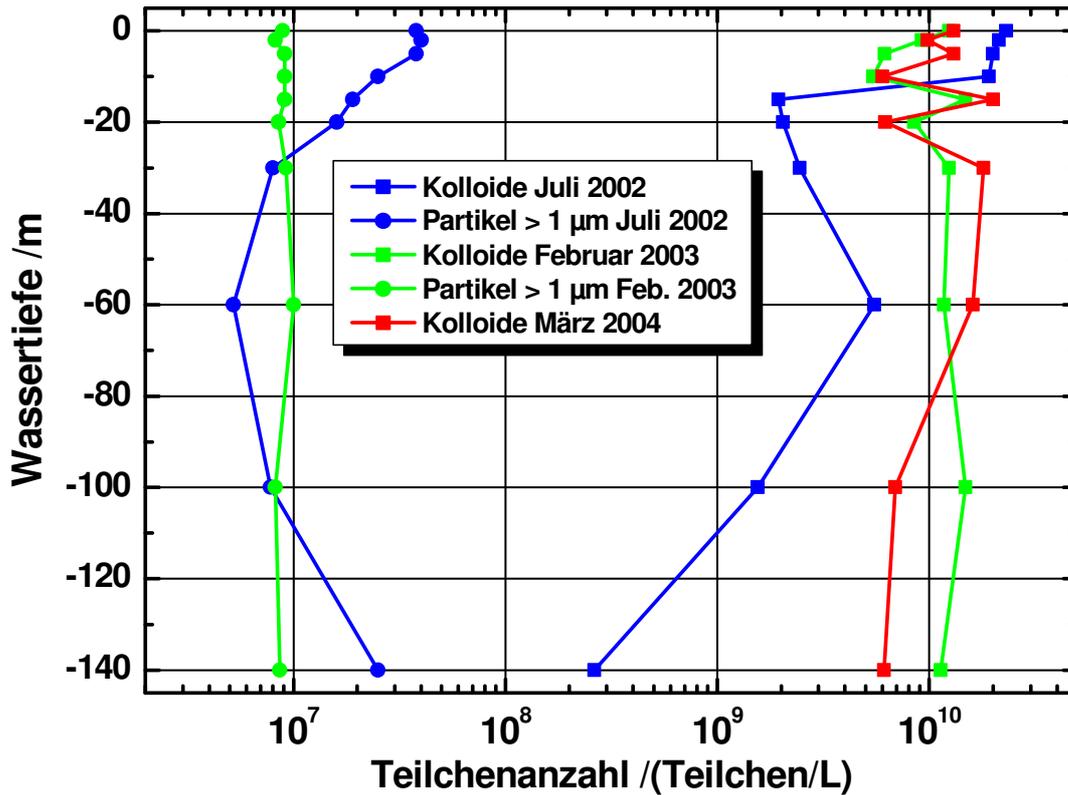
**Abb. 7.8:** ESEM-Aufnahmen partikulärer Inhaltsstoffe von Bodensee-Wasser. Es handelt sich bei beiden Abbildungen um Kieselalgen.

### 7.2.3 Tiefenprofile des Bodensees im Hinblick auf Partikel

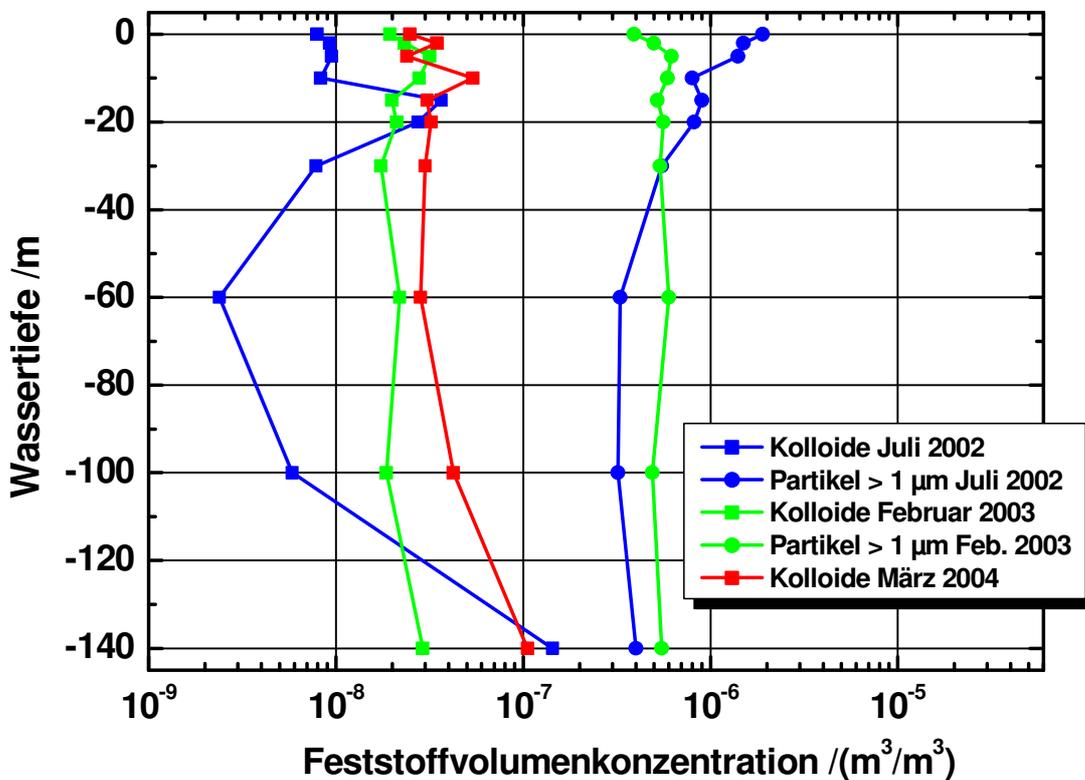
Die im Bodensee dispergierten Kolloide und Partikel stammen vorwiegend aus der Schwebstofffracht der Zuflüsse, der Produktion des Planktons, der autochthonen Calcitfällung sowie aus Aufwirbelungen vom Seeboden. Unter Berücksichtigung der im See vorherrschenden Strömungsbedingungen, die von einer Vielzahl von Einflußgrößen wie windinduzierte Umschichtungen, Ausbreitung des Alpenrheinwassers und Wassertemperatur abhängig sind, können in den einzelnen Wasserkörpern räumlich und jahreszeitlich verschiedenartige Feststoffe in unterschiedlicher Konzentration und Größenverteilung auftreten. Solche Kenntnisse über die Änderung der saisonalen und örtlichen Kolloid-/Partikelanzahl bzw. der Feststoffvolumenkonzentrationen sind für Wasserversorgungsunternehmen im Hinblick auf die technische Prozeßführung ihrer Aufbereitungsstufen von besonderem Interesse.

Bislang konnten derartige Untersuchungen nur für Partikel  $> 1 \mu\text{m}$  durchgeführt werden, da die Empfindlichkeit der verfügbaren Partikelanalysegeräte nicht ausreichend war. Im Sommer 2002 sowie Frühjahr 2003 und 2004 wurden mittels eines Bootes und speziellen Probenahmegerätes Wasserproben in unterschiedlichen Tiefen des Bodensees genommen und in 10 Liter-Kunststoffgefäße abgefüllt. Bei der BWV wurde unmittelbar danach mittels Laserlicht-Abschattung (HIAC ROYCO 9064/HRLD 150/1.0, 25) die Fracht an Partikeln  $> 1 \mu\text{m}$  bestimmt, im Anschluß wurden die Proben per PKW zum Forschungszentrum Karlsruhe transportiert. Nach kurzem Aufschütteln erfolgte dort die Untersuchung mittels NPA/LIBD auf ihren Kolloidgehalt hin.

Die Veränderung der Anzahl sowohl von Partikeln  $> 1 \mu\text{m}$  sowie von Kolloiden  $< 1 \mu\text{m}$  Durchmesser ist in Abb. 7.9 dargestellt. Es wird deutlich, daß in den oberflächennahen, lichtdurchfluteten Bereichen des Epilimnions (0 - 20 m) die Teilchenanzahl generell höher ist als in den tiefergelegenen Bereichen des Hypolimnions (tiefer als 40 m). Dieser Trend war während der thermischen Schichtung des Sees im Sommer 2002 erwartungsgemäß wesentlich stärker ausgeprägt als zur Zeit der Vollzirkulation im Winter/Frühjahr 2003 und 2004, wo es zu einer Vermischung der Wasserschichten kommt. Die Partikelzahlen  $> 1 \mu\text{m}$  liegen typischerweise bei rund  $10^7 \text{L}^{-1}$ , die Kolloidanzahl naturgemäß wesentlich höher im Bereich von  $10^9 - 10^{10} \text{L}^{-1}$ . Bestechend ist die gute Übereinstimmung der Frühjahrsprofile von 2003 und 2004. Dies spricht nicht nur für gleichbleibende Verhältnisse im See, was aus Sicht der Trinkwasseraufbereitung sehr wünschenswert ist, sondern bestätigt umgekehrt auch die Vergleichbarkeit der NPA/LIBD-Messungen über einen längeren Zeitraum.



**Abb. 7.9:** Tiefenprofil des Bodensees; gezeigt ist die Anzahl der Teilchen in Abhängigkeit der Wassertiefe. Da es im Winter/Frühjahr zur Vollzirkulation des Sees kommt, ist die partikuläre Fracht homogener verteilt; im Sommer dagegen tritt eine thermische Schichtung auf, daher sind stärkere "Sprünge" zu erkennen.



**Abb. 7.10:** Tiefenprofil des Bodensees; gezeigt ist die Feststoffvolumenkonzentration in Abhängigkeit der Wassertiefe. Obgleich die Absolutwerte naturgemäß stark voneinander abweichen, so wird doch deutlich, daß sich die Profile von Kolloiden und Partikeln > 1 µm ähnlich sind.

Da die Laserlicht-Abschattung durch Messung mehrerer Größenkanäle in gewissem Umfang eine Partikelgrößenverteilung ermittelt, ist ein direkter Vergleich der Teilchengrößen mit dem mittleren Durchmesser der durch NPA/LIBD erfaßten Kolloide wenig aussagekräftig und unübersichtlich. Es erfolgte daher eine Umrechnung auf die Feststoffvolumenkonzentration  $\Phi$  gemäß folgender Formel:

$$\phi = \sum_i N_i \cdot \left( \frac{\pi}{6} \cdot d_{p,i}^3 \right) \quad (7-1)$$

$\Phi$	Feststoffvolumenkonzentration
$i$	Größenklasse im Intervall $d_p$ bis $(d_p + \Delta d_p)$
$N_i$	volumenbezogene Partikelanzahl im Intervall $d_p$ bis $(d_p + \Delta d_p)$
$d_{p,i}$	kugeläquivalenter mittlerer Kolloid- bzw. Partikeldurchmesser im Intervall $d_p$ bis $(d_p + \Delta d_p)$

Das Ergebnis ist in Abb. 7.10 zu sehen. Die Anzahl der Kolloide ist generell höher als die der größeren Teilchen, aufgrund ihrer geringen Größe liegt jedoch die Feststoffvolumenkonzentration stets unterhalb derjenigen der suspendierten Partikel  $> 1 \mu\text{m}$ .

Während der thermischen Schichtung folgt die Feststoffvolumenkonzentration einem ähnlichen Trend wie die Partikelanzahl; bei rund 20 m Wassertiefe ist ein ausgeprägter "Sprung" zu erkennen, die Konzentration der Kolloide sinkt von  $2,7 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^3$  auf  $7,8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3/\text{m}^3$ , die der Partikel  $> 1 \mu\text{m}$  von  $8,2 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^3$  auf  $5,5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^3$ . Die Vollzirkulation im Winter/Frühjahr führt zu einer Durchmischung des Sees, daher sind hier keine größeren Änderungen festzustellen. Die Kolloid- bzw. Partikelkonzentrationen liegen vergleichsweise stabil im Bereich von  $2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{m}^3$  bzw.  $5 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3/\text{m}^3$ . Gewisse Schwankungen nahe der Wasseroberfläche sind normal und werden zum großen Teil durch das Wettergeschehen hervorgerufen; zum einen kann es zu windinduzierten Umschichtungen kommen, zum anderen erfolgt ein Eintrag von Aerosolen bzw. Staubteilchen. An der Probenahmestelle ist der Bodensee bis zu 160 m tief; trotzdem kann bei einer Wasserentnahme in 140 m Tiefe nicht ausgeschlossen werden, daß Aufwirbelungen vom Grund zu einem erhöhten Partikelmeßwert führen. Für den signifikant erhöhten Kolloidwert bei 140 m im Sommerprofil von 2002 ist dies eine mögliche Erklärung.

Die Kolloid-Massenkonzentrationen und -Durchmesser zeigen bei einer Auftragung gegen die Wassertiefe den gleichen Verlauf wie die jeweilige Feststoffvolumenkonzentration; auf eine separate Auftragung wurde daher verzichtet. Die Absolutwerte sind der Vollständigkeit halber in nachfolgender Tab. 7.1 gelistet.

**Tab. 7.1:** Übersicht über die Kolloid-Massenkonzentrationen und -Durchmesser in Abhängigkeit der Wassertiefe. Sie zeigen das gleiche Verhalten wie die Feststoffvolumenkonzentration.

Tiefe /m	Juli 2002		Februar 2003		März 2004	
	d /nm	c /(µg/L)	d /nm	c /(µg/L)	d /nm	c /(µg/L)
0	87	21	144	50	154	27
-2	94	24	169	61	189	37
-5	97	35	214	83	152	25
-10	94	21	214	73	258	57
-15	330	95	137	52	143	32
-20	295	71	168	55	215	34
-30	183	20	139	46	147	31
-60	94	6	153	57	150	30
-100	193	15	134	48	227	45
-140	1014	375	170	75	321	112

### Diskussion

Im Rahmen von limnologischen Untersuchungen des Bodensees wurden im Sommer 2002 bei einer ausgeprägten thermischen Schichtung sowie während der Vollzirkulation im Winter/Frühjahr 2003 und 2004 in den oberflächennahen, lichtdurchfluteten Bereichen des Epilimnions vergleichsweise hohe Kolloid- und Partikelgehalte beobachtet. Dies ist vor allem auf das starke Algenwachstum bzw. den damit verbundenen biologischen Abbau der Algenbiomasse (Phytoplankton, Zooplankton) in rund 20 m Tiefe wie auch die biogene Calcitfällung ("biogene Entkalkung") zurückzuführen.

In den tiefer gelegenen Schichten des Hypolimnions (40 - 100 m Tiefe) waren die Konzentrationen signifikant geringer. Die z.T. höheren Feststoffgehalte in Bodennähe sind vermutlich auf Sedimentations- und Resuspensionsvorgänge bzw. Aufwirbelungserscheinungen zurückzuführen. Der Verlauf der Tiefenprofile war für Kolloide und Partikel > 1 µm jeweils ähnlich.

Für die Trinkwasseraufbereitung bedeutet dies, daß die Wahl des Freiwasserbereichs des Hypolimnions für die Entnahme von Rohwasser gut geeignet ist. Weiterhin hat sich gezeigt, daß die zur Untersuchung verwendeten Methoden der Laserlicht-Abschattung und NPA/LIBD jeweils gleiche Trends zeigen und sich auch im vorliegenden Anwendungsfall gut ergänzen. Eine umfangreiche, aussagekräftige Charakterisierung des gesamten Partikelspektrums ist mit einer Methode allein nicht zu erreichen.

## 7.2.4 Einsatz der Fe(III)-unterstützten Filtration zur Wasseraufbereitung

Um ein mikrobiologisch und hygienisch einwandfreies Trinkwasser bereitstellen zu können, bedarf es in Fällen, in denen das Rohwasser nicht mit ausreichender Sicherheit die erforderliche Güte aufweist, neben den oxidativ und desinfizierend wirkenden Maßnahmen einer effektiven Rückhaltung von partikulären Inhaltsstoffen (Schick et al., 2002b). Die Gründe hierfür sind vielfältig:

- Bei Partikeln kann es sich um Mikroorganismen handeln
- Sie sind potentielle Nährstofflieferanten (Gefahr der Aufkeimung)
- Sie verringern die Desinfektionswirkung während der Aufbereitung
- Sichtbare Partikel mindern die Akzeptanz beim Verbraucher

Zudem lassen sich die in Feststoffe eingebundenen Mikroorganismen ebenso wie die Dauerformen von Parasiten durch die herkömmlichen Verfahren der Trinkwasserdesinfektion mit Ozon, Chlor, Chlordioxid oder UV-Strahlung nur mit hohem Aufwand inaktivieren (Schick et al., 2002b).

### 7.2.4.1 Wirkungsweise der Fe(III)-unterstützten Filtration

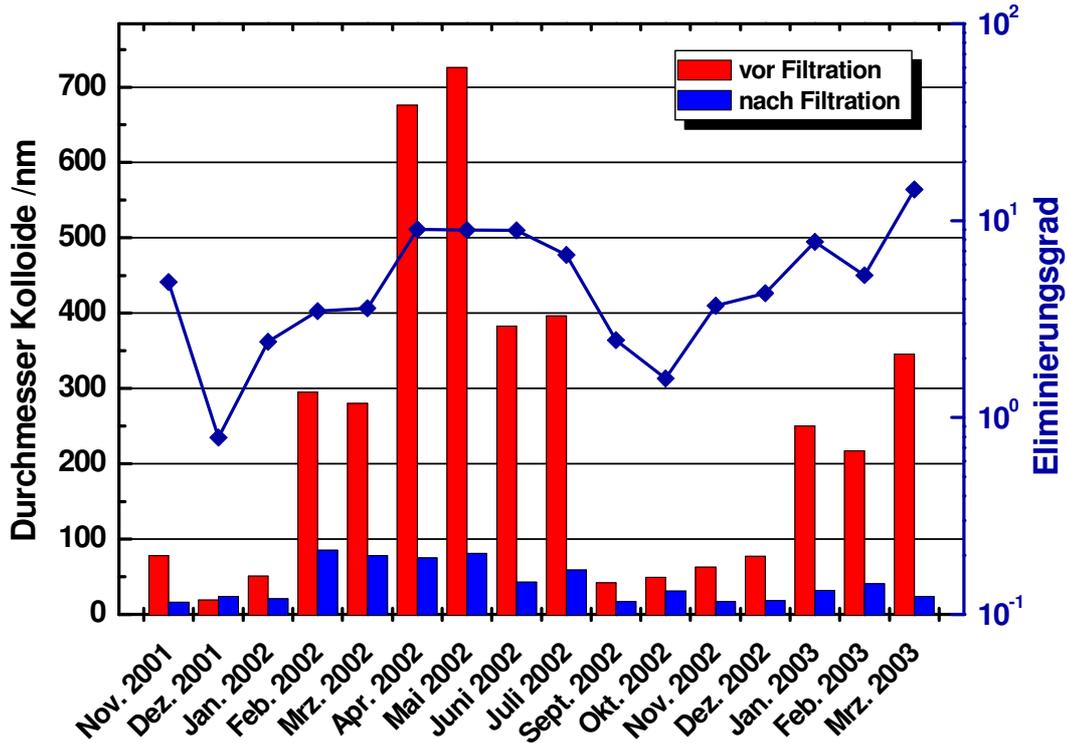
In der konventionellen Trinkwasseraufbereitung wird die Wirksamkeit von Filtern häufig durch Zugabe anorganischer Flockungsmittel wie mehrwertiger Eisen- oder Aluminiumsalze gesteigert, das Verfahren wird als Flockungsfällung bezeichnet. Das Ziel der Flockung besteht darin, kolloidale, suspendierte und gelöste Wasserinhaltsstoffe zu größeren Aggregaten zusammenzulagern und auf diese Weise zum Ausfallen zu bringen und leichter abtrennbar zu machen. Die meist im Filterzulauf zudosierten Flockungsmittel wie Fe(III) und Al(III) bilden im Wasser Hydrolyseprodukte. Während diese bei niedrigen pH-Werten hauptsächlich als geladene Komplexe vorliegen, bilden sie bei mittleren pH-Werten durch Kondensation größere Aggregate und fallen als neutrale Hydroxide aus. Eine Wiederauflösung dieser Aggregate erfolgt erst ab pH-Werten  $> 9$  (DVGW-Arbeitsblatt W 206, 2001).

Die Partikelabtrennung bei der Flockungsfällung beruht im wesentlichen auf Adsorptions-Ladungsneutralisation, Einschlußflockung (Mitfällung), Entstabilisierung durch Elektrolyte sowie Flockulation (Brückenbildung zwischen Teilchen durch langkettige Polymere) (DVGW-Arbeitsblatt W 206, 2001). Die genannten Mechanismen kommen bei der BWV aufgrund der zur wirksamen Aufbereitung notwendigen, sehr geringen Mengen an Flockungsmittel ( $\beta_{\text{Fe}} \leq 0,1 \text{ mg/L}$ ) laut WINZENBACHER und SCHICK (Winzenbacher et al., 1999; Winzenbacher, 2000; Schick et al., 2002a) jedoch nicht in Betracht. Vielmehr bilden sich innerhalb von 20 - 30 Minuten nach Fe(III)-Dosierung zunächst Eisenhydroxid-Kolloide mit Durch-

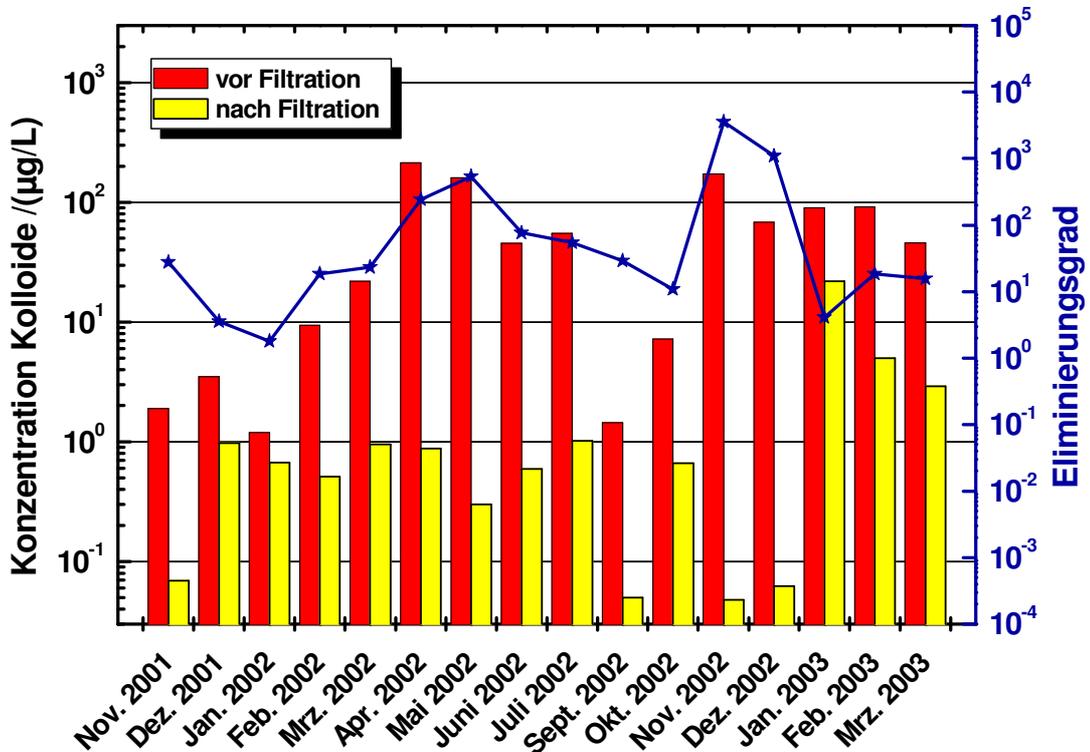
messern von 100 bis 800 nm, die teilweise mit NOM (*natural organic matter*) bedeckt sind. Ihre hohe Affinität gegenüber dem Filtermedium (Sandkörner) führt letztendlich zu einer Beschichtung mit Eisenhydroxid (Konditionierung des Filtermediums). Rauigkeitserhöhungen an den Filterkörnern wurden nicht beobachtet, daher ist das verbesserte Abscheidungsverhalten vornehmlich auf chemische Wechselwirkungen zwischen dem Fe(OH)<sub>3</sub>-bedeckten Quarzsand, den dispergierten Teilchen und sonstigen Wasserinhaltsstoffen (Erdalkali-Ionen und NOM) zurückzuführen. Da die hohen Abscheideraten nur in Gegenwart von Erdalkali-Ionen, vor allem Ca<sup>2+</sup>, und nach Vorbehandlung des Wassers mit Ozon ( $c_{\text{Ozon}} \approx 1 \text{ mg/L}$ ) beobachtet wurden, wird als Mechanismus zunächst eine Destabilisierung der Partikel durch den der Filtration vorgeschalteten Ozonungsschritt angenommen; organische Makromoleküle an den Oberflächen der Teilchen werden hierdurch aufgebrochen. Hinzu kommen elektrostatische Effekte im Zusammenhang mit der Wasserhärte (abschirmende Wirkung von Ionen, die aufgrund der natürlichen Wasserhärte vorhanden sind). Die chemische Wechselwirkung zwischen Sandkörnern (Filtermedium), Eisenhydroxid-Kolloiden und NOM führt schließlich zur effektiven Sorption der partikulären Wasserinhaltsstoffe (Winzenbacher, 2000).

