

Methodische Weiterentwicklung der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD) und ihre Anwendung auf kolloidchemische Fragestellungen



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

vorgelegt von
Birgit Hetzer
aus Augsburg
2009

Diese Doktorarbeit entstand in der Zeit vom Juli 2005 bis zum Dezember 2008 am Institut für Technische Chemie – Bereich Wasser- und Geotechnologie (ITC-WGT) am Forschungszentrum Karlsruhe GmbH.

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

Einreichung des Promotionsgesuchs am 15. April 2009

Tag des Kolloquiums: 12. Mai 2009

Prüfungsausschuss:

Vorsitzender:	Prof. Dr. Frank-Michael Matysik
1. Gutachter:	Prof. Dr. Rainer Köster
2. Gutachter:	Prof. Dr. Otto Wolfbeis
3. Prüfer:	Prof. Dr. Werner Kunz

ZUSAMMENFASSUNG

Die Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD) konnte in den letzten zwanzig Jahren zu einer etablierten Methode zur quantitativen Charakterisierung von Kolloiden in aquatischen Systemen entwickelt werden. Sie ermöglicht die Bestimmung eines mittleren Kolloid-Durchmessers¹ und der Anzahl- sowie Massenkonzentration (bei bekannter Dichte der Kolloide) in bisher nicht erreichten Größen- und Konzentrationsbereichen. Die Methode basiert auf der selektiven Erzeugung von Breakdowns (Plasma-Ereignissen) im Fokusbereich eines gepulsten Lasers. Die graphische Auswertung der Verteilung von ca. 2500 Breakdown-Ereignissen entlang der Laserstrahlachse ermöglicht einen Rückschluss auf die Größe der Kolloide; die Konzentrationsbestimmung erfolgt in Kombination mit der unabhängig davon bestimmten Größeninformation über die Berechnung der größenabhängigen, statistischen Breakdown-Häufigkeit.

Das Detektionsspektrum der entwickelten Instrumentierung liegt im Bereich zwischen ~ 20 nm und 1000 nm, wobei die Nachweisgrenze abhängig vom Partikeldurchmesser im Bereich von wenigen ng/L (entspricht 10^8 Partikel/L für 20 nm-Kolloide²) bis hin zu einigen mg/L (entspricht 10^7 Partikel/L für 1000 nm-Kolloide¹) reicht. Damit weist die LIBD im Vergleich zu konkurrierenden Methoden auf Basis der Laserlichtstreuung eine um mehrere Größenordnungen höhere Nachweisempfindlichkeit auf, wodurch sie insbesondere bei der nicht-invasiven Charakterisierung von kolloidarmen System bzw. von Kolloiden (Nanopartikeln) unter 100 nm die Methode der Wahl ist.

Die am Institut entwickelte Anlage, der sog. *Nanopartikel-Analysator auf Basis der Laser-induzierten Breakdown-Detektion* (NPA/LIBD), besitzt bereits einen sehr hohen Automatisierungsgrad und verfügt neben einer weitgehend automatischen Anlagenkalibrierung und der Wahlmöglichkeit zwischen verschiedenen Messmodi über eine nahezu vollautomatischen Messbetrieb inklusive kompletter Datenauswertung und Visualisierung, Ausgabe und Archiv-Verwaltung aller ergebnisrelevanter Daten. Ein Schwerpunkt in dieser Arbeit lag in der methodischen Weiterentwicklung auf Basis der bisherigen Funktionalitäten.

Die Bestimmung des mittleren Kolloid-Durchmessers erfolgt über die graphische Auswertung der räumlichen Verteilung aller während einer Messung detektierten Plasma-Ereignisse. Die resultierende Zündlänge $L_z(K)$ entspricht dabei der Ausdehnung der Plasma-Wolke entlang der Laserstrahl-Achse, die 99,7 % aller Ereignisse enthält ($\pm 3 \sigma$). Je größer die Kolloide in der Dispersion sind, desto

¹ Im Laufe dieser Arbeit wird mitunter statt Kolloid-Durchmesser synonym der Begriff Kolloid-Größe verwendet.

² Die Größenangaben beziehen sich hierbei auf Polystyrol-Referenzkolloide, die zur Kalibrierung der Anlage verwendet werden.

ausgedehnter ist der Zündbereich, welcher bisher graphisch durch die Aufzeichnung der Einzelereignisse als Kamerabild dargestellt wurde.

Eine entscheidende Neuerung in diesem Bereich lag in der Einbindung der Histogramm-Analyse zur Auswertung des Zündbereichs und damit verbunden die komplette Implementierung in die Steuerungssoftware. Das Histogramm wird aus dem Kamerabild abgeleitet, in dem die relative Häufigkeit der Plasma-Ereignisse pro Kamera-Pixel (Kanal) gegen die Kamera-Pixel entlang der Laserstrahl-Achse aufgetragen werden.

Ziel war es, mit Hilfe der Histogramm-Analyse der Breakdown-Ereignisse mehr Informationen über das zu vermessende kolloidale System zu erhalten. Dazu wurden systematische Histogramm-Analysen von mono- und bimodalen Dispersionen mit Polystyrol-Referenzkolloiden durchgeführt. Daraus resultierte die Erkenntnis, dass der Histogramm-Schwellwert (der Punkt im Kamerabild, an dem das Histogramm signifikant zu wachsen beginnt) die messbare Kenngröße für den Rand des Zündbereichs darstellt und immer durch die größten in der Probe vorhandenen Kolloide festgelegt wird. Durch Kalibrierung des NPA/LIBD mit den Schwellwerten für verschiedene Kolloid-Durchmesser ist es somit möglich, für polydisperse Proben neben dem mittleren Kolloid-Durchmesser einen Größtpartikeldurchmesser zu bestimmen und damit eine grobe Abschätzung der Partikelgrößenverteilung durchzuführen. Mit diesem Verfahren können Kolloidpopulationen mit einem Größenunterschied von etwa 100 nm problemlos unterschieden werden, wobei die größeren Kolloide bezüglich der Anzahlkonzentration allerdings mindestens zu 10 % in der Mischung vorhanden sein müssen. Zur Anwendung der Größtpartikelbestimmung auf die Untersuchung natürlicher Proben unbekannter Zusammensetzung ist es erforderlich, Systeme höherer Polydispersität und Komplexität zu untersuchen und den Materialeinfluss zu prüfen.

Neben der Histogramm-Analyse wurde durch Einführung einer sog. *Zündlängenstabilisierung* eine Verkürzung der erforderlichen Messzeit realisiert. Ein neuimplementierter Berechnungsalgorithmus berechnet hierzu bei Vorgabe bestimmter Parameter noch während der laufenden Messung die für die Größenbestimmung erforderliche Zündlänge und beendet vorzeitig die Messung, wenn für einen bestimmten (wählbaren) Zeitraum die Standardabweichung unter einem festgelegten Toleranzwert bleibt. Somit kann beim Vermessen kolloidarmer Proben in kürzerer Zeit und damit auch artefaktvermindernd eine ausreichend genaue Quantifizierung durchgeführt werden.

Des Weiteren wurde das sog. *Nanopartikelvolumen* als neue Kenngröße eingeführt. In der Praxis hat sich dieser Parameter, der eine Feststoffvolumenkonzentration darstellt und die Kolloid-Größe und Anzahlkonzentration beinhaltet, als sehr guter Vergleichsparameter bewährt, mit dem beispielsweise die Filtrationseffizienz von Ultrafiltrationsmembranen beurteilt werden kann.

Bezüglich der Möglichkeit, mit der LIBD-Instrumentierung auch *Online*-Messungen durchzuführen, wurde der bestehende *Durchfluss-Modus* optimiert. Im diesem Mess-Modus wird bei konstanter Laserpulsenergie die zeitliche Änderung der Breakdown-Häufigkeit als Maß für die aktuelle Kolloid-Fracht in der durch eine Durchflussmesszelle gepumpte Probe beobachtet. Mit der ermittelten Breakdown-Häufigkeit kann erst dann eine Konzentrationsbestimmung erfolgen, wenn die Größeninformation durch eine Zündlängenbestimmung mit in die Berechnung einfließt. Zu diesem Zweck wurde eine neue Funktionalität zur nachträglichen *Offline*-Auswertung der Breakdown-Ereignisse, die für das Mess-Signal verantwortlich sind, durchgeführt, wobei der Auswertungszeitraum des zugrunde liegenden *Online*-Experiments frei wählbar ist. Vorteil dieser nachträglichen Auswertung ist die Möglichkeit, ein *Online*-Experiment abschnittsweise zu analysieren und nicht-relevante Daten für die Auswertung auszuschließen.

Um die Nachweisempfindlichkeit des NPA/LIBD beim Einsatz als *Online*-Partikeldetektor zu optimieren, wurde eine weitere Variante der *Online*-Messung ins System implementiert. Der *Energieprogressions-Modus* entspricht dem entgegengesetzten Prinzip der Messung im Durchfluss-Modus, da hier die Breakdown-Häufigkeit auf einen konstanten Wert eingeregelt wird, indem die Laserpulsenergie durch einen Regelalgorithmus dynamisch eingestellt wird und sich somit an die aktuelle Partikelfracht einer Probe anpasst. Durch Variation der Regelalgorithmus-Parameter wurde die automatisierte dynamische Energieregulierung für diese Anlage optimiert. Um die Leistungsfähigkeit beider Mess-Modi zu vergleichen, wurde eine trimodale Kolloid-Dispersion mittels Sedimentations-Feldfluss-Fraktionierung (SdFFF) getrennt und der NPA/LIBD als *Online*-Partikeldetektor an die Fraktionierung angeschlossen. Hierbei ergab der Einsatz der Energieprogressionsmessung für niedrig-konzentrierte Kolloid-Populationen in einer polydispersen Probe eine Steigerung der Nachweisempfindlichkeit um etwa eine Größenordnung.

Der zweite Schwerpunkt der Arbeit bestand darin, das hohe Potential der LIBD-Technik mit ihren erweiterten Funktionalitäten als kolloidanalytische Methode durch den Einsatz bei verschiedenen Fragestellungen der aquatischen Kolloidchemie zu belegen.

In Zusammenarbeit mit dem Engler-Bunte-Institut der Universität Karlsruhe wurde der partikuläre Austrag aus zwei verschiedenen Recyclingmaterialien (Hausmüllverbrennungssasche und Bauschutt) untersucht. Mittels der *Online*-Kopplung von Säulenelutions-Experimenten mit dem NPA/LIBD als Partikeldetektor (im Durchfluss-Modus) ist die Partikelfreisetzung in sehr guter zeitlicher Auflösung direkt beobachtbar, wobei eine gute Reproduzierbarkeit der Versuche besteht.

Dass der Partikelaustrag bei beiden Recyclingmaterialien umso höher ist, je länger die vorangegangene Stagnationsphase war, konnte durch Einführung unterschiedlich langer Fließunterbrechungsphasen geklärt werden.

Der Einfluss von Kolloiden auf die Calcitfällung, die in natürlichen Gewässern einen biogenen Prozess zur Selbstreinigung darstellt, wurde ebenfalls mittels Einsatz der NPA/LIBD-Technik analysiert. Im Mittelpunkt der Laborversuche, die in Kooperation mit dem Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung (ZV BWV, Sipplingen) durchgeführt wurden, stand die Untersuchung der Wachstumsgeschwindigkeit von CaCO_3 -Kristallen während eines anorganisch induzierten Fällungsprozesses, wobei filtrierte Bodensee-Rohwasser ohne bzw. mit zudosierten Modell-Kolloiden in unterschiedlicher Größe und Konzentration eingesetzt wurden. Es konnte gezeigt werden, dass die Gesamtoberfläche der im Wasser enthaltenen Partikel und Kolloide (Kristallkeime) einen entscheidenden Einfluss auf die Kristallwachstumsgeschwindigkeit besitzt: Je größer die zur Verfügung stehende Nukleierungsfläche der Kristallkeime ist – egal ob sie durch eine höhere Kolloidkonzentration oder durch die Verwendung größerer Kolloide herbeigeführt wurde –, desto höher ist die resultierende Kristallwachstumsgeschwindigkeit. Folglich handelt es sich bei der biogenen Calcitkristallbildung primär um einen oberflächenkontrollierten Wachstumsprozess.

Die membrantechnologische Aufbereitung von Talsperren- und Oberflächenwässern wird auch in Deutschland zunehmend zur Trinkwasserherstellung herangezogen. Die Filtrationseffizienz und Filtratqualität wurde an vier verschiedenen Standorten, die eine klein- oder großtechnische Membrananlage besitzen, erstmals mittels NPA/LIBD untersucht, indem Membranzu- und Abläufe systematisch bezüglich ihres Kolloid-Inventars charakterisiert wurden. Im Gegensatz zu anderen Standard-Methoden war der NPA/LIBD sensitiv genug, um kleinste Änderungen in der Rohwasserbeschaffenheit bzw. der Filtratqualität zu detektieren. Das neu eingeführte Nanopartikelvolumen hat sich dabei als geeignete Messgröße erwiesen, mit der für die jeweilige Membrananlage ein Eliminierungsgrad bezüglich der Partikelentfernung angegeben werden kann. Die Histogramm-Analyse ist hierbei zur groben Abschätzung einer Partikelgrößenverteilung geeignet.

Im Rahmen eines vom BMBF geförderten Forschungsprojekts erfolgten in Kooperation mit dem Technologiezentrum Wasser (TZW, Karlsruhe) umfassende Untersuchungen zum Foulingpotential von Modellwässern und natürlichen Rohwässern bei der Ultra- und Mikrofiltration. Hierzu wurde eine speziell entwickelte Kleinstmodulfiltrationsanlage (Klemofia) zur Filtration eingesetzt. Aus den ermittelten Daten zur kolloidanalytischen Charakterisierung der Membranzuläufe (mittels LIBD-Messungen im *Offline*-Modus) und aus dem resultierenden Anstieg des Transmembrandrucks als ein messbarer Parameter für das Membranfouling konnten folgende Erkenntnisse gewonnen werden: Kleinere Kolloide (< 100 nm) besitzen einen stärkeren Einfluss auf das Fouling als größere (> 100 nm), sofern es sich um Kolloide aus dem gleichen Material handelt. Anorganische Kolloide spielen dabei insgesamt eine kleinere Rolle als organische; der Einfluss der Konzentration war hierbei bei

allen durchgeführten Versuchen gering. Begleitend wurde eine Analyse mittels ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) und EDX (energie-dispersive Röntgenmikroanalyse) mit entsprechender Membran-Präparationstechnik etabliert, um Membranoberflächen und darauf abgelagerte Fouling-Deckschichten zu untersuchen. Damit war es möglich, auf den Membranoberflächen abgelagerte Kolloide bis zu einer Mindestgröße von 50 - 100 nm bzw. Ablagerungsschichten ab einer Dicke von ca. 1 µm zu visualisieren und eine qualitative Analyse der Elementzusammensetzung (sog. *Element-Mapping*) bei Mischbelägen durchzuführen.

Um mikrobiell belastete Rohwässer mittels Aufbereitung durch Ultra- und Mikrofiltration als Trinkwasser nutzen zu können, muss jederzeit eine hohe Partikeleliminierung durch das eingesetzte Membranverfahren gewährleistet sein. Allerdings fehlen dazu bisher ausreichend sensitive *Online*-Verfahren zur Überwachung der Membranintegrität, so dass bei den Wasserwerken als Sicherheitsstufe nach der Membranfiltration eine Desinfektionsstufe nachgeschaltet ist.

In ersten vielversprechenden Labor-Versuchen wurde die Klemofia-Anlage mit Modell-Wässern und natürlichen Rohwässern beaufschlagt, wobei im Filtrat durch die *Online*-Kopplung mit dem NPA/LIBD kleinste Fluktuationen der Kolloid-Fracht nahezu in Echtzeit detektiert werden konnten. Durch die Einführung der nachträglichen Größenauswertung konnte eine Quantifizierung des Partikel-Durchbruchs erfolgen und daraus eine membranspezifische Durchbruchrate ermittelt werden. Der Einsatz unterschiedlicher Membranmodule mehrerer Hersteller und im Kolloidgehalt variierende Rohwässer zeigte, dass der Partikeldurchbruch sowohl von den Membraneigenschaften (v. a. Porengröße der trennaktiven Membranschicht) als auch von der Qualität des Membranzulaufs abhängig ist.

In diesem Zusammenhang konnte gezeigt werden, dass der NPA/LIBD aufgrund seiner hohen Sensitivität besonders für Kolloide im für die Ultra- und Mikrofiltration relevanten Größenbereich von unter 100 nm ein geeignetes, zukunftsweisendes Verfahren zum *Online*-Monitoring der Integrität von Membranen darstellt und in der Lage ist, auftretende Membrandefekte unmittelbar durch eine messbare Erhöhung der Partikelkonzentration im Membranfiltrat nachzuweisen.

SUMMARY

Since the last twenty years the method of Laser-induced Breakdown Detection (LIBD) has evolved into an established technique for the quantitative characterization of aquatic colloids even at trace concentrations. It is based on the selective generation of breakdowns (plasma events) in the focal area of a pulsed laser beam. The optic evaluation of the spatial distribution of about 2500 breakdown events along the laser beam axis allows the determination of the mean size of the colloids. Information about the size-dependent concentration and number density can be obtained by the statistical frequency of breakdown events (the so-called *breakdown probability*) in combination with the previously obtained particle size.

The current LIBD instrumentation is able to quantify colloids in the size range of ~ 20 nm to 1000 nm. The limit of detection is dependent of the colloid size and lies in the range of a few mg/L for large colloids (e. g. 1000 nm, ~ 10^7 particles/L) and goes down to a few ng/L for small colloids (e. g. 20 nm, ~ 10^8 particles/L). Hence, the Laser-induced Breakdown Detection possesses better detection sensitivity up to several orders of magnitude in comparison to analysis methods based on laser light scattering and is therefore the method of choice for the non-invasive characterization of samples containing very small particles with a very low number density.

The current instrumentation, the so-called Nano-Particle Analyzer based on Laser-induced Breakdown Detection (NPA/LIBD), has already a very high grade of automation and enables both the automatic calibration of the system and the use of alternative measurement modes depending on the application. The data evaluation and the visualization of the results is also a full automatic process. On this basis a first objective of this thesis lay in the further methodical development of this technique.

Until now the mean size determination is carried out with the evaluation of the spatial distribution of all detected breakdowns of a measurement. The resulting ignition length represents the spatial distribution along the laser beam axis which contains 99,7 % of all detected breakdowns. By merging the camera pictures of every single breakdown event during a measurement the ignition length can be displayed graphically. It increases with increasing particle size. An essential improvement was the integration of a histogram analysis process for determining the spatial distribution of breakdowns. It is already fully implemented in the software for automation, so that a histogram can be derived automatically from a corresponding camera picture by plotting the relative frequency of the breakdowns against the camera pixels along the laser beam axis.

Aim of the histogram analysis was to obtain more information about the size distribution of a colloid population. Systematic screening experiments with mono- and bimodal colloidal dispersions showed that the so-called *histogram threshold* – the

point where the histogram starts to rise significantly – is determined by the largest particles. With calibrating the NPA/LIBD system with the threshold values in dependency of the particle size it is possible to estimate the size distribution in a polydisperse sample by comparing the mean size and the size of the largest particles in this sample. Basic condition is that the fraction of large particles is at least 10 % regarding the number density and that the difference in size is about 100 nm between the smallest and the largest colloid population.

Besides the histogram analysis a new established algorithm was implemented in order to reduce the time of measurement needed for a reliable quantification. This algorithm calculates the standard deviation of the ignition length during an ongoing measurement and terminates it when the standard deviation remains under a given value - even if less than 2500 breakdown events are recorded which are usually needed for the evaluation. This feature has proven to be an advantage when very diluted samples have to be characterized as non-invasive as possible.

Furthermore, a new characteristic parameter for colloid dispersions was established. The so-called *Nano-Particle Volume* (NPV) is calculated as the product of the mean size and the number density of the colloids in a sample and is a well-proven parameter for the comparison of processes, which cause a change in the colloidal population of a sample (e. g. filtration processes).

The NPA/LIBD system can be used in an *online*-mode when the sample is pumped through a flow-through cell. In a typical *online*-measurement the periodic change of the breakdown probability which relates directly with the change in size and/or concentration of the colloid population is monitored at constant laser pulse energy. For the optimization of the *online*-measurement mode a new feature was established for the detailed characterization of colloid size and concentration in chosen sections of the recorded breakdown probability signal.

To optimize the sensitivity of the NPA/LIBD as particle-detector a different *online*-mode was developed. The principle of the so-called *energy progression*-mode is directly opposed to the standard mode, as the breakdown probability is kept at a fixed value and the laser pulse energy is dynamically regulated and adapted to the current colloidal content in the sample. The automated dynamic energy regulation was optimized by varying the parameters of the algorithm and tested with analyzing trimodal colloid dispersion after fractionation with sedimentation flow field fractionation. It could be shown that the use of the energy progression-mode resulted in the increase of the sensitivity of about one order of magnitude in comparison to the standard *online*-mode.

The second objective of this thesis lay in the application of the NPA/LIBD with its enhanced functionalities to different issues concerning aquatic colloids in both natural and technical systems.

In cooperation with the Engler Bunte Institute (University of Karlsruhe) the colloid facilitated release of contaminants from bottom ashes (from municipal waste incinerators or construction sites) was investigated. For this purpose column leaching experiments were carried out. For monitoring the particle flow *online* the NPA/LIBD was directly coupled to the column where the results could be obtained with a very good time-resolution and reproducibility. To imitate rain and dry periods in nature which result in long stagnancy periods of the pore water, the experiments were terminated and started again after stopping the elution for different periods of time. It could be proven that the longer the phase of previous stagnation the higher is the release of particles after continuing the elution.

The influence of colloids on the calcite precipitation which is a self-cleaning process observed in many hard water lakes during an immense growth of biomass (“algae bloom”) has also been investigated with NPA/LIBD analysis. The most important mechanisms of formation of calcite crystals were studied by laboratory experiments which have been carried out in cooperation with the “Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung” (Water Supply Association of Lake Constance, Sipplingen). For the experiments filtrated raw water of Lake Constance was used with dosed polystyrene particles of varying size and concentration in order to characterize the growth rate of calcite crystals. It could be shown that the total surface area of the original particles has a decisive influence on the rate of crystal growth: The bigger the available surface for the nucleation process is – no matter if it is caused by a high concentration of small particles or by a lower concentration of large particles –, the higher the resulting growth rate. Thus the biogene calcite precipitation can be mainly considered as a surface-controlled growth process.

In Germany the treatment of surface water by means of membrane filtration (removal of particles and microorganisms) is more and more used for the production of drinking water. The efficiency of filtration and the filtrate quality could be investigated for the first time by NPA/LIBD characterization. The colloidal content was characterized before and after the filtration step at four sites with pilot- and large-scale filtration units. In contrast to other analytical tools the NPA/LIBD technique was sensitive enough to monitor the slightest change in the quality of the raw water or the membrane filtrate. In this context, the new established *Nano-Particle Volume* (NPV) has proven to be an excellent parameter for determining the grade of removal of natural colloids. In addition, the histogram analysis is a very useful tool for a rough estimation of the change in the size distribution of treated surface water.

The aim of another project in cooperation with the Water Technology Center (Karlsruhe) which was financed by the Federal Ministry of Education and Research was the characterization of particulate fouling during low pressure membrane filtration (micro- and ultrafiltration). The experiments were carried out with a small filtration test unit (so-called *Klemofia*) which was especially designed for this project

and equipped with miniature membrane modules for the operation with artificial and natural waters. By characterizing the colloidal content with NPA/LIBD and monitoring the increase of the transmembrane pressure (TMP) due to fouling effects the obtained permeability could be correlated with the number, size distribution and composition of nanoparticles in the feed in order to quantify their fouling potential. The studies with artificial waters have shown that smaller particles (< 100 nm) cause a stronger fouling effect than larger particles (> 100 nm) of the same type of material. Depending on the exact composition and particle size distribution in natural raw waters organic fouling may mask particulate fouling. Accompanying to the filtration experiments an ESEM/EDX-analysis (Environmental Scanning Electron Microscopy in combination with Energy-dispersive X-ray microanalysis) of the membrane surfaces and the deposited fouling layers was established. This allowed the visualization of single nanoparticles down to a minimum size of 50 - 100 nm and fouling layers thicker than about 1 μm and the qualitative analysis of the composition of mixed fouling layers.

To provide drinking water anytime and ensure the removal of particles and microorganisms a disinfection step is integrated after the membrane filtration process in most cases, because until now there is no *online*-method available, which is able to monitor the integrity of membranes sufficiently.

First *online*-experiments in which the Klemofia was directly coupled with NPA/LIBD showed already great promise, that the NPA/LIBD system can detect changes in the filtrate quality in real-time. It is also sensitive enough to distinguish between different membrane types and water sources. The detailed characterization of colloid size and concentration in chosen sections of the *online* experiments allowed an exact quantification of the membrane-specific breakthrough of particles. In this context it could be shown, that acute membrane damages could be detected by observing an increase of the particle concentration in the membrane filtrate immediately especially in the relevant nanoparticle size range below 100 nm. Hence the NPA/LIBD technique turns out to be a trend-setting highly sensitive tool for the *online*-monitoring of the integrity of ultra- and microfiltration membranes.

DANKSAGUNG

An dieser Stelle bedanke ich mich herzlich bei allen Personen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rainer Köster für die Bereitstellung dieses interessanten und vielseitigen Themas und der hervorragenden Arbeitsbedingungen am Institut, seine offene Einstellung und das stets mit hilfreichen Anregungen verbundene Interesse an meiner Arbeit.

Ebenso herzlich danke ich meinem direkten Betreuer Herrn Dr. Tobias Wagner. Neben seiner Professionalität schätzte ich besonders seine motivierende, unterstützende Art und jederzeit konstruktive Kritik, wobei der Spaß an der Forschung nie ausblieb.

Darüber hinaus bedanke ich mich bei Herrn Daniel Lindner, Herrn Mihael Vrbanec und allen weiteren Mitarbeitern der Softwareschneiderei GmbH, die an der Optimierung der Steuerungssoftware des NPA/LIBD beteiligt waren und sie mit großer Begeisterung von der Version „Adler“ bis zum „Ibiscus“ mit vorangetrieben haben.

Im Rahmen des FOULMEM-Projekts fand eine hervorragende Kooperation mit den Mitarbeitern des Technologiezentrum Wasser in Karlsruhe statt, bei der ich einen tiefen Einblick auf das interessante Gebiet der Membrantechnologie erhalten konnte. Besonders herzlich danke ich hierbei Frau Dr.-Ing. Pia Lipp, Herrn Dr.-Ing. Uwe Müller und Herrn Marco „Klemoboy“ Witte. Außerdem bedanke ich mich bei allen übrigen Kooperationspartnern für die gute Zusammenarbeit.

Weiterhin gilt ein besonderer Dank den Mitgliedern der Abteilung „Physikalisch-chemische Interaktion an Grenzflächen“, speziell meinem Bürokollegen Jens Bolle, Carla Calderon, Marcel Riegel und Martin Silvestre für ihre Freundschaft, fachliche Unterstützung und die tolle, unvergessliche Arbeitsatmosphäre.

Schließlich möchte ich meine Dankbarkeit gegenüber meiner Familie und meinem Freund Roland für ihre Geduld und unentwegte Unterstützung aussprechen.