#### 7.2.4.2 Ergebnisse Fe(III)-unterstützte Filtration

Aufgrund der nicht ausreichenden Nachweisempfindlichkeit konventioneller Methoden zur Partikelanalyse konnte die Zuverlässigkeit der Fe(III)-unterstützten Filtration zunächst nur für Teilchen mit Durchmessern über 1 µm nachgewiesen werden (Schick et al., 2002b). Erst 1997 konnten BUNDSCHUH et al. (2001c) in ersten orientierenden LIBD-Untersuchungen exemplarisch zeigen, daß diese Art der Schnellfiltration auch Kolloide zurückzuhalten vermag. Aufgrund der Relevanz von Kolloiden für die Wassergüte wurde von Herbst 2001 bis Frühjahr 2003 die Filtrationsleistung für Partikel < 1 µm mittels NPA/LIBD systematisch untersucht. Die folgenden Abbildungen zeigen die Ergebnisse im Jahresverlauf, zum einen bezogen auf den Partikeldurchmesser (Abb. 7.11), zum anderen auf die Massenkonzentration (Abb. 7.12).



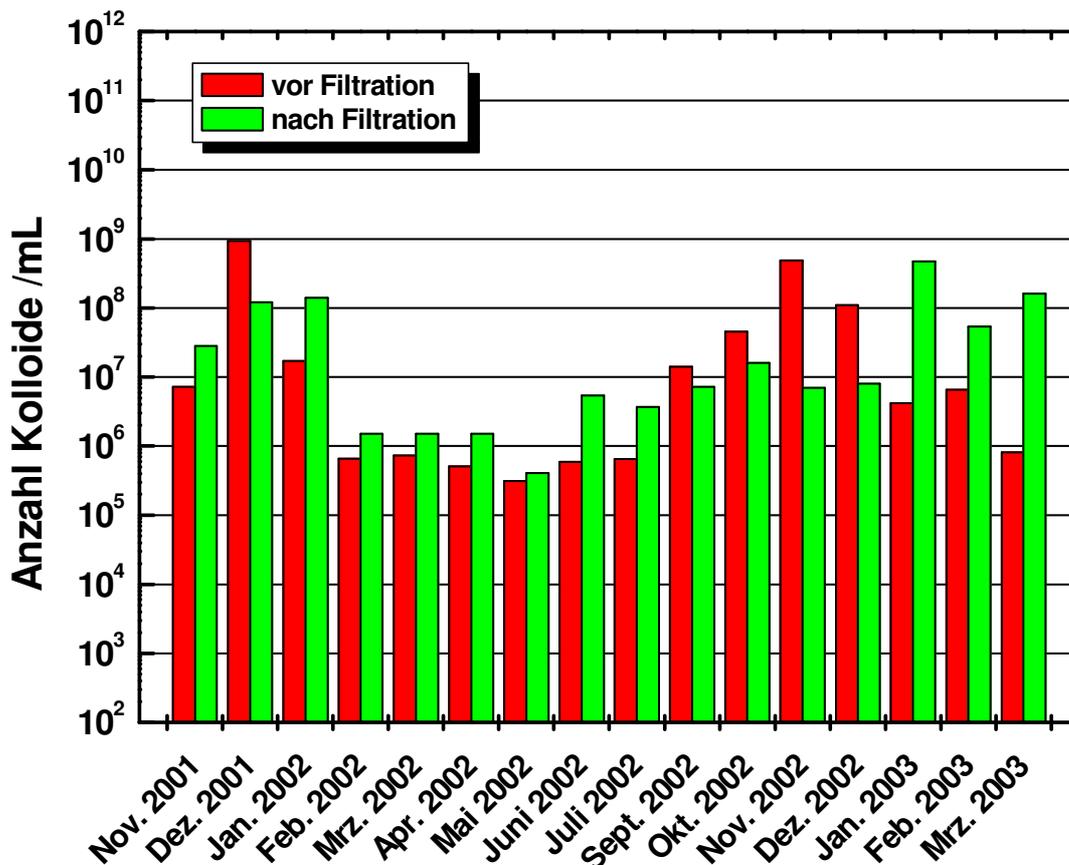
**Abb. 7.11:** Effizienz der Eisen(III)-unterstützten Filtration bei Partikeln < 1 µm: Es ist eine deutliche Abnahme des mittleren Partikeldurchmessers feststellbar. Saisonale Schwankungen sind erkennbar, auch variiert der Eliminierungsgrad, in diesem Falle das Verhältnis der mittleren Durchmesser vor und nach der Filtration (blaue Kurve und Ordinate rechts). Im Mittel beträgt der Rückhalt 83% (Faktor 6).



**Abb. 7.12:** Abnahme der Kolloid-Konzentration während der Eisen(III)-unterstützten Filtration (man beachte den logarithmischen Maßstab der Ordinate). Die blaue Kurve sowie die rechte Ordinate zeigen wiederum den Eliminierungsgrad; dieser bewegt sich in der Regel zwischen 10 - 1000, also 1 - 3 log-Stufen. Im Mittel liegt der Rückhalt bei 96% (Faktor 27).

Die Bestimmung von Kolloiden während der Fe(III)-unterstützten Filtration zeigte, daß Größe und Massenkonzentration der Partikel saisonal bedingten Schwankungen unterliegen. Die höchsten Konzentrationen und größten Durchmesser traten während der Umschichtung des Sees und des Algenwachstums im Frühjahr auf; vor und nach diesen natürlichen Prozessen waren die Werte signifikant geringer.

Bereits nach den ersten Aufbereitungsschritten der Mikrofiltration und Ozonung lagen die durch NPA/LIBD bestimmten mittleren Partikeldurchmesser saisonabhängig im Bereich von unter 100 nm (Herbst) bzw. 600 - 700 nm (Frühjahr). Die Partikelmassenkonzentrationen betragen analog 1 bzw. 100 µg/L (ppb). Nach der Fe(III)-unterstützten Filtration lagen die mittleren Partikeldurchmesser in allen Fällen unter 100 nm, die Konzentrationen schwankten zwischen 0,048 und 22 µg/L, bewegten sich aber in der Mehrzahl der Fälle im Bereich von 1 µg/L. Im Mittel betrug die Abnahme des Partikeldurchmessers damit 83% (Faktor 6), der Konzentrationsrückgang war um einen Faktor 27 noch deutlicher. Dies entspricht einem durchschnittlichen Rückhalt von über 96% der Partikelmasse. Für Partikel > 1 µm beträgt der Abscheidegrad über 99% (Schick et al., 2002b).



**Abb. 7.13:** Entwicklung der Kolloidanzahl während der Fe(III)-unterstützten Filtration. In einigen Fällen wurde nach der Filtration eine höhere Partikelanzahl bestimmt als vorher. Zum Teil resultiert dies aus einer gewissen größenabhängigen Empfindlichkeit der LIBD-Methode (siehe Abschnitt 6.3.1); eine ausführlichere Erläuterung findet sich im Text. Die durchschnittliche Abnahme der Teilchenzahl durch die Filtration liegt bei 33% (Faktor 1,5).

Die Teilchenzahlen, die wiederum saisonal schwankend im Bereich von  $10^8$  bis weit über  $10^{11} \text{ L}^{-1}$  lagen, ändern sich im Laufe der Filtration teils nicht signifikant bzw. nehmen nach der Filtration sogar zu (Abb. 7.13). Zu erwarten gewesen wäre hingegen, daß bei der Filtration zusammen mit dem mittleren Durchmesser und der Massenkonzentration auch die Teilchenanzahl abnimmt. Daß der Effekt einer Teilchenabnahme nicht erkennbar ist, kann zwei Gründe haben:

Zum ersten entstehen durch die Zugabe von  $\text{FeCl}_3$  primär Kolloide (vgl. 7.2.4.1), die sich an die Sandkörner des Filters anlagern. Angesichts leicht erhöhter Eisenkonzentrationen im Filterablauf gegenüber dem Filterzulauf ist denkbar, daß ein Teil dieser Kolloide den Filter passiert und dadurch die Anzahl der gemessenen Teilchen erhöht. Sofern sich ihre Durchmesser im unteren Nanometer-Bereich bewegen, wirkt sich dies auf die gemessene NPA/LIBD-Massenkonzentration und den mittleren Durchmesser weniger stark aus, als auf die Partikelanzahl.

Ein weiterer Grund für die geschilderte Beobachtung resultiert vermutlich aus der größenabhängigen Nachweisempfindlichkeit der LIBD-Methode (vgl. 6.3.1): Beim Durchgang des Wassers durch den Filter werden kleinere wie größere Partikel – insbesondere auch solche weit über  $1 \mu\text{m}$  – zurückgehalten<sup>1</sup>. Dadurch erhöht sich nach dem Filtrationsschritt die Sensitivität der LIBD gegenüber kleineren Partikeln. Vor der Filtration hat ihre teilweise "Vernachlässigung" keinen nennenswerten Einfluß auf die Massenkonzentration, da sie aufgrund ihrer geringen Größe nur wenig Masse besitzen. Für die Anzahl macht es jedoch einen Unterschied: Sobald die viel größeren (zahlenmäßig im Verhältnis sehr wenigen) Partikel im Filter abgeschieden sind, "sieht" die LIBD-Methode nun auch die zahlreichen kleineren Teilchen. Den mittleren Durchmesser<sup>2</sup> und vor allem die Massenkonzentration beeinflusst dies im Endeffekt wenig, die Partikelanzahl jedoch signifikant.

Eine Auftragung der Partikelkonzentration gegen die jeweilige Größe ergibt die in Abb. 7.14 gezeigte Größenverteilung, jeweils vor und nach  $\text{Fe(III)}$ -unterstützter Filtration (das Diagramm ist bereits aus 6.3.2 bekannt). Es wird erneut deutlich, daß der Partikelrückhalt für alle Partikelgrößen effektiv funktioniert; bei einer Größe von rund  $1 \mu\text{m}$  scheint die Rückhalte-Effizienz – in Übereinstimmung mit der Filtertheorie – ihr Minimum zu erreichen. Sowohl für kleinere, als auch für größere Durchmesser ist die Filtrationsleistung tendenziell besser, erkennbar an einem größeren Abstand der beiden Trendlinien.

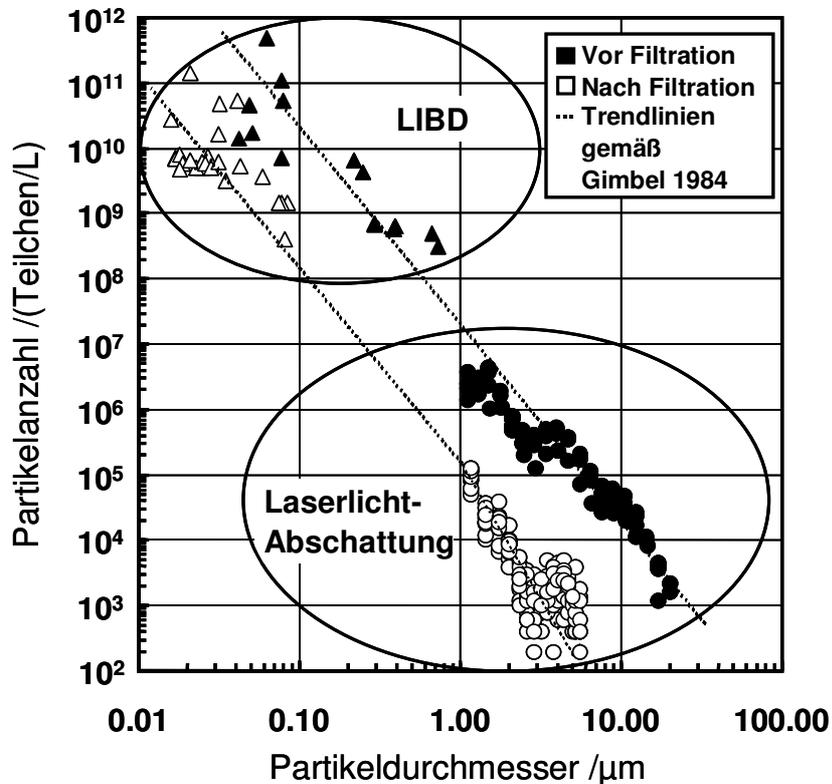
Daneben macht das Diagramm deutlich, daß die Kolloide mengenmäßig dominieren. Dies steht in Einklang mit den durch Laserlicht-Abschattung erhaltenen Meßwerten;

---

<sup>1</sup> NPA/LIBD erfaßt auch Partikel  $> 1 \mu\text{m}$ , allerdings spielen diese aufgrund der sehr viel niedrigeren Anzahl im Vergleich zu kolloidalen Partikeln primär eine untergeordnete Rolle.

<sup>2</sup> Genau genommen nimmt während der Filtration durch den beschriebenen Sachverhalt der gemessene mittlere Partikeldurchmesser tendenziell stärker ab, als dies den realen Verhältnissen entspricht.

extrapoliert man diese hin zu kleineren Partikeldurchmessern, dann ergeben sich erwartete Kolloidanzahlen, die den realen, durch NPA/LIBD ermittelten hinreichend gut entsprechen.



**Abb. 7.14:** Diskretes Partikelspektrum vor und nach der Fe(III)-unterstützten Filtration. Die partikuläre Fracht von Bodensee-Wasser wird durch die Filtration um rund zwei log-Stufen reduziert. Darüber hinaus wird deutlich, daß sich die Meßmethoden der Laserlicht-Abschattung und NPA/LIBD sinnvoll ergänzen.

#### 7.2.4.3 Diskussion

Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß die Methode der Fe(III)-unterstützten Filtration, wie sie vom Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung in Kombination mit der Ozonung zur Trinkwasseraufbereitung eingesetzt wird, nicht nur Partikel größer als 1  $\mu\text{m}$  Durchmesser, sondern auch kleinere kolloidale Inhaltsstoffe effektiv und zuverlässig aus dem Rohwasser entfernt. Gerade vor dem Hintergrund, daß letztere durch ihr großes Oberfläche/Masse-Verhältnis und die damit verbundene hohe Sorptionsfähigkeit für Schadstoffe und Mikroorganismen einen wesentlichen Einfluß auf die Trinkwasserqualität haben, ist dies aus Sicht der Wasserversorger sowie des Endverbrauchers eine wichtige Erkenntnis.

Die vorliegenden Langzeit-Partikeluntersuchungen haben erneut deutlich gemacht, daß der NPA/LIBD ein geeignetes Instrument für das Monitoring von Kolloiden in natürlichen Wässern ist. Zusammen mit der Laserlicht-Abschattung erhält man ein

aussagekräftiges und umfangreiches Gesamtbild des vorherrschenden Partikelspektrums.

Die Filtertheorie (Gimbel, 1984; Tobiason und O'Melia, 1988; Elimelech et al., 1995) unterscheidet zwei Schritte des Partikelrückhalts in schnellen Tiefenfiltern, wie sie bei der BWV zur Fe(III)-unterstützten Filtration eingesetzt werden. Zum einen den hauptsächlich physikalisch beeinflussten Transportschritt der Partikel hin zum Filterkollektor (Annäherung), und zum anderen den mehr chemisch bestimmten Schritt der Partikelanlagerung (Abscheidung). Es läßt sich theoretisch zeigen, daß der Partikelrückhaltegrad für Partikel von etwa 1 µm Durchmesser am geringsten ist; dies wird als "Filterlücke" bezeichnet. Größere ebenso wie kleinere Partikel werden besser abgeschieden.

Die Ergebnisse der vorliegenden NPA/LIBD-Messungen (durchschnittlicher Partikelmassen-Rückhalt von 96% sowie die Trendlinien in Abb. 7.14) sind ein Hinweis darauf, daß die Filtertheorie im Falle der Fe(III)-unterstützten Filtration auch für kolloidale Partikel gültig ist. Ein exakter Rückhaltegrad, welcher definiert ist als Quotient aus Partikelkonzentration nach Filtration und Partikelkonzentration vor Filtration für einen bestimmten (also vor und nach der Filtration gleichen) Partikeldurchmesser, kann jedoch nicht angegeben werden. Die LIBD-Messungen ergeben einen mittleren Teilchendurchmesser, und dieser ist nach dem Filtrationsschritt naturgemäß niedriger als zuvor. Insgesamt bleibt festzuhalten, daß die im Rahmen der Langzeituntersuchungen gewonnenen Erkenntnisse das mechanistische Bilder der Fe(III)-unterstützten Filtration unterstützen.

### 7.2.5 Einfluß von Transport und Speicherung auf die partikuläre Fracht von Trinkwasser

Neben der Wassergewinnung, -aufbereitung und der regelmäßigen Qualitätskontrolle stellt die Verteilung und Speicherung des Trinkwassers die vierte Kernaufgabe eines Wasserversorgungsunternehmens dar. Zusätzlich zu den Anforderungen an Druck und Menge ist auch hierbei die Gewährleistung der einwandfreien Beschaffenheit des Trinkwassers von zentraler Bedeutung. Das in der Aufbereitungsanlage "Siplinger Berg" behandelte Bodensee-Wasser wird über ein Rohrleitungssystem mit einer Gesamtlänge von über 1700 km zum Endverbraucher transportiert. Diverse Zwischenspeicher<sup>1</sup>, Pumpstationen und Turbinen sind in dieses Leitungsnetz integriert, sämtliche großkalibrigen Leitungen bestehen aus Spann- oder Stahlbeton und sind mit Zementmörtel ausgekleidet. Da die Verweildauer des Wassers vor dem Gebrauch durch den Endkunden bis zu 15 Tage betragen kann, erschien eine Beeinträchtigung der nach der Aufbereitung vorhandenen, geringen Restpartikelpopulation nicht unwahrscheinlich. Eine Zunahme der Partikelzahl beispielsweise durch Zerschlagung von Aggregaten, Aufkeimung oder Austrag von Kolloiden aus den Leitungswänden war ebenso denkbar wie eine Verringerung durch beispielsweise Aggregation oder Sorption an die Rohrwände.



**Abb. 7.15:** Verteilnetz des Zweckverbands Bodensee-Wasserversorgung. Das Versorgungsgebiet umfaßt ca. 4 Millionen Menschen in ganz Süddeutschland; zu diesem Zweck wurden diverse Hochbehälter sowie ein insgesamt rund 1700 km langes Rohrleitungsnetz angelegt. Die erste Hauptleitung führt nach Tuttlingen und durch die Schwäbische Alb, sodann durch das Wasser-Mangelgebiet der Baar-Hochfläche nach Reutlingen/Tübingen, Stuttgart, Ludwigsburg bis Bietigheim. Die zweite Hauptleitung führt ins Neckargebiet (Hauptversorgungsbereich) und trifft weiter nördlich bei Tübingen mit der ersten Hauptleitung zusammen. Erst um Moosbach führt sie alleine über Heilbronn hinaus weiter. Entlang des gesamten Leitungssystems sind diverse Hochbehälter installiert; die Karte zeigt die wichtigsten davon, an denen auch die Probe-nahme erfolgte.

Um Kenntnisse über den Verbleib der kolloidalen und partikulären Wasserinhaltsstoffe zu gewinnen, wurden seit 2001 Untersuchungen zur Charakterisierung und Quantifizierung der Feststoffe im Verteilsystem durchgeführt. Während sich die

<sup>1</sup> Das Verteilsystem verfügt insgesamt über 29 Hochbehältern mit einem Gesamtfassungsvermögen von 500.000 m<sup>3</sup>; dies entspricht in etwa einem Tagesbedarf an Trinkwasser aus dem Bodensee.

Laserlicht-Abschattung für Partikel  $> 1 \mu\text{m}$  wiederum als gut geeignet erwies, war die Empfindlichkeit für Teilchen im kolloidalen Größenbereich zu gering. Um diesen anzahlmäßig dominierenden Bereich an Partikeln ebenfalls untersuchen zu können, wurde der NPA/LIBD eingesetzt.

### Ergebnisse

Im Herbst der Jahre 2002, 2003 und 2004 wurden an ausgewählten Orten des Pipeline-Systems Wasserproben entnommen und in gekühlten 10 L-Kunststoffgefäßen zum jeweiligen Ort der Partikelmessung transportiert. Wie schon bei den Tiefenprofilen und Untersuchungen zur Fe(III)-unterstützten Filtration erfolgte die Messung der Partikel  $> 1 \mu\text{m}$  mittels Laserlicht-Abschattung (HIAC ROYCO 9064/HRLD 150/1.0, 25) in den Labors der BWV, die Kolloidmessungen wurden in Karlsruhe mittels NPA/LIBD durchgeführt. Im Jahre 2002 wurden die Messungen mittels Laserlicht-Abschattung über einen längeren Zeitraum (August bis Oktober) ausgedehnt, weshalb hier Größenbereiche angegeben sind; für die graphische Darstellung wurde der jeweilige Mittelwert verwendet.

Wie aus der nachfolgenden Tab. 7.2 sowie der Ab. 7.16 deutlich wird, ist selbst bei tagelangem Transport über das komplette Fernleitungsnetz weder eine Generation (z.B. durch Zerschlagung von Agglomeraten/Aggregaten, Fällungs- und Flockungserscheinungen, Aufkeimungen) noch eine Abnahme (z.B. durch Ablagerung, biologische Abbauvorgänge, Adsorption) von kolloidalen bzw. partikulären Inhaltsstoffen festzustellen<sup>1</sup>. Auch in allen untersuchten Hochbehältern wurden vergleichbare Werte wie im frisch aufbereiteten Trinkwasser der Aufbereitungsanlage "Sipplinger Berg" gefunden. Typische Werte im Jahre 2002 waren rund  $3,1 \cdot 10^6 \text{ mL}^{-1}$  unmittelbar nach der Aufbereitung, und  $4,7 \cdot 10^6 \text{ mL}^{-1}$  bzw.  $6,3 \cdot 10^6 \text{ mL}^{-1}$  in den am weitesten entfernt liegenden Hochbehältern Hardhof und Rehberg. Die Kolloid-Massenkonzentration lag stets im untersten ppb-Bereich ( $\mu\text{g/L}$ ), der mittlere Durchmesser in fast allen Fällen unter 100 nm. Die mittels Laserlicht-Abschattung ermittelten Partikelzahlen lagen im Bereich von 100 - 200  $\text{mL}^{-1}$ .

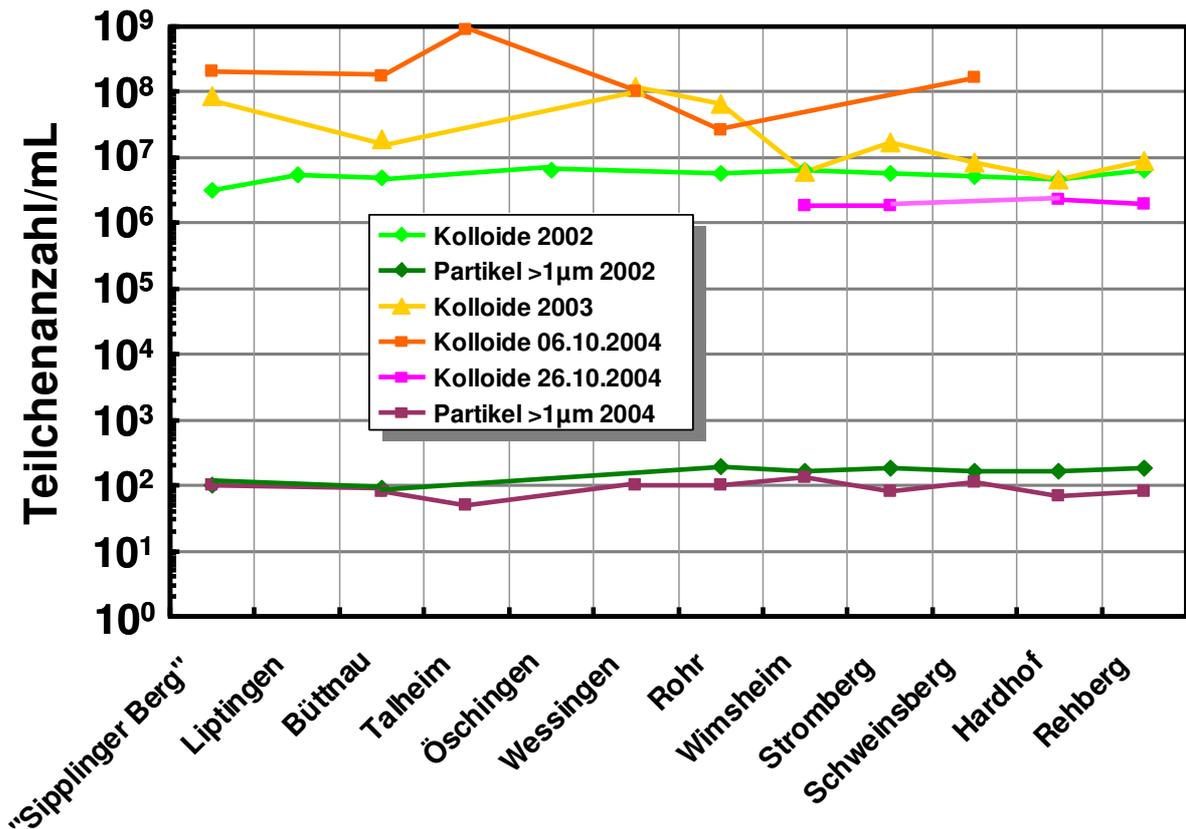
2003 und 2004 lagen die Kolloid-Konzentrationen in einigen Fällen um einen Faktor 10 bis 100 signifikant höher als 2002; allerdings war die Kolloidanzahl hier bereits nach der Aufbereitung rohwasserbedingt entsprechend erhöht. Die bereits 2002 gewonnene Erkenntnis bestätigte sich demnach, daß Transport und Lagerung die Partikelpopulation nicht nennenswert beeinflussen. Dies gilt für Teilchen  $> 1 \mu\text{m}$  in gleichem Maße, die Konzentrationen lagen 2004 wiederum im Bereich von rund 100  $\text{mL}^{-1}$ .

---

<sup>1</sup> Ein Gleichgewicht zwischen Bildung und Abnahme ist unwahrscheinlich, da dann verteilt über das 1700 km lange Leitungsnetz größere Schwankungen zu erwarten gewesen wären.

**Tab. 7.2:** Kolloid- und Partikelanzahl während Transport und Speicherung von Trinkwasser im insgesamt über 1700 km langen Verteilnetz der BWV. Trotz Verweildauern des Wassers von bis zu 15 Tagen wurden keine signifikanten Änderungen der Teilchenpopulation beobachtet.

Datum	Ort der Probenahme	Kolloide			Partikel > 1 µm /mL
		Anzahl/mL	d /nm	c /ppb	
29.10.2002	Aufbereitungsanlage "Siplinger Berg"	$3,1 \cdot 10^6$	35	0,18	50 - 150
29.10.2002	Hochbehälter Liptingen	$5,6 \cdot 10^6$	28	0,16	---
29.10.2002	Stolleneinlaufbehälter Büttlau	$5,0 \cdot 10^6$	25	0,11	80 - 110
29.10.2002	Hochbehälter Öschingen	$6,3 \cdot 10^6$	25	0,13	---
29.10.2002	Hochbehälter Rohr	$5,9 \cdot 10^6$	19	0,06	100 - 296
29.10.2002	Hochbehälter Wimsheim	$6,6 \cdot 10^6$	21	0,08	110 - 213
29.10.2002	Hochbehälter Stromberg	$5,9 \cdot 10^6$	26	0,15	150 - 224
29.10.2002	Hochbehälter Schweinsberg	$5,1 \cdot 10^6$	28	0,15	110 - 211
29.10.2002	Hochbehälter Hardhof	$4,7 \cdot 10^6$	18	0,04	140 - 194
29.10.2002	Hochbehälter Rehberg	$6,3 \cdot 10^6$	31	0,26	150 - 210
27.10.2003	Aufbereitungsanlage "Siplinger Berg"	$8,9 \cdot 10^7$	44	4,2	---
28.10.2003	Stolleneinlaufbehälter Büttlau	$1,9 \cdot 10^7$	83	5,9	---
28.10.2003	Hochbehälter Wessingen	$1,2 \cdot 10^8$	24	0,9	---
28.10.2003	Hochbehälter Rohr	$6,5 \cdot 10^7$	45	3,2	---
17.11.2003	Hochbehälter Wimsheim	$6,1 \cdot 10^6$	123	6	---
17.11.2003	Hochbehälter Stromberg	$1,7 \cdot 10^7$	57	2	---
18.11.2003	Hochbehälter Schweinsberg	$8,3 \cdot 10^6$	86	3	---
18.11.2003	Hochbehälter Hardhof	$4,7 \cdot 10^6$	118	4	---
18.11.2003	Hochbehälter Rehberg	$8,7 \cdot 10^6$	79	2	---
06.10.2004	Aufbereitungsanlage "Siplinger Berg"	$2,1 \cdot 10^8$	36	5,6	60 - 140
06.10.2004	Stolleneinlaufbehälter Büttlau	$1,8 \cdot 10^8$	36	4,7	80
06.10.2004	Hochbehälter Talheim	$9,0 \cdot 10^8$	32	16	50
06.10.2004	Hochbehälter Wessingen	$1,0 \cdot 10^8$	43	4,3	100
06.10.2004	Hochbehälter Rohr	$2,6 \cdot 10^7$	78	6,8	100
26.10.2004	Hochbehälter Wimsheim	$1,9 \cdot 10^6$	95	0,91	130
26.10.2004	Hochbehälter Stromberg	$1,8 \cdot 10^6$	97	0,93	80
06.10.2004	Hochbehälter Schweinsberg	$1,7 \cdot 10^8$	38	5,1	110
26.10.2004	Hochbehälter Hardhof	$2,3 \cdot 10^6$	100	1,2	70
26.10.2004	Hochbehälter Rehberg	$2,0 \cdot 10^6$	111	1,5	80



**Abb. 7.16:** Das Diagramm zeigt die Veränderung der Population von Kolloiden sowie Partikeln > 1 µm entlang des Verteilsystems der Bodensee-Wasserversorgung im Herbst 2002, 2003 und 2004. Obwohl die Absolutwerte rohwasserbedingten Schwankungen unterworfen sind und die Proben in den Jahren 2003 und 2004 nicht am gleichen Tag genommen werden konnten, ist kein Trend erkennbar; das Wasser verändert sich demnach aus partikulärer Sicht während Transport und Lagerung nicht.

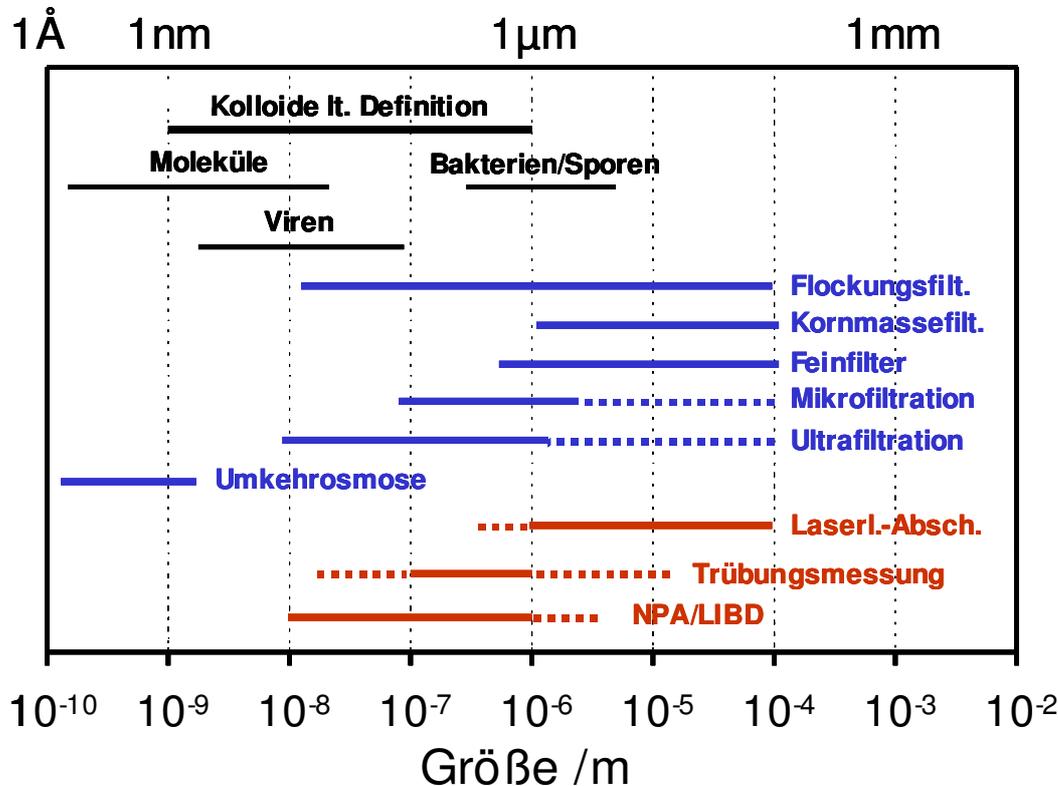
### Schlußfolgerungen

Da im Untersuchungszeitraum von 2002 bis 2004 im Sinne eines Trends keinerlei signifikante Änderungen der Teilchenpopulation während Transport und Lagerung von aufbereitetem Bodensee-Wasser nachgewiesen werden konnten, kann von einem für die vorliegenden Verhältnisse geeigneten Verteilsystem ausgegangen werden, das den Belangen einer modernen Trinkwasserversorgung gerecht wird. Anteil hieran dürfte die regelmäßige Kontrolle und Wartung des Pipeline-Systems durch den Betreiber haben. Auch aus Sicht des Endverbrauchers ist diese Erkenntnis als sehr positiv zu werten.

Auch im vorliegenden Falle wird deutlich, daß sich NPA/LIBD und Laserlicht-Ab-schattung gut ergänzen; beide Methoden in Kombination erlauben eine umfassende Charakterisierung der partikulären Fracht von Wässern, vom kolloidalen Bereich bis hin zu Partikeln einiger 10 µm Größe.

## 7.3 Untersuchungen zum Kolloideinfluß auf Feinfiltersysteme

### 7.3.1 Ausgangssituation und Aufgabenstellung



**Abb. 7.17:** Die Abbildung zeigt die Trenngrenzen verschiedener, in der Trinkwasseraufbereitung eingesetzter Verfahren der Partikelabtrennung, gängige Nachweismethoden sowie ausgewählte Partikel (Abb. modifiziert nach BALDAUF et al. (2004)).

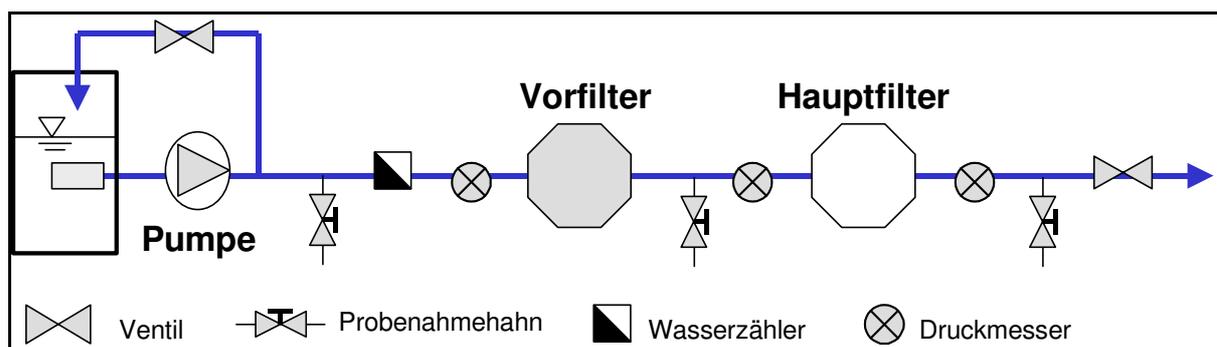
Im Jahre 2001 wurden mit der Novellierung der Trinkwasserverordnung (TrinkwV, 2001) auch die Anforderungen bei der Nutzung mikrobiell belasteter Rohwässer zur Trinkwasserversorgung neu definiert. Vor allem eine Reihe kleinerer Wasserversorgungsunternehmen, welche Quellwasservorkommen in Mittelgebirgsregionen ohne ausreichende Überdeckung nutzen, sind von der neuen Gesetzeslage betroffen (Baldauf et. al., 2003). Um eine sichere Desinfektion zu gewährleisten, ist in solchen Fällen durchwegs eine Trübung  $\leq 0,1 - 0,2$  FNU<sup>1</sup> einzuhalten. Dies bedeutet, daß für etliche kleine Wasserversorger (Abgabemengen lediglich im Bereich von  $10 \text{ m}^3/\text{h}$ ) nun eine alleinige Desinfektion wie bisher nicht mehr ausreicht, sondern daß zusätzlich eine vorgeschaltete Partikelabtrennung erforderlich ist. In der Praxis werden dazu bislang vorwiegend Flockungs- bzw. Schnellfiltrationsanlagen und zunehmend auch Niederdruckmembranverfahren wie Mikro- und Ultrafiltration eingesetzt, die sich in großtechnischem Maßstab bewährt haben. Allerdings steigen mit abnehmender Anlagengröße die spezifischen Investitionskosten, so daß für

<sup>1</sup> Eine Einheit der Trübungsmessung: *formazine nephelometric unit*

konventionelle Verfahren bzw. Membransysteme in Kleinanlagen relativ zu Großanlagen deutlich höhere Kosten anfallen. Dagegen weisen Feinfiltersysteme, wie sie aus anderen Einsatzbereichen wie beispielsweise der Getränke-, Pharma- oder Elektroindustrie bekannt sind, auch bei kleineren Anlagen relativ geringe spezifische Investitionskosten auf. Der Begriff Feinfiltersysteme steht im folgenden für nicht spülbare Druckfilter, die als Filtermedium Filterbeutel oder Filterkartuschen enthalten.

Die einzelnen Filtermedien unterscheiden sich hinsichtlich Trenngrenze, Filtermaterial sowie Bauform, entsprechende Kenndaten finden sich bei BALDAUF et al. (2004). Abgesehen von den geringeren Investitionskosten ist ein weiterer Vorteil solcher Anlagen, daß kein Abwasser anfällt. Dies bedingt allerdings auch, daß das beladene Filtermaterial zu entsorgen ist.

MÜLLER et al. (2004) haben Versuche zur Einsetzbarkeit von Feinfiltersystemen für die Trinkwasseraufbereitung durchgeführt: Dabei wurden Feinfiltersysteme verschiedener Hersteller parallel mit Quellwasser beaufschlagt. Wie aus Abb. 7.18 hervorgeht, wurden die Anlagen prinzipiell zweistufig betrieben, d.h. bestehend aus einem Vor- und einem Hauptfilter. Abb. 7.19 zeigt beispielhaft ein solches Feinfiltersystem, wobei rechts das Filtergehäuse und links die Filterkartuschen zu sehen sind. Insgesamt zeigte sich eine ausreichend gute Verminderung der Trübung, wenn dem Rohwasser ein Modelltrübstoff (3 µm Quarzsand-Partikel) zugesetzt wurde. Natürliche Trübstoffe wurden hingegen in Abhängigkeit von deren Eigenschaften mit wesentlich geringeren Wirkungsgraden zurückgehalten.



**Abb. 7.18:** Schema der Versuchsanlage zur simultanen Charakterisierung der Filtrationsleistung von Feinfiltersystemen.

Durch die Partikelmessung auf Basis der Laserlicht-Abschattung (Abakus mobil fluid, Markus Klotz GmbH) werden abhängig vom gewählten Größenbereich Partikel zwischen 1 - 20 µm bzw. 2 - 20 µm erfaßt. Die Trübungsmessung (Ultraturb, Dr. Bruno Lange GmbH & Co. KG) weist die aufgrund der Definition der Meßbedingungen gemäß DIN EN 27027 höchste Sensitivität für Partikel im Bereich zwischen 0,1 und 1 µm auf. Allerdings hängt die Intensität des gestreuten Lichtes

nicht nur ab von der Anzahl der Partikel, sondern auch von deren lichtoptischen Eigenschaften sowie gerätetechnischen Parametern. Daher kann aus den Trübungswerten nur bedingt auf die Teilchengröße und -konzentration geschlossen werden. (DVGW-Arbeitsblatt W 206, 2001). NPA/LIBD-Messungen hingegen führen zu weitergehenden Aussagen zum Rückhalt von Kolloiden.



**Abb. 7.19:** Beispiel für längs gefaltete Feinfilter-Kartuschen (Vor- und Hauptfilter, links), sowie ein Bild der zweistufigen Versuchsanlage (rechts).

### 7.3.2 Ergebnisse

In den beiden Abb. 7.20 und 7.21 sind jeweils die mittleren Kolloid-Durchmesser (blau) sowie die zugehörigen Konzentrationen (dunkelgelb) dargestellt; ein Wertepaar gehört jeweils zu einer Wasserprobe. Aus den Probenbezeichnungen wird deutlich, ob bzw. welche Filter in Kombination als Vor- und Hauptfilter eingesetzt wurden. Bei den orangen Punkten handelt es sich um den Eliminierungsgrad in log-Stufen; er stellt ein Maß für die Abscheideleistung eines Filters dar und errechnet sich in diesem Falle wie folgt<sup>1</sup>:

$$\text{Eliminierungsgrad} = \log \left( \frac{C_{\text{Filterzulauf}}}{C_{\text{Filterablauf}}} \right) \quad (7-2)$$

<sup>1</sup> Streng genommen ist er definiert über die Partikelanzahl in Filterab- und zulauf.

Aus den Abbildungen wird deutlich, daß unter sonst gleichen Bedingungen durchaus Unterschiede zwischen den Filtern bzw. Filterkombinationen bestehen. Entsprechend ihren Trenngraden sind Hauptfilter in aller Regel effektiver als Vorfilter – besonders gut ist dies anhand der Abnahme der Partikelmassenkonzentrationen zu sehen. Vergleicht man die Produkte verschiedener Hersteller<sup>1</sup>, so fällt im kolloidalen Bereich ein besserer Partikelrückhalt der als Vor- und Hauptfilter-Kombination eingesetzten Produkte M und U1 auf. Es handelt sich demnach um schärfer trennende Systeme, entsprechend liegen sie auch preislich höher.

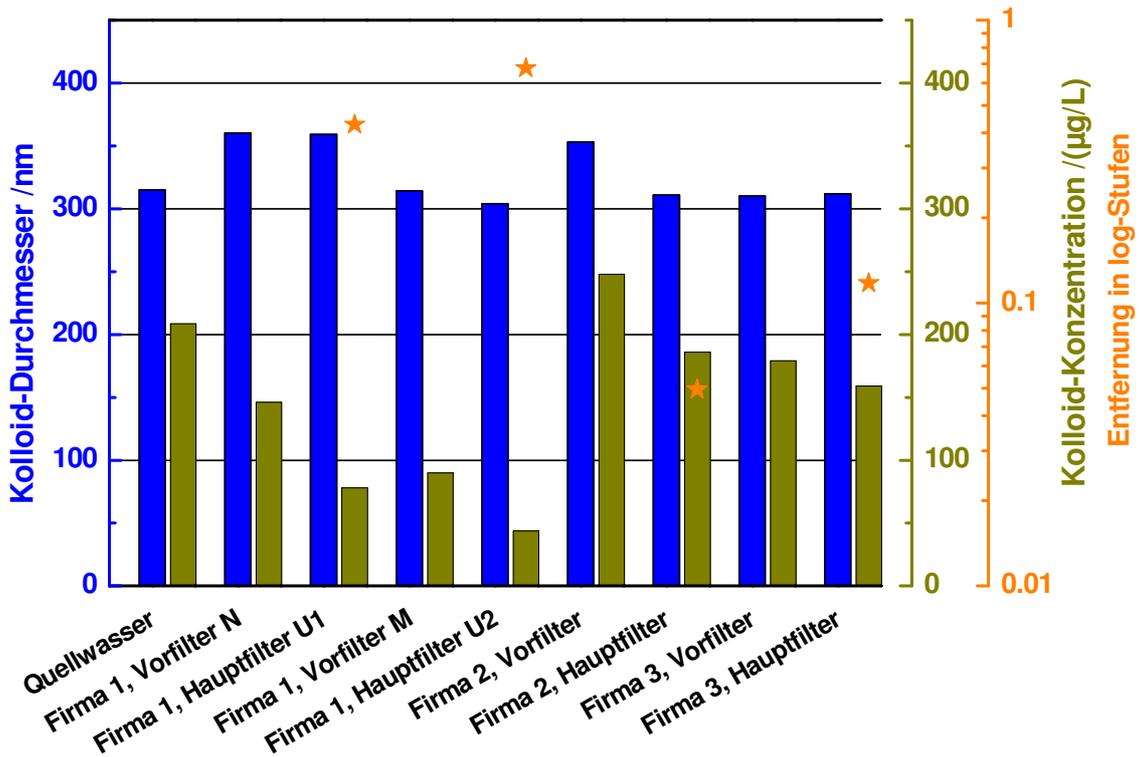
Verschiedene Baugrößen der einzelnen Filter haben erwartungsgemäß keinen Einfluß auf die Filtrationsleistung. Abb. 7.21 zeigt dies anhand der Filterkombination N und U1. Weiterhin sieht man anhand der Werte für das Filterprodukt der Herstellerfirma 4, daß zum Erreichen einer bestimmten Filtrationsleistung für Kolloide keine Kombination aus Vor- und Hauptfilter erforderlich ist. In der Praxis zahlt sich diese jedoch aus, da Vorfilter vergleichsweise günstiger sind und sich durch ihren Einsatz die Standzeit des merklich teureren Hauptfilters signifikant erhöht; die Gesamtkosten liegen dadurch niedriger.