INHALTSVERZEICHNIS

1	EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG	1
2	STAND DER FORSCHUNG	3
2.1	Eigenschaften aquatischer Kolloide	3
2.2	Relevanz von Kolloiden in aquatischen Systemen	4
2.3	Methoden zur Kolloidcharakterisierung und Quantifizierung	5
2.3.1	Bildgebende Methoden	5
2.3.2	Methoden auf Basis der Laserlicht-Abschattung bzw. -Streuung	7
2.3.3	Methoden zur Größenfraktionierung	9
2.3.4	Vergleich der Nachweisgrenzen verschiedener Analytikmethoden	11
3	THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER LASER-INDUZIERTEN BREAKDOWN-DETEKTION (LIBD)	12
3.1	Der Breakdown-Prozess	12
3.2	Mathematisch-theoretische Grundlagen der LIBD	14
4	AUFBAU UND KALIBRIERUNG DER LIBD-INSTRUMENTIERUNG	18
4.1	Experimenteller Aufbau	18
4.2	Kalibrierung der Anlage mittels Polystyrol-Referenzstandards	21
4.2.1	Bestimmung der Standardregelenergie	21
4.2.2	Größenkalibrierung	23
4.2.3	Konzentrationskalibrierung	25
5	WEITERENTWICKLUNG DER NPA/LIBD-METHODE	30
5.1	Weiterentwicklung der Steuerungs- und Analysen-Software	30
5.2	Weiterentwicklung der softwaregesteuerten Auswertung	32
5.2.1	Histogramm-Auswertung von Breakdown-Ereignissen	32
5.2.2	Bestimmung der auswertungsrelevanten Histogrammdaten	34
5.3	Ansatz zur Bestimmung des Größtpartikeldurchmessers für polydisperse Kolloidsuspensionen auf Basis der Histogramm-Analyse	40
5.3.1	Monodisperse Systeme	40
5.3.2	Polydisperse Systeme	43

6	EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN AN KOLLOIDALEN MODELL-SYSTEMEN	47
6.1	<i>Offline</i> -Messungen	47
6.1.1	Messzeitverkürzung durch Zündlängenstabilisierung	47
6.1.2	Einführung des Nanopartikelvolumens als neue Kenngröße	49
6.2	Kopplung des NPA/LIBD mit einer Vorfraktionierung auf Basis der SdFFF-Technik	50
6.2.1	Funktionsprinzip der SdFFF	51
6.2.2	Praktische Durchführung einer Fraktionierung mittels SdFFF	52
6.3	<i>Online</i> -Messungen	55
6.3.1	Durchfluss-Modus	56
6.3.2	Energieprogressions-Modus	58
6.3.3	Größenauswertung von <i>Online</i> -Messungen	61
7	ANWENDUNG DER NPA/LIBD-MESSTECHNIK AUF KOLLOIDCHEMISCHE FRAGE- STELLUNGEN	63
7.1	Partikulärer Austrag aus Recyclingmaterialien	63
7.1.1	Grundlagen und Ziel der Untersuchungen	63
7.1.2	Experimentelle Durchführung der Perkolationsexperimente	65
7.1.3	Verhalten des Partikelaustrags nach verschiedenen langen Fließunterbrechungsphasen	67
7.1.4	Zeitliche Abhängigkeit des Partikelaustrags	69
7.1.5	Untersuchung der Elementzusammensetzung	71
7.2	Biogene Calcitfällung in Seen	75
7.2.1	Grundlagen und Ziel der Untersuchungen	75
7.2.2	Experimentelle Durchführung der Calcitfällung im Labor-Reaktor	77
7.2.3	Einfluss natürlicher Kolloide in filtriertem Bodenseewasser auf die Calcitfällung	79
7.2.4	Einfluss von Modell-Kolloiden auf die Calcitfällung	85
7.3	Untersuchung des Rückhaltevermögens von Membranfiltrationsverfahren im Vergleich zu konventionellen Aufbereitungsmethoden	90
7.3.1	Grundlagen	90
7.3.2	Parameter zur Charakterisierung von Membranen	94
7.3.3	Parameter zur Charakterisierung von Membrananlagen	98
7.3.4	Untersuchung des Rückhaltevermögens verschiedener UF- Membrananlagen mittels NPA/LIBD	100

7.4	Untersuchungen zum Kolloideinfluss auf das Membranfouling	117
7.4.1	Grundlagen	117
7.4.2	Einsatz einer Labor-Membranfiltrationsanlage (Klemofia)	120
7.4.3	Untersuchung des Foulingpotentials verschiedener Rohwässer mittels Klemofia und NPA/LIBD	122
7.4.4	Untersuchungen zum Fouling von UF/MF-Membranen mittels ESEM und Lichtmikroskopie	132
7.5	<i>Online</i> -Monitoring der Membranintegrität mittels NPA/LIBD	143
7.5.1	Grundlagen	143
7.5.2	Integritätstests mit Membranmodul Typ A	146
7.5.3	Integritätstests mit Membranmodul Typ B	150
7.5.4	Integritätstests mit Membranmodul Typ C	152
8	ANHANG	157
8.1	Daten zur NPA/LIBD-Systemumgebung	157
8.1.1	Menüstruktur der Steuerungs-Software	157
8.1.2	Archiv	162
8.1.3	Webschnittstelle	163
8.1.4	Kalibriermenü und Kalibrierfunktionen	164
8.1.5	PDF-Messreport	165
8.2	Allgemeine Fehlerbetrachtung	166
8.2.1	Fehler bei der Einstellung der Referenzkolloidkonzentrationen	166
8.2.2	Fehlerabschätzung der verwendeten Messmethoden	166
8.3	Symbolverzeichnis	167
8.4	Abkürzungsverzeichnis	169
8.5	Literaturverzeichnis	171

1 EINLEITUNG UND ZIELSETZUNG

Die Nanotechnologie gilt als Schlüsseltechnologie des 21. Jahrhunderts und befasst sich neben der grundlegenden Erforschung von nanoskaligen Strukturen und den damit verbundenen besonderen Eigenschaften insbesondere mit der Umsetzung dieser Erkenntnisse zur Herstellung neuer funktioneller Werkstoffe und Materialien. Schon heute kommen nanotechnologische Entwicklungen in der Industrie zum Einsatz, indem nanopartikuläre Stoffe in vielen Bereichen wie z. B. der Elektrotechnik, im Automobilbau, in Farbsystemen oder kosmetischen und pharmazeutischen Produkten eingesetzt werden. Auch in der Umwelttechnik bieten sich einige potentielle Anwendungsfelder, wie z. B. im Bereich der Katalyse, der Sensorik, der Oberflächenbeschichtung, der Trenn- und Aufbereitungsverfahren sowie der Energiesysteme (Solartechnik etc.) [UMWELTMINISTERIUM BADEN-WÜRTTEMBERG 2004]. Für alle nanotechnologischen Einsatzgebiete besteht die Notwendigkeit, die hergestellten Produkte mit einer geeigneten Analytik auch ausreichend charakterisieren zu können.

In aquatischen Systemen stellen Nanopartikel bzw. allgemein Kolloide – also Partikel, die im Größenbereich von 1 nm bis 1 μ m liegen – zahlenmäßig die größte Partikelpopulation dar. Sie spielen aufgrund ihrer Lage im Übergangsbereich zwischen fester Materie und gelösten Molekülen und ihrer hohen Sorptionsfähigkeit eine wichtige Rolle beim Stofftransport in natürlichen Gewässern. Somit werden z. B. auch Aufbereitungstechniken, die diese Wasser-Ressourcen zur Trinkwasseraufbereitung verwenden, beeinflusst. In diesem Zusammenhang stellt der zunehmende Eintrag synthetischer Nanopartikel in den Wasserpfad ein noch nicht quantifizierbares Risiko dar, da aufgrund des relativ jungen Entwicklungsstands der Nanotechnologie beispielsweise Erkenntnisse über die Langzeiteffekte synthetischer Nanopartikel fehlen [HEUBACH und ANGERER 2007]. Daraus ergibt sich, dass zur Aufklärung dieser Prozesse die Kenntnis der Zusammensetzung, Größe und Konzentration der (natürlichen und synthetischen) Kolloide von großer Bedeutung ist. Zur Analyse kolloidaler Systeme ist oft eine Kombination komplementärer Analysetechniken erforderlich. Neben bildgebenden Methoden und Verfahren zur Größenfraktionierung eignen sich aufgrund der Empfindlichkeit von kolloidalen Dispersionen vor allem nicht-invasive Analysemethoden auf Basis der Lichtstreuung, wobei allerdings die Nachweisempfindlichkeit dieser „Standardmethoden“ zur Charakterisierung von natürlichen Systemen häufig nicht ausreicht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde vor allem die Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD) zur Kolloidanalyse eingesetzt. Die LIBD-Technik wurde Ende der achtziger Jahre ursprünglich zur Detektion von Kolloiden in Reinstwässern der Halbleiter-

industrie entwickelt, wobei eine Quantifizierung bezüglich Größe und Konzentration zu diesem Zeitpunkt noch nicht möglich war [FUJIMORI et al. 1992].

Mitte der neunziger Jahre wurde die Technik am Forschungszentrum Karlsruhe GmbH im Institut für Nukleare Entsorgung (INE) aufgebaut und weiterentwickelt, wobei der Fokus der Forschungsarbeiten auf der Bestimmung von Actiniden-Verbindungen im Rahmen der Endlagersicherheitsforschung für radioaktiver Abfälle lag [Kim et al. 1992]. Die Quantifizierung von Kolloiden wurde erst durch die Arbeiten von BUNDSCHUH und HAUSER zur Entwicklung 2D-optischen Breakdown-Detektion umsetzbar. Damit war erstmals eine konzentrationsunabhängige Partikelgrößenbestimmung möglich [BUNDSCHUH 1999].

Ab dem Jahr 2001 wurde am benachbarten Institut für Technische Chemie / Bereich Wasser- und Geotechnologie in der Arbeitsgruppe von R. Köster eine weitere Instrumentierung, der *Nanopartikel-Analysator* auf Basis der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (NPA/LIBD), aufgebaut. Das Ziel lag in der Anwendung der Methode auf umweltrelevante und wassertechnologische Fragestellungen. Außerdem wurde bei der Entwicklung dieser Anlage ein hoher Automatisierungsgrad sowohl bezüglich des Messbetriebs als auch der Datenauswertung erreicht. Dies ermöglichte den Einsatz dieser Methode für Routineanalysen und einen breiteren Anwenderkreis.

Aufbauend auf der bisherigen Entwicklung der NPA/LIBD-Methodik lassen sich die Ziele dieser Arbeit in zwei größere Abschnitte gliedern:

Als erster Schwerpunkt sollte das software-gestützte Auswertungsverfahren der bestehenden LIBD-Instrumentierung optimiert und erweitert werden, um durch die Wahl verschiedener verfügbarer Mess-Modi und die Umsetzung neu erlangter methodischer Erkenntnisse für verschiedene kolloidchemische Fragestellungen optimal und effizient bearbeiten zu können. In diesem Zusammenhang wurde zur Analyse auswertungsrelevanter Daten eine Histogramm-Analyse implementiert und ihre Anwendbarkeit durch systematische Untersuchungen an Modell-Systemen überprüft. Weiterhin sollte ein neuentwickelter *Online*-Messmodus eingesetzt werden und die damit erwartete Steigerung der Messempfindlichkeit ausgelotet werden.

Das zweite Ziel der Arbeit bestand darin, das Anwendungsfeld der LIBD-Technik durch Einsatz bei verschiedensten kolloidchemischen Fragestellungen zu erweitern und ihr hohes Potential für die Praxistauglichkeit zu belegen.

2 STAND DER FORSCHUNG

2.1 Eigenschaften aquatischer Kolloide

In wässrigen Systemen werden die darin dispergierten Feststoff-Partikel, deren Durchmesser im Bereich von 1 nm bis 1 μm liegt, als aquatische Kolloide bezeichnet [DÖRFLER 1994]. Sie stellen den Übergangsbereich zwischen gelöster und fester Materie dar, wobei die chemische Zusammensetzung der Kolloide unterschiedlicher Natur sein kann:

- Zu den anorganisch Kolloiden zählen beispielsweise Tonminerale, Silikate, Carbonate sowie Oxide und Hydroxide (z. B. Fe_2O_3 , Al_2O_3 , MnO_2). Der Entstehung dieser Kolloide liegen viele Mechanismen zugrunde, angefangen von Gesteinsverwitterung, Sekundärmineralbildung bis hin zu komplexen Lösungs- und Fällungsprozessen.
- Organische Kolloide wie z. B. Humin- und Fulvinsäuren (NOM) entstehen durch den Abbau von biologischem Material pflanzlicher und tierischer Herkunft (sog. *Humifizierung*). Auch Substanzen, die von Mikroorganismen ausgeschieden werden (z. B. Polysaccharide, Proteine), gehören zu dieser Klasse.
- Zur dritten Gruppe, den „Bio-Kolloiden“ zählen schließlich Mikroorganismen wie Bakterien und Viren, sowie Pilze, Sporen, Algen und Zysten [HOFMANN et al. 2003a, HOFMANN 2004].

In Abb. 2.1 ist hierzu die Einordnung des kolloidalen Größenbereichs ins Größenspektrum natürlicher und anthropogener Bodenbestandteile gezeigt, welche in natürliche Gewässer eingetragen werden können. Die in der Wasseranalytik häufig verwendete Größenangabe von 0,45 μm als Trenngrenze zwischen gelöster und partikulärer Materie durchschneidet hier direkt den kolloidalen Übergangsbereich [BURBA et al. 1998].

Abgesehen von der Definition über die Größe und der obigen Einteilung der Kolloide in verschiedene Stoffklassen stellt der Begriff „Kolloid“ nicht nur eine Stoffeigenschaft dar, sondern er beschreibt auch einen Systemzustand. Bei allen kolloidalen Systemen – egal welcher Herkunft, chemischen Zusammensetzung oder Form – dominieren die Oberflächeneigenschaften über die Festkörpereigenschaften. Je kleiner die Kolloide sind, desto größer ist die spezifische Oberfläche³. Somit spielen Prozesse, die an der Oberfläche von Kolloiden stattfinden, wie z. B. Adsorptionsprozesse oder chemische Reaktionen, eine viel bedeutendere Rolle als im kompakten makroskopischen Festkörper.

³ In der Praxis gibt die spezifische Oberfläche an, welche Oberfläche ein Gramm eines bestimmten Materials besitzt; dementsprechend wird die Einheit in m^2/g angegeben.

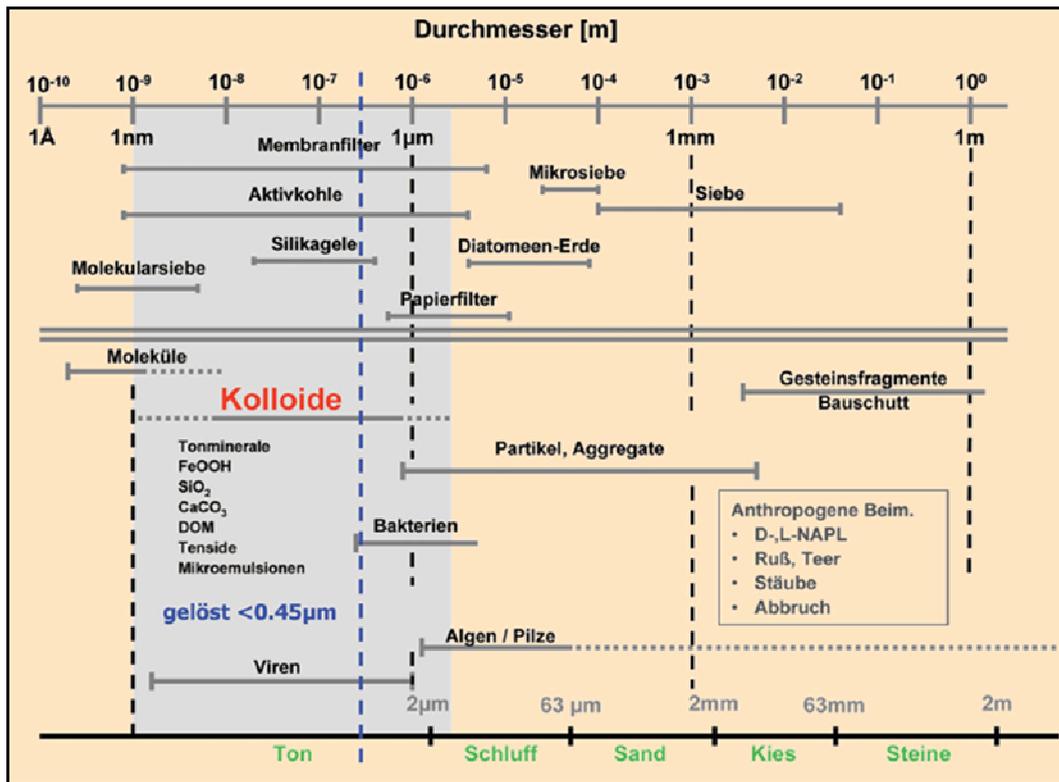


Abb. 2.1: Einordnung der Kolloide in das Größenspektrum natürlicher und anthropogener Boden- und Wasserbestandteile (entnommen aus [HOFMANN 2004]).

2.2 Relevanz von Kolloiden in aquatischen Systemen

Aufgrund der Dominanz der Oberflächeneigenschaften finden Kolloide auf immer mehr Gebieten Einsatz in der Industrie, wie beispielsweise im Bereich der Lack-, Farben-, und Beschichtungstechnik und auch bei der Herstellung von kosmetischen und pharmazeutischen Produkten und Lebensmitteln [EIDEN 2004].

Aber auch in der Natur – insbesondere in natürlichen aquatischen Systemen – spielen Kolloide seit jeher eine dominierende Rolle, da sich aus ihrer Stellung zwischen gelöster und fester Phase besondere physiko-chemische Eigenschaften ableiten. Durch ihre große spezifische Oberfläche wird damit beispielsweise eine Sorption von ebenfalls im Wasser enthaltenen Schadstoffen ermöglicht⁴. Da Kolloide im Gegensatz zur Flüssigkeit nicht in die kleinen Porenräume der Geomatrix eindringen können (durch Größen- oder Ladungsausschluss), können Schadstoffe im kolloidal gebundenen Zustand über größere Distanzen als erwartet transportiert werden. Bedingung hierfür ist, dass die kolloidalen Wasserinhaltsstoffe in ausreichend hoher Konzentration vorhanden und im vorliegenden geochemischen Milieu

⁴ Besonders für organische Stoffe, wie z. B. hochsorptive Substanzen wie Dioxine, Furane oder polyzyklische aromatische Kohlenwasserstoffe (PAKs) stellt der kolloidale Transport den Hauptmechanismus der Stoffverlagerung in aquatischen Systemen dar [HOFMANN 2004].

stabil sind, ihre Wechselwirkung mit dem Schadstoff weitestgehend irreversibel ist und eine höhere Mobilität als die sorbierte Substanz aufweisen [McCARTHY und ZACHARA 1989, RYAN und ELIMELECH 1996, KRETZSCHMAR et al. 1999]. Abgesehen von der Adsorption an natürliche Kolloide neigen polyvalente Schwermetallionen wie z. B. Fe(III) und Actinidionen in der tetravalenten Oxidationsstufe (z. B. Th(IV), U(IV) und Pu (IV)) zur sog. *Eigenkolloidbildung* und können somit in der mobilen Phase stabilisiert werden, was wiederum zu einer Erhöhung der Mobilität führen kann [KIM 1991 und 1994, LIESER und HILL 1992].

Andererseits besitzen Kolloide im Hinblick auf die Wasserqualität auch positive Eigenschaften, da Schadstoffe durch die Sorption an das Trägermaterial gebunden werden und somit die Aktivität der Schadstoffe und die Bioverfügbarkeit vermindert wird. Dieses Prinzip macht man sich beispielsweise bei der Flockung zur Trinkwasseraufbereitung zunutze, welche auf der Hydrolyse von zudosierten Fe(III)- bzw. Al(III)-Salzen als Flockungsmittel basiert [WINZENBACHER et al. 1999].

2.3 Methoden zur Kolloidcharakterisierung und Quantifizierung

Kolloidale System befinden sich weitestgehend in einem metastabilen Zustand, so dass für die aussagekräftige Charakterisierung nicht-invasive Verfahren zu bevorzugen sind, damit eine Veränderung der originalen Kolloidpopulation und die Bildung von Artefakten weitestgehend vermieden werden kann. Je nach Fragestellung führt oft erst eine Verknüpfung verschiedener Analytikmethoden zum Erfolg, um beispielsweise Aussagen über Größe, Konzentration, chemische Zusammensetzung und Oberflächenladung von Kolloiden machen zu können.

Zum Überblick sind im Folgenden gängige in dieser Arbeit erwähnte und verwendete Methoden und Analyseverfahren zur Detektion und Größenfraktionierung von Kolloiden kurz beschrieben. Auf die Laser-induzierte Breakdown-Detektion wird ab Kapitel 3 ausführlich eingegangen.

2.3.1 Bildgebende Methoden

2.3.1.1 Rasterelektronenmikroskopie

Bei der Elektronenmikroskopie ist das Auflösungsvermögen so hoch, dass Kolloide bis in einen Größenbereich von unter 10 nm sichtbar gemacht werden können, so dass Größe und Morphologie bestimmt werden können [BETHGE und HEYDENREICH 1982, BUFFLE und LEPPARD 1995]. In gewissem Rahmen ist auch eine Konzentrationsbestimmung durch Auszählen der Kolloide mittels sog. *Image Analysis* (IA) durchführbar.

Am häufigsten wird heutzutage die Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) angewandt, wobei die Untersuchungen unter einem Hochvakuum ($\leq 10^{-8}$ bar) stattfinden und die Proben bzw. Probenoberfläche leitfähig sein müssen. Die Probenpräparation kann sich dementsprechend sehr aufwändig gestalten. Zusätzlich können eine Vielzahl von Artefakten durch die Schritte der Probenpräparation (Abtrennung der Kolloide aus dem Dispersionsmittel mittels Ultrafiltration oder Ultrazentrifugation, Fixierung und Trocknung, Bedampfung mit einer leitfähigen Schicht aus Gold oder Graphit), durch das Einbringen der Probe ins Hochvakuum und der Einsatz des hochenergetischen Elektronenstrahls während der Messung entstehen. Mögliche Folgen sind Fehler bei der Quantifizierung und Größenbestimmung der Kolloide durch Koagulation der Kolloide bei der Abtrennung oder eine gravierende Veränderung der Kolloidstruktur bis hin zur Zerstörung.

Eine entscheidende Verbesserung der Methodik stellt die Environmental Scanning Electron Microscopy (ESEM) dar [DANILATOS 1988]. Diese Variante der Elektronenmikroskopie lässt eine Untersuchung von nichtleitenden Proben unter Wasserdampfpartialdrücken von bis zu 10 Torr (13,3 mbar) zu. Durch die Anwesenheit von Wassermolekülen in der Probenkammer kommt es zu einer verstärkten Entstehung von Elektronen (durch Stoßionisation der primär erzeugten Sekundärelektronen mit den Wassermolekülen), so dass zwei für die ESEM-Mikroskopie vorteilhafte Effekte eintreten. Erstens werden durch diese lawinenartige Stoßionisation genügend Elektronen erzeugt, die als Signal für die Erzeugung eines indirekten Topographiebildes dienen. Zweitens sorgen die positiv geladenen Wassermolekül-Rümpfe für eine Neutralisierung der geladenen Probenoberfläche, so dass der Primärelektronenstrahl bei nichtleitenden Proben nicht durch den Aufbau einer negativ geladenen Oberfläche abgeschirmt wird [DONALD 2003].

Dies gestattet eine vergleichsweise wenig aufwändige Probenvorbereitung, da das Bedampfen mit einer leitfähigen Schicht entfällt. Somit ermöglicht die ESEM-Analyse eine weitgehend artefaktfreie Analyse von kolloidalen Proben ohne vollständigen Wasserentzug oder sonstige Denaturierungen [DONALD et al. 2000]. Nachteil ist allerdings, dass aufgrund des niedrigen Vakuums das Auflösungsvermögen abnimmt, so dass Kolloide < 100 nm nicht mehr scharf abgebildet werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die ESEM-Analytik zur Betrachtung feinporiger Membranen und kolloidaler Ablagerungen auf den Membranoberflächen herangezogen und ist unter Punkt 7.4.4 näher beschrieben.

2.3.1.2 Rasterkraftmikroskopie

Mit Hilfe der Rasterkraftmikroskopie (*Atomic Force Microscopy*, AFM) kann die Oberfläche von Festkörpern bis in den atomaren Bereich abgebildet werden und auftretende atomare Wechselwirkungskräfte z. B. zwischen Kolloiden gemessen werden [BINNIG et al. 1996, DUCKER et al. 1991]. Neben der hohen Auflösung liegt der

Vorteil gegenüber herkömmlicher Mikroskope darin, dass Proben unter nahezu nativen Bedingungen untersucht werden können.

Als Mess-Sonde wird eine feine Spitze am Ende einer Blattfeder (sog. *Cantilever*) so weit an die Oberfläche herangeführt, dass es zu einer lokalen Wechselwirkung kommt. Es sind zwei Messmodi möglich: zum einen die Vollkontakt-Messung (sog. *contact mode*) und zum anderen die Messung im sog. *tapping mode*, wobei kein kontinuierlicher Kontakt zwischen Probe und Cantilever besteht. Beim Scannen der Probe wird die Auslenkung der Spitze, die vom Höhenprofil der Probe abhängig ist, mittels eines fokussierten Lasers detektiert und in ein Bild umgewandelt. Die Auflösung des AFM wird dabei zum einen durch den Radius der mit der Probe interagierenden, abgerundeten Spitze limitiert bzw. bestimmt. Zum anderen spielt auch die Beschaffenheit der Probe eine große Rolle, da beispielsweise weiche Proben durch die Krafteinwirkung der Spitze nachgeben bzw. bei sehr rauen Proben Probleme beim Scannen der Oberfläche auftreten.

Obwohl die Methode erst 1986 von BINNIG et al. entwickelt wurde, stellt sie bereits eine etablierte Methode im Bereich der Oberflächenanalyse dar, wobei sich aus der kontinuierlichen Entwicklung der Technik ständig neue Möglichkeiten und Anwendungsgebiete ergeben [GIESSIBL 2003].

2.3.2 Methoden auf Basis der Laserlicht-Abschattung bzw. -Streuung

2.3.2.1 Laserlicht-Abschattung

Das Messprinzip dieser Methode basiert darauf, dass ein Laserstrahl in eine Messzelle einfokussiert wird und mittels einer gegenüberliegenden Photozelle kontinuierlich detektiert wird. Sind in der Messzelle Kolloide oder Partikel enthalten, bewirken diese eine kurze Abschattung des Laserstrahles und damit eine Schwankung der detektierten Lichtintensität. Artefakte können hierbei durch die Maskierung kleiner Partikel durch größere bzw. durch die Koinzidenz-Abschattung mehrerer kleiner Teilchen, welche als ein großes Teilchen detektiert werden, auftreten. Über die Häufigkeit und Dauer der Abschattung kann ohne Aufbereitung und damit weitestgehend nicht-invasiv auf die Konzentration und Größe der Teilchen (kugel-äquivalenter Durchmesser) zurückgeschlossen werden, wobei auch eine Partikelgrößenverteilung angegeben werden kann. Der Messbereich ist auf Kolloide größer als ca. 500 nm [STIESS 1991] begrenzt, so dass eine Untersuchung natürlicher Systeme mit meist deutlich kleineren Kolloiden nur eingeschränkt möglich ist.

2.3.2.2 Laserlicht-Streuung

Statische Lichtstreuung

Bei diesem Messverfahren wird das resultierende Streulicht von Kolloiden, auf welche Licht einer definierten Wellenlänge λ trifft, unter definiertem Winkel und konstantem Abstand detektiert. Das Streulicht ist abhängig vom Kolloid-Durchmesser D , wobei zwei wesentliche Bereiche der Streuung unterschieden werden können: Für $D \leq \lambda/10$ (sog. *Rayleigh-Bereich*) ist die Streulichtintensität proportional zur sechsten Potenz von D , ab $D \geq \lambda/6$ (sog. *Mie-Bereich*) wird sie proportional der zweiten Potenz des Kolloid-Durchmessers [RAYLEIGH 1899, MIE 1908]. Daraus resultiert für sehr kleine Kolloide eine drastisch reduzierte Empfindlichkeit der Methode, so dass entsprechend hohe Kolloidkonzentrationen erforderlich sind. Die ermittelten Kolloid-Durchmesser sind dabei sehr stark intensitätsgewichtet, so dass bereits sehr wenige große Teilchen in einer polydispersen Probe das Messergebnis übermäßig stark beeinflussen und damit ein zu hoher mittlerer Kolloid-Durchmesser ausgegeben wird. Da die Lichtstreuung kein selektiver Vorgang ist, wirken sich auch in der Probe enthaltene Gasblasen und z. B. Kratzer an der Gefäßwand störend aus.

Durch die Einschränkung auf ein sehr kleines Messvolumen und die resultierende Minimierung des Untergrundsignals kann die Nachweisempfindlichkeit optimiert bzw. sogar gesteigert werden. Dies wird in einem sog. *Single Particle Counter* (SPC) realisiert, mit welchem Kolloide bis ca. 50 nm erfasst werden können. Durch das Abfahren verschiedener Mess-Schwellen kann hierbei eine Zuordnung in verschiedene Größenklassen durchgeführt werden [ROSSÉ und LOIZEAU 2003, DEGUELDRE et al. 1996].

Dynamische Lichtstreuung

Bei der dynamischen Lichtstreuung, auch als Photonenkorrelationsspektroskopie (PCS) bezeichnet, wird die Schwankung in der Streulichtintensität ausgenutzt, die durch die brownische Molekularbewegung von Kolloiden in einer Dispersion entstehen. Aufgrund ihres größeren Diffusionskoeffizienten verursachen sehr kleine Kolloide eine stärkere Fluktuation als größere. Aus der zeitlichen Fluktuation resultiert eine sog. *Autokorrelationsfunktion*, an die eine entsprechende theoretische Autokorrelationsfunktion angepasst wird. Mit dem so berechneten Diffusionskoeffizienten folgt aus der Stokes-Einstein-Gleichung unter Annahme kugelförmiger Kolloide ein mittlerer Äquivalentdurchmesser.

Für monodisperse Systeme stellt die PCS ein sehr geeignetes Verfahren zur Größenbestimmung dar. Bei polydispersen Systemen kann durch Anwendung spezieller Algorithmen aus der Korrelationsfunktion eine Größenverteilung abgeleitet werden, wobei allerdings Artefakte durch eine nicht bekannte Kolloidform und durch die verschieden starke Gewichtung von Kolloidpopulationen aufgrund der größenabhängigen Streulichtintensität entstehen [LEDIN et al. 1993]. Für die Untersuchung

natürlicher aquatischer Systeme empfiehlt sich daher eine Vorfraktionierung [FILELLA et al. 1997]. Im Vergleich zur statischen Lichtstreuung ist der detektierbare Größenbereich von einigen Nanometern bis hin zu wenigen Mikrometern (ca. 5 nm - 5 µm) ähnlich, wobei wiederum für Kolloid-Größen unter 100 nm die Empfindlichkeit sinkt.

2.3.3 Methoden zur Größenfraktionierung

2.3.3.1 Filtrationsverfahren

Eine sequenzielle Filtration bzw. Ultrafiltration über Membranen mit verschiedenen Porenweiten ermöglicht die Fraktionierung einer polydispersen Probe, so dass in Kopplung mit einer Größenbestimmungsmethode (z. B. PCS) eine Aussage über die Größenklassen getroffen werden kann. Zu berücksichtigen ist dabei jedoch, dass es wegen einer lokalen Konzentrationserhöhung an der Membranoberfläche zur Koagulation der Kolloide bzw. zu einer unerwünschten Wechselwirkung mit der Membran (Adsorption) kommen kann. Ein Zusetzen der Membranporen kann ebenfalls zu einer Änderung der effektiven Porenweite der Membran führen, so dass häufig Kolloide abgetrennt werden, deren Größe unter der Porenweite der Membran liegt [ASSEMI et al. 2004, BUFFLE und LEPPARD 1995, BURBA et al. 1998].

2.3.3.2 Zentrifugationsverfahren

Die analytische (Ultra)zentrifugation ist vergleichsweise weniger artefaktbehaftet als die Fraktionierung durch Ultrafiltration. Anhand der Zentrifugationsbedingungen wie Drehzahl, Zentrifugegeometrie und Zentrifugationszeit lässt sich die Größe der Kolloide abschätzen, für eine genaue Bestimmung ist wiederum eine nachträgliche Analyse mit anderen Verfahren erforderlich. Die zur Auftrennung erforderliche Konzentration liegt hierbei im Bereich von einigen mg/L bis zu g/L (je nach anschließender Detektionstechnik) [HOFMANN et al. 2003b], was weit größer als der Konzentrationsbereich natürlicher Wasserproben ist.

Die Auftrennung der Fraktionen erfolgt durch die beschleunigte Sedimentation der Kolloide im Zentrifugalkraftfeld, wobei Ultrazentrifugen Drehzahlen von bis zu 120000 UPM erreichen können und somit die Cutoff-Grenze bei wenigen Nanometern liegt (abhängig von der Dichtedifferenz der Kolloiden und des Dispersionsmediums).

Fehler ergeben sich bei dieser Trennmethode bei natürlichen Proben zudem durch fehlende Informationen zur Teilchendichte und -form, bzw. aufgrund des Problems, dass der durch die Zentrifugation aufgebaute Größengradient beim Abtrennen der einzelnen Fraktionen durch Rückdiffusion von Nanopartikeln schnell abgebaut wird.

2.3.3.3 Feldfluss-Fraktionierung (FFF)

Die gebräuchlichste Variante zur Fraktionierung ist die Sedimentations-Feldfluss-Fraktionierung (SdFFF). Sie basiert darauf, dass ein flacher Kanal von einem Trägerstrom durchströmt wird, wobei sich aufgrund der Kanalgeometrie ein laminares Strömungsprofil ausbildet. Die im Kanal transportierten Kolloide werden bei der SdFFF-Variante durch ein Gravitationsfeld, welches senkrecht zur Strömungsrichtung angelegt wird, aufgrund ihres größenabhängigen Diffusionskoeffizienten aufgetrennt. Da sich kleine Kolloide mit entsprechend hohem Diffusionskoeffizienten vorwiegend in Bereichen mit höherer Strömungsgeschwindigkeit aufhalten, werden diese zuerst eluiert [GIDDINGS et al. 1976a].

Geeignet ist diese Methode zur Fraktionierung von Kolloiden im Größenbereich von wenigen Nanometern bis hin zu einigen Mikrometern [KLEIN und HÜRZELER 1999]. Bei bekannter Partikeldichte kann auch auf die Größe geschlossen werden, allerdings können bei Partikelmischungen und unbekannten Proben Fehler bei der Bestimmung entstehen. Nachteilig bei dieser Fraktionierungsmethode wirkt sich auch die prinzipbedingte Verdünnung der Proben während der Elution aus, die die anschließende Partikeldetektion erschwert, da in manchen Fällen die Nachweisempfindlichkeit der angekoppelten Partikeldetektoren (meist auf Basis von UV-Absorption oder Laserlichtstreuung) unterschritten wird. Allerdings wird im Vergleich zu klassischen Fraktionierungen (z. B. mittels Größenausschlusschromatographie) der Probenverlust reduziert, da durch das Fehlen einer stationären Phase keine Wechselwirkung auftritt und sich die Partikel ausschließlich in der mobilen Phase aufhalten. Ein weiterer Vorteil dieser Fraktionierungstechnik besteht darin, dass meist keine Probenvorbereitung erforderlich ist und das Verfahren weitestgehend automatisierbar ist, wobei die experimentellen Parameter je nach Anwendung optimiert werden können, so dass bei bekannten Systemen eine optimale Charakterisierung durchgeführt werden kann.

Erstmals wurde diese Technik 1966 von GIDDINGS beschrieben und seitdem kontinuierlich weiterentwickelt [GIDDINGS 1966, 1973]. Im Laufe der Zeit entstanden so diverse Varianten, die sich in der Art des zur Trennung verwendeten Kraftfelds (Gravitation, Strömung, elektrische oder magnetische Felder, thermische Gradienten) unterscheiden und somit für verschiedenste Fragestellung bezüglich der Eigenschaften von Kolloiden und Partikeln eingesetzt werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die SdFFF als Fraktionierungsmethode mit der Laser-induzierten Breakdown-Detektion zur Kolloid-Detektion gekoppelt. Eine detailliertere Beschreibung zur praktischen Durchführung dieser Kopplung und die Vorteile und Grenzen bezüglich ihrer Einsatzmöglichkeiten beinhaltet Kapitel 6.2.

2.3.4 Vergleich der Nachweisgrenzen verschiedener Analytikmethoden

In Abb. 2.2 sind die Nachweisgrenzen unterschiedlicher kolloidanalytischer Methoden dargestellt. Die Nachweisgrenze der mikroskopischen Methoden (REM und AFM, orange Linie) hängen stark von den Präparationsmethoden ab, wobei in den meisten Fällen Kolloid-Konzentrationen im mg/L-Bereich erforderlich sind [WALTHER 2003].

Die abnehmende Empfindlichkeit gegenüber Kolloiden kleiner als 100 nm macht sich bei den Lichtstremethoden durch die hohe Nachweisgrenze bemerkbar – im Vergleich zur Laser-induzierten Breakdown-Detektion liegt sie für Kolloide kleiner 50 nm um ca. sechs Größenordnungen höher und zeigt gleichzeitig eine weitaus stärkere Abhängigkeit von der Kolloidkonzentration. Im Vergleich dazu liegt die Detektion mittels *Single Particle Counter* (siehe Punkt 2.3.2.2) oberhalb Kolloid-Größen von 50 nm im Ultraspurenbereich ($< 10^4$ P/mL). Dennoch ist der dynamische Messbereich der kommerziell erhältlichen Geräte geringer, so dass mit diesem Verfahren – anders als mit der LIBD-Technik – nicht der gesamte kolloidale Bereich vollständig abgedeckt werden kann.

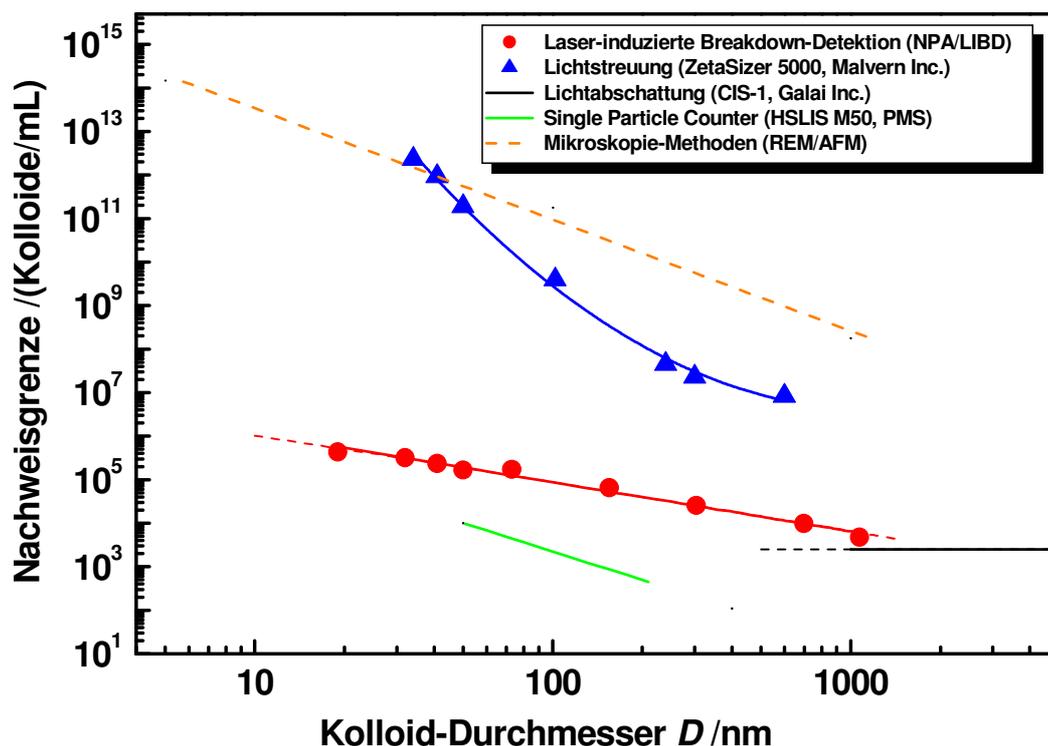


Abb. 2.2: Übersicht über die Nachweisempfindlichkeit unterschiedlicher kolloidanalytischer Methoden.

3 THEORETISCHE GRUNDLAGEN DER LASER-INDUZIERTEN BREAKDOWN-DETEKTION (LIBD)

Die Laser-induzierte Breakdown-Detektion (LIBD) ist eine höchst sensitive Methode zur quantitativen Analyse aquatischer Kolloide hinsichtlich Größe und Konzentration. Sie basiert auf der Erzeugung und Detektion von sog. *Breakdown*-Ereignissen im Fokusbereich eines gepulsten Lasers.

Ein Breakdown (dielektrischer Zusammenbruch) entsteht hierbei durch Wechselwirkung hochenergetischer elektromagnetischer Strahlung des Lasers mit Materieteilchen und äußert sich in der Bildung eines Plasmas, welches sowohl optisch als auch akustisch wahrgenommen und detektiert werden kann. Durch die graphische Auswertung der Verteilung der Breakdown-Ereignisse im Fokus des gepulsten Lasers kann auf die Größe der Kolloide rückgeschlossen werden; die Bestimmung der Konzentration in einer Kolloiddispersion erfolgt über die Häufigkeit der während einer Messung registrierten Breakdowns zusammen mit der unabhängig davon bestimmten Größeninformation.

3.1 Der Breakdown-Prozess

Trifft ein Laserpuls mit hoher Lichtintensität auf Materie, werden durch die an den Atomen und Molekülen auftretenden sehr hohen elektrischen Feldstärken im Bereich von bis zu 10^{11} V/m Elektronen aus dem Atom- bzw. Molekülverband gerissen. Diese werden durch erneute Photonenabsorption im elektromagnetischen Feld des Laserpulses beschleunigt und können durch Stoßionisation weitere Atome ionisieren. Der kaskadenartige Anstieg des Ionisationsgrades der Materie führt letztendlich zum Zusammenbruch der dielektrischen Materialeigenschaft und zur Ausbildung eines Plasmas. Quantenmechanisch lässt sich dieser Plasmabildungsprozess durch eine Multiphotonenabsorption beschreiben, welche auch in optisch transparenten Medien auftritt.

Prinzipiell können Breakdowns in jeder Art von Materie und Aggregatzustand erzeugt werden. Allerdings ist die zur Plasmenbildung minimal benötigte, kritische Flächenleistungsdichte $P_{A,crit}$ (sog. *Breakdown-Schwelle*) für Feststoffe am geringsten, nimmt für Flüssigkeiten und Gase um jeweils etwa eine weitere Größenordnung zu und liegt im Wertebereich von 10^{10} - 10^{12} W/cm² [BETTIS et al. 1992]:

$$P_{A, crit} (s) < P_{A, crit} (l) < P_{A, crit} (g)$$

Dieser grundlegenden Richtlinie folgend wird bei der Laser-induzierten Breakdown-Detektion die Laserpulsenergie so eingesellt, dass im reinen Dispersionsmedium (meist Reinstwasser) die Energie gerade nicht ausreicht, um einen Breakdown auszulösen, d. h. die Breakdown-Schwelle liegt hierfür zu hoch. Für dispergierte

Kolloide wird die Breakdown-Schwelle im Fokusbereich allerdings überschritten und es kommt selektiv an den Feststoffteilchen zum Breakdown-Ereignis.

Ein durch einen Laserpuls induziertes Breakdown-Ereignis ist sowohl akustisch als auch optisch wahrnehmbar. Zum einen kommt es durch die starke Erhitzung des Plasmas auf etwa 20 000 K zu einer plötzlichen Volumenausdehnung und daraus resultierend zur Ausbildung einer hörbaren Druckwelle. Zum anderen wird bei der Abkühlung des Plasmas unter Rekombination der Elektronen und positiv geladenen Atomrümpfe sichtbares Licht sowohl als uncharakteristische Schwarzkörperstrahlung als auch als elementspezifische Atomemissionslinien emittiert, was zur spektroskopischen Analyse der Materie im optischen Fokus herangezogen werden kann (siehe Abb. 3.1). Diese Methode hat sich als *Laser-induzierte Breakdown-Spektroskopie* (LIBS) bereits für die Elementanalyse von Aerosolen und Feststoffen etabliert [ARNOLD et al. 1995, HAHN 1998, RADZIEMSKI und CREMERS 1989].

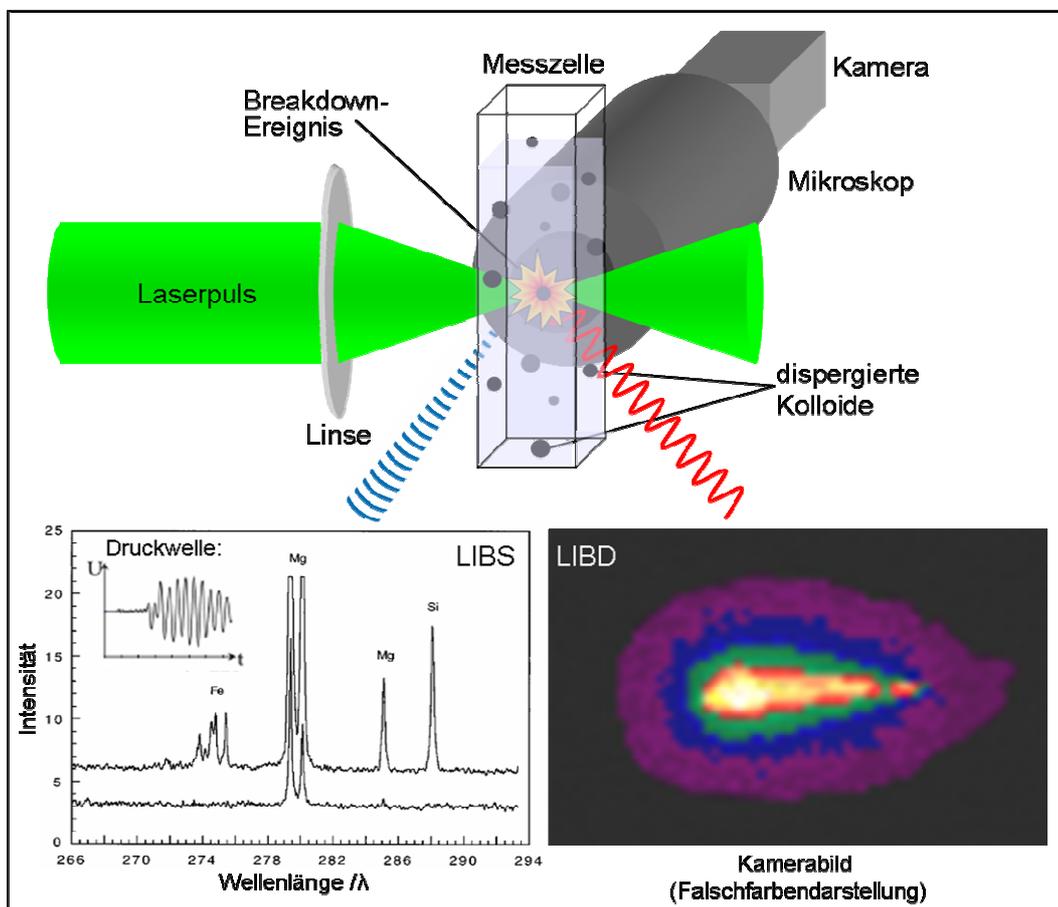


Abb. 3.1: Prinzip der LIBD/S: Der Laserpuls erzeugt bei Anwesenheit eines Kolloids im Fokusbereich ein Breakdown-Ereignis.

3.2 Mathematisch-theoretische Grundlagen der LIBD

Tritt in der Messzelle im Bereich des Laserfokus ein Breakdown-Ereignis auf, so muss die kritische Flächenleistungsdichte $P_{A,crit}$ des entsprechenden kolloidalen Partikels K überschritten worden sein. Schematisch ist der Fokusbereich des Lasers in Abb. 3.2 dargestellt.

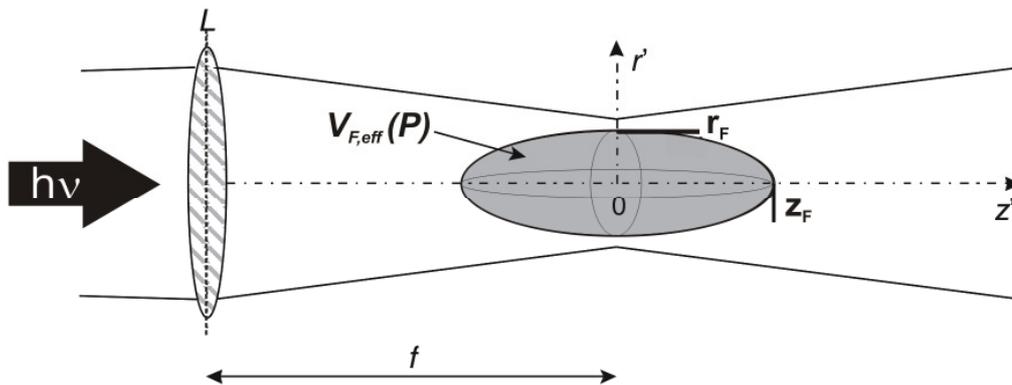


Abb. 3.2: Schematische Darstellung des Laser-Fokus ($L =$ Linse, $f =$ Brennweite); grau unterlegt ist das effektive Fokusvolumen $V_{F,eff}(K)$, in dem an einem Kolloid bestimmter Größe ein Breakdown erzeugt werden kann. Es wächst mit Zunahme der Partikelgröße.

Entsprechend der Brennweite der Linse liegt am Fokuspunkt beim Eintreffen eines Laserpulses die größte Flächenleistungsdichte P_A vor. Um den Fokusbereich herum befindet sich der Teil des Fokus, das sog. *effektive Fokusvolumen* $V_{F,eff}(P)$, in dem die Breakdown-Schwelle für den jeweiligen Partikel erreicht bzw. überschritten wird ($P_A \geq P_{A,crit}$). Nur in diesem Bereich finden Breakdown-Ereignisse statt. Für kleine Kolloide ist die Form des effektiven Fokusvolumens durch ein Rotationsellipsoid beschreibbar, für größere Kolloide ergibt sich eine „hantelförmige“ Verteilung in Form eines Doppelkegels. Die Flächenleistungsdichte nimmt dabei von innen nach außen ab (siehe Gleichung (3-4)).

Je höher die Konzentration der Kolloide in der Flüssigkeit ist, desto höher ist auch die Wahrscheinlichkeit, dass mindestens eines der Kolloide sich im effektiven Fokusvolumen $V_{F,eff}$ aufhält und daran ein Breakdown erzeugt werden kann. Diese sog. *Breakdown-Häufigkeit* ist experimentell bestimmbar und definiert als der Quotient aus der Anzahl der Laserpulse n_{BD} , bei welchen ein Breakdown-Ereignis auftritt und der Gesamtzahl der während der Messung auf die Probe treffenden Laserpulse n_{ges} :

$$BDH = \frac{n_{BD}}{n_{ges}} \quad (3-1)$$

BDH : Breakdown-Häufigkeit (dimensionslose Größe)

n_{BD} : Anzahl der Laserpulse, die einen Breakdown ausgelöst haben

n_{ges} : Gesamtanzahl der Laserpulse

Mit der Größe der Kolloide nimmt $V_{F,eff}(P)$ zu, da mehr leicht ionisierbare Initialelektronen zur Verfügung stehen und damit eine geringere Leistungsdichte zur Breakdown-Erzeugung erforderlich ist. Je größer also die Querschnittsfläche eines Kolloids ist, desto weiter entfernt vom Laserfokus – in Bereichen zunehmend geringerer Energie – ist es möglich, ein Plasma zu zünden.

Auf Basis der Binomialstatistik kann unabhängig von optischen Parametern ein Zusammenhang zwischen dem effektiven Fokusvolumen und der (experimentell zugänglichen) Breakdown-Häufigkeit abgeleitet werden [SCHERBAUM et al. 1996]:

$$BDH = 1 - \left(1 - c_K V_K\right)^{\frac{V_{F,eff}(K)}{V_K}} \quad (3-2)$$

BDH :	Breakdown-Häufigkeit
c_K :	Kolloidkonzentration (in Teilchen/L)
V_K :	Kolloidvolumen
$V_{F,eff}(K)$:	effektives Fokusvolumen des Kolloids K

Nach Umformung ergibt sich hieraus für das effektive Fokusvolumen:

$$V_{F,eff}(K) = V_K \cdot \frac{\log(1 - BDH)}{\log(1 - c_K \cdot V_K)} \quad (3-3)$$

Unter Berücksichtigung optischer und physikalischer Grundlagen kann die räumliche und zeitliche Modellierung der Flächenleistungsdichte $P_A(r, z, t)$ erfolgen. Für den Fall eines Lasers, der ausschließlich im Grundmode TEM_{00} schwingt und sich durch eine radiale, gaußförmige Intensitätsverteilung auszeichnet, gilt folgende Gleichung [Scherbaum et al. 1996]:

$$P_A(r, z, t) = \frac{2E_0}{\pi^2 r_e(z)^2 \tau} \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^2\right] \exp\left[-\left(\frac{r^2}{r_e(z)^2}\right)^2\right] \quad (3-4)$$

E_0 :	Laserpulsenergie
r_e :	1/e-Radius der Leistungsdichte des Laserpulses
τ :	1/e der Zeit des Laserpulses

Unter der weiteren Bedingung, dass die Wahrscheinlichkeit eines Breakdowns an einem Partikel sowohl von der Flächenleistungsdichte am jeweiligen Ort als auch von der Anzahl der am schwächsten gebundenen Elektronen des Partikels abhängt, gilt für den Randbereich von $V_{F,eff}(K)$:

$$P_{A,crit}(K) \cdot A_K = const. \quad (3-5)$$

$P_{A,crit}(K)$: kritische Flächenleistungsdichte⁵
 A_K : Querschnittsfläche eines Kolloids

Für das effektive Fokusvolumen erhält man schließlich unter Berücksichtigung einer elliptischen Form⁶ folgenden Zusammenhang:

$$V_{F,eff}(K) = \frac{4}{3} \pi^2 \cdot n(\lambda) \cdot \frac{r_F(z=0)^4}{\lambda} \sqrt{\left(\frac{A_K}{C} - 1\right) \cdot \ln\left(\frac{A_K}{C}\right)} \quad (3-6)$$

$n(\lambda)$: Brechungsindex der Flüssigkeit bei der Wellenlänge λ
 λ : Laserwellenlänge
 $r_F(z=0)$: Strahltaile
 C : min. Partikelquerschnitt, der einen Breakdown erzeugen kann
 (abhängig von den vorliegenden experimentellen Bedingungen)

Wegen der gegenseitigen Abhängigkeit von $r_F(z=0)$ und C ist eine Berechnung durch die zuvor experimentell ermittelten $V_{F,eff}(P)$ und Gleichung (3-6) nicht möglich. Seit der Entwicklung der Theorie von SCHERBAUM et al. wird dieses Problem mit einem Anpassungslogarithmus gelöst, bei dem die minimale Querschnittsfläche C als Anpassungsparameter für die bereits bestimmten Werte für $V_{F,eff}(K)$ ermittelt werden kann:

$$\ln\left(\frac{V_{F,eff}(K)}{V_{F,eff}(K_0)}\right) = 0,5 \cdot \ln\left(\frac{\left(\frac{A_K}{C} - 1\right) \cdot \ln\left(\frac{A_K}{C}\right)}{\left(\frac{A_{K_0}}{C} - 1\right) \cdot \ln\left(\frac{A_{K_0}}{C}\right)}\right) \quad (3-7)$$

Für einen Satz von verwendeten Kolloid-Referenzstandards unterschiedlicher Größe bzw. Fläche wird jeweils ein Standard als K_0 gesetzt und nach Gleichung (3-3) die entsprechenden Fokusvolumina für K bzw. K_0 berechnet. Der natürliche Logarithmus des Quotienten der Fokusvolumina wird gegen die aus den Kolloid-Durchmessern errechneten Querschnittsflächen A aufgetragen und eine *leastsquare*-Anpassung durchgeführt, woraus ein Wert für C resultiert. Dieses Verfahren wird für jeden Partikelradius als K_0 wiederholt, so dass am Ende ein Mittelwert aller resultierenden Werte für den minimalen Partikelquerschnitt gebildet werden kann. Zusammen mit der aus Gleichung (3-6) erhaltenen Strahltaile $r_F(z=0)$ dient der minimale Partikelquerschnitt C als spezifischer Anlagenparameter für alle mit der vorliegenden Instrumentierung durchgeführten Messungen.

⁵ Im Randbereich des effektiven Fokusvolumens gilt:

$$P_{A,crit}(K) \equiv P_A(r=r_F(K), z=0, t=0) \equiv P_A(r=0, z=z_F(K), t=0)$$

⁶ Für das elliptische Modell gilt: $V_{F,eff}(K) = 4/3\pi r_F^2 z_F$

Es gelten folgende Parameter-Werte:

- Minimaler Partikelquerschnitt $C = 734,95 \text{ nm}^2$ (Mittelwert)
- Strahltaile $r_F(z = 0) = 3,737 \text{ }\mu\text{m}$

Diese Werte basieren auf der Durchführung der Anlagenparametrisierung mit kugelförmigen Polystyrol-Kolloiden. Der Wert für den minimalen Partikelquerschnitt entspricht umgerechnet einem minimalen Partikelradius von 15,3 nm. In der Praxis liegt der minimal erfassbare Partikelradius für die zur Kalibrierung eingesetzten Polystyrol-Kolloide unter 10 nm, wobei die Diskrepanz zum theoretisch berechneten Wert auf die dabei verwendeten Näherungen (100 %-iges Gaußprofil des Lasers, Geometrie des Fokusvolumens) zurückzuführen ist.

4 AUFBAU UND KALIBRIERUNG DER LIBD-INSTRUMENTIERUNG

4.1 Experimenteller Aufbau

Der Aufbau der LIBD-Instrumentierung ist als Gesamt- und Detail-Ansicht in Abb. 4.1 gezeigt. Aufgrund der signifikanten Weiterentwicklung und des hohen Automatisierungsgrades im Vergleich zu früheren Systemen trägt das Gerät die Bezeichnung *Nanopartikel-Analysator auf Basis der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (NPA/LIBD)*.