Sowohl in Abb. 7.20 wie auch 7.21 sind Fälle zu erkennen, in denen die Durchmesser und/oder Konzentrationen im Filterablauf geringfügig höher waren, als im Rohwasser<sup>2</sup>. Ein Anstieg der mittleren Durchmesser kann durch eine vorzugsweise Abscheidung vor allem kleinerer Partikel hervorgerufen werden – entsprechend steigen dann auch die errechneten Konzentrationen. Möglich sind neben Meßfehlern jedoch auch Artefakte, welche durch die Filter selbst oder Probenahme bzw. -transport verursacht wurden. Die Ergebnisse zwischen den Paaren aus Vor- und Hauptfilter sind jedoch in sich schlüssig.

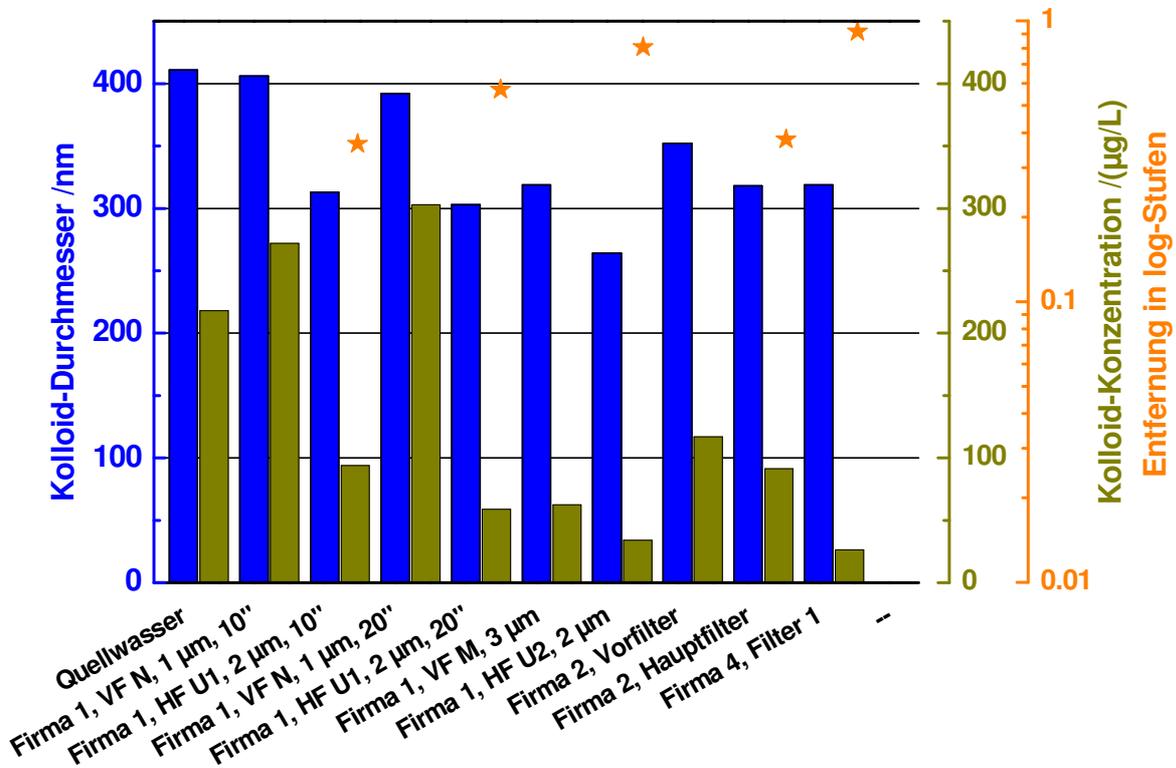
---

<sup>1</sup> Es wurde seitens des DVGW Technologiezentrums Wasser (mit dem zusammen die Untersuchungen durchgeführt wurden) gebeten, die vorliegenden Ergebnisse zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur anonym zu veröffentlichen.

<sup>2</sup> Wie bereits in Abschnitt 7.2.4.2 ausführlich erläutert, ist die Auftragung der Partikelzahlen in Zu- und Ablauf unter Umständen weniger aussagekräftig, weshalb an dieser Stelle darauf verzichtet wurde.

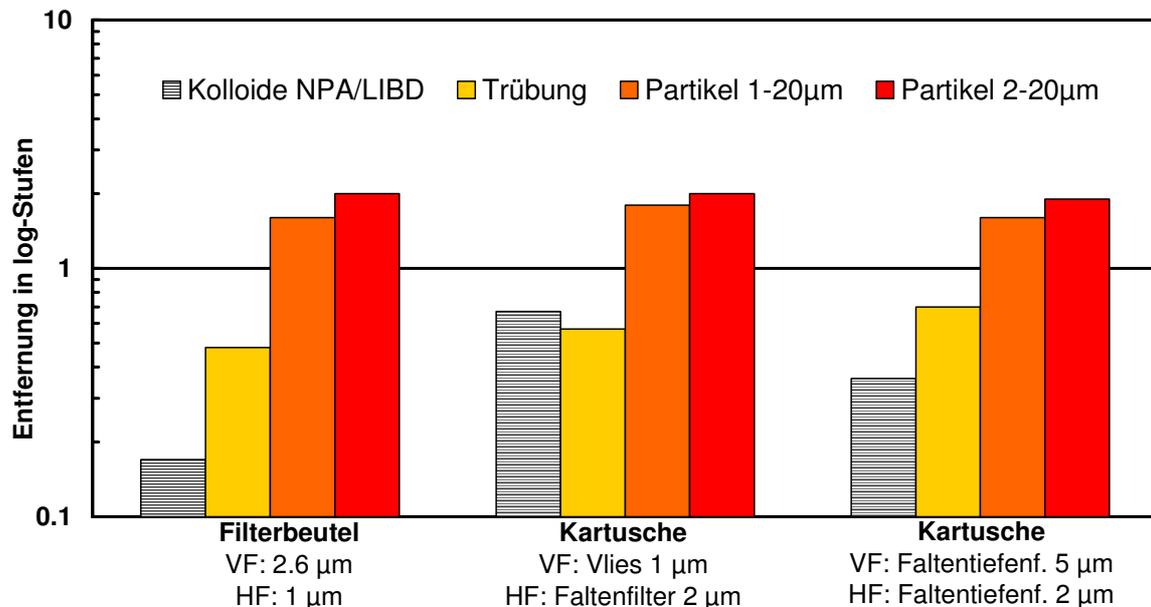


**Abb. 7.20:** Die Abbildung zeigt Kolloid-Konzentration und Durchmesser im Rohwasser sowie den entsprechenden Filterabläufen im Mai 2004. Es wurden jeweils Kombinationen aus Vor- und Hauptfilter verwendet. Beim Eliminierungsgrad in log-Stufen handelt es sich um ein Maß für die Filtrationsleistung.



**Abb. 7.21:** Einfluß verschiedener Filterbauformen auf die Filtrationsleistung bzw. Test zusätzlicher Filtertypen. Analog zu den Versuchen in Abb. 7.20 wurden im Oktober 2004 entsprechende weitere Versuche durchgeführt (VF = Vorfilter, HF = Hauptfilter).

Parallel durchgeführte Untersuchungen mittels Trübungsmessung und Laserlicht-Abschattung haben gezeigt, daß die Abscheideleistung von Feinfiltersystemen mit dem Partikeldurchmesser abnimmt. Dies steht in Einklang mit den nominalen Trenngrenzen, die bei den untersuchten Produkten bei 1 - 5  $\mu\text{m}$  liegen<sup>1</sup>. Abb. 7.22 zeigt den geschilderten Sachverhalt anhand dreier ausgewählter Filtersysteme.



**Abb. 7.22:** Vergleich dreier ausgewählter Feinfiltersysteme hinsichtlich ihrer Abscheideleistung. Je kleiner die betrachteten Partikel, desto schlechter erfolgt der Rückhalt.

Insgesamt belegen die durchgeführten Untersuchungen, daß der NPA/LIBD ein geeignetes Analyseninstrument ist, um die Filtrationsleistung verschiedener Feinfiltersysteme im Hinblick auf Kolloide zu beurteilen. Dies schließt Teilchen im unteren Nanometer-Bereich ein, die durch Trübungsmessungen nicht erfaßt werden. Die bisherigen Messungen legen nahe, daß der Rückhalt von Kolloiden durch Feinfilter bestenfalls unvollständig gelingt. Weitere NPA/LIBD-Messungen zur Beurteilung von Filtersystemen sind wünschenswert.

<sup>1</sup> Je nach Hersteller bezieht sich die Angabe der Trenngrenze allerdings auf verschiedene Abscheidegrade, also beispielsweise 99%igen oder auch 99,9%igen Partikelrückhalt für den jeweils angegebenen Durchmesser. Eine direkte Vergleichbarkeit ist demnach nur eingeschränkt möglich. In jedem Falle werden auch kleinere Partikel unterhalb der Trenngrenze zurückgehalten, allerdings eben mit geringerer Effizienz.

## 7.4 Exemplarische Untersuchungen zum kolloidalen Schadstofftransport in Grundwasser

### 7.4.1 Ausgangssituation und Aufgabenstellung

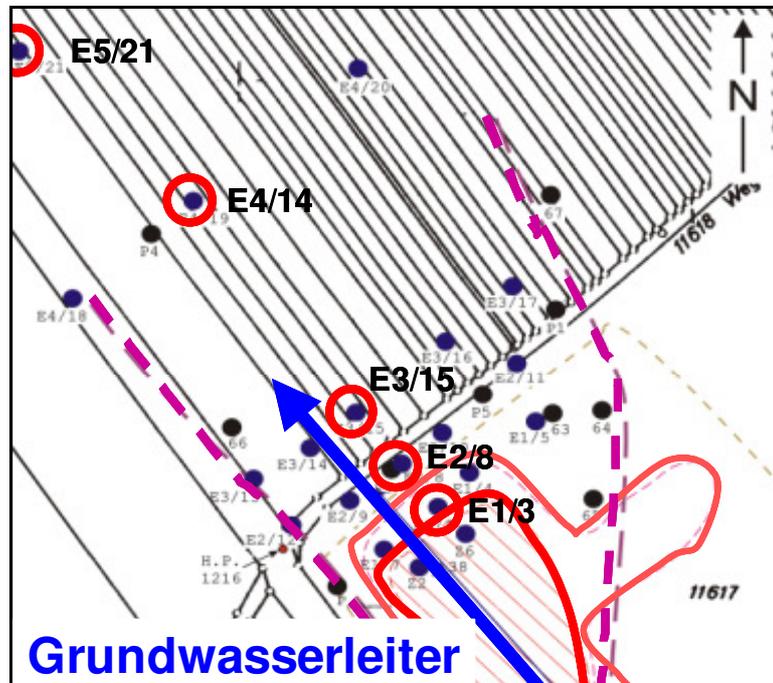
Unter *Natural Attenuation* versteht man den natürlichen Rückhalt bzw. Abbau von Schadstoffen. Dies soll unter anderem eine Schadstoffausdehnung in Grundwasserleitern begrenzen und kann eine kostengünstige Sanierungsalternative im Vergleich zu herkömmlichen Maßnahmen wie dem Ausheben von Erdreich oder dem Einbringen von chemisch wirksamen Substanzen in den belasteten Boden sein. Eine erfolgreiche Anwendung dieser Methode setzt jedoch detaillierte Kenntnisse hinsichtlich natürlicher physikalischer, chemischer und biologischer Prozesse voraus, die den Verbleib der Schadstoffe beeinflussen.

Bei dem stark mit Teeröl kontaminierten Standort "Stürmliner Sandgrube" in Neureut im Landkreis Karlsruhe handelt es sich um eine ehemalige Sandgrube, die in den Jahren 1925 bis 1956 als Deponie Verwendung fand. Zusammen mit Abfallmaterialien verschiedenen Ursprungs wurden auch flüssige Abfälle aus der Karlsruher Gasproduktion dort abgelagert. Das gesamte Volumen der Deponie umfaßt rund 90.000 m<sup>3</sup> - 105.000 m<sup>3</sup>, wovon etwa 2.500 m<sup>3</sup> stark mit PAK (polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe) belastet sind (> 1.000 mg/kg). Um den notwendigen Umfang von *Natural Attenuation* im vorliegenden Falle abschätzen zu können, wurden diverse biologische, hydrochemische und hydrogeologische Parameter sowie die PAK-Ausbreitungsfahne im Grundwasserleiter und Sediment unter der Deponie ermittelt (Wege et al., 2005). Zu diesem Zweck standen diverse Meßstellen und -brunnen zur Verfügung; Abb. 7.23 veranschaulicht die für diese Arbeit relevanten Details grafisch.

Die stärkste Kontamination wurde laut WEGE et al. (2005) in einer Tiefe von 13 - 14 m gemessen, die PAK-Gesamtkonzentration lag bei über 13 mg/L. In diesem Zusammenhang war auffallend, daß die Kontamination im Boden nur in Richtung des Grundwasserleiters unter der Deponie merklich war, und auch nur bis zu einer Entfernung von rund 40 m. Im Grundwasser selbst dagegen konnten erhöhte PAK-Werte noch mehr als 200 m nach der Altlast registriert werden: Sie bewegten sich im µg/L-Bereich, im umgebenden Sediment dagegen lagen sie bereits unterhalb der analytischen Nachweisgrenze.

Eine Möglichkeit zur Erklärung der starken Diskrepanz der PAK-Ausdehnung in Wasser gegenüber Boden könnte in kolloidalem Transport begründet liegen. Durch ihr großes Oberfläche/Masse-Verhältnis vermögen Nano-Partikel durch Sorption insbesondere organische Schadstoffe weit über die thermodynamische Löslichkeit ihrer Verbindungen hinaus in Wasser zu stabilisieren. Auf diese Weise ist ein physikalischer Transport in Grundwasserleitern über unerwartet große Distanzen

hinweg möglich. Da sich die geringen, im Aquifer vorherrschenden Kolloid-Konzentrationen einer Untersuchung mittels konventioneller Partikeldetektionsmethoden entzogen, wurde in Zusammenarbeit mit der Versuchseinrichtung VEGAS<sup>1</sup> der Universität Stuttgart der NPA/LIBD eingesetzt. In Ergänzung hierzu wurden ESEM-Aufnahmen (XL30-FEG, Philips Electron Optics) durchgeführt.



**Abb. 7.23:** Übersicht über die mit Teeröl kontaminierte Altlast "Stürmlinger Sandgrube" in Neureut im Landkreis Karlsruhe. Unter der Deponie fließt in nordwestlicher Richtung ein Grundwasserstrom (blauer Pfeil). An verschiedenen Stellen sind Meßbrunnen installiert; die für diese Arbeit relevanten Brunnen sind rot umrandet.

#### 7.4.2 Ergebnisse

Die NPA/LIBD-Messungen verschiedener Proben aus dem Grundwasserleiter ergab vergleichsweise große Partikel im Bereich von rund 400 bis 4.500 nm (Abb. 7.25). Dabei fiel auf, daß die Teilchengröße mit der Tiefe, aus der die Probe genommen wurde, abnahm. Ein ähnliches Verhalten zeigten auch die Kolloid-Massenkonzentrationen, die sich zwischen 0,1 und fast 45 mg/L (ppm) bewegten (Abb. 7.26). Das als Referenzwert untersuchte Stuttgarter Leitungswasser wies dagegen nur 0,17 mg/L bei im Mittel 866 nm großen Partikeln auf; die Anzahl betrug  $1,9 \cdot 10^8 \text{ L}^{-1}$ .

Anders als die Durchmesser und Konzentrationen zeigte die Teilchenanzahl keine signifikanten Abhängigkeiten, weder von der Entfernung der Meßstelle zur Deponie,

<sup>1</sup> VEGAS steht für Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung und kann bundesweit für Versuche in großem Maßstab genutzt werden.

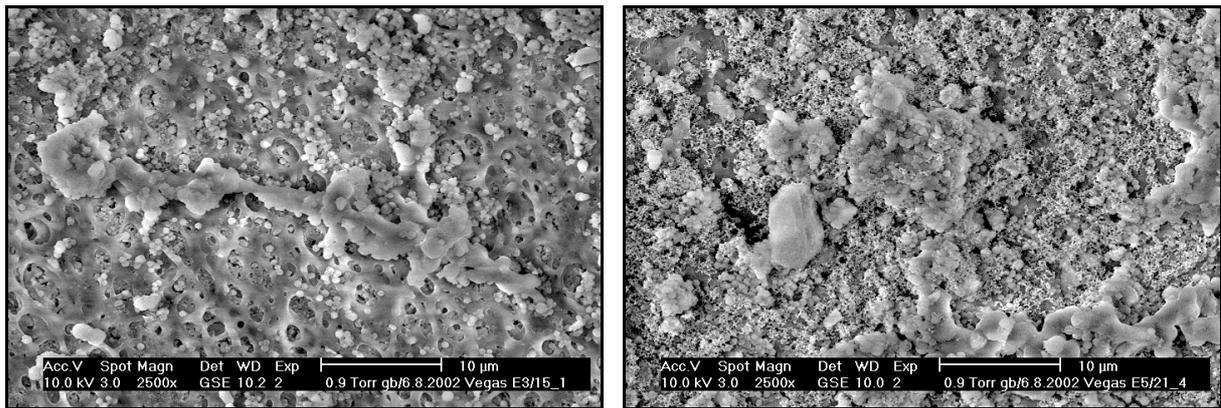
noch von der Meßtiefe. Sie schwankte zwischen  $5,7 \cdot 10^7 \text{ L}^{-1}$  und  $2,7 \cdot 10^9 \text{ L}^{-1}$  (Abb. 7.27).

Zur Verifizierung der NPA/LIBD-Ergebnisse wurden diverse elektronenmikroskopische Aufnahmen mittels eines ESEM erstellt (Abb. 7.24). Diese zeigten eine Vielzahl von weitgehend sphärischen, möglicherweise organischen Partikeln im Größenbereich von 1  $\mu\text{m}$  sowie etliche unregelmäßig geformte Teilchen von bis zu 10  $\mu\text{m}$  Größe. Die Partikelzusammensetzung wurde an einigen Stellen exemplarisch mittels EDX (EDAX Inc.) analysiert; neben überwiegend  $\text{SiO}_2$ -Partikeln (Sand) fanden sich auch einige Calcit-Teilchen. Stark diffuse Strukturen wurden nicht gefunden, vielmehr handelte es sich in den allermeisten Fällen um kompakte Einheiten. Insgesamt stehen die Erkenntnisse damit in gutem Einklang mit den NPA/LIBD-Untersuchungen.

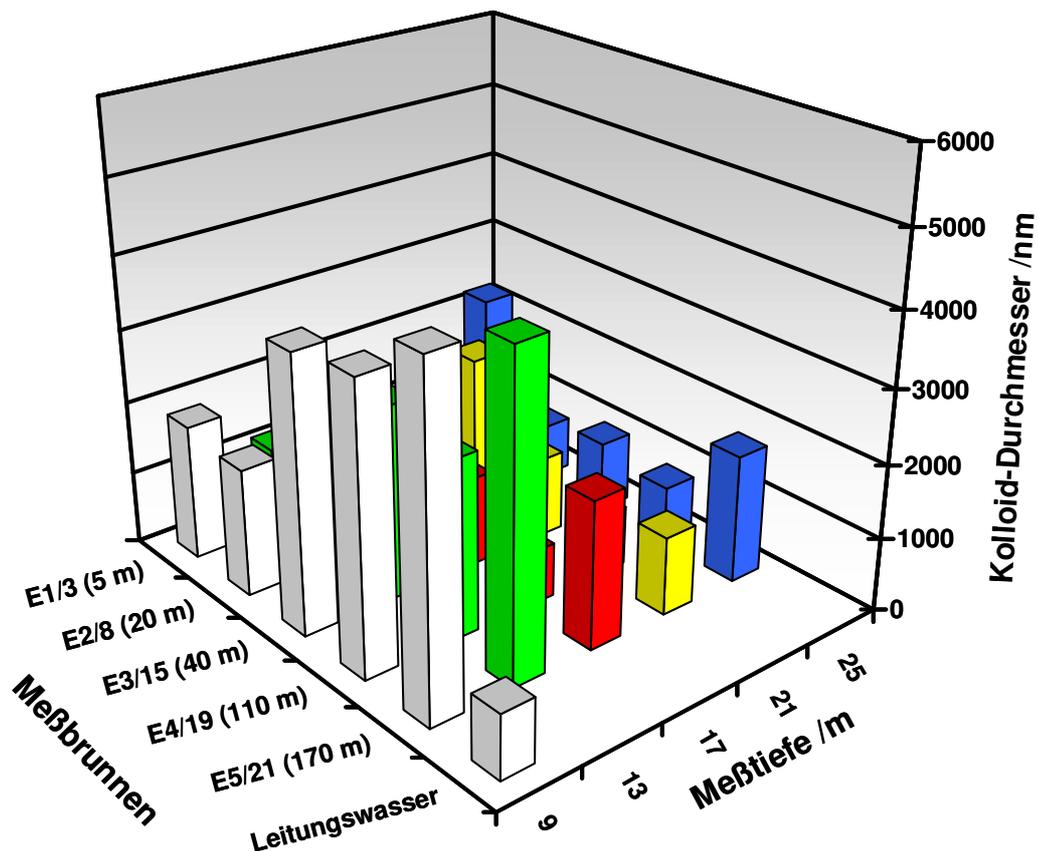
### 7.4.3 Diskussion

Zur Beurteilung der Effektivität von *Natural Attenuation*, sprich dem natürlichen Rückhalt bzw. Abbau von Schadstoffen aus beispielsweise Altlasten, gehört die Untersuchung der Ausbreitung solcher Stoffe und der Aufklärung möglicher Transportwege. Der teerölkontaminierte Standort "Stürmlinger Sandgrube" zeigte einen relativ weitreichenden Transport von PAK durch den unter der Deponie verlaufenden Grundwasserleiter; im umgebenden Sediment war bereits in deutlich geringerer Entfernung zur Deponie kein PAK mehr nachweisbar. Um die Möglichkeit eines kolloidalen Schadstofftransportes abzuschätzen, wurden NPA/LIBD-Messungen durchgeführt; die gefundenen Konzentrationen lagen mit  $10^8$  Teilchen/L jedoch im Bereich von normalem Leitungswasser. ESEM-Aufnahmen haben keine auffallend diffusen Partikel mit potentiell besonders hoher Oberfläche und damit Sorptionskapazität gezeigt.

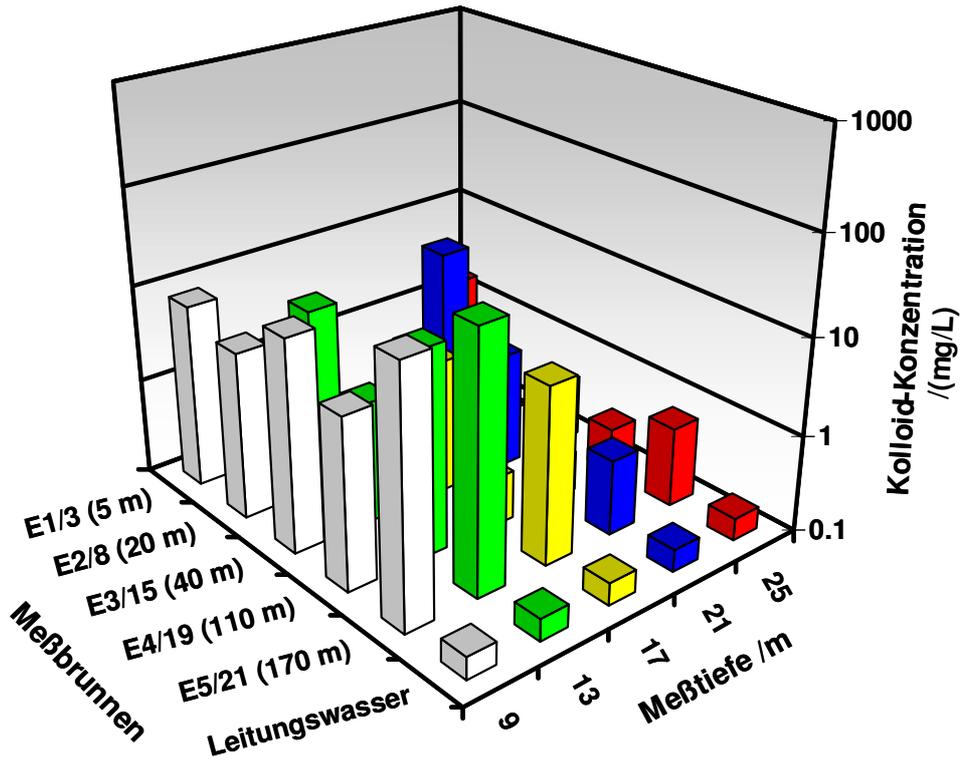
Berechnungen zur Korrelation der insgesamt verfügbaren Kolloid-Oberfläche mit den gefundenen PAK-Konzentrationen haben ergeben, daß die ermittelten Kolloid-Konzentrationen um etwa einen Faktor 1000 zu gering sind, um den beobachteten hohen PAK-Transport im Grundwasser zu erklären (Wege und Klaas, 2002; Wege et al., 2005). Kolloide spielen damit am untersuchten Standort "Stürmlinger Sandgrube" nur eine untergeordnete Rolle. Die beobachtete Schadstofffahne muß daher hauptsächlich durch gelöste PAK hervorgerufen werden.