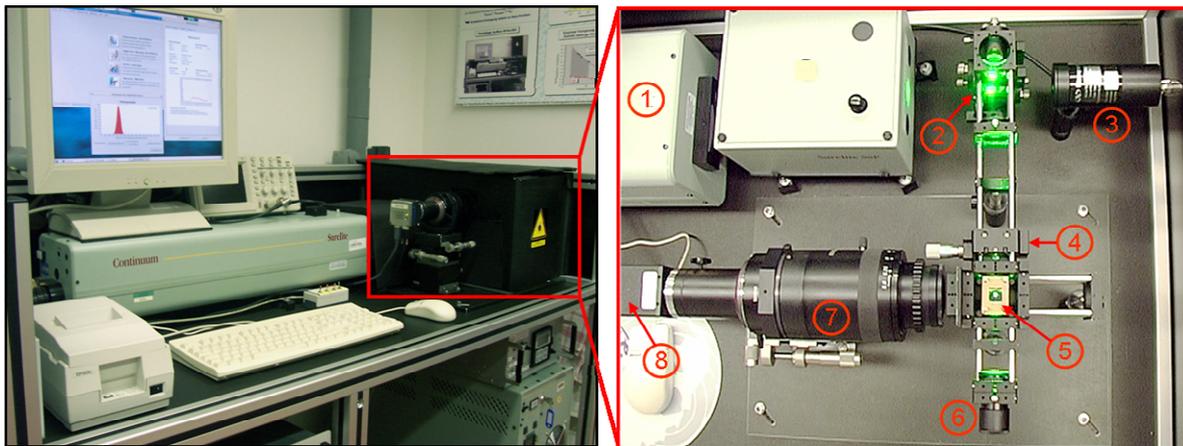


Abb. 4.1: Gesamtansicht der NPA/LIBD-Instrumentierung (links) bzw. Detailansicht des Strahlengangs (rechts).

Herzstück des Aufbaus ist ein blitzlampengepumpter Nd:YAG-Festkörperlaser mit einer Grundwellenlänge von 1064 nm. Die in der Arbeit verwendete Wellenlänge von 532 nm wird mittels eines SHG-Frequenzverdopplerkristalls erzeugt. Die Pulsrate des Lasers ist auf 20 Hz eingestellt. Der Strahlengang des Lasers ist in der detaillierten Ansicht ebenfalls in Abb. 4.1 im rechten Bild gezeigt:

Nach Austritt der Laserpulse aus dem Laserkopf (1) findet eine Abschwächung durch einen Neutralgraufilter und einen variablen Abschwächer in Form eines elektronisch gesteuerten Graukeils (2) statt, so dass die Laserpulsenergie im Bereich von etwa 0,05 - 2,8 mJ sehr fein variiert werden kann. Zur Detektion bzw. Regelung der Energie wird ein geringer Teil des Strahls durch einen Strahlteiler auf einen kalibrierten pyroelektrischen Detektor (3) ausgekoppelt. Der Hauptanteil des Laserstrahls wird direkt durch eine plankonvexe Linse (4) in die im Küvettenhalter (5) befindliche Messzelle einfokussiert, sofern nicht ein mechanischer Schließmechanismus (*Shutter*) den Strahlengang blockiert. Ein Strahlstopper (6) bildet den Abschluss des Strahlengangs.

Im Abstand von etwa 5 cm von der Messzelle ist senkrecht zum Laserstrahl ein Mikroskop (7) und eine getriggerte CCD-Kamera (8) angebracht, welche zeitver-

zögert wenige Millisekunden nach jedem abgegebenen Laserpuls eventuell auftretende Breakdowns detektiert.

Anschließend werden die Bilder, die einen Breakdown zeigen, mittels *FireWire*⁷ als *blobs*⁸ an einen Rechner übertragen und der Auswertesoftware zur Analyse der Häufigkeit und räumlichen Verteilung der Plasma-Ereignisse übergeben. Ein Bandpassfilter und ein zweiter Neutralgraufilter eliminieren noch vor dem Mikroskop-Objektiv störendes Laserstreulicht und verhindern zudem ein Übersteuern der Kamera. Die Kenndaten der einzelnen Komponenten sind in Tab. 4.1 aufgelistet. Einzelheiten zur Kalibrierung des Energiedetektors und zur Justierung der Optik (Einstellen der Umlenkspiegel, Blenden und der Fokussier-Linse) sind ausführlich bei WAGNER beschrieben [WAGNER 2005].

Tab. 4.1: Übersicht über die wichtigsten Komponenten der NPA/LIBD-Instrumentierung.

Komponente (Firma)	Eigenschaften
Optischer Aufbau:	
Nd:YAG-Laser Continuum Surelite SL I-20 (Continuum GmbH)	<ul style="list-style-type: none"> • Grundwellenlänge: 1064 nm • Verwendete Wellenlänge: 532 nm • Pulsrate: 20 Hz • Leistung (532 nm): $3,5 \pm 0,13$ W <ul style="list-style-type: none"> ▪ (175 mJ bei 20 Hz) • Pulsbreite: 4 - 6 ns • Strahldurchmesser: ~ 6 mm • Divergenz: 0,6 mrad
Neutralgraufilter I (Linos Photonics GmbH)	<ul style="list-style-type: none"> • 10 % Transmission
steuerbarer Graukeil (Linos Photonics GmbH)	<ul style="list-style-type: none"> • Länge: 125 mm • variabel (durch elektronische Steuerung)
Pyroelektrischer Detektor (818J-09B) (Newport GmbH)	<ul style="list-style-type: none"> • kalibrierbar
Linse zum Fokussieren (Linos Photonics GmbH)	<ul style="list-style-type: none"> • plankonvex • Brennweite: 60 mm
Messzelle: Quarzglasküvette 1) HELLMA Suprasil 111-QS 2) HELLMA Suprasil 176.050-QS (Durchfluss-Küvette) (VWR International GmbH)	<ul style="list-style-type: none"> • Schichtdicke: 10 mm • Volumen: 3500 μl • Schichtdicke: 10 mm • Volumen: 450 μl
Strahlstopper (Newport GmbH)	

⁷ Die *FireWire*-Schnittstelle ermöglicht einen Datenaustausch mit hoher Übertragungsrate, der für ein echtzeitfähiges Auswerteverfahren unbedingt erforderlich ist.

⁸ Die Steuerungs-Software speichert sowohl die x-z-Koordinaten des *blob*-Schwerpunkts als auch die Fläche.

Tab. 4.1: Fortsetzung von vorheriger Seite.

Komponente (Firma)	Eigenschaften
Signal- und Datenverarbeitung:	
Neutralgraufilter II (Linos Photonics GmbH)	<ul style="list-style-type: none"> • 31,6 % Transmission
Bandpassfilter (Linos Photonics GmbH)	<ul style="list-style-type: none"> • 99 %-ige Absorption der Grundwellenlänge des Laserlichts (532 nm)
Mikroskop (Leica GmbH)	<ul style="list-style-type: none"> • Vergrößerung: 12-fach (11 - 70-fach möglich)
CCD-Kamera (Basler AG)	<ul style="list-style-type: none"> • 8 Bit Graustufen • Auflösung: 782 x 582 Pixel • triggerbar (5 V TTL-Triggersignal)
Nano-Modul (BTE I&V GmbH & Co KG)	<ul style="list-style-type: none"> • Regeleinheit für alle Hardwarekomponenten (Energie-Detektor, Shutter, Küvettensensor etc.)
Steuerungs-PC mit NPA/LIBD-Software (Version 5.3.3) (Softwareschneiderei GmbH)	Wichtigste Eigenschaften: <ul style="list-style-type: none"> • Echtzeitsystem auf Linux-Basis • weitestgehende Automatisierung aller Kalibrier- und Messprozesse • Visualisierung und Auswertung der Messdaten • leistungsfähiges Archivsystem • leistungsfähige Benutzerschnittstelle mit hohem Bedienkomfort und Stabilität • Möglichkeit der Aktualisierung aufgrund Berücksichtigung aktueller Erkenntnisse bzgl. der LIBD-Methode

4.2 Kalibrierung der Anlage mittels Polystyrol-Referenzstandards

Zur Kalibrierung der NPA/LIBD-Instrumentierung dienen kommerziell erhältliche sphärische Polystyrol-Referenzstandards (Duke Scientific Corporation bzw. PSS Polymer Standards Service GmbH) verschiedener Größen, die sich durch eine hohe Monodispersität auszeichnen. Tab. 4.2 zeigt eine Übersicht aller verwendeten Größenstandards. Für die Herstellung der jeweiligen Stammlösungen wurden die Kolloide durch kräftiges Schütteln resuspendiert und mit Reinstwasser aus einer Aufbereitungsanlage vom Typ Sartorius Arium 611 (Sartorius AG) bzw. Milli-Q Synthesis A10 (Millipore GmbH)⁹ verdünnt. Die Reinstwasseranlagen wurden mit vollentsalztem Wasser gespeist.

Tab. 4.2: Übersicht aller verwendeten Polystyrol-Referenzstandards¹⁰.

nomineller Kolloid-Durchmesser /nm	mittlerer Kolloid-Durchmesser /nm
20	21 ± 1,5
30	34 ± 1,4
50	46 ± 2
70	73 ± 2,6
100	97 ± 3
150	152 ± 5
200	199 ± 6
240	240 ± 6
300	299 ± 6
400	404 ± 4
500	499 ± 5
600	596 ± 6
700	701 ± 6
800	802 ± 6
900	903 ± 9
1000	1020 ± 22

4.2.1 Bestimmung der Standardregelenergie

Die LIBD-Technik basiert auf der selektiven Erzeugung von Breakdowns an kolloidalen Feststoffteilchen, die in einem flüssigen Medium (meist Reinstwasser) dispergiert sind. Grund dafür ist, dass generell die Breakdown-Schwelle für Feststoffe etwa eine Größenordnung niedriger liegt als für Flüssigkeiten (siehe Abschnitt 3.1). Wenn die Laserpulsleistungsdichte so eingeregelt wird, dass die

⁹ Spezifischer Widerstand $\geq 18,2 \text{ M}\Omega\text{-cm}$, TOC $\approx 4 \text{ ppb}$, Cutoff des Endfilters $\approx 13 \text{ kD}$, Restgehalt an Partikeln $\leq 10^7 \text{ ppL}$.

¹⁰ Im Rahmen dieser Arbeit wird im weiteren Verlauf bei Angaben zur Kolloid-Größe der Wert für den nominellen Durchmesser angegeben.

Breakdown-Schwelle für das Dispersionsmedium gerade nicht überschritten wird, ist sie automatisch hoch genug, um an einem Feststoffteilchen einen dielektrischen Zusammenbruch zu erzeugen und ein Plasma zu zünden. Unter konstanten Bedingungen (keine Änderung der Linsenbrennweite, der Laserpulslänge, der Laserwellenlänge etc.) kann anstatt der Leistungsdichte die Energie der Laserpulse herangezogen werden. Der Energiewert, der genau unter der Breakdown-Schwelle des Dispersionsmediums liegt, wird als sog. *Standardregelenergie* bezeichnet.

Um die Breakdown-Schwelle von Reinstwasser experimentell zu bestimmen und daraus die Standardregelenergie abzuleiten, wird die Breakdown-Häufigkeit in Abhängigkeit der eingestrahlt Laserpulsenergie aufgezeichnet. Der resultierende sigmoidale Kurvenverlauf – die sog. *Energiekurve* – ist in Abb. 4.2 gezeigt. Zusätzlich sind die energieabhängige Breakdown-Häufigkeiten für Dispersionen mit Polystyrol-Referenzkolloiden ($D = 20 \text{ nm}$ bzw. 50 nm) eingetragen, die ähnliche Kurvenverläufe wie die Energiekurve für Reinstwasser zeigen. Jedoch sind sie umso deutlicher zu geringeren Energien verschoben, je größer die Kolloide in der Probe sind. Der Punkt, an dem die Energiekurven steigen, ist größenabhängig und nicht konzentrationsabhängig. Die Konzentration der gemessenen Kolloid-Dispersionen kommt in der Steigung der Kurven zum Ausdruck.

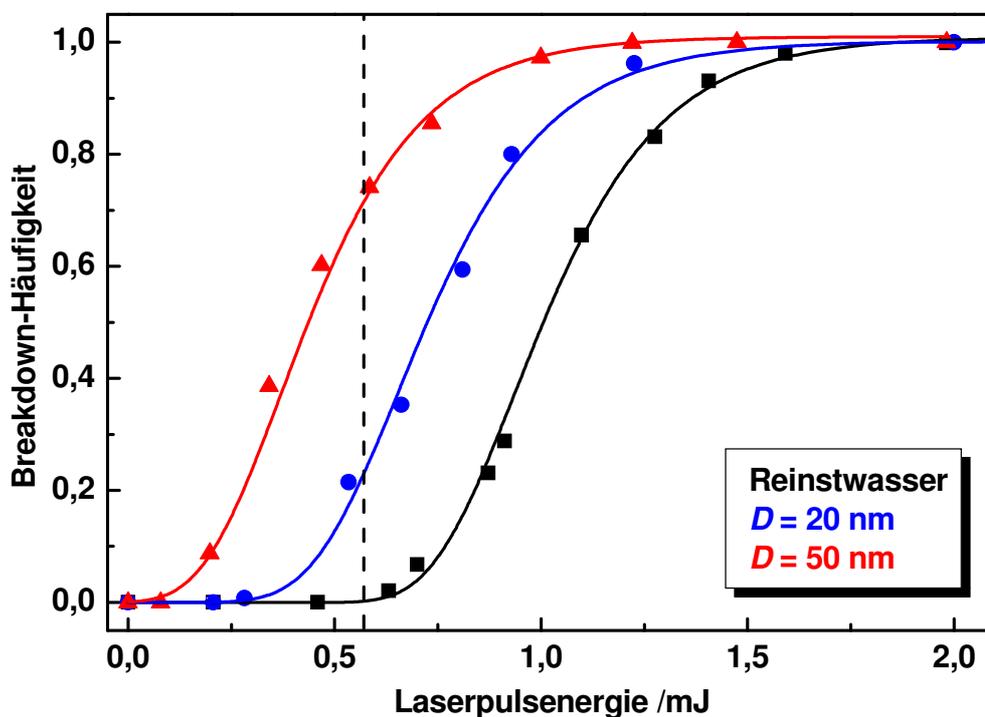


Abb. 4.2: Energiekurven von Reinstwasser und einer Kolloid-Dispersion ($D = 50 \text{ nm}$). Die Verschiebung der Energiekurven zu geringeren Energien beruht auf dem Unterschied in der Breakdown-Schwelle von fester und flüssiger Materie und zusätzlich auf dem Größenunterschied der Feststoff-Kolloide im flüssigen Dispersionsmedium. Die gestichelte Linie bei $E_0 = 0,55 \text{ mJ}$ kennzeichnet die Standardregelenergie (Breakdown-Häufigkeit für Reinstwasser $< 0,01$).

Zusätzlich zu den Energiekurven ist in Abb. 4.2 die Standardregelenergie als gestrichelte Linie bei 0,55 mJ gekennzeichnet. Hier beträgt die Breakdown-Häufigkeit für Reinstwasser $< 0,01$. Für normale Kalibrierungen und Messungen wird die Laserpulsenergie E_0 auf 0,5 mJ konstant gehalten, um eventuelle Schwankungen der Reinstwasserqualität und Störung durch bereits im Wasser vorhandene Kolloide zu kompensieren.

Zum praktischen Einsatz kommt die Aufzeichnung von Energiekurven immer dann, wenn die grundsätzliche Detektierbarkeit von Kolloiden geklärt oder auch die Reinstwasserqualität überprüft werden soll.

4.2.2 Größenkalibrierung

Prinzipiell existieren verschiedene Möglichkeiten, den Kolloid-Durchmesser zu bestimmen. Zum einen enthält die Breakdown-Schwelle einer Energiekurve die Größeninformation. Je größer die Partikel sind, desto minimaler wird die erforderliche Laserpulsenergie und umso niedriger liegt die Breakdown-Schwelle. Zur Erstellung einer Kalibrierkurve werden dementsprechend für Polystyrol-Referenzstandards unterschiedlicher Größe Energiekurven aufgezeichnet und der jeweilige Energiewert für die Breakdown-Schwelle bestimmt [BITEA 2005].

Zum anderen wird in der Literatur eine weitere Größenbestimmungs-Methode beschrieben, die als Mess-Signal die sich ausdehnenden, akustisch wahrnehmbaren Schockwellen verwendet. Zur Auswertung werden die Piezo-Amplituden herangezogen, wobei aus dem Maximum der Häufigkeitsverteilung die Partikelgröße abgeleitet werden kann [KITAMORI et al. 1989]. Dieses Verfahren ist allerdings sowohl größen- als auch konzentrationsabhängig, so dass aus diesem Mess-Signal allein keine genaue Quantifizierung von Kolloiden erfolgen kann [BUNDSCHUH 1999].

Schließlich ist es möglich, über die graphische Auswertung der räumlichen Verteilung der während einer Messung detektierten Breakdown-Ereignisse auf die Kolloid-Größe zu schließen – unabhängig von der Konzentration. Diese Methode ist im Vergleich zu dem als erstes beschriebenen Auswertungsverfahren weniger zeitaufwändig und dennoch sehr zuverlässig. Da auf Basis dieses graphischen Verfahrens im Rahmen dieser Arbeit eine Weiterentwicklung bzw. Optimierung dieser Größenbestimmungsmethode erfolgte, wird diese im Folgenden ausführlicher beschrieben.

Der Ansatz basiert auf der Korrelation der zur Erzeugung eines Breakdowns erforderlichen Laserpulsleistungsdichte mit dem Kolloid-Durchmesser. Da für größere Kolloide eine kleinere Flächenleistungsdichte notwendig ist, vergrößert sich das effektive Fokusvolumen. Somit können in diesem Fall auch in Bereichen, die weiter vom Fokuszentrum entfernt sind, Plasma-Ereignisse erzeugt und optisch detektiert werden. Die Detektion und die daraus resultierende Bestimmung der örtlichen

Verteilung erfolgt mit einer CCD-Kamera, die senkrecht zum Laserstrahl ausgerichtet ist (siehe Abb. 3.1).

Im Verlauf einer Messung genügen etwa 2500 Breakdown-Ereignisse, um die Ausdehnung der Plasma-Wolke entlang der Laserstrahlachse (z -Achse) zu quantifizieren und mit der Partikelgröße korrelieren zu können. Dazu wird die sog. *Zündlänge* $L_z(K)$ bestimmt. Diese wird über die Standardabweichung ($\pm 3\sigma$) der z -Koordinaten aller Einzelereignisse vom Erwartungswert (arithmetisches Mittel aller Ereignisse) berechnet und enthält 99,7 % aller detektierten Ereignisse.

Dies ist in Abb. 4.3 verdeutlicht, in der am Beispiel von vier unterschiedlichen Kolloid-Durchmessern (70 - 700 nm) die 2D-Kamerabilder der partikelgrößenabhängigen Ausdehnung der Plasma-Wolke dargestellt sind. Hierbei sind die Schwerpunktskoordinaten der einzelnen Breakdown-Ereignisse in der x - z -Ebene als Punkte dargestellt. Es ist erkennbar, dass die Ausdehnung der Zündlänge mit zunehmendem Kolloid-Durchmesser ebenfalls zunimmt.

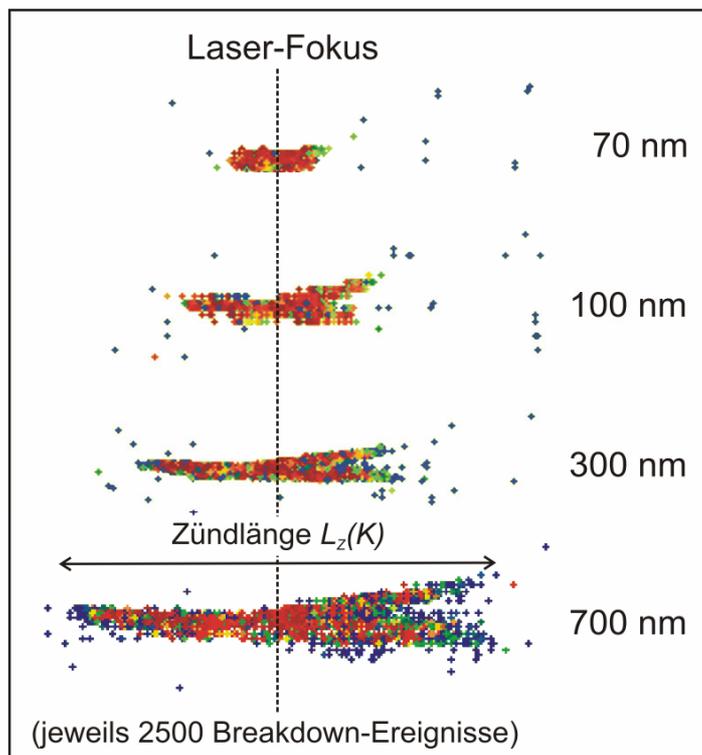


Abb. 4.3: 2D-Kamerabilder der räumlichen Verteilung der einzelnen Breakdown-Ereignisse im Laserfokus. Die Ausdehnung dieser Plasma-Wolke ist abhängig vom Kolloid-Durchmesser: Je größer die Kolloide, desto ausgedehnter ist die Zündlänge $L_z(K)$, die 99,7 % aller Ereignisse enthält. Es werden jeweils 2500 Ereignisse detektiert und ihre x - z -Schwerpunktskoordinaten als Punkte dargestellt. Die Helligkeit der Lichtblitze nimmt in der Falschfarbendarstellung von blau nach rot zu.

Werden die für die Polystyrol-Referenzkolloide bestimmten Zündlängen $L_z(K)$ in Abhängigkeit des Kolloid-Durchmessers D im doppelt-logarithmischen Maßstab aufgetragen, ergibt sich ein linearer Zusammenhang.

Die entsprechenden Daten und die Kalibrierfunktion, die nach einer linearen Regression der experimentellen Daten ermittelt werden können, sind in Abb. 4.4 exemplarisch gezeigt. Die zugehörige Geradengleichung lautet:

$$\log(L_Z(K)) = A + B \cdot \log(D) \quad (4-1)$$

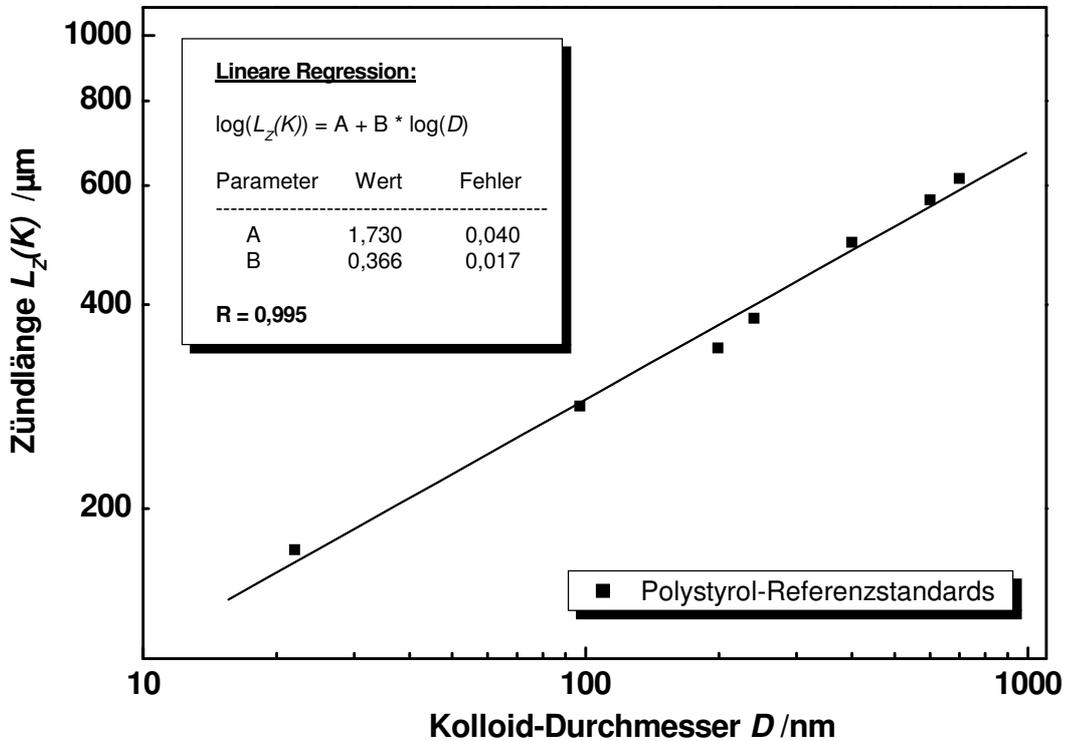


Abb. 4.4: Doppelt-logarithmische Darstellung der Abhängigkeit der Zündlänge $L_Z(K)$ vom Kolloid-Durchmesser D , die einen linearen Zusammenhang zeigt.

Mit dieser Kalibrierfunktion kann in unbekanntem Proben konzentrationsunabhängig ein polystyrolbasierter Äquivalent-Durchmesser bestimmt werden. Für polydisperse kolloidale Systeme gibt das System einen mittleren (hauptsächlich) anzahl-gewichteten Kolloid-Durchmesser an; es ist zu berücksichtigen, dass er in geringem Maße auch größenabhängig ist, da bei Anwesenheit vieler sehr großer Kolloide die auftretenden Abschattungseffekte sich nachteilig auf die Detektion ebenfalls vorhandener kleiner Kolloide auswirken, da diese unter Umständen maskiert werden können (siehe Kapitel 7.2.3).

4.2.3 Konzentrationskalibrierung

Zur Bestimmung der Kolloid-Konzentration in unbekanntem Proben wird die Breakdown-Häufigkeit (BDH) als Messparameter herangezogen.

Wie in Kapitel 3 in Gleichung (3-1) schon eingeführt, ist die Breakdown-Häufigkeit definiert als Quotient aus der Anzahl der während einer Messung einer Kolloid-Dispersion auftretenden Breakdown-Ereignisse und der Gesamtzahl an abgegebe-

nen Laserpulsen, was einer Trefferwahrscheinlichkeit entspricht. Entsprechend liegt der Wertebereich der BDH zwischen dem Wert 0 (= kein Laserpuls hat einen Breakdown erzeugt) und dem Wert 1 (= jeder Laserpuls hat einen Breakdown ausgelöst). Die Breakdown-Häufigkeit ist bei einer gegebenen Laserpulsenergie sowohl größen- als auch konzentrationsabhängig, d. h. der BDH-Wert ist um so höher, je größer die Kolloide sind und je höher ihre Konzentration in der Dispersion ist.

Zur Erstellung der Kalibriergeraden wird für jede Referenzstandard-Größe die Trefferwahrscheinlichkeit in Abhängigkeit von der Konzentration bei konstanter Laserpulsenergie – der Standardregelenergie – experimentell bestimmt. Dazu wird in der Messzelle die Kolloid-Konzentration schrittweise erhöht und punktuell der entsprechende BDH-Wert erfasst, wobei berücksichtigt werden muss, dass für jede Kolloid-Größe ein unterschiedliches Konzentrationsspektrum von jeweils ca. 2 - 3 Größenordnungen abgedeckt wird. Allgemein liegt der ideale Messbereich für kolloidale Dispersionen um einen BDH-Wert von 0,5, da bis hierhin in erster Näherung ein linearer Zusammenhang zwischen Breakdown-Häufigkeit und Kolloid-Konzentration besteht. Danach nähern sich die Kurven asymptotisch dem Wert 1 an. Typische Kurven sind in Abb. 4.5 dargestellt; die durchgezogenen Linien stellen die nach SCHERBAUM et al. berechneten Werte dar [SCHERBAUM et al.1996].

Um in einer unbekannt Probe die Anzahl- und Massenkonzentration der Kolloide berechnen zu können, muss über die Zündlänge $L_Z(K)$ nach Gleichung (4-1) zunächst der Kolloid-Durchmesser D und daraus die Querschnittsfläche A_P und das Volumen V_K berechnet werden. Im Normalfall wird von sphärischen Teilchen ausgegangen und dementsprechende Formeln zur Berechnung der Geometrien eingesetzt. Erst dann ist es möglich, das effektive Fokusvolumen $V_{F,eff}(K)$ nach Gleichung (3-6) zu berechnen.