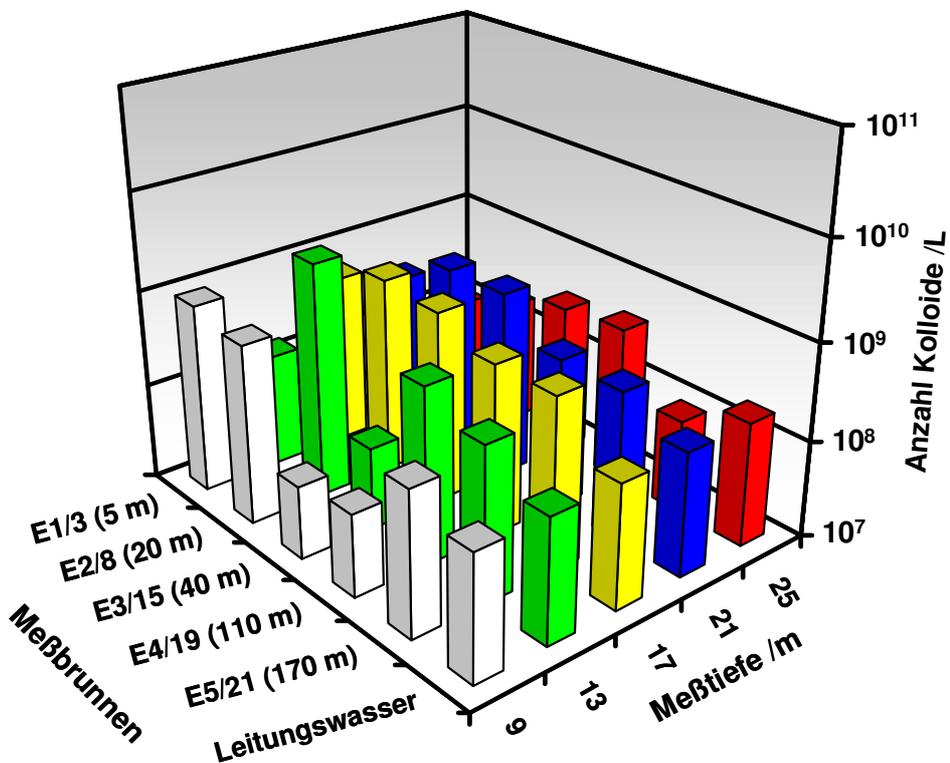
**Abb. 7.24:** Typische ESEM-Aufnahme zweier Proben aus dem Grundwasserleiter unter der "Stürmlinger Sandgrube" (Meßstellen E3/15 und E5/21). Es handelt sich vorwiegend um größere Sand- und gelegentlich Calcit-Partikel. Die Aufnahmen stehen in Einklang mit den NPA/LIBD-Ergebnissen.



**Abb. 7.25:** Kolloid-Durchmesser im Grundwasserleiter unter der Altlast "Stürmlinger Sandgrube". Die Proben wurden in verschiedenen Entfernungen von der Deponie (E1 bis E5 entsprechend ca. 0 m, 20 m, 40 m, 130 m und 200 m) und aus unterschiedlichen Tiefen entnommen. Die Teilchendurchmesser sind in der Regel  $> 1 \mu\text{m}$  und um so größer, je näher an der Oberfläche die Proben genommen wurden.



**Abb. 7.26:** Kolloid-Massenkonzentrationen im Grundwasserleiter. Die Werte liegen im mg/L-Bereich und damit vergleichsweise hoch. Wie bei den Durchmessern zeigt sich eine Abnahme mit der Meßtiefe.



**Abb. 7.27:** Kolloid-Anzahlen im Grundwasserleiter; hier zeigt sich kein signifikanter Trend. Die gefundenen Konzentrationen lagen im Bereich des als Blindprobe vermessenen Stuttgarter Leitungswassers.

Trotz sorgfältigen Vorgehens bei der Probenahme ist eine Kontamination durch beispielsweise größere Sandteilchen nicht mit Sicherheit auszuschließen; gerade in Bezug auf Kolloide kann die Art der Probenahme das Meßergebnis generell stark beeinträchtigen<sup>1</sup> (Hofmann et al., 2003b). Auch besteht die prinzipielle Möglichkeit, daß Partikel in den Proben während ihres Transports von der Deponie zum Forschungszentrum Karlsruhe teilweise aggregiert sind. Dies würde die verhältnismäßig großen Partikel von im Mittel deutlich über 1 µm besser erklären – bei allen bisherigen Messungen von natürlichen Wässern waren zwar ähnliche Partikelzahlen, jedoch in der Regel Durchmesser von weit < 1 µm gefunden worden (vgl. 7.1 bis 7.3). Da der Transport in gekühlten, lichtgeschützten 1 L-Glasflaschen erfolgte und auch nur rund 30 Minuten dauerte, ist die Wahrscheinlichkeit hierfür allerdings als gering einzustufen. Dagegen spricht weiterhin, daß die Durchmesser mit der Tiefe, aus welcher die Proben entnommen wurden, abnahmen.

Zur Berechnung der Kolloid-Massenkonzentrationen wurde eine mittlere Partikeldichte von 2,6 t/m<sup>3</sup> gewählt. Für natürliche Proben mit einem hohen Anteil an Ton-Teilchen hat sich dies gut bewährt; dennoch ergibt sich durch das Vorliegen eines Materialmixes in der Natur stets ein schwer quantifizierbarer Meßfehler. Weiterhin unterliegt die Bestimmung der Partikelgröße mittels NPA/LIBD bei Teilchen > 1 µm einer zunehmenden Ungenauigkeit. An der gewonnenen Erkenntnis ändert dies nichts, dazu ist die Diskrepanz zwischen in der Praxis beobachtetem und theoretisch möglichem kolloidalen Schadstofftransport mit rund 3 Größenordnungen deutlich zu groß. Darüber hinaus stützen im vorliegenden Falle die elektronenmikroskopischen Aufnahmen die mittels NPA/LIBD gemessenen Teilchengrößen.

---

<sup>1</sup> In aller Regel wird dann ein zu hohes Partikelauftreten gemessen.

## 8. Diskussion der Ergebnisse

Aufgrund der zuweilen recht breiten Fragestellungen und Anwendungsgebiete des NPA/LIBD ist die detaillierte Diskussion der Ergebnisse bereits am Ende der jeweiligen Kapitel und Abschnitte zu finden. In diesem Kapitel sollen nochmals die wesentlichen Punkte herausgestellt und vor allem in Bezug auf den Einsatz der LIBD-Methode diskutiert werden.

### 8.1 Einflußgrößen auf den Breakdown-Prozeß

Die primären Einflußgrößen auf den Breakdown-Prozeß sind Größe und Konzentration der Partikel in einer Probe. Dieser experimentell nutzbare und theoretisch beschreibbare Zusammenhang läßt sich zur Anlagenkalibrierung verwenden und schafft die Voraussetzung für eine praktische Anwendbarkeit. Wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, hat das Material der untersuchten Partikel einen teils nennenswerten Einfluß auf den Breakdown-Prozeß. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da ein Breakdown bei der eingesetzten Laserwellenlänge von 532 nm durch eine Multiphotonenabsorption ausgelöst wird; diese bewirkt eine Ionisierung des betreffenden Partikels. Während sich die  $\pi$ -Elektronen des Phenylsystems bei Polystyrol vergleichsweise leicht ionisieren lassen, ist beispielsweise bei  $\text{SiO}_2$ -Teilchen mehr Energie erforderlich. Dies führt dazu, daß sich die Ausdehnung der Plasma-Woke im Vergleich zu Polystyrol-Kolloiden gleicher Größe ändert. Wird Messungen eine polystyrolbasierte Kalibrierung zugrundegelegt, dann werden tendenziell zu kleine oder zu große Partikeldurchmesser bestimmt, und auch die Breakdown-Häufigkeit liegt höher bzw. niedriger. Der Fehler wirkt sich daher auch auf die Konzentrationsberechnung aus. Umgehen läßt sich diese Beeinträchtigung der Meßergebnisse, indem entsprechende Standards zur Kalibrierung verwendet werden. In dieser Arbeit konnte gezeigt werden, daß sich Materialien wie Eisenoxide, Micellen oder Dextrane für eine Kalibrierung eignen.

Eine wichtige Rolle für LIBD-Messungen spielt zudem die chemische Zusammensetzung der Partikeloberfläche; sie ist für das Plasma-Zündverhalten die primär ausschlaggebende Komponente. Als Konsequenz folgt, daß bei inhomogenen Teilchen diejenige Oberflächenkomponente mit der geringsten Material-Breakdown-Schwelle (abhängig von ihrer Flächenausdehnung) als Initialzündler für ein Plasma wirken kann.

Weiterhin besteht ein Einfluß der Partikelform auf LIBD-Messungen. Anhand von stäbchenförmigen Hämatit-Kolloiden konnte gezeigt werden, daß die Größenbestimmung der LIBD erwartungsgemäß eine Art mittleren Durchmesser liefert; er liegt zwischen der kleinsten und größten Projektionsfläche der Partikel. Zu einer Ausrichtung der anisomorphen Kolloide im elektromagnetischen Feld des

Laserstrahls kommt es demzufolge nicht. Analoge Ergebnisse erhält man, wenn in einer Probe größere und kleinere Teilchen nebeneinander vorliegen.

Natürliche Proben enthalten meist eine Mischung aus chemisch unterschiedlichen Partikeln, deren Breakdown-Schwellen verschieden sein können. Auch die Partikelformen sind meist unregelmäßig und daher nicht ohne weiteres quantifizierbar. In solchen Fällen handelt es sich bei den auf Basis einer bestimmten Kalibrierung erhaltenen Messergebnissen stets um Äquivalentwerte. Abhängig vom Grad der "Ähnlichkeit" des Kalibrierstandards mit den Partikeln der tatsächlichen Probe ergibt sich ein mehr oder minder großer Meßfehler. Er ist schwer abzuschätzen und kann bei den in dieser Arbeit untersuchten Partikeln bis über 50% betragen. LIBD-Messungen verschiedenster Proben innerhalb der letzten drei Jahre legen jedoch nahe, daß er nicht im Bereich einer ganzen Größenordnung liegt (vgl. auch 8.5).

Die LIBD-Methode eignet sich demzufolge gut für die Untersuchung der Änderung von Partikelpopulationen sowie für alle Arten der Charakterisierung von Nano-Partikeln bekannter Natur, ebenso als kalibrierter Schwellenwertdetektor, der ab einem definierten Grad partikulärer Verunreinigung Alarm gibt. Für aussagekräftige Messungen einzelner Proben sollten Informationen über die chemische Zusammensetzung der Teilchen vorliegen und eine entsprechende Anlagenkalibrierung durchgeführt werden.

## **8.2 Detektions-Spektrum der LIBD-Methode**

Die LIBD-Methode ist in der Lage, ein sehr weitreichendes Spektrum an Partikeln zu detektieren. Es reicht von organischen (Polystyrol, Dextran, Polyethylenoxid, Micellen) über anorganische (Eisenoxide, beschichtete SiO<sub>2</sub>-Partikel), bis hin zu biologischen Teilchen (Bakterien, Sporen, Viren). Vor dem Hintergrund, daß vor allem Bio-Kolloide eher inhomogen aufgebaut sind und einen Wassergehalt bis zu 85 Gew.-% aufweisen, war dieses Ergebnis nicht unbedingt zu erwarten; immerhin beruht die LIBD auf den unterschiedlichen Breakdown-Schwellen von Feststoffpartikel und Dispersionsmittel. Bei sehr kleinen Strukturen wie Viren wird das Signal/Rausch-Verhältnis erwartungsgemäß schlechter; das Detektionslimit liegt mit 10<sup>8</sup> - 10<sup>9</sup> pfu/L im Bereich der Nachweisgrenzen für Polystyrol-Kolloide. Gerade für biologische Proben sind dies sehr hohe Werte; wie jedoch bereits in Kapitel 6.3.3 erläutert, gelten diese Nachweisgrenzen nur für Suspensionen der jeweils reinen Substanzen/Partikelsorte: Die Breakdown-Häufigkeit geht an der Schwellenwert-Konzentration gegen Null, weil die Wahrscheinlichkeit äußerst gering wird, daß sich in endlicher Zeit ein Partikel in das effektive Fokusvolumen bewegt. Prinzipiell kann aber trotzdem jedes einzelne Teilchen einen Breakdown hervorrufen und damit detektiert werden; im Kollektiv mit anderen Partikeln (also einer Teilchenmischung,

wie sie in natürlichen Proben gegeben ist) werden auch Teilchen wie Viren prinzipiell unterhalb ihrer nominellen Nachweisgrenzen miterfaßt. Eine Unterscheidung zwischen anorganischen, organischen oder biologischen Teilchen ist jedoch mittels LIBD nicht möglich.

### 8.3 Vergleich mit konventionellen Methoden zur Partikeldetektion

Ein Vergleich der LIBD-Methode mit der Laserlicht-Abschattung sowie der dynamischen Lichtstreuung (PCS) und mit Trübungsmessungen hat gezeigt, daß sich die für Partikel  $> 1 \mu\text{m}$  gefundenen Trends mittels LIBD oft für Teilchen  $< 1 \mu\text{m}$  fortsetzen. Eine Extrapolation der Daten zu kleineren Partikeldurchmessern zeigt eine gute Übereinstimmung mit den LIBD-Daten (vgl. 7.1 und 7.2). Im Umkehrschluß bestätigt dies die grundsätzliche Anwendbarkeit der LIBD-Methode und zeigt darüber hinaus, daß die Meßergebnisse trotz der bei natürlichen Proben schwer quantifizierbaren Materialeinflüsse aussagekräftig sind.

Die Überlegenheit der LIBD-Methode zeigt sich klar bei Partikeln  $\ll 500 \text{ nm}$ ; in diesem Größenbereich liefern Verfahren wie Laserlicht-Abschattung und Lichtstreuung gerade bei den in natürlichen Wässern vorliegenden geringen Konzentrationen kein verwertbares Meßsignal mehr. Die LIBD erfordert darüber hinaus keinerlei Probenaufbereitung im Sinne einer Artefakte erzeugenden Aufkonzentrierung. Wie in Kapitel 6.3.1 gezeigt werden konnte, werden LIBD-Messungen im Gegensatz zur PCS deutlich weniger durch größere Partikel in einer Probe beeinflusst. Sie sind also weniger intensitätsgewichtet und liefern daher einen realistischeren mittleren Teilchendurchmesser bei multimodalen Partikelgrößenverteilungen.

Der nutzbare Konzentrationsbereich der LIBD-Methode ist – wie bei anderen Verfahren auch – abhängig von der Partikelgröße und reicht von wenigen ng/L (22 nm Polystyrol-Kolloide) bis hin zu einigen mg/L (1020 nm Polystyrol-Kolloide). Da eine Probenverdünnung jedoch in den meisten Fällen kein Problem darstellt, erstreckt sich der dynamische Konzentrationsbereich der LIBD bei Kolloiden von wenigen 10 nm über mehr als 6 Größenordnungen. Bei Teilchen von 1000 nm Durchmesser beträgt er noch rund 2 Größenordnungen.

Die LIBD-Methode hat sich als geeignet erwiesen, Partikel im kolloidalen Größenbereich zu quantifizieren. Sie ergänzt sich damit gut mit anderen Methoden der Partikelmessung und liefert einen wertvollen Beitrag zum Verständnis der Rolle aquatischer Nano-Partikel in natürlichen wie technischen Umgebungen. Für Kolloide im unteren Nanometerbereich und bei geringen Konzentrationen stellt sie die nahezu einzige Methode der direkten, nicht-invasiven<sup>1</sup> Charakterisierung dar.

---

<sup>1</sup> Vergleiche Fußnote in der Einführung von Kapitel 3 auf Seite 16.

## 8.4 Technische Weiterentwicklung der LIBD-Methode

In Europa sind derzeit fünf LIBD-Instrumentierungen bekannt, davon alleine vier im Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, und eine im Forschungszentrum Rossendorf e.V. (Dresden). Im Rahmen dieser Arbeit wurde die am Institut für Technische Chemie, Wasser- und Geotechnologie (ITC-WGT) befindliche Instrumentierung im Laufe eines zweijährigen Projektes unter Berücksichtigung aller neuen methodischen Erkenntnisse weitestgehend automatisiert. Zu diesem Zwecke wurde eine komplett neue Steuerung entwickelt, bestehend aus einem Soft- und einem Hardwareteil.

Die Software auf LINUX-Basis ermöglicht eine weitgehend selbständige Anlagenkalibrierung sowie einen vollautomatischen Meßbetrieb<sup>1</sup>. Eine zentrale Hardware-Steuerung (Nano-Modul) übernimmt die Einstellung und Regelung der Laserpulsenergie, die Zeitsteuerung (Puls-Delay für Kamera-Trigger), sowie die Kontrolle und Überwachung aller weiteren Peripherie-Geräte. Eine sichere Bedienung des Systems ist damit auch für ungeschultes, nicht mit den technischen Hintergründen der Methode vertrautes Personal möglich; auf diese Weise wird das System für einen breiten Anwenderkreis verfügbar. Im Vergleich zu bisherigen LIBD-Instrumentierungen arbeitet das System bei guter Reproduzierbarkeit um etwa einen Faktor 2 - 3 effizienter<sup>2</sup>, zudem ist die Benutzung deutlich komfortabler und steht in Einklang mit der Guten Labor- und Meßpraxis. Das neue System erhielt nicht zuletzt deshalb den Namen NPA/LIBD (*Nano-Particle-Analyzer based on LIBD*).

## 8.5 Anwendung des NPA/LIBD auf Fragestellungen der aquatischen Kolloidchemie

### 8.5.1 Optimierung der Trinkwasseraufbereitung bei der LWBW

Im Rahmen der Untersuchungen zur Flockungsfiltration von Donauwasser des Zweckverbandes Landeswasserversorgung Baden-Württemberg (LWBW) wurde die LIBD-Technik eingesetzt, um auch das kolloidale Größenspektrum an Partikeln zu erfassen. Generell zeigte sich bei den mittels NPA/LIBD und Laserlicht-Abschattung (für Partikel > 1 µm) gemessenen Daten eine Übereinstimmung insofern, als sich beide Methoden gut ergänzten und tendenziell die gleichen Ergebnisse lieferten. Im Bereich der Trinkwasseraufbereitung hat sich der NPA/LIBD aufgrund seiner hohen Empfindlichkeit besonders für Kolloide als wertvolle Analysenmethode zur Charakterisierung der Wasserqualität herausgestellt und war zur Gewinnung von

---

<sup>1</sup> Das System ist echtzeitfähig und kommt ohne weitere Zusatzkomponenten aus. Sowohl bei Software, Hardware als auch dem Aufbau der Instrumentierung wurde großer Wert darauf gelegt, alles so einfach wie möglich zu gestalten. Dies erhöht nicht nur die Fehlersicherheit im Betrieb, sondern reduziert auch die Kosten.

<sup>2</sup> Gemessen an der Anzahl der durchsetzbaren Proben pro Zeiteinheit.

Erkenntnissen hinsichtlich einer Optimierung der Wasseraufbereitung der LWBW hilfreich.

Die in Zusammenarbeit mit der LWBW durchgeführten Untersuchungen an einer parallel zur Großanlage betriebenen Pilotfiltrationsanlage ließen erkennen, daß bei der derzeitigen Filterschüttung und Fahrweise eine Reduzierung der Dosierung von  $\text{FeCl}_3$  als Filtrations-Flockungsmittel von bislang  $\beta_{\text{Fe}} = 0,8 - 1,0 \text{ mg/L}$  auf  $\beta_{\text{Fe}} = 0,6 \text{ mg/L}$  möglich ist, ohne die Qualität des Filtrats signifikant zu beeinträchtigen. Bei einer exemplarischen Variation der Filtergeschwindigkeit wurde keine Verschlechterung des Partikelrückhaltes bei höheren Filtergeschwindigkeiten beobachtet. Dies steht im Widerspruch zur gängigen Literatur (DVGW-Schriftenreihe, 1996), jedoch sind weitere Untersuchungen dieser Art erforderlich, um den Effekt zu bestätigen und die Ursache dafür zu ermitteln (Rausch, 2004).

### **8.5.2 Gewinnung, Aufbereitung und Verteilung von Bodensee-Wasser**

Eine Untersuchung des Partikelspektrums des Bodensees in Abhängigkeit der Wassertiefe und Jahreszeit hat gezeigt, daß Massenkonzentration wie auch Größe der Kolloide saisonal bedingt schwanken: Die höchsten Konzentrationen und größten Durchmesser ( $60 \mu\text{g/L}$ ,  $165 \text{ nm}$ ) traten während der Umschichtung des Sees und des Algenwachstums im Frühjahr auf. Vor und nach diesen natürlichen Prozessen war die Kolloid-Konzentration entsprechend geringer ( $35 \mu\text{g/L}$ ). Für mittels Laserlicht-Abschattung gemessene Partikel  $> 1 \mu\text{m}$  zeigte sich ein ähnlicher Verlauf.

Darüber hinaus wurden vor allem während der thermischen Schichtung des Sees im Sommer 2002 in den oberen, lichtdurchfluteten Bereichen des Epilimnions (0 - 20 m) aufgrund stärkerer biologischer Aktivitäten erwartungsgemäß höhere Partikelkonzentrationen gefunden als im Freiwasserbereich des Hypolimnions (tiefer als 40 m).

In Kombination mit einem vorgeschalteten Ozonungsschritt hat sich die Fe(III)-unterstützte Filtration als sehr effiziente Methode zur Rückhaltung von in Wasser suspendierten Partikeln erwiesen und wird vom Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung seit 1999 in großem Maßstab eingesetzt (Schick et al., 2002b). Alle Untersuchungen zur Wirksamkeit des Verfahrens konnten bislang nur für Partikel mit Durchmessern  $> 1 \mu\text{m}$  durchgeführt werden, da die Teilchenkonzentrationen für konventionelle Analysetechniken zu gering waren. Um zu entscheiden, ob die Filtration für Partikel  $< 1 \mu\text{m}$  gleichermaßen effektiv ist, wurde die LIBD-Methode eingesetzt. Vor dem Hintergrund, daß kolloidale Teilchen Schadstoffe sowie Mikroorganismen sorbieren, Schadstoffe in einigen Fällen selbst Kolloide bilden und biologische Wasserinhaltsstoffe partikulärer Natur sein können, war dies von besonderem Interesse. Die monatlichen Untersuchungen im Zeitraum von Herbst 2001 bis Frühjahr 2003 belegten erstmals, daß der Partikeldurchmesser der Kolloide im Durchschnitt um einen Faktor 6 vermindert wurde, die entsprechende Massenkonzentration um einen Faktor 27. Letzterer entspricht einem Rückhaltegrad

von über 96%; bei Partikeln  $> 1 \mu\text{m}$  betrug er laut SCHICK et al. (2002b) über 99%. Die gewonnenen Erkenntnisse stützen darüber hinaus das mechanistische Bild der Fe(III)-unterstützten Filtration. Bei der Verteilung des aufbereiteten Trinkwassers über ein Rohrleitungsnetz von insgesamt 1700 km Länge konnte keine signifikante Änderung der Partikelpopulation beobachtet werden. Für die Trinkwasseraufbereitung der BWV sind dies sehr gute Erkenntnisse.