Anschließend kann unter Verwendung der Beziehung zwischen dem effektiven Fokusvolumen und der beobachteten Breakdown-Häufigkeit die Anzahlkonzentration nach Umformung von Gleichung (3-2) wie folgt bestimmt werden:

$$c_K = \frac{1 - (1 - BDH)^{\frac{V_K}{V_{F,eff}(K)}}}{V_K} \quad (4-2)$$

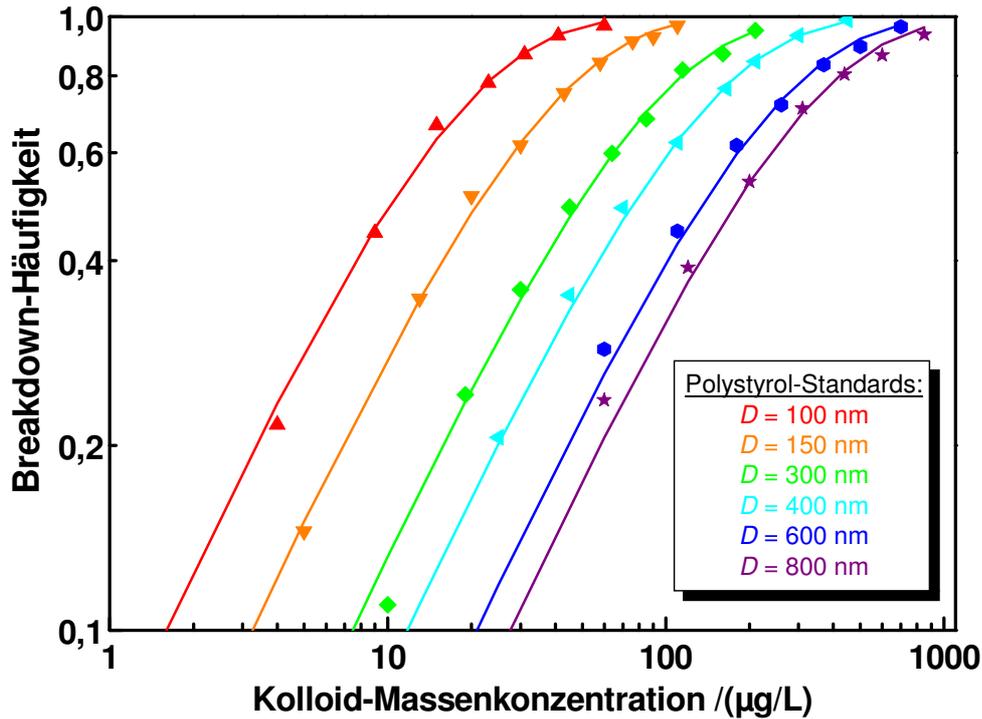


Abb. 4.5: Doppelt-logarithmische Darstellung der Abhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit von der Massenkonzentration verschiedener Polystyrol-Standards bei konstanter Laserpulsenergie ($E_0 = 0,5 \text{ mJ}$).

Bei bekannter Dichte des Dispersionsmediums und der Kolloide lässt sich schließlich aus deren Größe und Anzahl eine Massenkonzentration berechnen:

$$c_{K,masse} = \frac{m_{K,gesamt}}{m_{Disp.}} = \frac{\rho_K (N_K V_K)}{\rho_{Disp.} V_{Disp.}} \quad (4-3)$$

- $c_{K,masse}$: Kolloid-Massenkonzentration¹¹
- $M_{K,gesamt}$: Gesamtmasse der Kolloide in der Dispersion
- $m_{Disp.}$: Masse der Dispersion
- ρ_K : Dichte der Kolloide
- N_K : Gesamtzahl der Kolloide in der Dispersion
- V_K : Volumen eines einzelnen Kolloids
- $\rho_{Disp.}$: Dichte der Dispersion
- $V_{Disp.}$: Volumen der Dispersion

Die in den letzten beiden Kapiteln aufgeführten Gleichungen dienen als Berechnungsgrundlage für die Bestimmung der Kolloid-Größe und der größen-abhängigen Anzahl- bzw. Massenkonzentration. Hierbei fließen einige Näherungen

¹¹ Für die Notierung der Massenkonzentration wird üblicherweise die Einheit g/L bzw. mg/L (ppm) und µg/L (ppb) verwendet und fortan auch in dieser Arbeit eingesetzt.

ein, die zu einer Erhöhung des Messfehlers in der Größenordnung von maximal 10 - 20 % führen können.

Zur Quantifizierung von Proben unbekannter Natur und natürlicher Wasserproben wird eine Kalibrierung auf Basis von sphärischen Polystyrol-Referenzkolloiden verwendet, da diese Modell-Kolloide mit der LIBD-Technik gut detektierbar sind und der gesamte kolloidale Bereich aufgrund einer großen Auswahl an Standards verschiedener Größe abgedeckt werden kann. Zu berücksichtigen ist, dass der Fehler bei der Größenbestimmung aufgrund des möglichen Material- und Formunterschieds unter Umständen bis über 50 % betragen kann. Grund dafür ist, dass die chemische Beschaffenheit der Kolloide bzw. der Kolloidoberfläche einen maßgeblichen Einfluss auf das Zündverhalten hat und somit in das Ergebnis für die Zündlänge eingeht. Für einen gegebenen Partikeldurchmesser hat dies zur Folge, dass die Zündlänge je nach Material im Vergleich zur Zündlänge von Polystyrol-Kolloiden zu größeren bzw. kleineren Werten verschoben ist und bei Verwendung der Polystyrol-Kalibrierfunktion entsprechend zu große bzw. zu kleine Werte abgelesen werden, die einem Polystyrol-Äquivalentdurchmesser entsprechen [WAGNER 2005]. Da die Konzentrationsbestimmung größenabhängig ist, geht dieser Fehler dann auch dort in die Berechnung mit ein.

Bei Proben bekannter Natur können – wenn verfügbar – Referenzkolloide desselben Materials herangezogen werden. Kommerziell erhältlich sind beispielsweise Dispersionen mit Kolloiden aus Magnetit, Titandioxid, Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid. Diese Kolloid-Dispersionen sind allerdings im Vergleich zu den Polystyrol-Kolloiden in einer begrenzteren Anzahl an verschiedenen Größenklassen erhältlich, so dass die Kalibrierung im gesamten kolloidalen Größen-Bereich nicht vollständig ausgeführt werden kann.

Wie in Abschnitt 4.2.2 bereits angesprochen, werden mit der LIBD-Methode für polydisperse Systeme mittlere Größen für Kolloid-Durchmesser und Konzentration bestimmt. Für natürliche Proben, bei welchen es sich in der Regel ebenfalls um eine Mischung unterschiedlichster Kolloide bezüglich Größe und Form handelt, ist somit auch zu berücksichtigen, dass die mittels LIBD bestimmten Werte für die Kolloid-Größe bzw. -konzentration über die gesamte Kolloidpopulation gemittelt sind. In diesen Fällen empfiehlt sich, eine Vorfraktionierung z. B. mittels SdFFF, wobei der Fraktionierschritt idealerweise direkt mit der LIBD-Instrumentierung als anschließenden *Online*-Partikeldetektor gekoppelt werden kann (siehe Kapitel 6.3).

Unter Berücksichtigung dieser Aspekte eignet sich die Laser-induzierte Breakdown-Detektion besonders für die Charakterisierung von Kolloiden bekannter Natur, da hierfür eine Kalibrierung mit geeigneten Referenzmaterialien des gleichen oder ähnlichen Materials gewählt werden kann. Weiterhin eignet sich die LIBD-Technik zur Untersuchung von Prozessen wie z. B. der Membranfiltration (siehe Kapitel 7.3

und 7.5), bei welchen eine Änderung der Kolloidpopulation auftritt, da in diesen Fällen der relative Fehler gleich bleibt.

Bei der Charakterisierung natürlicher Proben unbekannter Zusammensetzung wurde in den meisten bisherigen Anwendungsfällen die Standardkalibrierung mit Polystyrol-Referenzstandards eingesetzt [BUNDSCHUH 1999, WAGNER 2005] und der dadurch entstandene Messfehler toleriert. Auch im Rahmen dieser Arbeit wurde die Standardkalibrierung aufgrund des Fehlens geeigneter anderer Kalibrier-Materialien für alle Anwendungen herangezogen. Dabei muss herausgestellt werden, dass die behandelten Themengebiete wie beispielsweise die Untersuchung der Filtrationseffizienz und Integrität von Ultrafiltrationsmembrananlagen (siehe Kapitel 7.3 und 7.5) überhaupt erst durch den Einsatz der LIBD-Technik aufgrund ihrer hohen Sensitivität ausreichend detailliert bearbeitet werden konnten.

5 WEITERENTWICKLUNG DER NPA/LIBD-METHODE

5.1 Weiterentwicklung der Steuerungs- und Analysen-Software

Ein Schwerpunkt der Arbeit von WAGNER war es, eine komplett neue Steuerung der NPA/LIBD-Instrumentierung unter Berücksichtigung aller Hardware-Komponenten zu entwickeln [WAGNER 2005a]. Durch den modularen Aufbau der Steuerungs-Software konnte seitdem berücksichtigt werden, dass neue Erkenntnisse bezüglich der LIBD-Methode selbst jederzeit eingebaut und bereits bestehende Funktionen optimiert und/oder erweitert werden können.

Die Hauptanforderungen der Software umfassen in der derzeitigen Software-Version folgende Punkte:

Anlagenkalibrierung

In diesen Bereich fallen sowohl die Aufnahme von Energiekurven zur Bestimmung der Standardregelenergie als auch sämtliche Prozesse zur Größen- und Konzentrationskalibrierung (Erstellung eines Kalibrierprofils, Erfassung der einzelnen Messpunkte, Aufstellen einer Kalibriergerade mit Angabe der Funktionsparameter und der Regressionskoeffizienten zur Beurteilung der Güte der Kalibrierung). Der Größenkalibrierungs-Prozess wurde im Rahmen dieser Arbeit optimiert (Abschätzung eines Größtpartikeldurchmessers) und ist in Abschnitt 5.3 ausführlicher beschrieben.

Nahezu vollautomatischer Messbetrieb inklusive kompletter Daten-Auswertung

Hierzu zählen neben einem sog. *Küvettentest* zur Überprüfung der Reinheit der Messzelle eine *Vormessung* zur Ermittlung der Breakdown-Häufigkeit und die *Hauptmessung*. Die während der Hauptmessung erfassten Daten zur Breakdown-Häufigkeit und zur Zündlänge werden sofort systemintern verarbeitet und ausgewertet.

Wahl des passenden Mess-Modus

Je nach Fragestellung und Aufgabenbereich ist es bei diesem System möglich, verschiedene Mess-Modi zu wählen:

- Die Aufnahme von Energiekurven ermöglicht die Analyse der Reinstwasserqualität und der Messung sehr verdünnter Proben. Eine genaue Quantifizierung bezüglich Größe und Konzentration ist hier nicht direkt möglich.
- Standardmäßige Hauptmessungen – sog. *Offline*-Messungen – werden eingesetzt, um abgefüllte Proben oder einzelne Fraktionen einer Elution oder Vorfraktionierung zu quantifizieren. Mittels der im System hinterlegten Kalibrierfunktionen und Berechnungsformeln können nach der *Offline*-Messung folgende Informationen ausgegeben werden: Mittlerer Kolloid-Durchmesser, Größtpartikel-Durchmesser (siehe Kapitel 5.3), mittlere Anzahl- und Massenkonzentration und das Nanopartikelvolumen (siehe Punkt 6.1.2). Die

Wahl der sog. *Zündlängenstabilisierung* ermöglicht bei *Offline*-Messungen, mit verkürzter Messzeit zu einem belastbaren Ergebnis bei der Größenauswertung zu gelangen (siehe Punkt 6.1.1).

- *Online*-Messungen ermöglichen außerdem, kleinste Änderungen der Kolloidpopulation bei dynamischen Systemen zu verfolgen. Bei dieser Instrumentierung ist die Wahl zwischen einer sog. *Durchflussmessung* und einer *Energieprogressionsmessung* möglich, welche beide in Abschnitt 6.2 bezüglich ihrer Einsatzmöglichkeiten ausführlicher beschrieben sind.

Visualisierung, Ausgabe und Archiv-Verwaltung aller ergebnisrelevanten Daten

Nach automatischer Auswertung werden alle relevanten Daten angezeigt und zu einem übersichtlichen Messreport im PDF-Format verarbeitet. Ein Beispiel für einen solchen Messreport befindet sich im Anhang (siehe Abschnitt 8.1).

Die Speicherung aller Messreporte erfolgt in einem sortierbaren Archiv, wobei sämtliche Daten nachträglich eingesehen werden können und bei Bedarf eine Neuauswertung der Messdaten mit einem anderen Kalibrierprofil durchgeführt werden kann. Zusätzlich kann eine Auswertung von *Online*-Messungen bezüglich der Kolloid-Größe und Konzentration erfolgen (siehe Punkt 6.3.3). Eine weitere Optimierung besteht darin, dass ein Email-Versand der Daten möglich ist, wobei sie auch zu einem *zip*-Archiv komprimiert werden können. Zudem kann von extern mittels einer *remote*-Schnittstelle über einen Webserver auf das Datenarchiv und die Kalibrier-Profile zugegriffen werden, um die Daten außerhalb des Systems zu speichern. Darüber hinaus ist eine Bedienung der Instrumentierung über diese Schnittstelle von einer zentralen Prozessleitstelle (z. B. in einem Wasserwerk) denkbar, jedoch momentan noch nicht umgesetzt. Eine Übersicht der Menüstruktur der NPA/LIBD-Software mit allen im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Zusatzfunktionen und Optimierungen ist ebenfalls im Anhang unter Abschnitt 8.1 gezeigt.

5.2 Weiterentwicklung der softwaregesteuerten Auswertung

5.2.1 Histogramm-Auswertung von Breakdown-Ereignissen

Wie in Punkt 4.2.2 beschrieben, erfolgt die Größenbestimmung der Kolloide über die graphische Auswertung der räumlichen Verteilung aller während einer Messung detektierten Plasma-Ereignisse. Die resultierende Zündlänge $L_Z(K)$ entspricht dabei der Ausdehnung der Plasma-Wolke entlang der Laserstrahl-Achse, die 99,7 % aller Ereignisse enthält ($\pm 3 \sigma$) und umso mehr zunimmt, je größer die Kolloide in der Dispersion sind. Die Darstellung dieses Zündbereiches ist zum einen in Form des originalen Kamerabildes der CCD-Kamera möglich, wobei die Schwerpunktskoordinaten in x - z -Ebene als *Blobs* gezeigt sind. Zum anderen kann aus dem jeweiligen Kamerabild ein Histogramm abgeleitet werden, in dem die relative Häufigkeit der Plasma-Ereignisse pro Kamera-Pixel (Kanal) gegen die Kamera-Pixel entlang der Laserstrahl-Achse aufgetragen wird. Da von den detektierten Breakdowns sowohl die Koordinaten für den Schwerpunkt als auch die Fläche bekannt sind, können mit diesen Informationen verschiedene Histogramm-Typen erstellt werden:

Schwerpunkt-Histogramm

Bei dieser Darstellungsart wird lediglich der Schwerpunkt der einzelnen Breakdown-Ereignisse in das Histogramm eingetragen. Die Ausdehnung der einzelnen Plasma-Ereignisse in der x - z -Ebene wird nicht berücksichtigt.

Kreisflächen-Histogramm

In erster Näherung kann davon ausgegangen werden, dass die Breakdowns eine kreisförmige Ausdehnung in der x - z -Ebene besitzen. Aus der Fläche der einzeln abgespeicherten Blobs kann der Radius R_{blob} des entsprechenden Kreises mit dem Schwerpunkt S berechnet werden. Erstreckt sich der Kreis über x Pixel, so erhält der Kanal mit dem Schwerpunkt x Zähler. Die Kanäle, auf die die Kreisränder fallen, erhalten je einen Zähler. Insgesamt erhält die Schwerpunktkoordinate dementsprechend die höchste Gewichtung.

Kreisdurchschnitt-Histogramm

Auch bei dieser Darstellungsform geht die Kreisfläche mit ein. Im Histogramm erhält jeder Kanal im Intervall $[S - R_{blob}, S + R_{blob}]$ einen Zähler. Insgesamt erhält jeder Kanal somit die gleiche Gewichtung.

Jedes der beschriebenen Histogramme wird dabei so normiert, dass das Maximum der 100 %-Marke entspricht. In Abb. 5.1 sind exemplarisch die Kamerabilder und Histogramme der räumlichen Verteilung der Breakdowns für Kolloide mit einem Durchmesser von 20 nm und 500 nm dargestellt.

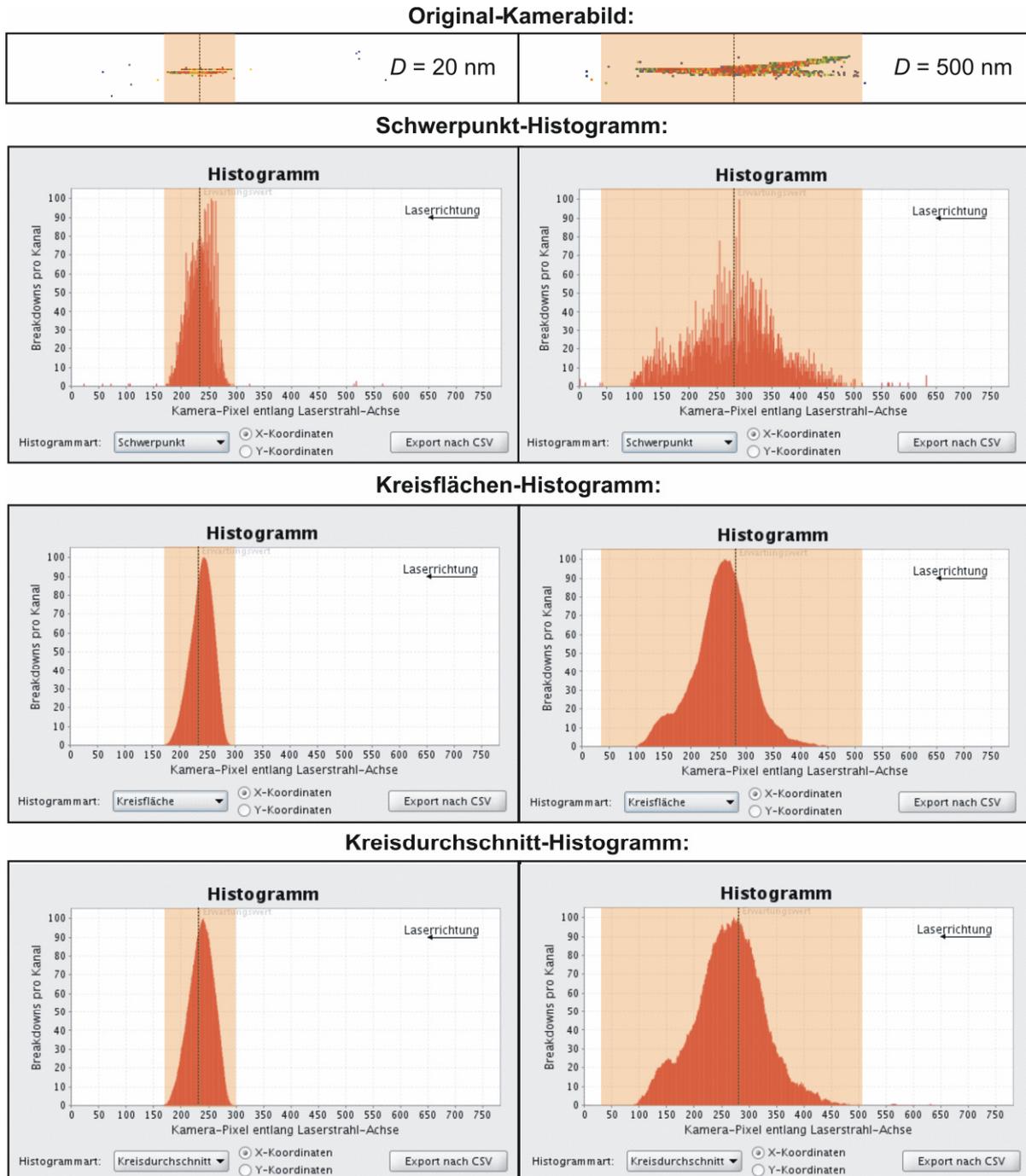


Abb. 5.1: Darstellung der Verteilung der Breakdown-Ereignisse entlang der Laserstrahlachse für zwei verschiedene Kolloid-Größen (20 nm und 500 nm) als Original-Kamerabild (oben) und drei möglichen Histogramm-Varianten. Die gestrichelte Linie markiert den Erwartungswert (arithmetisches Mittel aller Schwerpunktskoordinaten), das orange hinterlegte Feld markiert den Zündlängenbereich ($\pm 3\sigma$), der zur Berechnung der mittleren Kolloid-Größe herangezogen wird. Bei den Abbildungen handelt es sich um Original-Screenshots von Mess-Dialogen der NPA/LIBD-Software.

5.2.2 Bestimmung der auswertungsrelevanten Histogrammdaten

Im Vergleich zum Schwerpunkt- und Kreisflächen-Histogramm sind auswertungsrelevante Histogrammdaten wie *Fokuspunkt* oder *Histogramm-Schwellwert* im Kreisdurchschnitt-Histogramm besser bestimmbar bzw. für eine Automatisierung besser umsetzbar. Für alle folgenden Anwendungen der Histogramm-Analyse wurde deshalb dieser Histogramm-Typ verwendet.

5.2.2.1 Fokuspunkt-Bestimmung

Das Histogramm-Maximum wird in dieser Arbeit als Fokuspunkt (*FP*) definiert. Theoretisch sollten nach der mathematischen Modellierung des Laser-Fokusbereichs der Erwartungswert (arithmetisches Mittel aller Breakdown-Ereignisse) und der Fokuspunkt auf denselben Punkt direkt im Fokuszentrum zusammenfallen, da dort die höchste Laserpulsenergie erreicht wird und statistisch die meisten Breakdown-Ereignisse erzeugt werden können. In der Praxis kommt es allerdings zu Abweichungen: Gründe hierfür sind das nicht-ideale Gaußprofil des Lasers und das Auftreten von Abschattungseffekten während der Messung, welche dazu führen, dass Breakdown-Ereignisse bevorzugt in dem Teil des Fokusbereichs auftreten, der dem Laserstrahl zugewandt ist. Insgesamt gesehen stimmen beim Kreisdurchschnitt-Histogramm die Lage des Fokuspunkts und des Erwartungswerts vergleichsweise besser überein als bei den anderen Histogramm-Varianten.

In den Histogrammen äußern sich diese Effekte bei zunehmender Kolloid-Größe durch eine wachsende Unsymmetrie der Verteilung und zusätzlich durch eine sog. *Fokuspunktmigration*, d. h. eine Verschiebung des Fokuspunkts bzw. Erwartungswerts in den Laser-zugewandten Bereich. Abb. 5.2 zeigt hierzu eine Übersicht der Kreisdurchschnitt-Histogramme für Polystyrol-Referenzstandards im Bereich von 20 - 500 nm (als Hüllkurven). Mit zunehmendem Kolloid-Durchmesser verbreitert sich die Verteilung der Ortskoordinaten der Breakdown-Ereignisse entlang der Laserstrahl-Achse. Für kleine Kolloid-Durchmesser kleiner als 100 nm erhält man eine schmale glockenförmige Verteilung der Plasma-Ereignisse; für größere Partikel ergeben sich in der Regel unsymmetrischere Verteilungen, wobei sich der Fokuspunkt deutlich in den Laser-zugewandten Bereich verschiebt.

Ein Vergleich der Histogramme von Kolloiden mit unterschiedlicher chemischer Zusammensetzung, aber derselben Größe zeigt, dass der Materialunterschied einen Einfluss auf die räumliche Verteilung der Plasma-Ereignisse im Laserfokus hat und sich sehr deutlich bei der Histogramm-Analyse der Breakdown-Ereignisse und letztendlich auch bei der Berechnung der Zündlänge äußert.

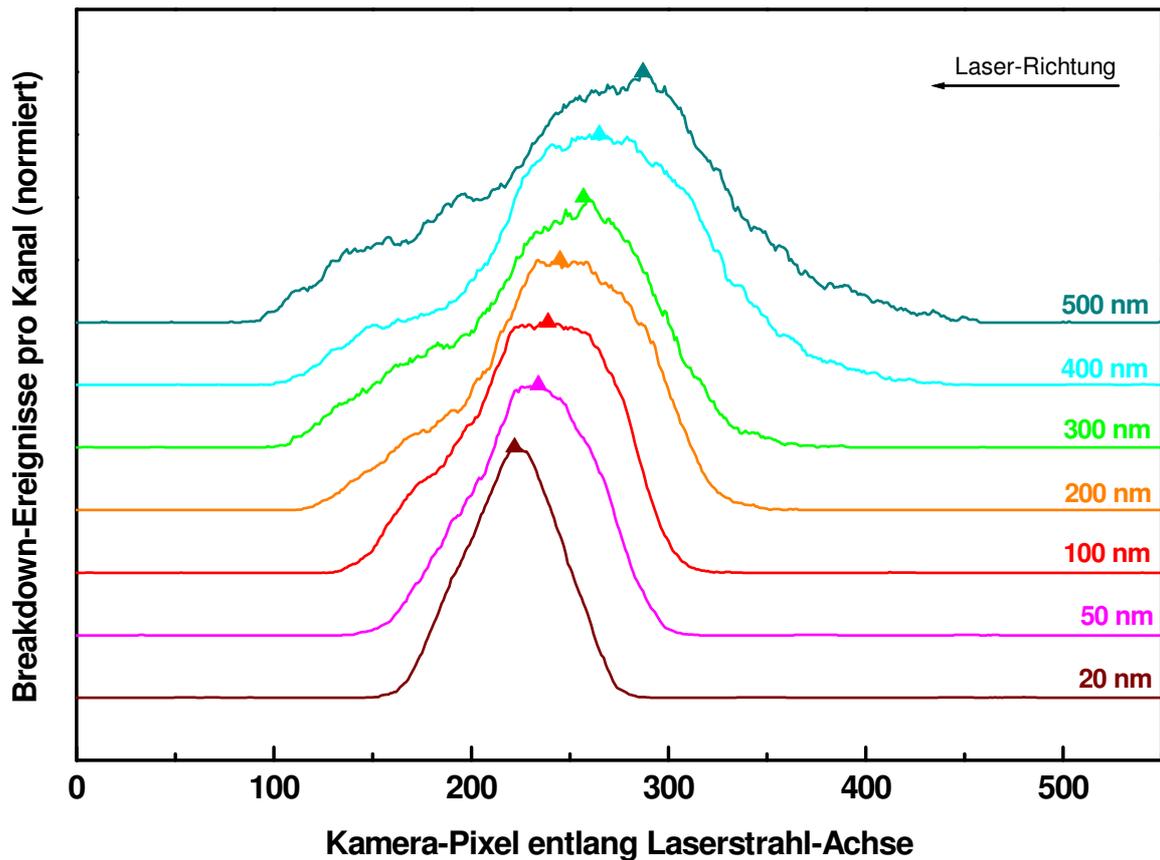


Abb. 5.2: Kreisdurchschnitt-Histogramme für Polystyrol-Referenzstandards im gesamten kolloidalen Größenspektrum von 20-500 nm. Je größer die Kolloide sind, desto breiter wird die Histogramm-Basis. Die Fokuspunkte (Histogramm-Maxima) sind als farbige Dreiecke gekennzeichnet.

Dieser Materialeinfluss ist in der folgenden Abb. 5.3 anhand von Histogrammen für Referenz-Kolloide auf Polystyrol- bzw. SiO_2 -Basis der gleichen Größe ($D = 500 \text{ nm}$) dargestellt. Die Silicat-Partikel unterschieden sich dabei in ihrem Oberflächen-Coating (siehe Tab. 5.1).

Für reine bzw. mit Al_2O_3 gecoatete SiO_2 -Kolloide ergeben sich sehr symmetrische, fast identische Verteilungen. Eine Oberflächen-Funktionalisierung mit Carboxyl- oder Amino-Gruppen führt bereits zu einer Histogramm-Verbreiterung. Ein TiO_2 -Coating resultiert in einer unsymmetrischeren, deutlich ausgedehnteren Verteilung. Da jedoch sowohl die Zündlänge als auch der Histogramm-Schwellwert aller silikatischen Kolloid-Dispersionen durchweg kleiner als die Werte für die Dispersion mit Polystyrol-Referenzkolloiden sind, ergeben sich bei der Bestimmung des (Größt-) Partikeldurchmessers über die „Standardkalibrierung“ basierend auf Polystyrol-Kolloiden deutlich zu kleine Werte mit einer Abweichung im Bereich von ca. 60 - 90 %. Im Hinblick auf die Untersuchung natürlicher Proben, in welchen silikatische Kolloide auftreten, ist der durch den Material-Einfluss entstehende Messfehler von bis über 50 % nicht auszuschließen.

Tab. 5.1: Übersicht der verwendeten Referenzstandards auf Polystyrol- und SiO₂-Basis. In der rechten Spalte ist der mittels Standard-Kalibrierung (basierend auf Polystyrol-Referenzkolloiden) ermittelte Wert für den Kolloid-Durchmesser D , der einem Polystyrol-Äquivalentdurchmesser entspricht ($D_{\text{PS-Äquivalent}}$) gezeigt. In Klammern ist die jeweilige Abweichung von diesem „Sollwert“ ($D = 500 \text{ nm}$) gezeigt.

Bezeichnung	Oberflächenbeschaffenheit	$D_{\text{PS-Äquivalent}} / \text{nm}$ (Abweichung /%)
Polystyrol	unfunktionalisierte Oberfläche	494 (-1,2 %)
Sicastar plain	reines SiO ₂ (unfunktionalisiert)	'66' (-86,8 %)
Sicastar COOH-funkt.	Funktionalisierung mit Carboxyl-Gruppen	'64' (-87,2 %)
Sicastar NH ₂ -funkt.	Funktionalisierung mit Amino-Gruppen	'60' (-88 %)
Sicastar „alumina“	Coating mit Al ₂ O ₃ , Schichtdicke: ~ 5 nm ¹²	'54' (-89,2 %)
Sicastar „titania“	Coating mit TiO ₂ , Schichtdicke: ~ 5 nm ¹	'193' (-61,4 %)

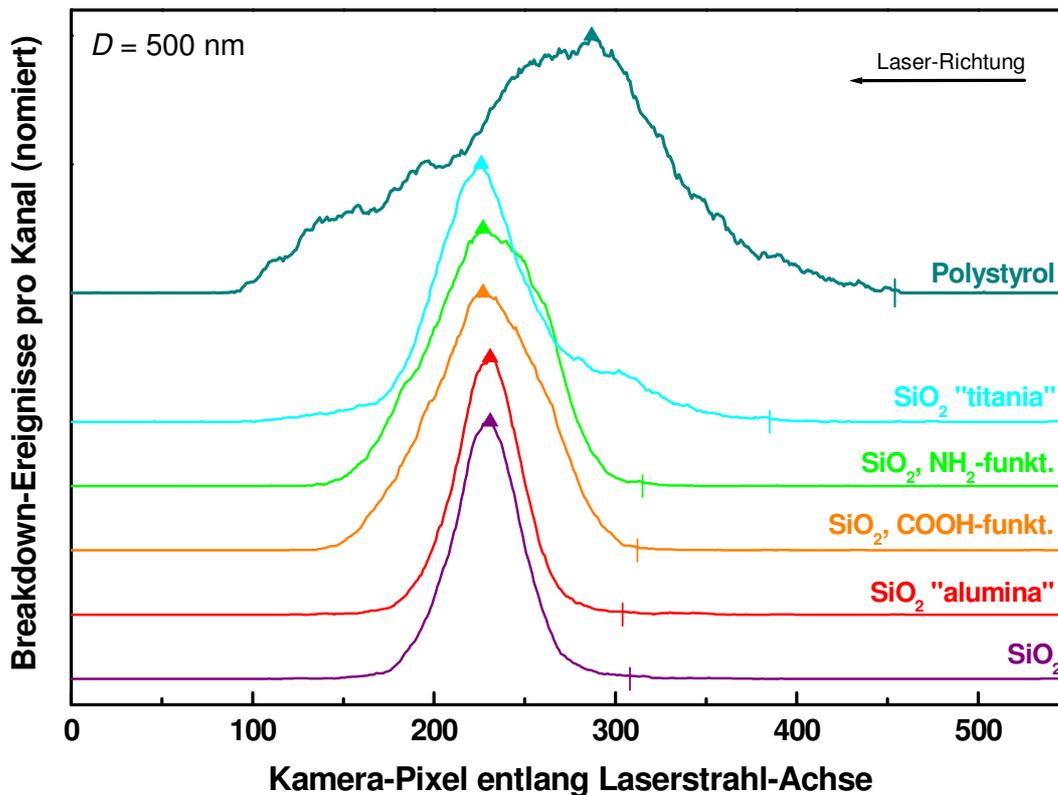


Abb. 5.3: Kreisdurchschnitt-Histogramme für 500 nm große Kolloide auf Polystyrol- bzw. SiO₂-Basis. Der Fokuspunkt ändert sich kaum, allerdings unterscheiden sich die Histogramm-Schwellwerte erheblich aufgrund des Materialunterschieds (an der Oberfläche).

¹² Die durch das Coating erzeugte Vergrößerung des Kolloid-Durchmessers von 500 nm um etwa 10 nm (Zunahme von ~ 2 %) fällt hierbei nicht ins Gewicht und kann vernachlässigt werden.

5.2.2.2 Bestimmung des Histogramm-Schwellwerts

Im Rahmen der Histogramm-Analyse wird der Punkt im Laser-zugewandten Bereich, an dem das Histogramm zu wachsen beginnt, als Histogramm-Schwellwert (SW) definiert. Zur Bestimmung dieses Schwellwerts wurden im Rahmen dieser Arbeit zwei Verfahren gewählt und auf ihre Eignung in Bezug auf die praktische Anwendung und ihre Integration in den Software-gesteuerten automatischen Auswertungsprozess überprüft.

Für eine mathematische Bestimmung des Histogramm-Schwellwerts kann die sog. *Zündlängenentwicklung* herangezogen werden. Bei diesem Verfahren wird als Startpunkt die x - z -Koordinate des ersten Breakdown-Ereignisses auf der Laser-zugewandten Seite gewählt. Für jeden neu hinzukommenden Breakdown werden jeweils der aktuelle Erwartungswert und die zugehörige Standardabweichung σ berechnet, so dass in einem Diagramm die aktuelle Zündlänge ($L_Z(K) = \pm 3 \sigma$) für jeden Kamera-Pixel entlang der Laserstahl-Achse aufgetragen werden kann.

Der Verlauf einer typischen Zündlängenentwicklung für 20 nm große Polystyrol-Referenzkolloide ist in Abb. 5.4 gezeigt. Da zu Beginn vereinzelte Breakdown-Ereignisse über einen großen Bereich entlang der Laserstrahlachse verteilt sind (auch Artefakte), ergibt sich zu Beginn eine Zunahme von σ , da die Einzelwerte sehr stark um den aktuellen Erwartungswert gestreut sind.

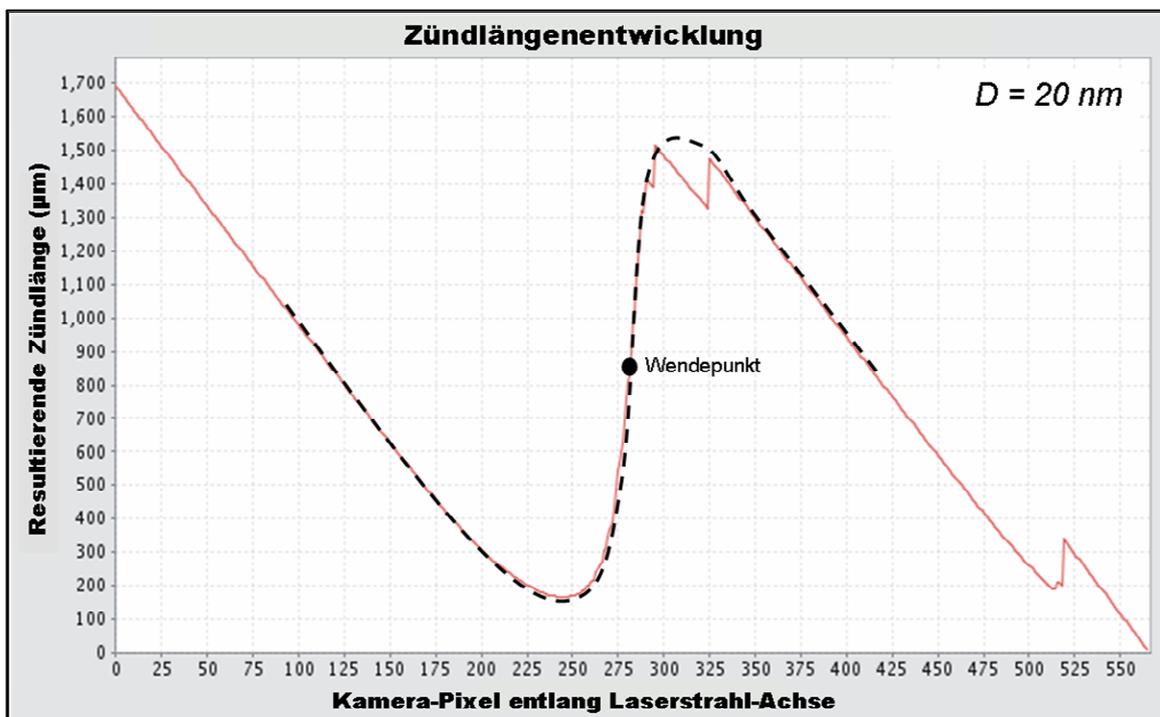


Abb. 5.4: Typischer Verlauf der Zündlängenentwicklung für Polystyrol-Referenzkolloide mit einem Durchmesser von 20 nm (Grafik: Original-Screenshots des Mess-Dialogs der NPA/LIBD-Software). Schematisch ist eine geeignete Anpassungs-Funktion dargestellt, mit der der Wendepunkt bestimmt werden kann.

Aus der Zunahme von σ resultiert auch eine Zunahme der Zündlänge ($\pm 3 \sigma$). Nähert man sich dem Fokuspunkt, liegen die einzelnen Werte immer näher am Erwartungswert, so dass es zu einer deutlichen Verringerung von σ kommt und am Fokuspunkt ein Minimum durchlaufen wird. Danach weichen die Koordinaten der hinzukommenden Ereignisse wieder stärker vom Erwartungswert ab, so dass insgesamt die resultierende Zündlänge ebenfalls wieder zunimmt. Durch eine Wendepunkt-Bestimmung ist es somit möglich, den Schwellwert des Histogramms zu bestimmen, an dem die Zündlänge signifikant zu sinken beginnt.

Für monodisperse Systeme bzw. Dispersionen mit kleinen Kolloiden ($< 500 \text{ nm}$) in einer engen Größenverteilung funktioniert dieses Verfahren sehr gut, da die Verteilung der Breakdown-Ereignisse sehr eng ist und daher der Abfall der Zündlänge zum Fokuspunkt hin sehr steil ist (siehe Abb. 5.5a).

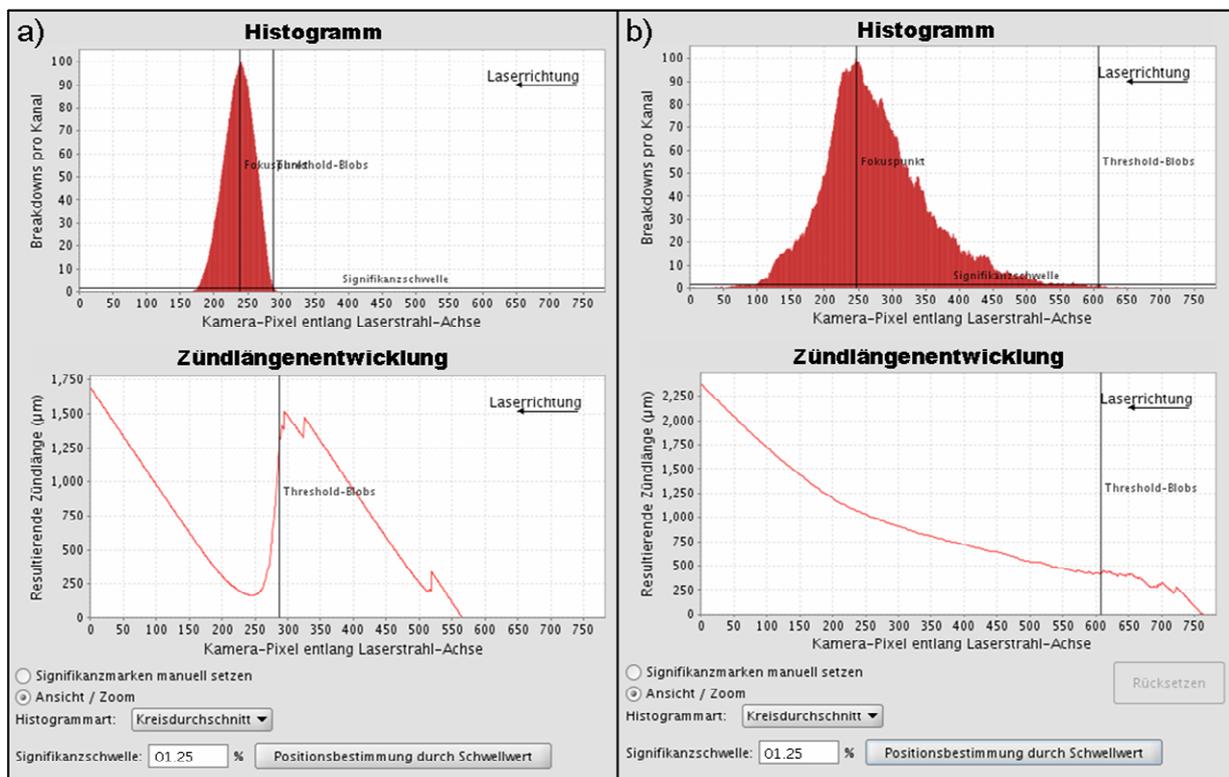


Abb. 5.5: a) Histogramme für Polystyrol-Referenzkolloide ($D = 20 \text{ nm}$) und die korrespondierende Zündlängenentwicklung. Für monodisperse Systeme ist dies ein typischer Kurvenverlauf. b) Darstellung von Histogramm und resultierender Zündlängenentwicklung für ein natürliches Rohwasser mit einer polydispersen Kolloidpopulation.

Für Dispersionen mit einer breiten Größenverteilung in der Kolloidpopulation, wie es in natürlichen Wasserproben durchaus auftritt, ist der Verlauf der Zündlängenentwicklung oft weniger stark ausgeprägt, wobei in manchen Fällen kein deutliches Minimum auftritt und die Kurve im ganzen Bereich sehr flach ausfällt. In diesen Fällen scheidet

dieses Verfahren zur Schwellwert-Bestimmung aus (siehe Abb. 5.5b) und wurde aus diesem Grund bisher nicht in die Steuerungs-Software implementiert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde daher dazu übergegangen, eine graphische Bestimmung des Schwellwerts mittels Einführung einer Signifikanzschwelle durchzuführen. Der Histogramm-Schwellwert wird hierbei als der Abszissen-Wert definiert, bei welchem sich die Histogramm-Hüllkurve und die Signifikanzschwelle schneiden. Zur Kompensation der Histogramm-Unsymmetrie aufgrund von Abschattungseffekten wird der Schnittpunkt auf der Laser-zugewandten Seite bestimmt.

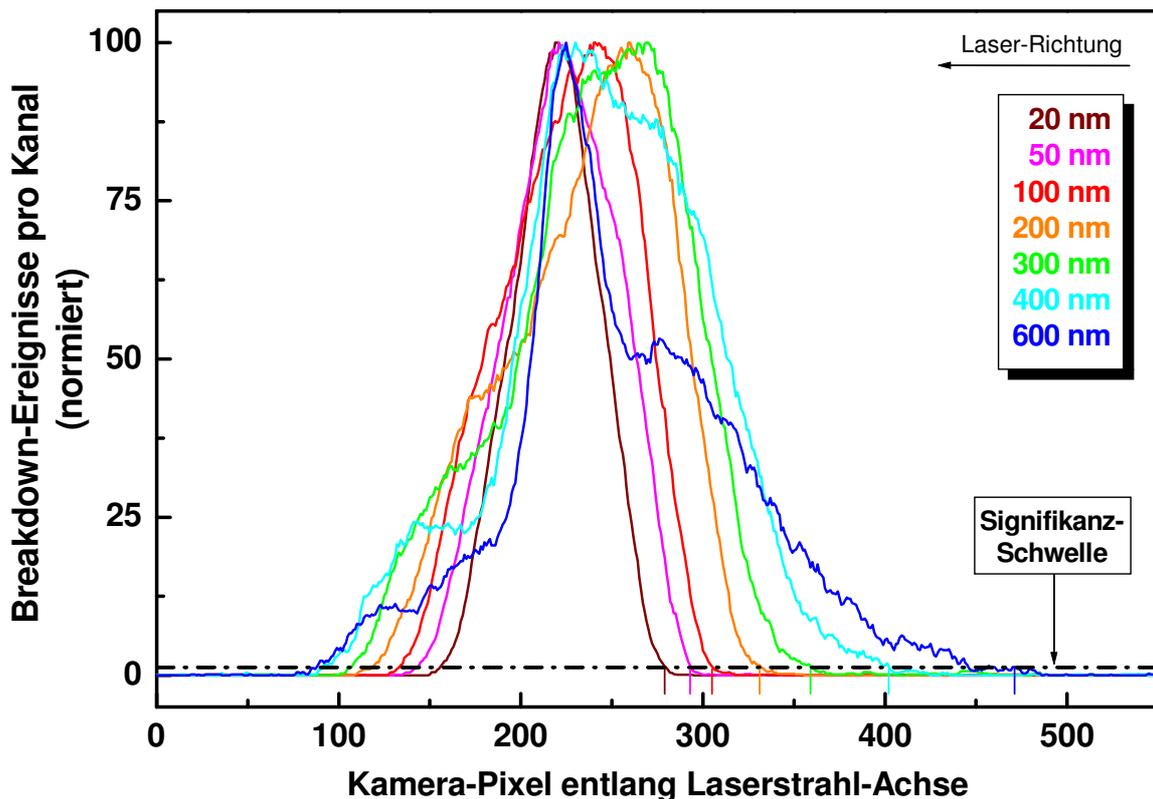


Abb. 5.6: Graphische Bestimmung des Histogramm-Schwellwerts über das Einführen einer Signifikanzschwelle bei 1,25 % auf der Ordinate. Die Abszissen-Koordinate des Schnittpunkts mit der Hüllkurve des Histogramms ergibt den Schwellwert.

Die Signifikanzschwelle wird hierbei auf der Ordinate im Histogramm so hoch gewählt, dass Artefakte vermieden und sehr große Kolloide, die in verschwindender Anzahl vorhanden und daher für die Probe nicht charakteristisch sind, für die darauf folgende Auswertung nicht berücksichtigt werden. Um die optimale Lage zu bestimmen, wurde die Signifikanzschwelle im Bereich von 0 - 5 % schrittweise variiert. In der Praxis hat sich bislang eine Signifikanzschwelle bei 1,25 % auf der Ordinate des Kreisdurchschnitt-Histogramms bewährt, um eine artefaktfreie Auswertung zu gewährleisten. In Abb. 5.6 ist dieses graphische Verfahren zur Schwellwert-Bestimmung für Kolloide im Bereich von 20 - 600 nm dargestellt.

5.3 Ansatz zur Bestimmung des Größtpartikeldurchmessers für polydisperse Kolloidsuspensionen auf Basis der Histogramm-Analyse

5.3.1 Monodisperse Systeme

Das im vorigen Abschnitt beschriebene graphische Verfahren zur Bestimmung des Histogramm-Schwellwerts ermöglicht es, unabhängig von der Zündlängen-Bestimmung den Kolloid-Durchmesser in einer unbekanntem, monodispersen Probe zu erhalten. Parallel zur „Standardkalibrierung“ wird hierzu mit den Histogramm Daten eine zusätzliche Kalibrierung des Systems durchgeführt.

Als erster Ansatz wurde als Kalibrierparameter die Differenz aus dem Fokuspunkt *FP* und dem Schwellwert *SW* herangezogen und die entsprechenden Werte in Abhängigkeit der Kolloid-Größe aufgetragen. Für die Erstellung einer solchen Kalibriergeraden wurden zwei Varianten untersucht.

Auftragung der Differenz aus Schwellwert und Fokuspunkt der jeweiligen Kolloid-Größe

Die für die Polystyrol-Referenzkolloide bestimmten Werte der Differenzbildung (*SW - FP*) als Funktion des Kolloid-Durchmessers sind in Abb. 5.7 graphisch in linearer und doppelt-logarithmischer Auftragung dargestellt. Die Werte stellen die Mittelwerte aus rund zwanzig an verschiedenen Messtagen aufgenommenen Messdaten dar.

Die im vorigen Abschnitt beschriebene Fokuspunktmigration zeigt sich in diesem Fall sehr deutlich, indem die Werte für Kolloid-Größen im Bereich von 100 - 400 nm teilweise kleiner als erwartet sind und der Kurvenverlauf entsprechend flacher verläuft. Für Kolloide > 600 nm ändert sich der Schwellwert ebenfalls gering, so dass der Kurvenverlauf sich in diesem Bereich nahezu asymptotisch einem Endwert nähert. Eine erste Analyse hat gezeigt, dass sich die Kurven in erster Näherung durch einen sigmoidalen Verlauf¹³ beschreiben werden können, wobei diese Näherung für Kolloid-Größen < 100 nm größere Abweichungen zeigt als für größere Kolloid-Durchmesser, so dass für eine zukünftige Verwendung als Kalibrierfunktion eine weitere Anpassung der Funktions-Parameter erforderlich ist.

¹³ Zur Anpassung der Kurven wurde eine nicht-lineare Regressionsanalyse des Programms *Microcal*

Origin V 6.1 verwendet und eine Boltzmann-Funktion herangezogen: $y = \frac{A_1 - A_2}{1 + e^{1x-x_0/dx}} + A_2$

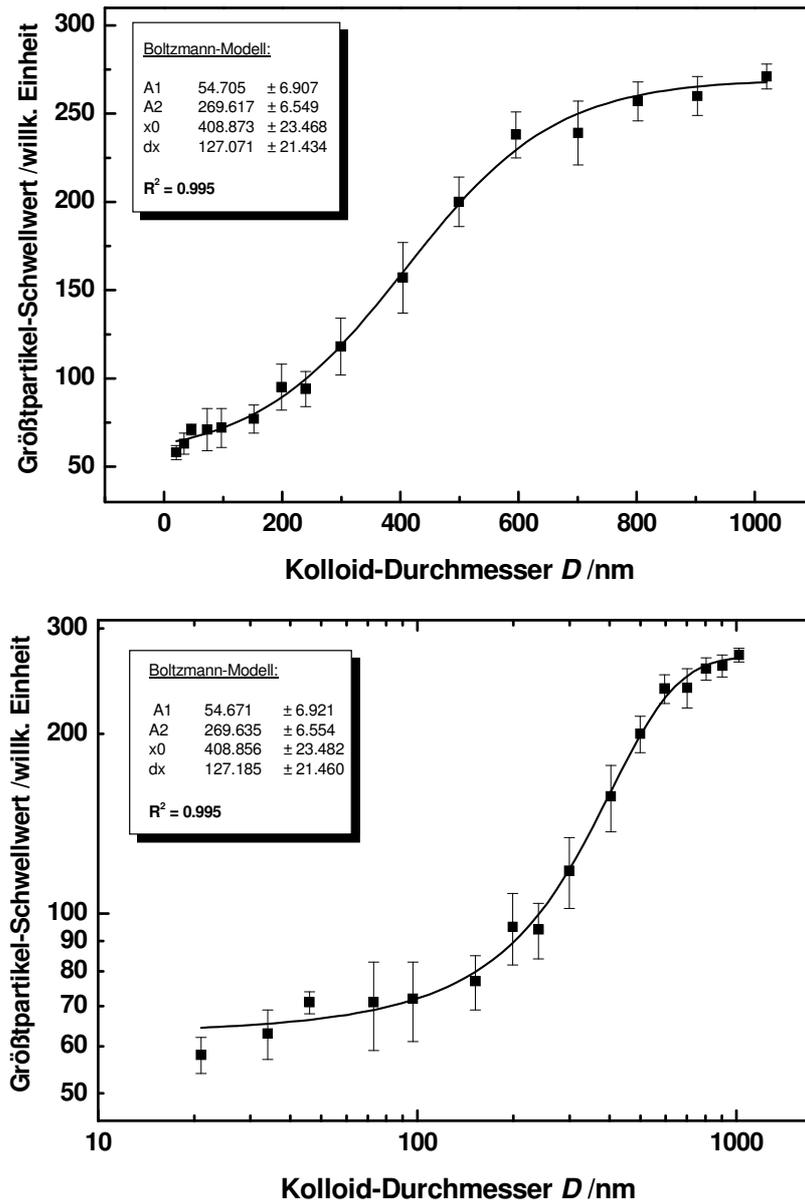


Abb. 5.7: Auftragung der Differenz aus Schwellwert und Fokuspunkt (SW - FP) in Abhängigkeit vom Kolloid-Durchmesser D .

Auftragung der Differenz aus Schwellwert und einem fixen Fokuspunkt

Näherungsweise kann davon ausgegangen werden, dass der Fokuspunkt für sehr kleine Kolloide dem wahren Laser-Fokuspunkt, der sich durch den optischen Aufbau der Instrumentierung (Fokussier-Linse) ergibt, am ehesten entspricht, da Abschattungseffekte kaum eine Rolle spielen. Legt man den Fokuspunkt der kleinsten zur Verfügung stehenden Kolloide ($D = 20$ nm) als Fixwert für alle weiteren Messungen von Dispersionen mit größeren Kolloiden fest, kann dadurch die Fokuspunktmigration weitestgehend kompensiert werden. Die Werte für die Differenzbildung ($SW - FP_{fix}$) ergeben somit für Kolloid-Größen bis 600 nm in erster Näherung einen linearen Zusammenhang, was in der linearen Auftragung in Abb. 5.8 dargestellt ist.

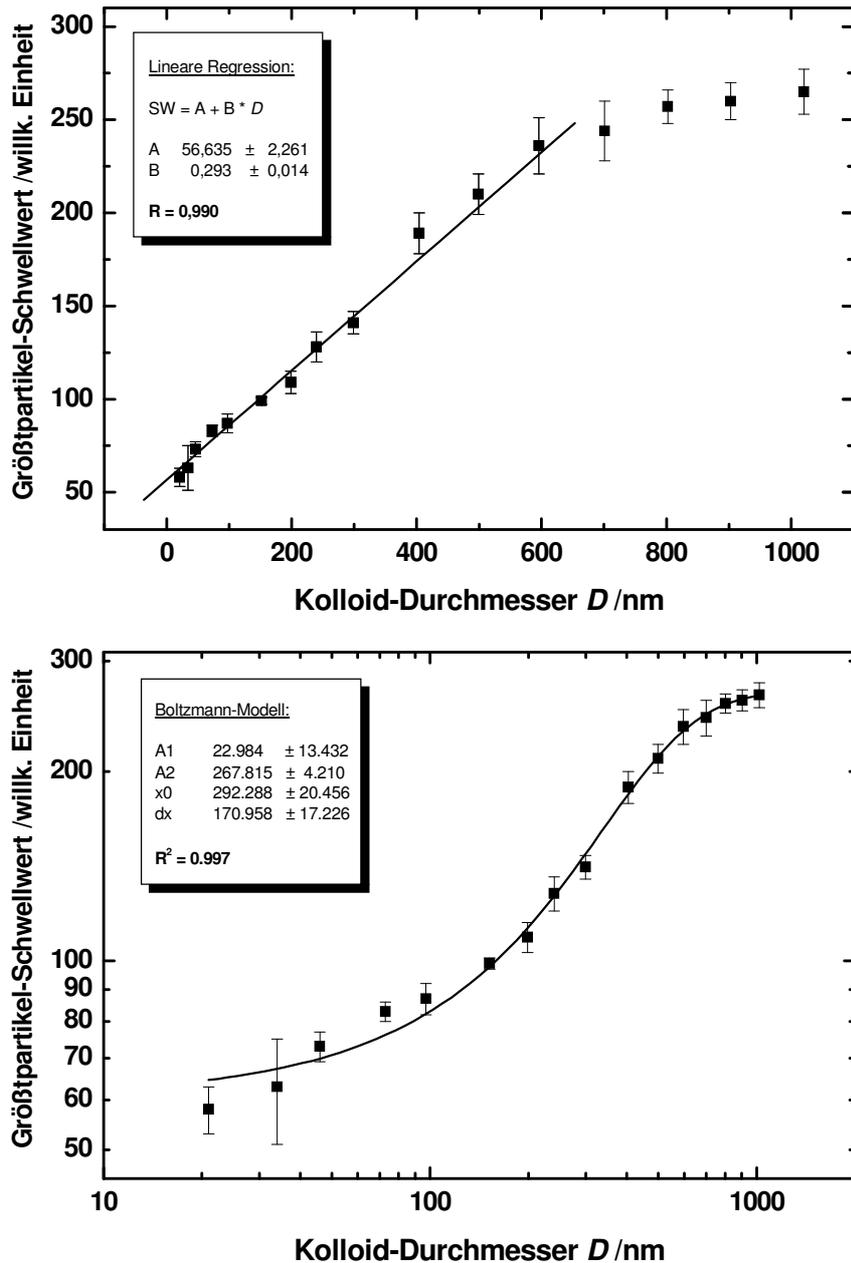


Abb. 5.8: Auftragung der Differenz aus Schwellwert und fixierten Fokuspunkt ($SW - FP_{\text{fix}}$) in Abhängigkeit vom Kolloid-Durchmesser D . Für die lineare Darstellungsweise ergibt sich ein in erster Näherung ein linearer Zusammenhang für $D \leq 600$ nm, der sich für die Erstellung einer Kalibriergerade eignet.