Eine Korrelation der Ergebnisse von Laserlicht-Abschattung und NPA/LIBD zeigt nicht nur eine gute Ergänzung der beiden Methoden, vielmehr stützen sich die Meßergebnisse gegenseitig. Dies bedeutet, daß die Methode der Laser-induzierten Breakdown-Detektion ein hohes Maß an Zuverlässigkeit erreicht hat. Gegenüber den sonst üblichen Trübungsmessungen können damit zusätzliche Aussagen über die Kolloid-/Partikelkonzentration, Größen-, Oberflächen- und Volumenverteilung im Rohwasser gewonnen, zeitnah Veränderungen erkannt und bei Bedarf entsprechende Gegenmaßnahmen eingeleitet werden. Generell läßt sich sagen, daß sich die Kombination der Methoden Laserlicht-Abschattung und LIBD gut eignet für:

- die Charakterisierung der in einem natürlichen Gewässer vorhandenen partikulären Inhaltsstoffe, besonders im Zusammenhang mit
- der Optimierung von technischen Prozeßabläufen bei der Wasseraufbereitung, sowie
- der Erfassung und Lokalisierung von nachteiligen Beeinträchtigungen der Wasserbeschaffenheit in einem Verteilsystem.

### **8.5.3 Kolloidrückhalt durch Feinfiltersysteme**

Seit der Novellierung der Trinkwasserverordnung im Jahre 2001 reicht für etliche kleine Wasserversorgungsunternehmen mit Abgabemengen im Bereich von durchschnittlich nur  $10 \text{ m}^3/\text{h}$  anders als bisher eine alleinige Desinfektion des Quellwassers nicht mehr aus. Es wird eine zusätzliche Partikelabtrennungsstufe erforderlich, allerdings steigen mit abnehmender Anlagengröße die spezifischen Investitionskosten für die in der Praxis etablierten, in großtechnischem Maßstab eingesetzten Verfahren der Flockungs- bzw. Schnellfiltration und zunehmend Mikro- und Ultrafiltration. MÜLLER et al. (2004) haben daher Versuche zur Einsetzbarkeit von Feinfiltersystemen für die Trinkwasseraufbereitung durchgeführt; letztere weisen auch bei kleineren Anlagen deutlich geringere spezifische Investitionskosten auf.

Bei Zusatz eines Modelltrübstoffes zum Rohwasser zeigte sich eine ausreichend gute Verminderung der Trübung (und damit Partikelrückhalt), jedoch wurden natürliche Trübstoffe in Abhängigkeit ihrer Eigenschaften teils deutlich schlechter zurückgehalten (geringe Verminderung der Trübung durch die Filtration). Eine Untersuchung unterschiedlicher Feinfiltersysteme verschiedener Hersteller mittels NPA/LIBD zeigte teils signifikante Unterschiede in der Abscheideleistung der Filter

bzw. Filterkombinationen. Der NPA/LIBD erwies sich hierbei als wesentlich empfindlicherer Indikator als die Turbidimetrie und die Partikelmessung mittels Laserlicht-Abschattung. Es konnte ferner gezeigt werden, daß der Partikelrückhalt um so schlechter wurde, je kleiner die Partikel waren. Dies stand in Einklang mit den nominalen Trenngrenzen, die bei den untersuchten Produkten zwischen 1 und 5 µm lagen. Der NPA/LIBD erweiterte im vorliegenden Falle das Spektrum der detektierbaren Partikel und lieferte wichtige Erkenntnisse zur Beurteilung der Filtersysteme.

#### **8.5.4 Kolloidaler Schadstofftransport**

Am teerölkontaminierten Standort "Stürmlinger Sandgrube" in Neureut (Landkreis Karlsruhe) wurde ein relativ weitreichender Transport von PAK durch den unter der Deponie verlaufenden Grundwasserleiter festgestellt. Im umgebenden Sediment war dagegen bereits in deutlich geringerer Entfernung zur Deponie kein PAK mehr nachweisbar. Es wurde daher die Möglichkeit in Betracht gezogen, daß der Schadstoff sorptiv gebunden an Kolloide transportiert wird. Um dies möglichst ohne Beeinflussung der Wasserproben aus dem Aquifer zu überprüfen, wurde der NPA/LIBD eingesetzt. Die gefundene Partikelgröße lag im Bereich von 0,4 bis 4,5 µm, die Konzentration bewegte sich von 0,1 bis 45 mg/L. Elektronenmikroskopische Aufnahmen stützen die mittels NPA/LIBD gewonnenen Erkenntnisse.

Modellrechnungen zeigten, daß die abgeschätzte Partikelpopulation um etwa einen Faktor 1000 zu gering ist, um für den beobachteten hohen PAK-Transport im Grundwasser verantwortlich zu zeichnen (Wege und Klaas, 2002; Wege et al., 2005). Die Schadstofffahne muß daher überwiegend durch gelöste PAK hervorgerufen werden.

#### **8.6 Online-Kopplung des NPA/LIBD mit weiteren Methoden**

Der im Rahmen der technischen Weiterentwicklung der LIBD-Methode implementierte Durchflußmodus ermöglicht die *online*-Aufzeichnung der Breakdown-Häufigkeit in Abhängigkeit der Zeit bzw. des Durchflußvolumens. Eine direkte Kopplung des NPA/LIBD mit einem Gerät zur Partikelgrößenfraktionierung (Sedimentations-Feldfluß-Fraktionierung; SdFFF) hat im Vergleich zur Detektion der Partikel-Peaks mittels UV/VIS zu einer signifikanten Verbesserung der Nachweisempfindlichkeit geführt. Insbesondere im Partikelgrößenbereich von wenigen 100 nm wird die Nachweisempfindlichkeit um mindestens einen Faktor 10 besser; bei den untersuchten Polystyrol-Kolloiden von 152 bzw. 300 nm erstreckte sich der sinnvoll nutzbare Konzentrationsbereich über ca.  $0,5 \cdot 10^2$  bzw. rund  $1,0 \cdot 10^2$  Größenordnungen. Für kleinere Partikeldurchmesser ist die Auflösung des NPA/LIBD primär begrenzt durch das Signal/Rausch-Verhältnis; eine konsequente Optimierung der

SdFFF-Apparatur könnte durch Minimierung des Untergrundrauschens eine Verbesserung um einen weiteren Faktor 10 bewirken.

Das Potential der Instrumentierung als leistungsfähiger *online*-Detektor für Kolloide wurde auch durch direkte Kopplung mit einer Säulenelutionseinheit im Rahmen von Untersuchungen zur Kolloid-Freisetzung aus Hausmüllverbrennungssasche und Bauschutt deutlich. Das NPA/LIBD-System war zu diesem Zweck teils mehrere Tage durchgehend in Betrieb. Im Gegensatz zur Microsoft Windows<sup>®</sup>-basierten Software zur Aufzeichnung von pH-Wert und Leitfähigkeit lief der NPA/LIBD störungsfrei.

Aufgrund der guten Nachweisempfindlichkeit und Systemstabilität ist der NPA/LIBD als *online*-Partikeldetektor für diverse Anwendungen geeignet. In Zukunft ist eine Weiterentwicklung im Sinne einer automatischen, dynamischen Anpassung der Detektionsempfindlichkeit anzustreben, um den praktisch nutzbaren Konzentrationsbereich zu erweitern; ansonsten kommt es bei höheren Konzentrationen zum Übersteuern des Detektors. Durch Einsatz eines vergleichsweise preiswerten piezoelektrischen Detektors anstelle der aufwendigeren optischen Auswertung der Plasma-Ereignisse zur Ermittlung der Breakdown-Häufigkeit könnte die Instrumentierung entsprechend kostengünstig gestaltet werden.

## 8.7 Gesamtbetrachtung

Die Laser-induzierte Breakdown-Detektion stellt eine hochempfindliche Methode zur Charakterisierung aquatischer Nano-Partikel dar. Es konnten in allen Bereichen, in denen die Methode im Laufe der vorliegenden Arbeit eingesetzt wurde, neue Erkenntnisse in Bezug auf Nano-Partikel gewonnen werden. Da Kolloide in natürlichen Aquifern die mengenmäßige Hauptfraktion darstellen, erwies sich die LIBD-Methode als besonders gut zu ihrer Charakterisierung geeignet, da sie ohne Probenvorbereitung auskommt und praktisch nicht-invasiv arbeitet.

Der Breakdown-Prozeß weist eine deutliche Materialabhängigkeit auf. Auch die Partikelgeometrie hat insofern einen Einfluß, als ein mittlerer Durchmesser zwischen der größten und kleinsten Projektionsfläche eines Teilchens bestimmt wird. Im Vergleich zu Lichtstreu-Methoden ist der mittlere Partikeldurchmesser bei Messung multimodaler Partikelgrößenverteilungen mittels LIBD signifikant weniger intensitätsgewichtet, wird also nicht so stark durch vergleichsweise wenige größere Partikel beeinflusst.

Trotz der gemachten Einschränkungen hat sich eine Kalibrierung der Instrumentierung mit Polystyrol-Kolloiden für eine Vielzahl praktischer Anwendungsgebiete als geeignet erwiesen. Dies gilt insbesondere dann, wenn Prozesse untersucht werden, bei denen sich die Zusammensetzung der Probe im Hinblick auf das Partikelmaterial

nicht ändert, z.B. bei Filtrationen oder Speicherung und Transport von Trinkwasser. Sollen Absolutwerte bestimmt werden, so ist die Kenntnis von Probedetails (Material, Dichte und Form) von Vorteil.

Die hohe Empfindlichkeit der LIBD-Methode erfordert ein sauberes Arbeiten und ein umsichtiges Vorgehen bei der Probenahme. Bereits geringe Kontaminationen können das Meßergebnis beeinträchtigen. Wird diesem Umstand Rechnung getragen, dann stellt die LIBD ein wertvolles Instrument dar, um Kolloide in ihrem natürlichen Umfeld ohne Beeinflussung charakterisieren zu können.

Der hohe Automatisierungsgrad und die Stabilität des neu entwickelten *Nano-Particle-Analyzers* auf Basis der LIBD ermöglicht die Nutzung der LIBD-Methode durch einen breiten Anwenderkreis. Auch ein Einsatz der Instrumentierung als hochempfindlicher *online*-Partikeldetektor konnte unter Beweis gestellt werden. Im Vergleich zu konventionellen Verfahren zur Partikeldetektion liefert die LIBD wertvolle Einblicke in die Welt der Kolloide und stellt in dieser Hinsicht eine gute Ergänzung dar. Es bleibt zu hoffen, daß sich diese Analysemethode auf breiterer Front etabliert.

## 9. Anhang

### 9.1 Daten zur NPA/LIBD-Systemumgebung und Screenshots

#### 9.1.1 Softwareumgebung

##### Betriebssystem:

- Debian LINUX, Kernel 2.4.24 (modifiziert u.a. für echtzeitähnlicheres Antwortverhalten (*High Frequency Patch*))

##### Plattform:

- Sun Microsystems Java2 Platform Standard Edition 1.4
- Als Basis für die Webschnittstelle dient der Webserver "Simple"
- Sun Microsystems Java Communications API 2.0 inkl. LINUX-Erweiterungen

##### Zusätzliche Software:

- Firewire-Treiber (LINUX) für Basler Vision Technologies A302fs CCD-Kamera

#### 9.1.2 Hardwareumgebung

##### Leistungsklasse:

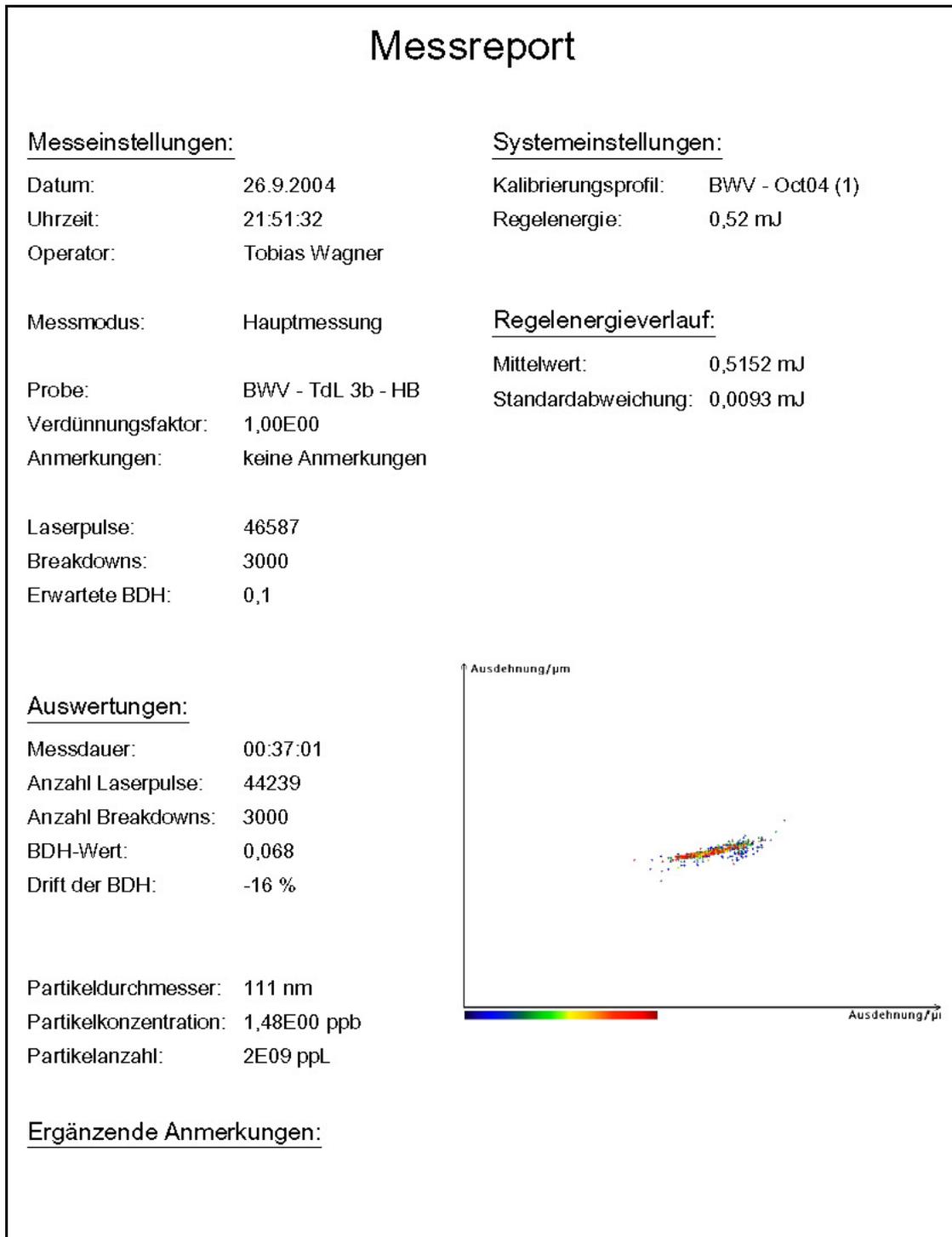
- Prozessorklasse: Intel Pentium 4, 1,8 GHz
- Hauptspeicherklasse: DDR-SDRAM (PC266), 512 MB
- Festplattenspeicherklasse: 80 GB, 7200 rpm (RAID-System)

##### Peripheriedaten/Schnittstellen:

- Firewire (IEEE 1394a)
- LAN (Ethernet 100 Mbit)
- 2x seriell (RS232) für Kommunikation mit Nano-Modul und Bon-Drucker
- Parallel (IEEE 1284-1994)
- PS/2 Mausanschluß (mini-DIN)
- PS/2 Tastaturanschluß (mini-DIN)
- VGA-Monitoranschluß (15polig)

### 9.1.3 Beispiele für NPA/LIBD-Meßreports

Meßreports werden nach jeder Messung automatisch erzeugt und als Adobe Acrobat *PDF*-Datei in das Archiv geschrieben (die Dokumente sind nicht nachträglich editierbar). Es existieren zwei unterschiedliche Typen: Einmal für Standardmessungen, und einmal für Durchflußmessungen.



**Abb. 9.1:** Beispiel eines Meßreports für Standardmessungen.

# Messreport

## Messeinstellungen:

Datum: 28.10.2004  
 Uhrzeit: 22:58:40  
 Operator: Tobias Wagner

## Systemeinstellungen:

Regelenergie: 0,3 mJ

Messmodus: Durchflussmessung

Durchflußrate: 2.19 mL/min

Mittelwertintervall: 600 Schüsse

Probe: FFF / 150&300nm /

Anmerkungen: Regelenergie 0,30

## Regelenergieverlauf:

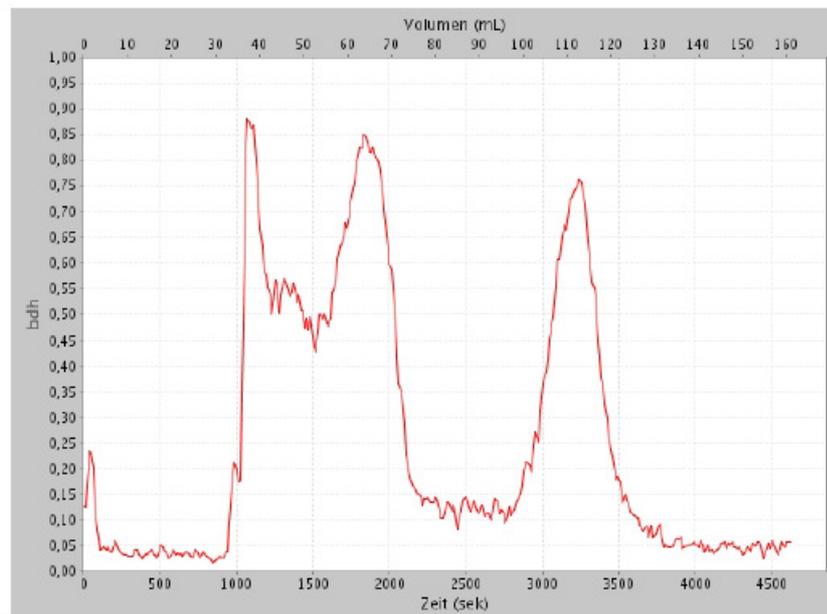
Mittelwert: 0,3101 mJ

Standardabweichung: 0,0088 mJ

## Auswertungen:

Messdauer: 01:36:31

Anzahl Laserpulse: 115423



## Ergänzende Anmerkungen:

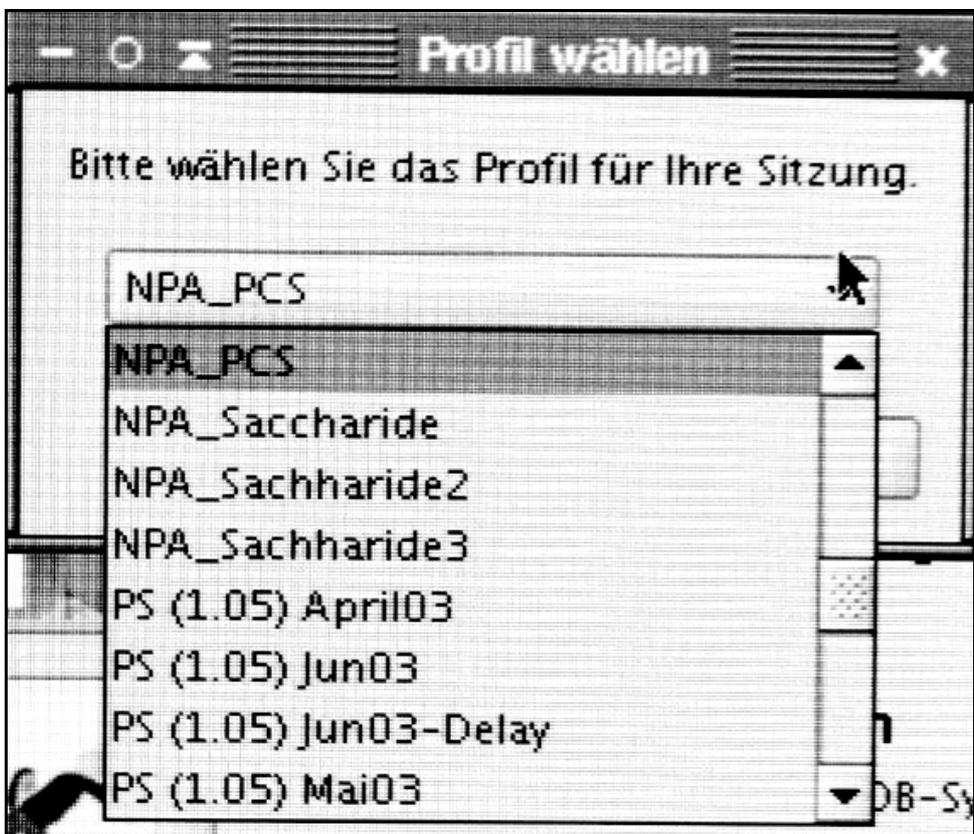
UV-Detektor zeigt kaum Signal

**Abb. 9.2:** Beispiel eines Meßreports für Durchflußmessungen.

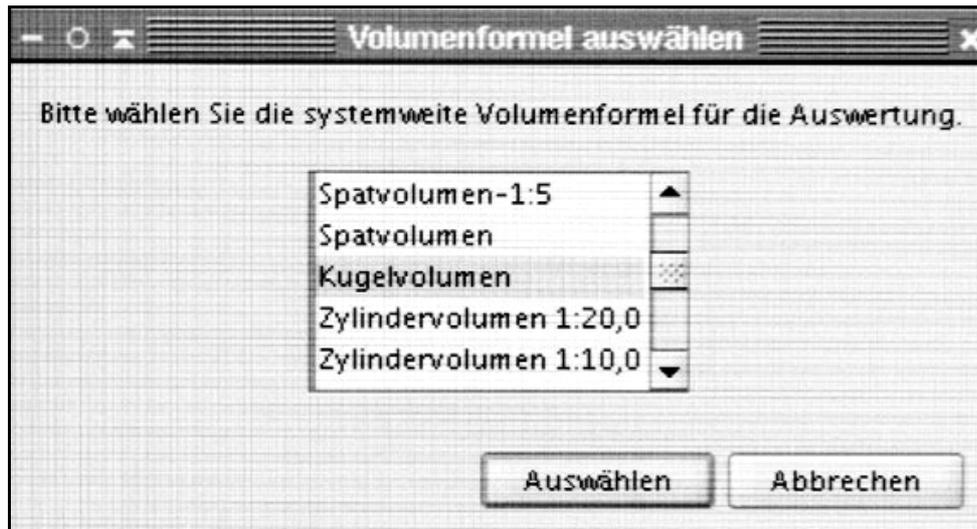
## 9.1.4 Weitere Screenshots der NPA/LIBD-Software



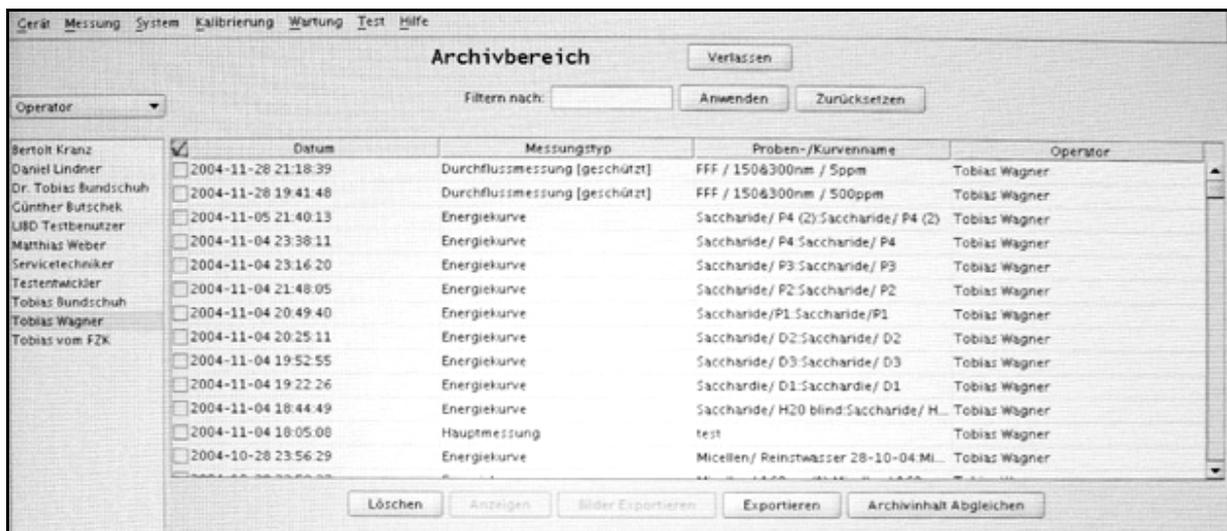
**Abb. 9.3:** Screenshot der Funktionalität "Küvettentest". Mit nur einem Mausklick kann eine Küvette nach dem Spülvorgang auf ihre Reinheit und damit Tauglichkeit für eine Messung überprüft werden. Auf dem Desktop wird dies durch ein grünes (sauber) bzw. rotes (nicht sauber) Symbol dargestellt.