Diese erste Analyse zur Kurvenanpassung hat gezeigt, dass die Verwendung eines fixen Fokuspunkt es ermöglicht, einen einfachen linearen Zusammenhang zwischen dem Größtpartikel-Schwellwert und der Kolloid-Größe herzustellen, der für die Aufstellung einer Kalibriergeraden geeignet ist und für eine Einbindung in den automatisierten Messbetrieb gut umsetzbar ist. Der gesamte kolloidale Bereich kann dabei jedoch nicht abgedeckt werden.

5.3.2 Polydisperse Systeme

Für polydisperse Systeme ist über den Schwellwert zudem eine Information über den Durchmesser der größten in der Dispersion vorhandenen Kolloide ableitbar. Wie schon in Punkt 4.2.2 beschrieben, ist das Fokusvolumen – der Zündbereich, in dem Breakdowns auftreten können – umso größer, je größer der Kolloid-Durchmesser ist. Liegt eine Mischung aus großen und kleinen Kolloiden vor, so besitzen große Kolloide noch immer einen entscheidenden Einfluss, insofern sie den Randbereich des Fokusvolumens markieren.

Bei der praktischen Durchführung der Histogramm-Analyse von polydispersen Proben hat sich diese Annahme bestätigt. Es zeigte sich, dass der Schwellwert, der die messbare Kenngröße für den Randbereich des Fokusvolumens darstellt, immer durch die größten in der Probe vorhandenen Kolloide festgelegt wird. Erste Untersuchungen mit bimodalen Systemen sind in Abb. 5.9 gezeigt. Es wurden Dispersionen mit 100 nm und 300 nm großen Polystyrol-Referenzkolloiden verwendet, welche in unterschiedlichen Mischungsverhältnissen hergestellt wurden. Die Probe „4:1-Mix“ enthält 80 % 100 nm-Kolloide und 20 % 300 nm-Kolloide (bezogen auf die Anzahlkonzentration). Bei Probe „1:1-Mix“ liegen die beiden Kolloidpopulationen in gleichen Anteilen in der Dispersion vor; in Probe „1:4-Mix“ dominieren dagegen die 300 nm großen Kolloide mit 80 % gegenüber den 100 nm-Kolloiden mit 20 % (wiederum bezogen auf die Anzahlkonzentration).

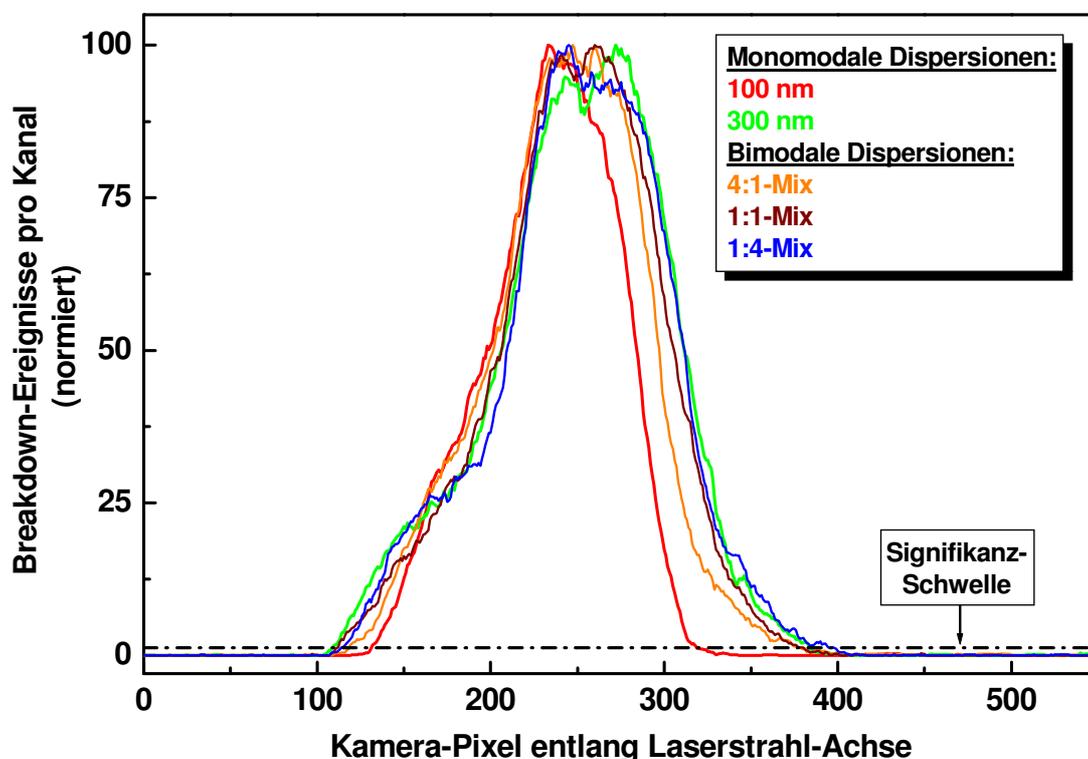


Abb. 5.9: Histogramme für mono- und bimodale Dispersionen mit Polystyrol-Referenzkolloiden ($D = 100$ nm und/oder 300 nm). Die Mischungsverhältnisse beziehen sich dabei auf die Anzahlkonzentration. Die Lage des Schwellwerts der Mischungen wird durch die größeren Kolloide in der Mischung bestimmt.

Der zunehmende Anteil der 300 nm großen Kolloide macht sich in der Verbreiterung der Histogramme bemerkbar. Der Histogramm-Schwellwert der Mischungen – egal ob die großen Kolloide im Unter- oder Überschuss in der Mischung vorhanden sind – liegt jedoch im Rahmen der Messgenauigkeit im selben Größenbereich wie der Wert für die monomodale 300 nm-Dispersion.

Um die Nachweisgrenze der Größtpartikelbestimmung herauszufinden, wurden weitere Histogramm-Analysen für Dispersionen durchgeführt, in welchen die Konzentration der größeren Kolloide bezogen auf die Anzahlkonzentration bis auf 0,1 % reduziert wurde. Die resultierenden Histogramme sind in Abb. 5.10 dargestellt und zeigen, dass die großen Kolloide mittels der Schwellwertbestimmung ab einem Anteil von 10 % bezüglich der Anzahlkonzentration nachweisbar sind.

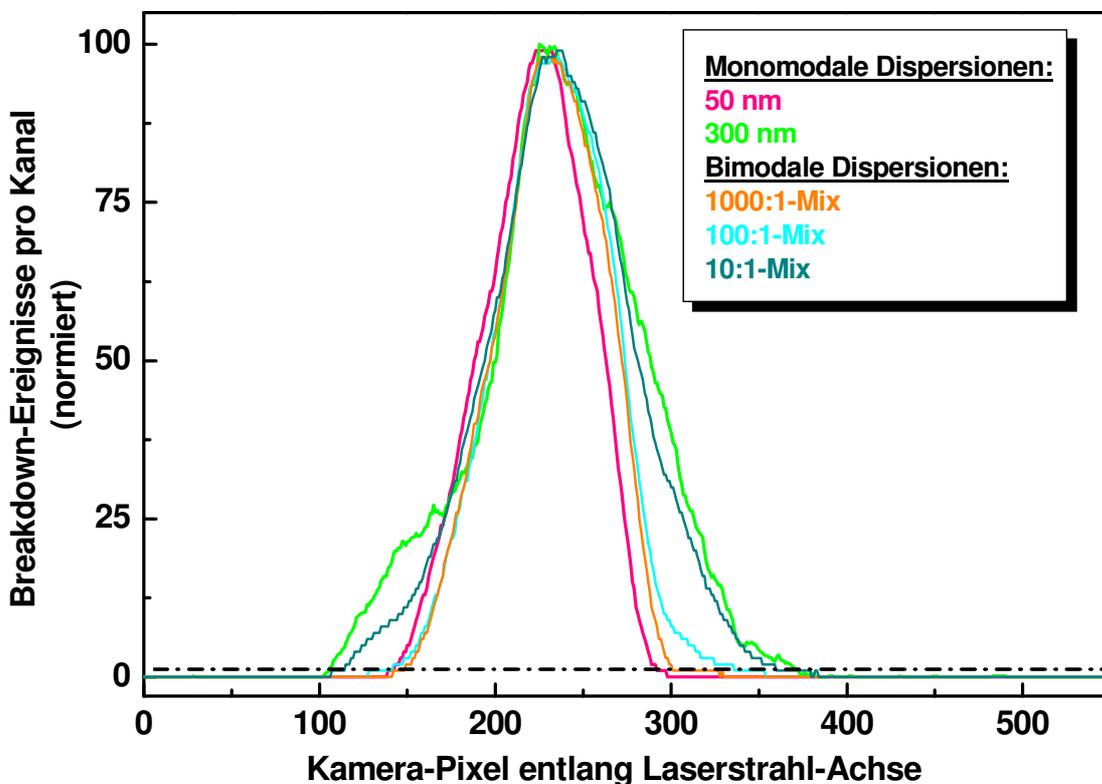


Abb. 5.10: Histogramme für mono- und bimodale Dispersionen mit Polystyrol-Referenzkolloiden ($D = 100$ nm und/oder 300 nm). Die Mischungsverhältnisse beziehen sich dabei auf die Anzahlkonzentration. Die Lage des Schwellwerts der Mischungen wird durch die größeren Kolloide in der Mischung bestimmt.

In Abb. 5.11 sind weiterhin Histogramme für bimodale Dispersionen mit 240 nm und 300 nm großen Kolloiden dargestellt, d. h. mit einem Größenunterschied von nur 40 nm liegt eine enge Größenverteilung vor.

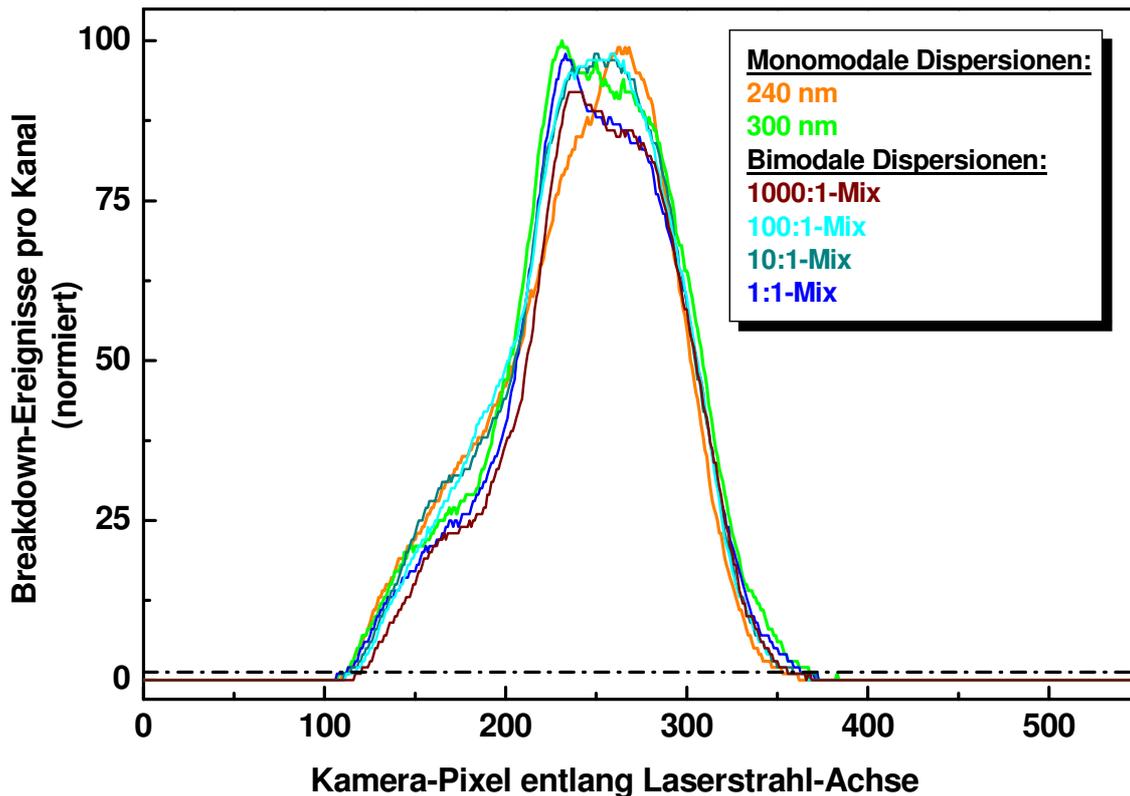


Abb. 5.11: Histogramme für mono- und bimodale Dispersionen mit Polystyrol-Referenzkolloiden in einer engen Größenverteilung ($D = 240$ nm und/oder 300 nm).

Hierbei zeigt sich sehr deutlich, dass alle Schwellwerte der Mischungen zwischen denen der monomodalen Dispersionen liegen und sich nur um wenige Pixel unterscheiden, so dass in diesen Fällen eine Größtpartikelbestimmung nicht möglich ist.

Zusammenfassende Erkenntnisse und Schlussfolgerungen

Die vorangehenden Untersuchungen haben gezeigt, dass es prinzipiell möglich ist, durch die Histogramm-Analyse von Breakdown-Ereignissen für bimodale Systeme neben der mittleren Kolloid-Größe und -konzentration zusätzliche Informationen zum Größtpartikeldurchmesser abzuleiten. Kolloidpopulationen mit einem Größenunterschied von mindestens 100 nm lassen sich problemlos unterscheiden, wobei die größeren Kolloide bezüglich der Anzahlkonzentration allerdings mindestens zu 10% in der Mischung vorhanden sein müssen. Um die Größtpartikelbestimmung auf ihre Anwendbarkeit auf natürliche Proben zu untersuchen, ist es erforderlich, Systeme höherer Polydispersität und Komplexität zu untersuchen und den Materialeinfluss zu prüfen. Der Hauptnutzen einer Größtpartikelbestimmung besteht darin, zusammen mit der Information über den mittleren Kolloid-Durchmesser in einer unbekanntem Probe zumindest eine grobe Abschätzung über eine Partikelgrößenverteilung zu machen. Sie ist umso enger, je näher der Größtpartikeldurchmesser und der mittlere Durchmesser zusammen liegen.

In der Literatur gibt es weitere Ansätze zur Bestimmung einer Partikelgrößenverteilung. In der Arbeit von OPEL [2006] ist ein ähnlicher Ansatz zur Bestimmung einer bimodalen Partikelgrößenverteilung beschrieben, der auf einer Histogramm-Analyse basiert. Eine Bestimmung der Lage eines Wendepunktes im Histogramm sollte hier Aufschluss über die Zusammensetzung der Kolloiddispersion geben. OPEL geht dabei davon aus, dass der Wendepunkt aus der Überlagerung zweier Peaks der monomodalen Suspensionen resultiert und es daher möglich sein müsste, ein „Mischungshistogramm“ in seine Einzelpeaks zu zerlegen. Eigene Untersuchungen haben hierzu gezeigt, dass es nicht möglich ist, Mischungshistogramme mathematisch zu behandeln und in ihre Einzelkomponenten zu zerlegen bzw. umgekehrt Histogramme von Kolloidmischungen durch Addition von Histogrammen der Einzelfraktionen zu erzeugen. Ein weiteres Problem für die Wendepunktbestimmung ist weiterhin das Auftreten von Abschattungseffekten, die die Unsymmetrie von Histogrammen – auch bei monodispersen Systemen – bewirken.

WALTHER et al. wählen einen anderen Ansatz. Nach der Aufnahme von Energiekurven (siehe Abschnitt 4.2.1) von polydispersen kolloidalen Proben wird ein semiempirisches Modell herangezogen, mit dem die Konzentrationen der Einzelkomponenten für sechs festgelegte und kalibrierte Größenklassen im Bereich von 20 - 100 nm bestimmt werden können [WALTHER et al. 2004, WALTHER et al. 2006]. Die Aufzeichnung der hochaufgelösten Energiekurven muss dabei mit hoher Präzision erfolgen und erfordert wegen der Aufnahme von über 30 Messpunkten bei unterschiedlichen Laserenergien sehr lange Messzeiten. Diese Methoden unterliegt ebenfalls Einschränkungen bezüglich der Nachweisgrenzen, insofern, dass große Kolloide aufgrund ihrer niedrigeren Breakdown-Schwelle das Signal sehr kleiner Kolloide verdecken. Als maximal erlaubte Konzentration für große Kolloide geben WALTHER et al. einen 10-fachen Überschuss bezogen auf die Massenkonzentration an. Rechnet man dies am Beispiel einer bimodalen Mischung aus 20 nm mit einer Massenkonzentration von beispielsweise 1 µg/L und 1000 nm großen Kolloiden mit einer entsprechenden Massenkonzentration von 10 µg/L um, ergibt sich, dass das Anzahlverhältnis 0,00008 beträgt. Dies bedeutet, dass die kleinen Kolloide erst bei einem mehr als tausendfachen Überschuss bei der Aufzeichnung von Energiekurven detektierbar sind.

6 EXPERIMENTELLE UNTERSUCHUNGEN AN KOLLOIDALEN MODELL-SYSTEMEN

6.1 *Offline*-Messungen

6.1.1 Messzeitverkürzung durch Zündlängenstabilisierung

Für eine Größenauswertung wird jeweils eine ausreichend hohe Anzahl an Breakdown-Ereignissen herangezogen, um aus deren statistischer Verteilung im Fokusvolumen-Bereich die Zündlänge $L_Z(P)$ zu ermitteln. Vorausgehende Untersuchungen haben bereits gezeigt, dass die mittlere Zündlänge im Laufe einer Messung nach der Detektion von etwa 8000 Breakdown-Ereignissen dem "wahren Wert" der Zündlänge entspricht und die Standardabweichung sich dementsprechend der 0,1 %-Marke nähert. In den meisten Fällen liegt die Schwankung der Zündlänge meist schon bei der Auswertung von 2000 - 3000 Ereignissen unter 1 - 2 %, was für eine anschließende Größenauswertung ausreichend genau ist [BUNDSCHUH 1999, WAGNER 2005a]. Für die in dieser Arbeit durchgeführten *Offline*-Messungen wurde aus diesem Grund bisher in der Regel eine Anzahl von 2500 Breakdown-Ereignisse gewählt, um die Kolloid-Größe und damit auch die Kolloidkonzentration zu bestimmen.

In einer weiteren Entwicklungsstufe der NPA/LIBD-Instrumentierung ermöglicht ein entsprechender mathematischer Algorithmus die kontinuierliche Berechnung der aktuellen Zündlänge mit jedem neu hinzukommenden Breakdown-Ereignis. Dadurch kann noch während der laufenden Messung die Entwicklung der sog. *Zündlängenstabilisierung* bestimmt werden und eine Messung – sofern die Standardabweichung der Zündlänge während eines bestimmten Zeitraums unter einem definierten Toleranzwert bleibt – automatisch vom Programm vorzeitig beendet und die Größenauswertung durchgeführt werden. Dem implementierten Berechnungsalgorithmus wurden dabei die in Tab. 6.1 aufgelisteten Parameter vorgegeben. Je nach Bedarf kann diese Funktion vor einer Messung aktiviert bzw. deaktiviert werden.

Tab. 6.1: Übersicht der Konfigurations-Parameter für die Berechnung der Zündlängenstabilität.

Parameter	Funktion
Toleranz /%	Maximal erlaubte Abweichung für die Zündlänge in Prozent
Zeitraum /Pulse	Anzahl an Laserpulsen, die in die Auswertung aufgenommen werden
Intervall /Pulse	Anzahl an Laserpulsen, nach der erneut ausgewertet wird
Minimale Trefferzahl	Anzahl an Breakdown-Ereignissen, nach der frühestens die Zündlängenstabilität geprüft wird

In der Regel wird ein Toleranzwert von 1 % für einen Zeitraum von 300 Laserpulsen und einem Auswertungs-Intervall von 100 Pulsen gewählt, da hier die Abweichung der Kolloid-Größe und der Konzentration im Vergleich zu den Ergebnissen ohne Zündlängenstabilisierung (Auswertung von 2500 Breakdown-Ereignissen) nicht größer als 10 % ist.

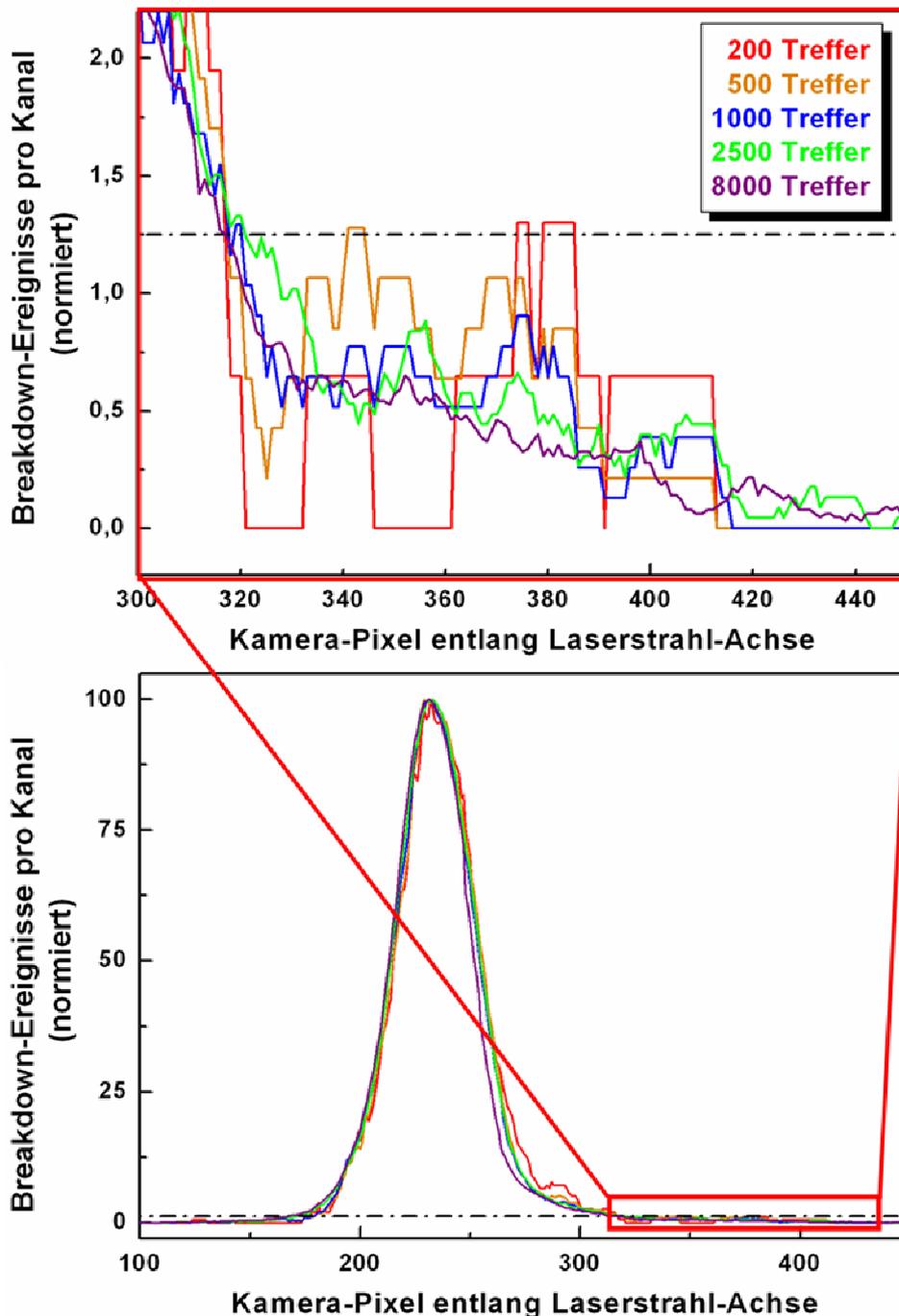


Abb. 6.1: Histogramm-Auswertung derselben Probe (unbehandeltes Talsperrenwasser) bei einer unterschiedlichen Anzahl an Breakdown-Ereignissen. Unter 1000 Breakdown-Ereignissen ergibt die Auswertung aufgrund der Übergewichtung von Artefakten zu hohe Schwellwerte (siehe oberer Histogramm-Ausschnitt), woraus sich letztendlich zu große Werte für den Größtpartikeldurchmesser ergeben.

Der Einsatz der Zündlängenstabilisierung ist vorteilhaft beim Vermessen stark verdünnter Proben. In diesen Fällen werden im Normalfall sehr lange Messzeiten (> 20 Minuten) benötigt, um die volle Anzahl an Breakdown-Ereignissen (2500 Treffer) zu erreichen, was unter Umständen zur Bildung von Artefakten in der Messzelle und letztendlich zu einer Vergrößerung des Messfehlers führt. Mit einer aktivierten Zündlängenstabilisierung kann dagegen in kürzerer Zeit eine ebenfalls ausreichend genaue quantitative Aussage über den kolloidalen Inhalt der Probe gemacht werden.

In Ausnahmefällen hat sich gezeigt, dass die Signifikanzschwelle für Histogramme, die die Verteilung von weniger als 1000 Plasma-Ereignissen darstellen, deutlich höher ausfällt (*SW* bei Pixel 380) als bei der Histogramm-Auswertung für eine größere Anzahl von Ereignissen (*SW* bei Pixel 320), da Artefakten eine größere Gewichtung zukommt (siehe Abb. 6.1). Dies kann letztendlich zu einem Fehler in der Bestimmung des mittleren Durchmessers als auch des Größtpartikeldurchmessers führen. Als zusätzlicher Parameter für die Zündlängenstabilisierung wurde deshalb zusätzlich eine „Minimale Trefferzahl“ eingeführt, ab welcher der Berechnungsalgorithmus zum Einsatz kommt (beispielsweise ab 1000 Treffer) und frühestens das vorzeitige Beenden einer Messung eingeleitet wird.

6.1.2 Einführung des Nanopartikelvolumens als neue Kenngröße

Bei der Untersuchung polydisperser Systeme wird mittels NPA/LIBD kein rein anzahlgewichteter mittlerer Durchmesser bestimmt, da Maskierungseffekte bei Anwesenheit vieler sehr großer Kolloide eine Rolle spielen und große Kolloide somit „übergewichtet“ in die mittlere Kolloid-Größe einfließen. Außerdem nimmt die Sensitivität der Methode mit sinkendem Kolloid-Durchmesser in etwa linear ab. Grund hierfür ist die höhere Wahrscheinlichkeit für größere Kolloide, in einen Bereich des Laserfokus zu gelangen, in welchem die Energiedichte zur Zündung eines Plasmas ausreicht. Dieser Bereich ist für sehr kleine Kolloide beschränkter, so dass insgesamt der durch LIBD-Messungen ermittelte Kolloid-Durchmesser in polydispersen Systemen zugunsten der größeren Kolloide beeinflusst wird [WAGNER 2005]. Die Größenabhängigkeit ist hierbei allerdings weitaus geringer als beispielsweise bei Analytikmethoden wie der PCS-Technik, bei welcher die Kolloid-Größe einen entscheidenden Einfluss auf die detektierte Streulichtintensität besitzt. Für große Kolloide (größer als $1/6$ der Anregungswellenlänge) ist hier die Streulichtintensität proportional zur 2. Potenz des Durchmessers, für kleine Kolloide (kleiner als $1/10$ der Anregungswellenlänge) weist sie dagegen eine Proportionalität zur 6. Potenz des Durchmessers auf (siehe Abschnitt 2.3.2.2).