**Abb. 9.4:** Screenshot der Funktionalität "Profil wählen". Je nach chemischer Zusammensetzung der Partikel einer Probe können verschiedene, zuvor angelegte Kalibrierprofile ausgewählt werden, um einen Meßfehler durch Materialeinfluß zu minimieren.



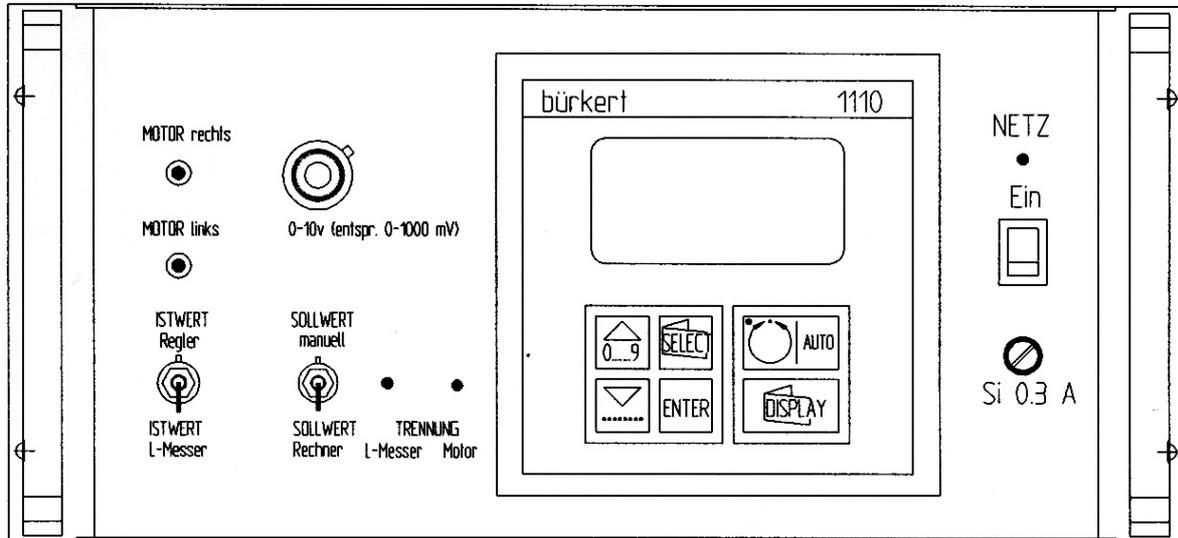
**Abb. 9.5:** Screenshot der Funktionalität "Volumenformel auswählen". Bei der Auswertung berücksichtigt die NPA/LIBD-Software die Partikelform. Jede mathematisch beschreibbare Form kann in das System importiert werden. Standard sind sphärische Partikel.



**Abb. 9.6:** Screenshot des Archivbereichs. Das umfangreiche, auf mehreren redundanten Festplatten (RAID-System) gleichzeitig verwaltete Archiv ermöglicht das Sortieren nach Operator, Datum, Messungstyp, usw. Auch eine Suchfunktion steht zur Verfügung. Im Vergleich zu Microsoft Windows® ist die Programmierung einer derartigen Datenbank unter LINUX aufwendig.

## 9.2 Hardwarebedienung, Anschlußbelegung und Kommunikation

### 9.2.1 Bedienung der zentralen Hardware-Einheit



**Abb. 9.7:** Frontansicht der Hardware-Einheit.

#### Netzschalter

Einschalten der Netzspannung 230 V AC (Netzeingangssicherung 100mA T).

#### Taste Motor rechts/links

Bei Betätigung der Tasten bewegt sich die Lineareinheit und damit der variable Abschwächer (Graukeil) in die jeweilige Richtung.

Achtung: Nach Betätigung muß der Regler wieder auf "Auto" geschaltet werden.

#### Schalter Istwert Regler / Istwert Leistungsmesser

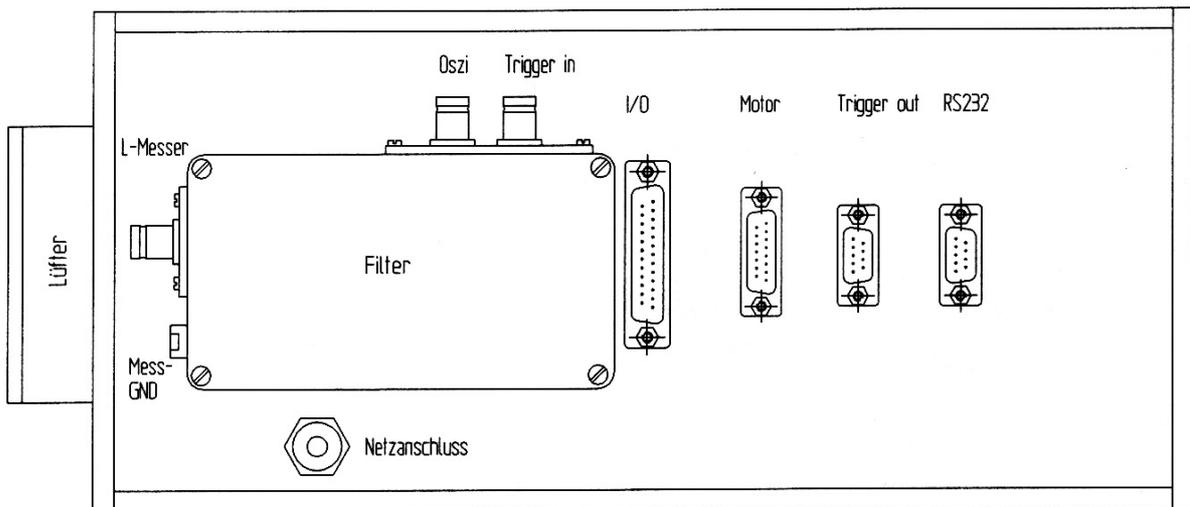
Je nach Stellung des Schalters wird der Leistungsmesser (für Betrieb) oder die Stellung des Linearpotentiometers auf der Lineareinheit (für Wartungszwecke) als Istwert für die Regelung verwendet.

#### Schalter Sollwert manuell / Sollwert Rechner

Mit "Sollwert manuell" kann der Sollwert am darüber liegenden Helipot eingestellt werden. Es können Sollwerte von 10 bis 1000 mV eingestellt werden. Bei Einstellung auf "Sollwert Rechner" wird der Sollwert vom PC über den DAC des Nano-Moduls bereitgestellt.

2x LED: Trennung Leistungsmesser / Motor

Um undefinierte Bewegungen der Lineareinheit im Einschaltfall oder bei Stromausfall zu vermeiden, werden die Motorregelung und der Leistungsmesser verzögert zugeschaltet

**9.2.2 Anschlußbelegung auf der Rückseite**

**Abb. 9.8:** Rückansicht der Hardware-Einheit.

Leistungsmesser (BNC)

Anschluß des Leistungsmessers (pyroelektrischer Detektor) über Koaxialkabel.

Oszilloskop (BNC)

An dieser Buchse kann ein Oszilloskop angeschlossen werden, um den Peak des pyroelektrischen Detektors kontrollieren zu können.

Trigger IN (BNC)

Eingang des Master-Triggersignals vom Laser (5V TTL).

I/O (SubD 15S)

Verbindung zur Peripherie (*Shutter*, Küvettensensor, Probenwechsler).

Motor (SubD 25S)

Verbindung zur Lineareinheit (elektrische Verfahreinrichtung).

Trigger OUT (BNC)

Ausgang des Kamera-Triggersignals. Impulsbreite wählbar von 0,35 - 2,25 ms, Verzögerung zwischen 2,2 und 60 ms.

RS232 (SubD 9S)

Verbindung zum PC über serielle Schnittstelle.

**9.2.3 Kommunikation von PC und Nano-Modul**

Die Kommunikation zwischen PC und Nano-Modul (NaMo) arbeitet konsequent nach dem *Master-Slave*-Prinzip. Es liefert nur auf Anfrage die entsprechenden Daten/Informationen.

Der serielle Anschluß des NaMo ist auf 9600 Baud, keine Parität, 8 Datenbits, 1 Stopbit konfiguriert. Jeder Befehl bzw. Antwort wird mit einem [CR][LF] abgeschlossen. Die Befehlskennung besteht aus 2 Zeichen (Großbuchstaben A-Z oder Ziffer 0-9). Abfragebefehle beginnen mit einem '?' (Fragezeichen, ASCII: 63). Konfigurationsbefehle beginnen mit einem '!' (Ausrufezeichen, ASCII: 33). Antworten des NaMo beginnen mit einem '.' (Punkt, ASCII: 46), gefolgt von der Befehlskennung.

Hinweis: Der eingebaute Stützakku dient zum Erhalt speicherresidenter Daten und dem Betrieb der internen Echtzeituhr. Da das NaMo-Programm erst nach gesetzter Uhrzeit arbeitet (Betriebsanzeige blinkt im Sekundentakt), muß diese nach einem Ausfall des Stützakkus als erste Maßnahme gestellt werden.

**Tab. 9.1:** Befehlsübersicht Nano-Modul.

Anfrage Rechner (+[CR][LF])	Antwort NaMo (+[CR][LF])
<b>?KN</b>	<b>.KNxxx</b> xxx: Knotennummer <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer
<b>?DTnnn</b> Abfrage Datum und Zeit nnn: Knotennummer	<b>.DT Wt, DD.MM.YYYY hh:mm:ss</b> OK Wt: Wochentag DD: Tag MM: Monat YYYY: Jahr hh: Stunde mm: Minute ss: Sekunde <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer
<b>?MAnnn_kk</b> Abfrage des aktuellen Meßwertes nnn: Knotennummer kk: ISORX-Kanal 1..16	<b>.MA_xxxxxxxxxxxx_yy</b> OK x: 12stelliger Meßwert (Exponential-Format) y: Meßstellenstatus <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer

Anfrage Rechner (+[CR][LF])	Antwort NaMo (+[CR][LF])
<b>?SKnnn_mm_ppp</b> Abfrage der Stationskonfiguration nnn: Knotennummer 000..099 mm: Meßstellenummer 00..48 ppp: Meßstellenparameter 000..160	<b>.SK_mm_ppp_x</b> OK mm: Meßstellenummer ppp: Meßstellenparameter x: Inhalt des Parameters (Format unterschiedl.) <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer
<b>?Vlnnn</b> nnn: Knotennummer Abfrage der Versions-Informationen	<b>.VI [Text]</b> OK <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer
<b>?SMnnn</b> nnn: Knotennummer Abfrage PW in Meßposition?	<b>.SM1</b> ja <b>.SM0</b> nein <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer
<b>?FSnnn</b> nnn: Knotennummer Abfrage Küvette detektiert?	<b>.FS1</b> ja <b>.FS0</b> nein <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer
<b>?LSnnn</b> nnn: Knotennummer Abfrage Shutter geschlossen?	<b>.LS1</b> ja <b>.LS0</b> nein <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer
<b>!DTnnn_dd.MM.yyyy.w.hh.mm.ss</b> Anforderung: Datum + Zeit setzen nnn: Knotennummer dd: Tag MM: Monat yyyy: Jahr w: Wochentag (0=So...6=Sa) hh: Stunde mm: Minute ss: Sekunde	<b>.DT</b> OK <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer
<b>!CAnnn</b> nnn: Knotennummer Anforderung: alle Meßwertdatensätze löschen	<b>.CA</b> OK <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer
<b>!CKnnn</b> nnn: Knotennummer Anforderung: alle Konfigurationen löschen	<b>.CK</b> OK <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer
<b>!SKnnn_mm_ppp_x</b> Anforderung: Stationskonfiguration übernehmen nnn: Knotennummer 000..099 mm: Meßstellenummer 00..48 ppp: Meßstellenparameter 000..160 x: Zahlenwert/Text bzgl. Mst.-Parameter	<b>.SK</b> OK <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer
<b>!R1nnn</b> nnn:Knotennummer Anforderung: Shutter schließen	<b>.R1</b> OK <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer
<b>!K1nnn</b> nnn:Knotennummer Anforderung: Shutter öffnen	<b>.K1</b> OK <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer
<b>!CGnnn</b> nnn:Knotennummer Anforderung: Schußzähler starten	<b>.CG</b> OK <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer

Anfrage Rechner (+[CR][LF])	Antwort NaMo (+[CR][LF])
<b>!CCnnn</b> nnn:Knotennummer Anforderung: Schußzähler clear	<b>.CC</b> OK <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer
<b>!CSnnn</b> nnn:Knotennummer Anforderung: Schußzähler Stop	<b>.CS</b> OK <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer
<b>!ESnnn_xxxx</b> nnn:Knotennummer xxxx: [0..4095] Anforderung: DAC-Wert ausgeben/anfahren	<b>.ES_xxxx</b> OK <b>.ERReee</b> eee: Fehlernummer

Um das NaMo (vor der ersten Inbetriebnahme) zu konfigurieren, müssen mittels des **!SK** Befehls alle notwendigen Parameter einmalig an das NaMo übertragen werden. Solange der Stützakku in Ordnung ist, bleiben alle Meßdaten und Konfigurationen auch ohne Betriebsspannung erhalten.

Definierte Fehlernummern:

2	ERR_WRONG_ISX_NODE	falsche Knotenadresse
3	ERR_UNKNOWN_COMMAND	unbekannter Befehl
11	ERR_NO_MORE_DATA	keine weiteren Daten
12	ERR_NO_DATE_SET	kein Datum/Uhrzeit

## 9.3 Allgemeine Fehlerbetrachtung

### 9.3.1 Pipettierfehler

Die zur Kalibrierung verwendeten Polystyrol-Kolloiddispersionen werden aus kommerziell erhältlichen Stammdispersionen durch Verdünnungsreihen hergestellt. Dazu sind bis zu drei Pipettierschritte (Eppendorf Research Pro, Merck Eurolab GmbH) erforderlich. Der entsprechende Pipettierfehler wird durch zehnmaliges Pipetieren der jeweils minimal und maximal einstellbaren Volumina ermittelt. Folgende Tabelle gibt Auskunft über die damit verbundenen Fehler.

**Tab. 9.2:** Pipettierfehler bei minimal bzw. maximal einstellbarem Pipettenvolumen.

Volumenbereich der Pipette	Fehler bei min. Volumeneinst.	Fehler bei max. Volumeneinst.
1,0 $\mu\text{L}$ - 10,0 $\mu\text{L}$	4,0 %	0,6 %
5,0 $\mu\text{L}$ - 100,0 $\mu\text{L}$	1,4 %	1,3 %
50 $\mu\text{L}$ - 1000 $\mu\text{L}$	2,1 %	0,7 %
100 $\mu\text{L}$ - 5000 $\mu\text{L}$	4,0 %	0,4 %

Die Verdünnungsreihen wurden stets so gewählt, daß das Volumen der Pipetten am besten ausgenutzt und der Pipettierfehler dadurch minimiert wurde.

Der Wägefehler der verwendeten Waage (AT261 Delta Range, Mettler-Toledo GmbH) beträgt bis zu einem Gewicht des Wägegutes von 62 g laut Herstellerangabe  $\pm 0,01$  mg, darüber  $\pm 0,1$  mg und ist im Pipettierfehler enthalten.

### 9.3.2 SHG-Kristall des Lasers

Der SHG-Kristall (*second harmonic generator*) bewirkt eine Verdoppelung der Laserfrequenz bzw. eine Halbierung der originalen Nd:YAG-Laserwellenlänge von 1064 nm auf 532 nm. Der Betrieb des Continuum Surelite SL I-20 (Continuum GmbH) im Laufe von drei Jahren hat gezeigt, daß das Gerät nach dem Einschalten nicht immer einen gleichen, reproduzierbar "Zustand" erreicht. Eine der Hauptursachen dafür scheint der SHG-Kristall zu sein; er wird normalerweise nach Inbetriebnahme des Lasers einmal justiert, so daß die beste Lichtausbeute und Strahlprofil erhalten wird. Bereits minimalste Änderungen – etwa die Berührung des Drehknopfes zur Einstellung – haben eine signifikante Auswirkung auf LIBD-Messungen. Da der Kristall im Betrieb durch ein Heizelement auf einer gegenüber Raumtemperatur erhöhten Temperatur gehalten wird, erscheint denkbar, daß sich während des Aufheizvorganges durch leicht unterschiedliche Materialausdehnung im Einzelfall geringfügig verschiedene Positionen des Kristalls relativ zum Laserstrahl ergeben. Bei LIBD-Messungen kann dies einen Fehler in der Partikelgrößenbestimmung von bis zu 50% verursachen. Ohne bauliche Veränderungen scheint

eine Abhilfe nicht möglich; vielmehr ist vor jedem Meßbetrieb eine Überprüfung der aktuellen Kalibrierung mittels einiger Kolloidstandards erforderlich.

Für zukünftige LIBD-Instrumentierungen wäre es sinnvoll, auf temperaturstabile diodengepumpte Laser zurückzugreifen.

## 9.4 Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Beschreibung
<i>A</i>	Querschnittsfläche
<i>A, B</i>	Parameter der linearen Regression
ADC	Analog-Digital-Converter
AF4	Asymmetrische Feldfluß-Fraktionierung
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
blob	Binary Large Object
<i>C</i>	min. Partikelquerschnitt, der einen Breakdown erzeugen kann
<i>c</i>	Konzentration
CCD	Charge Coupled Device
cfu	colony forming units
cm	Zentimeter
CMC	critical micelle concentration
<i>d</i>	Partikeldurchmesser
DAC	Digital-Analog-Converter
dd:hh:mm:ss	Tage, Stunden, Minuten, Sekunden (v.a. bei Softwareeingaben)
Disp.	Dispersion (als Index)
DLVO	Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek
DNA	Desoxyribonukleinsäure
DVGW	Deutsche Vereinigung des Gas- und Wasserfaches e.V.
EDX	Energy Dispersive X-Ray
ESEM	Environmental Scanning Electron Microscope
<i>F</i>	Kraft
<i>f</i>	Linsenbrennweite
FFF	Feldfluß-Fraktionierung
FNU	Formazine Nephelometric Unit
<i>g</i>	Gramm
Gew.-%	Gewichts-Prozent
GLP	Gute Laborpraxis
GMP	Gute Meßpraxis
HMVA	Hausmüllverbrennungsasche
HPLC	High Performance Liquid Chromatography
Hz	Hertz (s <sup>-1</sup> )
ICP-AES	Inductively Coupled Plasma - Atomic Emission Spectroscopy
IR	Infrarot
IUPAC	International Union for Pure and Applied Chemistry
<i>k</i>	Boltzmannkonstante
K	Kelvin
kg	Kilogramm

Abkürzung	Beschreibung
L	Liter
LALS	Low Angle Light Scattering
LIBD	Laser-induzierte Breakdown-Detektion
LIBPD	Laser Induced Breakdown Photoacoustic Detection
LIBS	Laser-induzierte Breakdown-Spektroskopie
LLO	Laser Light Obscuration
$L_z(P)$	Plasma-Zündlänge ( $\pm 3\sigma$ )
m	Meter
$m$	Masse
MALS	Multi Angle Light Scattering
min.	Minute
mJ	Millijoule
mL	Milliliter
mm	Millimeter
mol	Mol ( $6,0225 \cdot 10^{23}$ Teilchen)
mrاد	Millirad (Radiant; $1 \text{ rad} = 180^\circ/\pi$ )
N	Teilchenanzahl
$n(\lambda)$	Brechungsindex bei der Wellenlänge $\lambda$
NaMo	Nano-Modul
Nd:YAG	Yttrium-Aluminium-Granat, dotiert mit Neodym
nm	Nanometer ( $10^{-9}$ m)
NOM	Natural Organic Matter
NPA/LIBD	Nano-Particle Analyzer based on LIBD
ns	Nanosekunden
OIPD	Ozon-induzierte Partikel-Destabilisierung
P	Partikel (als Index)
$P_{A, \text{crit.}}(P)$	kritische Flächenleistungsdichte
PAK	Polyzyklische Aromatische Kohlenwasserstoffe
PCS	Photon Correlation Spectroscopy
PDF	Portable Document File (Dateiformat von <i>Adobe Acrobat</i> )
PEOX	Polyethylenoxid
pfu	plague forming units
ppb	Parts per Billion ( $10^{-9}$ g/g)
ppm	Parts per Million ( $10^{-6}$ g/g)
$R$	Retentionsverhältnis
r	Retention (als Index)
$r$	Abstand des Kanals zum Drehpunkt der Zentrifuge
$r_e (z' = 0)$	Strahltaille
RAID	Redundant Array Of Independent Disks
RNA	Ribonukleinsäure
ROI	Region of Interest

Abkürzung	Beschreibung
SdFFF	Sedimentations-Feldfluß-Fraktionierung
SHG	Second Harmonic Generator
T	absolute Temperatur
t	Tonne
$t$	Zeit
$t^0$	Totzeit Zeit bis zum Auftreten des <i>Void</i> -Peak
TOC	Total Organic Carbon
TTL	Transistor-Transistor Logic
U	Umdrehungen
UV	Ultraviolett
$\langle v \rangle$	Kanalflußgeschwindigkeit
V	Volt
V	Volumen
$V^0$	Totvolumen
$v_r$	Probenzonengeschwindigkeit
VEGAS	Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung
$V_{F,eff}(P)$	effektives Fokusvolumen des Partikels $P$
VIS	Visible Light
$w$	Höhe des FFF-Trennkanals
$W_{Bd}$	Breakdown-Häufigkeit
$x, y, z$	Koordinaten
Å	Ångström ( $10^{-10}$ m)
$\beta_{Fe}$	Massenkonzentration von Eisen(III)
$\lambda$	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Laserwellenlänge</li> <li>• Retentionsparameter der SdFFF</li> </ul>
$\rho$	Dichte
$\rho(X)$	Massenkonzentration von $X$ in $\mu\text{g/L}$
$\sigma$	Standardabweichung
$\Phi$	Feststoffvolumenkonzentration
$\mu\text{m}$	Mikrometer ( $10^{-6}$ m)
$\omega$	Zentrifugendrehzahl

## 9.5 Literaturverzeichnis

AJIRO, T., FUJIMORI, H., MATSUI, T., IZUMI, S.: Particle Size Dependence of Correlation between Plasma Emission Delay Time and Plasma Emission Intensity of Laser Breakdown Induced by a Particle. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 2760 ff. (1992)

BALDAUF, G., BÖCKLE, K., HAMBSCH, B., KIEFER, J., MÜLLER, U., STURM, S.: *Neuartige Kriterien zur Beurteilung der Notwendigkeit und Art von Aufbereitungsmaßnahmen bei Vorliegen mikrobiell belasteter Rohwässer*. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser, Band 19 (ISSN 1434-5765) (2003)

BALDAUF, G., MÜLLER, U., PFÖHLER, E., WITTE, M.: *Voruntersuchungen zum Einsatz von Feinfiltersystemen in Kleinanlagen zur Trinkwassergewinnung*. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser, **Band 24** (ISSN 1434-5765) (2004)

BARTH, H.G., FLIPPEN, R.B.: Particle Size Analysis. *Anal. Chem.*, **67**, 257 ff. (1995)

BbodSchV, *Bundes-Bodenschutz- und Altlastenverordnung*, Berlin (1999)

BERGER, W., KALBE, U., ECKARDT, J., FISCHER, H., JANSKY, H.-J.: Aufbereitung von Referenzmaterialien zur Untersuchung der Eluierbarkeit von Schadstoffen. (Processing of reference materials for examination of contaminant leaching behaviour). submitted for publication in: *AufbereitungsTechnik* (2004)

BERNE, B.J., PECORA, R.: *Dynamic Light Scattering*. J. Wiley & Sons, New York (1976)

BETHGE, H., HEYDENREICH, J.: *Elektronenmikroskopie*. VEB Verlag, Berlin (1982)

BETTIS, J.R.: Correlation among the Laser-Induced Breakdown Thresholds in Solids, Liquids and Gases. *Appl. Opt.*, **31**, 3448 ff. (1992)

BITEA, C., WALTHER, C., KIM, J.I., GECKEIS, H., RABUNG, T., SCHERBAUM, F.J., CACUCI, D.G.: Time-resolved Observation of ZrO<sub>2</sub>-Colloid Agglomeration. *Coll. Surf. A*, **215**, 55 ff. (2003a)

BITEA, C., MÜLLER, R., NECK, V., WALTHER, C., KIM, J.I.: Study of the Generation and Stability of Thorium(IV) Colloids by LIBD Combined with Ultrafiltration. *Coll. Surf. A*, **217**, 63 ff. (2003b)

BOLZ, M., HOFFMANN, W., RUEHLE, W., BECKER, F.: Characterization of Colloids in Primary Coolant Water. *Chem. Nucl. React. Syst.*, **7**, 42 ff. (1996)

BRECH, F., CROSS, L.: Optical micromission stimulated by a ruby maser. *Appl. Spectrosc.*, **16**, 59 ff. (1962)

BUCKAU, G., ARTINGER, R., FRITZ, P., GEYER, S., KIM, J.I., WOLF, M.: Origin and mobility of humic colloids in the Gorleben aquifer. *Appl. Geochem.*, **15**, 171–176 (2000)

- BUDEMEIER, R.W., HUNT, J.R.: Transport of colloidal contaminants in groundwater: Radionuclide migration at the Nevada test site. *Appl. Geochem.* **3**, 535–548 (1988)
- BUFFLE, J., VAN LEEUWEN, H.P.(EDS): *Environmental Particles 2*. Lewis Publishers/CRC Press, Inc., Boca Raton, FL., USA (1993)
- BUFFLE, J., LEPPARD, G.G.: Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. Structure and Behavior of Colloidal Material. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2169 ff. (1995a)
- BUFFLE, J., LEPPARD, G.G.: Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. Key Role of Physical Structures on Analytical Results. *Environ. Sci. Technol.*, **29**, 2176 ff. (1995b)
- BUNDSCHUH, T.: *Entwicklung und Anwendung der Laser-induzierten Breakdown-Detektion zur Quantifizierung aquatischer Kolloide und Actinidenkolloide*. Dissertation, TU München (1999)
- BUNDSCHUH, T. , KNOPP, R. , KIM, J.I.: Laser-induced Breakdown Detection (LIBD) of Aquatic Colloids with Different Laser Systems. *Coll. Surf. A*, **177**, 47 ff. (2001a)
- BUNDSCHUH, T., HAUSER, W., KIM, J.I. , KNOPP, R. , SCHERBAUM, F.J.: Determination of Colloid Size by 2-D Optical Detection of Laser Induced Plasma. *Coll. Surf. A*, **180**, 285 ff. (2001b)
- BUNDSCHUH, T., KNOPP, R., WINZENBACHER, R., KIM, J.I., KÖSTER, R.: Quantification of Aquatic Nano Particles after Different Steps of Bodensee Water Purification with Laser-induced Breakdown Detection (LIBD). *Acta hydrochim. hydrobiol.*, **29 (1)**, 7-15 (2001c)
- BUNDSCHUH, T., WAGNER, T., KÖSTER, R.: Hochsensitive Partikelbestimmung mittels der Laser-induzierten Breakdown Detektion. *Chemie Ingenieur Technik*, **75 (4)**, 386-390 (2003)
- CSOBAN, K., PARKANYI-BERKA, M., JOO, P., BEHRA, P.: Sorption experiments of Cr(III) onto silica. *Coll. Surf. A*, **141**, 347-364 (1998)
- DANILATOS, G.D.: Foundations of Environmental Scanning Electron Microscopy. *Advances in Electronics and Electron Physics*, **71**, 109-250 (1988)
- DEARLOVE, J.P.L., LONGWORTH, G., IVANOVICH, M., KIM, J.I., DELAKOWITZ, B., ZEH, P.: A Study of Groundwater - Colloids and their Geochemical Interactions with Natural Radionuclides in Gorleben Aquifer Systems. *Radiochim. Acta*, **52/53**, 83-89 (1991)
- DEGUELDRE, C., PFEIFFER, H.R., ALEXANDER, W., WERNLI, B., BRUETSCH, R.: Colloid Properties in Granitic Groundwater Systems. I: Sampling and Characterisation. *Appl. Geochem.*, **11**, 677-695 (1996)

DELAY, M., LAGER, T., SCHULZ, H.D., FRIMMEL, F.H.: Leaching behaviour of construction waste material in column leaching tests. submitted for publication in: *Waste Management*, (2004)

DÖRFLER, H.D.: *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. VCH Verlag, Weinheim (1994)

DVGW-Schriftenreihe *Berufsbildung, Kurs 6: Wasseraufbereitungstechnik für Ingenieure* (1996)

DVGW-Arbeitsblatt W 206: *Filtrationsverfahren zur Partikelabtrennung Teil 6: Überwachung mittels Trübungs- und Partikelmessung*, 14 ff. (2001)

EDG, *Environmental Data Germany*. Umweltbundesamt (UBA), Berlin (2002)

EIDEN, S.: Kolloide: alte Materialien, neue Anwendungen. *Nachrichten aus der Chemie*, **52 (10)**, 1035-1038 (2004)

ELIMELECH, M., GREGORY, J., JIA, X., WILLIAMS, R. A.: *Particle Deposition and Aggregation: Measurement, Modeling, and Simulation*. Butterworth-Heinemann, Oxford (1995)

FARMER, VC.: *The Infrared Spectra of Minerals*. Ed. Mineralogical Society Monograph 4, London, 539 ff. (1974)

FERSTL, W.: *Physikalisch-chemische Charakterisierung von Kolloiden in Wasser/Reststoff - Systemen: Kolloidgetragene Schwermetallmobilisierung in Schlacken*. Dissertation, Universität Regensburg (2002)

FUJIMORI, H., MATSUI, T., AJIRO, T., YOKOSE, K., HSUEH, Y., IZUMI, S.: Detection of Fine Particles in Liquids by Laser Breakdown Method. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **31**, 1514-18 (1992)

GIDDINGS, J.C.: A New Separation Concept Based on a Coupling of Concentration and Flow Nonuniformities. *Sep. Sci.*, **1**, 123-125 (1966)

GIDDINGS, J.C.: Parameters for Optimum Separations in Field-Flow Fractionation. *Sep. Sci.*, **8**, 567-575 (1973a)

GIDDINGS, J.C.: The Conceptual Basis of Field-Flow Fractionation. *J. Chem. Educ.*, **50**, 667-669 (1973b)

GIDDINGS, J.C., YANG, F.J., MYERS, M.N.: Flow Field-Flow Fractionation: A Versatile New Separation Method. *Science*, **193**, 1244-2145 (1976a)

GIDDINGS, J.C., YANG, F.J., MYERS, M.N.: Theoretical and Experimental Characterization of Flow Field-Flow Fractionation. *Anal. Chem.*, **48**, 1126-1132 (1976b)

GIMBEL, R.: *Untersuchungen zur Partikelabscheidung in Schnellfiltern*. Dissertation, Universität Karlsruhe (1978)

- GIMBEL, R. D.: *Abscheidung von Trübstoffen aus Flüssigkeiten in Tiefenfiltern*. Habilitation, Bereich und Lehrstuhl für Wasserchemie und DVGW-Forschungsstelle am Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe (1984)
- HAUSER, W., BUNDSCHUH, T.: *Verfahren zur Bestimmung der Größe von Partikeln in einer Lösung*. German Patent No. 198 33 339 (2000)
- HOFMANN, T.: Aquatische Kolloide: Kleine Teilchen – große Wirkung. *Nachrichten aus der Chemie*, **49 (11)**, 1291-1295 (2001)
- HOFMANN, T., BAUMANN, T., BUNDSCHUH, T., VON DER KAMMER, F., LEIS, A., SCHMITT, D., SCHÄFER, T., THIEME, J., TOTSCHKE, K.U., ZÄNKER, H.: Aquatische Kolloide I: Eine Übersichtsarbeit zur Definition, zu Systemen und zur Relevanz. *Grundwasser*, **8**, 203–212 (2003a)
- HOFMANN, T., BAUMANN, T., BUNDSCHUH, T., VON DER KAMMER, F., LEIS, A., SCHMITT, D., SCHÄFER, T., THIEME, J., TOTSCHKE, K.U., ZÄNKER, H.: Aquatische Kolloide II: Eine Übersichtsarbeit zur Probenahme, Probenaufbereitung und Charakterisierung. *Grundwasser*, **8**, 213–223 (2003b)
- HOWE, K.J., CLARK, M.M.: Fouling of Microrfiltration and Ultrafiltration Membranes by Natural Waters. *Environ. Sci. Technol.*, **36**, 3571-3576 (2002)
- ICTVdB: The Universal Virus Database of the International Committee on Taxonomy of Viruses, <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/ICTVdb/>
- KIM, J.I.: Chemical Behaviour of Transuranic Elements in Natural Aquatic Systems. In: FREEMAN, A.J., KELLER, C. (EDS.) *Handbook on the Physics and Chemistry of the Actinides Vol. 4*, North-Holland Press, Amsterdam, 413-455 (1986)
- KIM, J.I., BUCKAU, G., KLENZE, R.: *Natural Colloids and Generation of Actinide Pseudocolloids in Groundwater - Natural Analogues in Radioaktive Waste Disposal*. Graham & Trotman, London (1987)
- KIM, J.I., Actinide Colloid Generation in Groundwater. *Radiochim. Acta*, **52/53**, 71 ff. (1991)
- KIM, J.I., ZEH, P., DELAKOWITZ, B.: Chemical Interaction of Actinide Ions with Groundwater Colloids in Gorleben Aquifer Systems. *Radiochim. Acta*, **57/58**, 147 ff. (1992)
- KIM, J.I.: Actinide Colloids in Natural Aquifer Systems. *MRS Bulletin*, **XIX (12)**, 47-52 (1994)
- KITAMORI, T., YOKOSE, K., SUZUKI, K., SAWADA, T., GOSHI, Y.: Laser Breakdown Acoustic Effect of Ultrafine Particle in Liquids and its Application to Particle Counting. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **27**, 983 ff. (1988)
- KITAMORI, T., YOKOSE, K., SAKAGAMI, M., SAWADA, T.: Detection and Counting of Ultrafine Particles in Ultrapure Water Using Laser Breakdown Acoustic Method. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **28**, 1195-1198 (1989a)

KITAMORI, T., MATSUI, T., SAKAGAMI, M., SAWADA, T.: Laser Breakdown Spectrochemical Analysis of Microparticles in Liquids. *Chem. Lett.*, 2205 ff. (1989b)

KLEIN, T., HÜRZELER, C.: Charakterisierung von Biopolymeren, Proteinen, Partikeln und Kolloiden mit Feldflußfraktionierung. *GIT Laborfachzeitschrift*, **11**, 1224-1228 (1999)

KNOPP, R.: *Laserinduzierte Breakdowndetektion zur Charakterisierung und Quantifizierung aquatischer Kolloide*. Dissertation, TU München (1996)

KNOPP, R., SCHERBAUM, F.J., KIM, J.I.: Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) as an Analytical Tool for the Detection of Metal Ions in Aqueous Solutions. *Fresenius J. Anal. Chem.*, **355**, 16 ff. (1996)

KÖSTER, R., VEHLow, J.: Geochemische Wechselwirkung zwischen Wasser und Reststoffen. Verwertung von Schlacken aus der Abfallverbrennung. *Chemie in unserer Zeit*, **36**, 82-89 (2002)

KWEON, J.H., LAWLER, D.F.: Investigation of membrane fouling by synthetic and natural particles. *Proceedings of IWA International Conference on Nano and Microparticles in Water and Wastewater Treatment, Zurich 22-24 September*, 285-291 (2003)

LAGALY, G., SCHULZ, O., ZIMEHL, R.: *Dispersionen und Emulsionen: eine Einführung in die Kolloidik feinverteilter Stoffe einschließlich der Tonminerale*. Steinkopff, Darmstadt (1997)

LANGE, H.: Comparative Test of Methods to Determine Particle Size and Particle Size Distribution in the Submicron Range. *Part. Part. Syst. Charact.*, **12 (3)**, 148-157 (1995)

LAGER, T., DELAY, M., HAMER, K., FRIMMEL, F.H., SCHULZ, H.D.: Determination and Quantification of the Release of Inorganic Contaminants from Municipal Waste Incineration Ash. submitted for publication in: *Acta Hydrochim. Hydrobiol.* (2004)

MAIER R.M., PEPPER, I.L., GERBA, C.P.: *Environmental Microbiology*. Academic Press, San Diego, 585 ff. (1999)

MCCARTHY, J.F.U., ZACHARA, J.M.: Subsurface transport of contaminants. *Environ. Sci. Technol.*, **23**, 496-502 (1989)

MCDOWELL-BOYER, L.M., HUNT, J.R., SITAR, N.: Particle Transport through Porous Media. *Water Resour. Res.*, **22**, 1901-1921 (1986)

MORALES, M.P.; GONZÁLEZ-CARREÑO, T. ; SERNA, C.J.: The formation of alpha-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> monodispersed particles in solution. *Journal of Material Research*, **7**, 2538-2545 (1992)

MÜLLER, R.H., SCHUHMAN, R.: *Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart, 191 ff. (1996)

- MÜLLER, U., WITTE, M., BALDAUF, G.: Qualitätssicherung in der Wasseraufbereitung. *Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser*, **25**, ISSN: 1434-5765, 103-117 (2004)
- MYERS, D.: *Surfaces, Interfaces and Colloids*. VCH Publishers Inc., New York, Weinheim (1991)
- NUTTAL, H.E., LONG, R.L.: Mobility of Radioactive Colloidal Particles in Groundwater. *Radioactive Waste Management and the Nuclear Fuel Cycle*, **17**, 237 ff. (1993)
- PLASCHKE, M., SCHÄFER, T., BUNDSCHUH, T., NGO MANH, T., KNOPP, R., GECKEIS, H., KIM, J.I.: Size Characterization of Bentonite Colloids by Different Methods. *Anal. Chem.* **73**, 4338 ff. (2001)
- RADZIEMSKI, L.J., CREMERS, D.A.: *Laser-Induced Plasmas and Applications*. Marcel Dekker Inc., New York (1989)
- RAUSCH, A.: *Untersuchungen zur Optimierung der Schnellfiltration bei der Aufbereitung von Donauwasser*. Diplomarbeit, FH Ravensburg-Weingarten (2004)
- RAYLEIGH, J.W.: *Phil. Mag.*, **41**, 107-120, 274-279 (1871)
- ROSSI, P.: *Advances in biological traces techniques for hydrology and hydrogeology using bacteriophages*. Dissertation, Université de Neuchâtel (1994)
- RYAN, J.N., ELIMELECH, M.: Colloid Mobilization and Transport in Groundwater. *Coll. Surf. A*, **107**, 1 - 56 (1996)
- SCHERBAUM, F.J., KNOPP, R., KIM, J.I.: Counting of Particles in Aqueous Solutions by Laser Induced Breakdown Photoacoustic Detection. *Applied Physics B*, **63**, 299-306 (1996)
- SCHICK, R., MÜLLER, R., STABEL, H.-H.: Zur Methodik der Bestimmung von Partikelkonzentration und -größenverteilung im Bodenseewasser. *Vom Wasser*, **90**, 159 – 174 (1998)
- SCHICK, R., WINZENBACHER, R., STABEL, H. H., JEKEL, M.: Improving the efficiency of rapid sandfilters by adding small amounts of ferric salts ( $\beta\text{-Fe} \leq 0.1 \text{ mg/L}$ ). *Water Sci. & Techn.: Water Supply*, **2 (1)**, 191-203 (2002a)
- SCHICK, R., FAIBT, M., STABEL, H.-H.: Erfahrungen mit der weitergehenden Partikelentfernung durch Zugabe geringer Mengen an Eisen-(III)-Salzen bei der Aufbereitung von Bodenseewasser. *Stuttgarter Berichte zur Siedlungswasserwirtschaft*, **Band 167** (2002b)
- SCHIMPF, M., CALDWELL, K., GIDDINGS, J.C.: *Field-Flow Fractionation Handbook*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 4-47, 507-519 (2000)
- STIESS, M.: Systematische Vergleichsversuche mit dem Partikelgrößenanalyse - Gerät CIS 1. *GIT Fachz. Lab.*, **35**, 105 ff. (1991)

STUMM, W.: Chemical Interaction in Practical Separation. *Environ. Sci. Technol.*, **11**, 1066 ff. (1977)

STUMM, W., MORGAN, J.J.: *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Third Edition, John Wiley & Sons, New York (1996)

TOBIASON, J.E., O'MELIA, CH.R.: Physikochemical aspects of particle removal in depth filtration. *J. American Water Works Assoc.* **80 (12)**, 54-64 (1988)

TrinkwV, Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung vom 21. Mai 2001, *Bundesgesetzblatt Teil 1*, **24**, 959 - 980 (2001)

WAGNER, T.: *Aufbau Laser-induzierter Breakdown Methoden zur Untersuchung aquatischer Nano-Partikel (Kolloide)*. Diplomarbeit, Universität Regensburg, (2002)

WALTHER, C., BITEA, C., HAUSER, W., KIM, J.I., SCHERBAUM, F.J.: Laser Induced Breakdown Detection for the Assessment of Colloid Mediated Radionuclide Migration. *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B*, **195**, 374 ff. (2002)

WALTHER, C.: Comparison of Colloid Investigations by Single Particle Analytical Techniques – a Case Study on Thorium-Oxyhydroxides. *Coll. Surf. A*, **217**, 81ff. (2003)

WEGE, R., KLAAS, N.: Stürmlinger Sandgrube: Erkundung und Monitoring. *VEGAS Statuskolloquium 10. Oktober 2002 – Kurzfassungen der Beiträge*, 29-35 (2002)

WEGE, R., WAGNER, T., KLAAS, N., KÖSTER, R.: Contribution of the Particulate Transport of PAH in Groundwater at a Creosote- Contaminated Site. *Abstracts KORESI Workshop* (2005)

WINZENBACHER, R., SCHICK, R., STABEL, H.H.: Zum Mechanismus der durch Fe(III)-Zugabe unterstützten Filtration bei der Aufbereitung von Bodenseewasser. *Vom Wasser*, **93**, 215-238 (1999)

WINZENBACHER, R.: *Untersuchungen zum Filtrationsprozess mit geringen Mengen an Fe(III)-Salzen bei der Aufbereitung von Oberflächenwasser*. Dissertation, Technische Universität Berlin (2000)

YUN, J.-I.: Entwicklung einer Laser-induzierten Breakdown-Spektroskopie zur Charakterisierung von Glasschmelzen und aquatischen Kolloiden. *Forschungszentrum Karlsruhe, Wissenschaftliche Berichte, FZKA 6586*, ISSN 0947-8620 (2001)

## 9.6 Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Technische Chemie, Wasser- und Geotechnologie (ITC-WGT) des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH angefertigt.

Für die freundliche, stets aufmunternde Betreuung möchte ich Herrn Prof. Dr. RAINER KÖSTER herzlich danken. Seine offene Einstellung und die Möglichkeit, das Thema dieser Arbeit in weiten Teilen frei entwickeln zu können, hat einen entscheidenden Anteil am Charakter dieser Arbeit. Sein freundliches Wesen und seine Unterstützung auch in administrativen Fragen hat viele sprichwörtliche Türen geöffnet und ein gutes Arbeitsklima geschaffen.

Herrn Dr. TOBIAS BUNDSCHUH danke ich neben der guten Betreuung vor allem für seine überaus freundschaftliche, produktive Art. Ohne ihn hätte die tägliche Arbeit in vielerlei Hinsicht an Essenz entbehrt.

Viele Personen haben – alle auf ihre Weise – ein für mich entscheidendes Scherflein zu dieser Arbeit beigetragen. Sie alle sind mir wichtig, und es ist mir ein Anliegen, an dieser Stelle nochmals ein herzliches "danke schön" auszusprechen:

Dr. HANNELORE BERNOTAT	Prof. Dr. WERNER KUNZ
Dr. GÜNTER BEUCHLE	Herr DANIEL LINDNER
BTE I&V GmbH & Co. KG	Dr. UWE MÜLLER
Dipl.- Geoökol. MARKUS DELAY	Prof. Dr. ROLF NÜESCH
Frau INGRID EBERHAGEN	Dipl.-Arch. SASKIA OEHMICHEN
Dipl.-Ing. (FH) MICHAEL FAIßT	Dr. ROLAND SCHICK
Dr. RAY FLYNN	Prof. Dr. GEORG SCHMEER
Herr BURKHARD GAFFKE	Dr. THOMAS SCHWARTZ
Dr. BEATE HAMBSCH	DIE SOFTWARESCHNEIDEREI GMBH
Prof. Dr. THILO HOFMANN	Dr. HANS-HENNING STABEL
Dr. MARIAN JANEK	Dipl.-Ing. ANDREAS RAUSCH
Herr OLLI KAKKONEN	Herr MATTHIAS WEBER
Dr. FRANK VON DER KAMMER	Dr. PETER WEIDLER
Prof. Dr. NIKOLAUS KORBER	Dr. RUDI WINZENBACHER

Aufrichtig bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern. Sie haben mich trotz vieler Ideen, Wünsche und Möglichkeiten fortwährend darin bestärkt, diesen Weg zu gehen und mich nach Kräften unterstützt. Dies hat mir sehr geholfen.