Um quantitative Veränderungen der kolloidalen Fracht in einer Probe beispielsweise nach einem Filtrationsschritt zu beobachten, reicht es meist aus, Kolloid-Größe und

Konzentration unabhängig voneinander vor und nach der Filtration miteinander zu vergleichen. In der Regel ist neben einer Verringerung des Kolloid-Durchmessers auch eine Reduzierung der Anzahl- und Massenkonzentration feststellbar. Da jedoch durch die Filtration die Population der großen Kolloide und Partikel entfernt wird, kann der Maskierungseffekt eliminiert werden. Dadurch werden jedoch kleinere Kolloide im Filtrat wieder detektierbar, so dass mitunter – dem Filtrationseffekt eigentlich widersprechend – neben einem verringerten mittleren Kolloid-Durchmesser eine größere Anzahlkonzentration als in der unfiltrierten Probe gemessen wird. Aus diesem Grund wurde als zusätzliche Kenngröße das sog. *Nanopartikelvolumen* (NPV) eingeführt. Hierbei handelt es sich um einen Parameter, der sich aus Kolloid-Größe und Konzentration zusammensetzt. Berechnet wird das Nanopartikelvolumen über folgende Formel:

$$NPV = V_K \cdot c_K \quad (6-1)$$

NPV: Nanopartikelvolumen

V_K : (Kugel-)Volumen der Partikel, das sich aus dem mittleren Partikel-Durchmesser ergibt

c_K : Anzahlkonzentration

Insgesamt betrachtet handelt es sich beim NPV also um eine Feststoffvolumenkonzentration, die im Rahmen dieser Arbeit in nL/L angegeben wird. Vorteil dieser Größe ist, dass sie unabhängig von der Dichte der Kolloide ist, so dass die Angabe dieses Wertes für Proben, bei welchen die chemische Zusammensetzung der Kolloide nicht bekannt ist bzw. es sich um eine heterogene Kolloid-Dispersion handelt, sinnvoller ist als die Angabe einer Massenkonzentration. Für alle Untersuchungen zur Membranfiltration hat sich diese neueingeführte Kenngröße sehr gut als Vergleichsparameter bewährt, mit dem so beispielsweise die Filtrationseffizienz von Ultrafiltrationsmembranen beurteilt werden kann (siehe Kapitel 7.3 - 7.5).

6.2 Kopplung des NPA/LIBD mit einer Vorfraktionierung auf Basis der SdFFF-Technik

Wie in Punkt 2.3.4 aufgezeigt, liegt die Nachweisgrenze (bezogen auf die Konzentration) der LIBD-Technik zum Teil um mehrere Größenordnungen unterhalb der Techniken, die auf der Lichtstreuung basieren. Auch die Laserlicht-Abschattung hat ihre Grenzen, insofern als Kolloide kleiner 500 nm nicht mehr detektiert werden können. Andere Techniken wie die Elektronenmikroskopie weisen die entsprechende Empfindlichkeit auf, sind aber sehr zeitaufwändig aufgrund der Probenpräparation und prinzipbedingt nicht für eine *Online*-Analytik geeignet.

Im Bereich der Analytik von natürlichen bzw. naturnahen Systemen zeigt sich in der Praxis, dass die niedrigen Kolloidkonzentrationen oft von vornherein mit konventionellen Methoden nicht mehr detektierbar sind. Hier hat sich der Einsatz des NPA/LIBD aufgrund seiner hohen Sensitivität als Partikeldetektor als sehr vorteilhaft erwiesen.

Bei bestimmten Techniken wie der Feldfluss-Fraktionierung oder bei Filtrationen kommt es prinzipbedingt durch Verdünnungseffekte oder einen partiellen Partikelrückhalt zu einer Reduzierung der Kolloidkonzentration – auch hier versagen konventionelle Detektoren auf Basis der UV-Absorption oder Laserlichtstreuung wegen der Unterschreitung der Nachweisgrenze. Auf diesem Feld kann die Kopplung mit dem NPA/LIBD als *Online*-Detektor die Nachweisempfindlichkeit dagegen verbessern und somit die Einsatzgebiete dieser Fraktioniertechniken erweitern. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die *Online*-Kopplung des NPA/LIBD mit verschiedenen Methoden durchgeführt. In diesem Kapitel wird detailliert auf die Kopplung mit der SdFFF-Technik eingegangen, wobei erstmalig ein neuer Mess-Modus des NPA/LIBD auf seine Anwendbarkeit erprobt wurde (siehe Abschnitt 6.3.2).

6.2.1 Funktionsprinzip der SdFFF

Die Fraktionierung von Kolloiden erfolgt bei dieser Technik in einem flachen Kanal, dessen Geometrie so ausgelegt ist, dass sich beim Durchströmen eines Eluenten ein parabolisches, laminares Strömungsprofil ausbildet. In der Kanalmitte treten dadurch höhere Fluss-Geschwindigkeiten als am Kanalrand auf. Senkrecht zum Trägerstrom wird als Trennkraft ein Gravitationsfeld mittels Rotation des gesamten Kanals erzeugt, ähnlich wie bei einer Zentrifuge. Wird eine kolloidale Dispersion in den Trennkanal injiziert, ordnen sich die Teilchen aufgrund ihrer Masse sowie der brownischen Diffusion, die dem angelegten Feld entgegengesetzt ist, im Kanal in unterschiedlichen Zonen an. In Abb. 6.2 ist das Trennprinzip graphisch dargestellt.

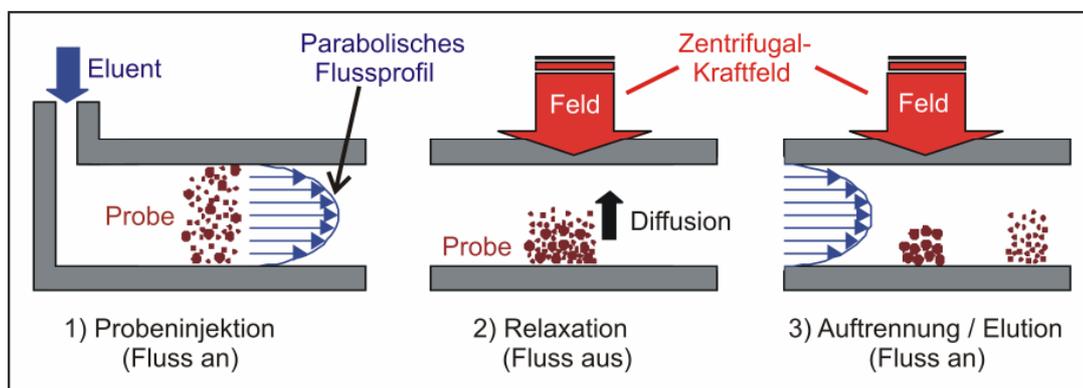


Abb. 6.2: Schematische Darstellung des Trennprinzips der SdFFF. Ein senkrecht zum Fluss angelegtes Gravitationsfeld ist bei dieser Variante für die Fraktionierung verantwortlich: Kolloide verschiedener Größe halten sich entsprechend ihres Diffusionsvermögens, welches dem Sedimentationsbestreben entgegengesetzt ist, in unterschiedlichen Zonen des parabolischen Strömungsprofils auf und werden daher unterschiedlich schnell eluiert.

Zusammengefasst kann ein Versuchslauf in drei Phasen eingeteilt werden:

Injektionsphase

In dieser Anfangsphase wird die Probe mit dem Trägerstrom an den Anfang des Trennkanals transportiert.

Relaxationsphase

Nach der Injektion wird der Trägerstrom abgeschaltet, bis sich ein Gleichgewicht zwischen der Sedimentation der Partikel aufgrund des Gravitationsfeldes und der Rückdiffusion zum Kanalinneren einstellt. Größere Partikel bleiben näher an der Kanalwand, kleinere akkumulieren um die Kanalmitte im Bereich höherer Flussgeschwindigkeiten.

Elutionsphase

Unter Aufrechterhaltung des Kraftfeldes wird der Eluentenstrom wieder hinzugeschaltet, so dass die Kolloide je nach ihrer Masse und der daraus resultierenden Lage im Kanal unterschiedlich stark retardiert werden. Kleinere Teilchen in Zonen höherer Strömungsgeschwindigkeiten des parabolischen Flusses werden somit schneller eluiert als größere. Zur vollständigen Elution aller Partikelfractionen kann im Laufe der Fraktionierung die Stärke des Gravitationsfeldes sukzessive minimiert werden. Aus den Retentionszeiten bzw. Retentions-Volumina lassen sich somit bei bekannter Dichte und Kolloidform Rückschlüsse auf die Teilchengröße ziehen. Für die zugrundeliegenden mathematischen Grundlagen und Zusammenhänge sei auf die Literatur verwiesen [GIDDINGS et al. 1976a/b, SCHIMPF et al 2000].

Nach der SdFFF-Einheit ist zur anschließenden Partikeldetektion meist ein UV/VIS-Gerät geschaltet; bei Bedarf kann das Eluat bzw. die einzelnen Partikelfractionen mit einem Probenfraktionierer für eine weitere Analytik gesammelt werden.

6.2.2 Praktische Durchführung einer Fraktionierung mittels SdFFF

Die für die Fraktionierungsversuche verwendete SdFFF-Einheit besteht neben einem Autosampler zur Probeninjektion und dem Fraktionator als Herzstück der Apparatur aus einer HPLC-Pumpe und einen Vakuum-Degaser (zum blasenfreien Einbringen des Eluenten in den Fraktionator), sowie einem Steuer- und Auswert-PC. Eine Auflistung der einzelnen Komponenten und aller weiteren Daten zur SdFFF-Einheit sind in Tab. 6.2 aufgeführt.

Die einzelnen Versuchsläufe wurden im sog. *Power-programmed*-Modus durchgeführt, wobei die Abnahme der Drehzahl des Rotor im Laufe eines Experiments auf eine bestimmte Enddrehzahl reguliert werden kann, um alle Partikelfractionen zu eluieren. Die genauen Konfigurationsparameter sind in Tab. 6.3 zusammengefasst.

Tab. 6.2: Übersicht der Konfigurations-Parameter der SdFFF-Apparatur.

Komponente (Firma)	Eigenschaften
Steuerungs-PC:	
Steuerungs-Software SPIN, Version 1.40 alpha 4 (FFFractionation, Salt Lake City)	Ansteuerung des Rotors zur Einstellung der Anfangs- und Enddrehzahl und des Gradienten der Drehzahlabnahme nach der Relaxationsphase,
Auswertungs-Software FFFAnalysis, Version 1.10 alpha 10 (FFFractionation, Salt Lake City)	Auswertung der Fraktogramme
Probeninjektion:	
Autosampler AS3000 (Thermo Separation Products, Darmstadt)	Injektion einer Probe in den Fraktionator, $V = 150 \mu\text{l}$
HPLC-Pumpe K-501 (Knauer GmbH, Berlin)	Zuführung des Eluenten in den Fraktionator
Vakuum-Degaser PN 7505 Postnova Analytik GmbH	Entgasen des Eluenten
Fraktionator:	
Particle/Colloid Fractionator S-101 (FFFractionation, Salt Lake City)	<ul style="list-style-type: none"> • Zentrifugenradius (Drehpunkt – Kanal): 151 mm • Maße des Trennkanals: 254 μm hoch, 20 mm breit und 87,5 cm lang • Totvolumen (gesamt): 4,625 mL
Partikel-Detektion:	
UV/VIS-Detektor TSP UV150 (Spectra-Physics Inc.)	Detektion der Partikel/Kolloid bei einer festen Wellenlänge $\lambda = 254 \text{ nm}$

Tab. 6.3: Übersicht der Konfigurations-Parameter der SdFFF-Apparatur.

Parameter	Funktion
Flussrate: 2 mL/min	Wahl der Elutionsgeschwindigkeit
<i>Injection Delay</i> : 10 s	Zeit von Probenaufgabe bis zum Anhalten des Flusses, damit eine Probe vollständig an den Anfang des Trennkanals gelangt
<i>Equilibrium time</i> : 25 min	Zeit zur vollständigen Einstellung des Relaxations-Gleichgewichts
<i>Initial RPM</i> : 2400 UPM	Start- und <i>Equilibrium</i> -Drehzahl, über die das untere Limit für die kleinstmöglich fraktionierbaren Partikel festgelegt ist
<i>Hold RPM</i> : 200 UPM	End-Drehzahl, die nach der <i>Equilibrium time</i> eingestellt wird

Entscheidend für eine erfolgreiche Auftrennung ist die Wahl der Start- und Relaxions-Drehzahl, bei der sich das Gleichgewicht zwischen Sedimentation und Diffusion der Kolloide am Kanalanfang einstellt. Bei der vorliegenden Apparatur ist 2500 UPM die maximal erreichbare Drehzahl, so dass in Hinblick auf den geringen Dichteunterschied von Polystyrol-Kolloiden und Eluent der praktikable Anwendungsbereich auf Partikelgrößen von 100 nm bis etwa 2 µm beschränkt ist.

Als Eluent diente eine NaOH-Lösung ($c = 0,002 \text{ mol/L}$). Für die Fraktionierungsversuche wurden als Proben trimodale Dispersionen mit Polystyrol-Referenzkolloiden mit Kolloid-Durchmessern von 150 nm, 300 nm und 600 nm verwendet. Die Massenkonzentrationen wurden dabei so gewählt, dass die kleinsten Partikel mengenmäßig dominieren, wie es auch bei natürlichen Wasserproben in der Regel der Fall ist. Im folgenden Beispiel wurde ein 40- bzw. 13-facher Überschuss der 150 nm bzw. 300 nm gegenüber den 600 nm großen Kolloiden bezüglich der Massenkonzentration eingestellt, was auf die Teilchenzahl bezogen einem Unterschied von Faktor 100 - 1000 (2 - 3 Größenordnungen) entspricht. In Abb. 6.3 ist das Ergebnis der Fraktionierung dieser Dispersion anhand des resultierenden Fraktogramms gezeigt, wobei das UV/VIS-Signal gegen die Retentionszeit aufgetragen ist.

Die einzelnen Größenfraktionen sind im Diagramm als drei Peak-Signale sichtbar. Der sog. *Void-Peak* zu Beginn ist auf unretardierte Probenbestandteile und Verunreinigungen zurückzuführen, die vom Eluent, der SdFFF-Instrumentierung (Dichtungen und Ventile) und der HPLC-Pumpe, die das Eluat in den NPA/LIBD überführt, stammen. Die niedrige Ursprungskonzentration der 600 nm großen Kolloide und die Verdünnung durch den Eluenten im Laufe der Fraktionierung haben dazu geführt, dass das Detektionslimit des UV/VIS-Detektors erreicht wird und somit das Mess-Signal sehr schwach ausfällt, so dass dieser Peak für eine Auswertung kaum nutzbar ist.

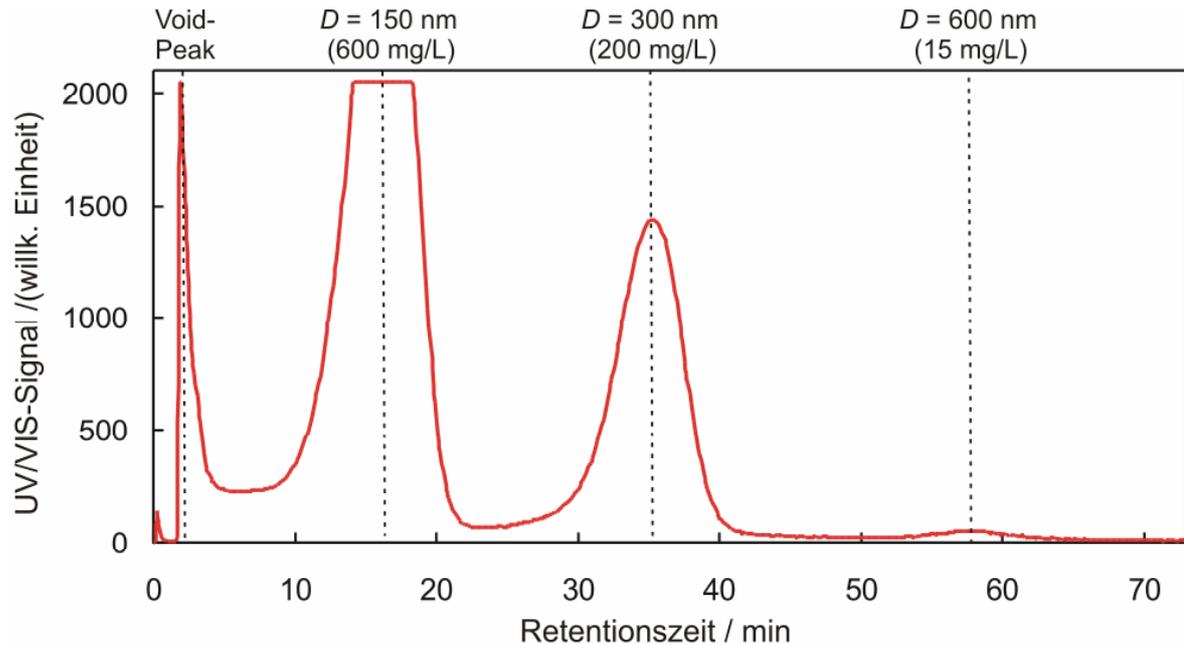


Abb. 6.3: Fraktogramm nach der Trennung der trimodalen Dispersion mittels SdFFF. Zur Standard-Auswertung wurde das Signal des UV/VIS-Detektors herangezogen. Das Mess-Signal des als *Online*-Partikeldetektor eingesetzten NPA/LIBD sind in Abschnitt 6.3.1 gezeigt.

Wie in den folgenden Abschnitten 6.3.1 und 6.3.2 gezeigt wird, kann mit Einsatz des NPA/LIBD als *Online*-Partikeldetektor die Nachweisempfindlichkeit mindestens um eine Größenordnung verbessert werden.

6.3 *Online*-Messungen

Bei Fraktionierungsexperimenten bzw. allgemein bei der Untersuchung von Prozessen, bei denen es im Laufe der Zeit zu Veränderungen in der Kolloidpopulation kommt, ist es erforderlich, die partikuläre Fracht kontinuierlich mittels *Online*-Messungen zu verfolgen, da *Offline*-Messungen von abgefüllten Proben meist Ergebnisse widerspiegeln, die einem Durchschnitts- bzw. Summenwert über einen längeren Zeitraum entsprechen.

Zur Durchführung der im vorigen Abschnitt genannten Kopplungs-Experimente verfügt der NPA/LIBD über zwei verschiedene *Online*-Modi, die über die Steuerungs-Software anwählbar sind. Im Folgenden werden diese unterschiedlichen Varianten zur Durchführung von *Online*-Messungen genauer beschrieben. Zusätzlich wird auf eine Erweiterung der Funktionalität der NPA-Software eingegangen, mit der es erstmalig möglich ist, eine quantitative Analyse von *Online*-Messungen durchzuführen.

6.3.1 Durchfluss-Modus

Im sog. *Durchfluss-Modus* wird der Verlauf der Breakdown-Häufigkeit, die ein Maß für die größenabhängige Konzentration von Kolloiden in einer Probe darstellt, *online* in Abhängigkeit der Zeit und dem Durchflussvolumen aufgezeichnet. Je nach Aufgabenstellung kann hierzu ein geeigneter Satz an Messparametern der Steuerungs-Software vorgegeben werden. Eine Auflistung der variierbaren Parameter ist in Tab. 6.4 gezeigt.

Tab. 6.4: Übersicht der Messparameter im Durchfluss-Modus zur *Online*-Messung der Breakdown-Häufigkeit in Abhängigkeit der Zeit und des Durchflussvolumens. Die Laserpulsenergie wird dabei auf einem konstanten Wert stabil gehalten.

Mess-Parameter	Funktion
Probe / Anmerkungen	Eingabe der Probenbezeichnung mit eventuellen Anmerkungen zur Probe oder Messung
Aufzeichnungsrate /s	Zeitintervall in Sekunden, nach welchem jeweils ein BDH-Messwert erfasst wird. Für Langzeitmessungen empfiehlt sich eine größere Aufzeichnungsrate im Bereich von 5 s
Speicherort	Für Langzeitmessungen und beim Anfallen von großen Datenmengen empfiehlt sich statt der Option „Arbeitsspeicher“ die Festplatte als Speicherort
Aktualisierung Tabelle /Messwerte	Jeder x-te Messwert wird bei der Tabellenansicht sichtbar eingetragen (Einfluss auf die Darstellungsweise); in der entsprechenden CSV-Datei wird jeder Messwert gespeichert.
Aktualisierung Diagramm /Messwerte	Jeder x-te Messwert der Tabellenansicht wird auch im Diagramm sichtbar dargestellt
Mittelwertintervall /Laserpulse	Anzahl der Laserpulse, über die zur Errechnung der aktuellen Breakdown-Häufigkeit gemittelt wird; je kürzer dieses Mittelintervall, desto empfindlicher reagiert das System auf Änderungen, was zu einer Vergrößerung des Rauschsignals aber auch zu einer besseren zeitlichen Auflösung führen kann
Durchflussrate /(mL/min)	Flussrate, mit der die Durchfluss-Küvette durchströmt wird
Maximale Messdauer /dd:hh:mm:ss	Zeitvorgabe, nach der die Messung automatisch beendet wird; die Messung kann jederzeit manuell beendet bzw. abgebrochen werden

Um die Eignung des Durchfluss-Modus für *Online*-Messungen zu demonstrieren, wurde der NPA/LIBD als Partikeldetektor an die im vorigen Abschnitt beschriebenen SdFFF-Einheit gekoppelt. Die Kopplung erfolgte, indem das Eluat nach Verlassen des Trennkanals direkt ohne weitere Probenaufbereitung mittels einer HPLC-Pumpe in die Durchfluss-Küvette als Messzelle der NPA/LIBD-Instrumentierung geleitet

wurde. In Abb. 6.4 ist ein typisches Durchfluss-Diagramm eines Fraktionier-Versuchs gezeigt, in dem eine trimodale Kolloid-Dispersion (Polystyrol-Referenzstandards mit Kolloid-Durchmessern von 150 nm, 300 nm und 600 nm) mittels SdFFF getrennt und die drei Größenfraktionen im resultierenden Eluat anschließend direkt mittels NPA/LIBD im Durchfluss-Modus untersucht wurden. Es handelt sich hierbei um dieselbe Beispiel-Dispersion wie in Abschnitt 6.2.2 bereits vorgestellt.

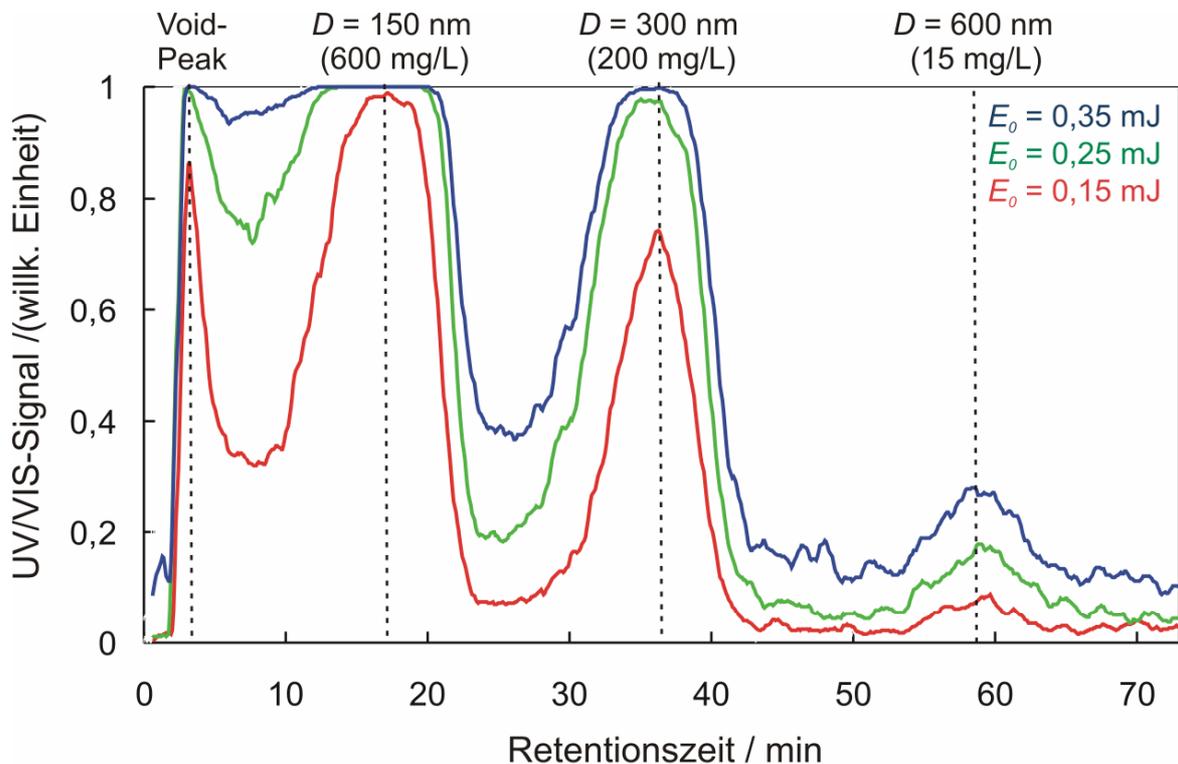


Abb. 6.4: Durchfluss-Diagramme bei unterschiedlichen Laserpulsenergien. Die Auftrennung der trimodalen Kolloid-Dispersion erfolgte mittels SdFFF. Die hohe Empfindlichkeit des NPA/LIBD ermöglicht die Abdeckung eines großen Konzentrationsbereiches, wobei die Wahl der Laserpulsenergie E_0 jedoch entscheidend ist.

Die einzelnen Größenfraktionen sind im Diagramm wieder deutlich als drei ausgeprägte Peak-Signale sichtbar. Für eine ausreichend empfindliche Detektion ist die Wahl der Laserpulsenergie entscheidend: Wird sie zu hoch gewählt, kann es bei hohen Kolloidkonzentrationen zu einer Übersteuerung des Detektors kommen, so dass der BDH-Wert den Maximalwert 1 (= 100 %-ige Trefferwahrscheinlichkeit) erreicht. Für eine weitere Auswertung sind diese Signal-Peaks daher nur eingeschränkt nutzbar (z. B. der 150 nm-Partikel-Peak des blauen Kurvenverlaufs, $E_0 = 0,35$ mJ). In der Praxis hat sich gezeigt, dass das Übersteuern nicht immer vermieden werden kann: Wird die Energie niedriger gewählt, nimmt zum einen die Empfindlichkeit des Detektors gegenüber geringen Fluktuationen in der Partikelfracht ab, so dass Partikel-Peaks unter Umständen im Untergrund-Rauschen untergehen können (600 nm-Partikel-Peak, roter Kurvenverlauf mit $E_0 = 0,15$ mJ). Zum anderen

führt die Wahl zu niedriger Laserpulsenergien ($< 0,15$ mJ) im Durchfluss-Modus zu einer negativen Beeinflussung der Messgenauigkeit, da die Genauigkeit der derzeitigen Energie-Regeleinheit bei der vorliegenden Instrumentierung abnimmt. Insgesamt bleibt festzuhalten, dass der NPA/LIBD einen leistungsstarken *Online*-Partikeldetektor darstellt, der in der Lage ist, Partikel im gesamten kolloidalen Größenbereich über einen weiten Konzentrationsbereich im $\mu\text{g/L}$ - mg/L -Bereich verlässlich zu detektieren.

6.3.2 Energieprogressions-Modus

Um das Problem zu umgehen, durch viele Vorversuche die geeignete Laserpulsenergie für eine bestimmte Anwendung zu finden, kann der Mess-Modus gewechselt werden und eine sog. *Energieprogressionsmessung* zur Untersuchung genutzt werden.

Das Hauptprinzip dieses Mess-Modus besteht darin, als festen Parameter einen bestimmten gut detektierbaren BDH-Wert als Sollwert vorzugeben, der im gesamten Zeitraum der *Online*-Messung konstant gehalten werden soll. Dementsprechend ist die Laserpulsenergie der variable Parameter, der von der Steuerungssoftware reguliert werden muss. Ändert sich also aufgrund eines höheren bzw. geringeren Partikelauftommens im durchströmten Messvolumen die Breakdown-Häufigkeit, wird die Laserpulsenergie dynamisch durch eine Verminderung bzw. Vergrößerung angepasst, um den zuvor festgelegten BDH-Sollwert zu stabilisieren. Insgesamt entspricht dieser Modus dem entgegengesetzten Prinzip der „normalen“ Durchflussmessung, bei der die Energie durchgehend auf einem konstanten Wert gehalten wird und die Breakdown-Häufigkeit variiert. Dieses Konzept der Energieprogression, also der dynamischen Anpassung der Laserpulsenergie an die aktuelle Partikelfracht in einer Probe, ist ausführlich in einer Patentschrift von WAGNER beschrieben [WAGNER 2008].

Damit die dynamische Energieregulierung automatisiert durchgeführt werden kann, wurde der Energieprogressions-Modus inklusive mathematischer Regelalgorithmen in die NPA/LIBD-Software implementiert. Zusätzlich zu den bereits von den Durchflussmessungen bekannten Messparametern wurden neue Parameter eingeführt, um einen Fixwert für die Breakdown-Häufigkeit und Schranken für die erlaubten Laserpulsenergie-Bereiche festlegen zu können. Die Konfigurationsparameter sind im Folgenden in Tab. 6.5 aufgeführt.

Tab. 6.5: Übersicht der zusätzlichen Konfigurationsparameter im Energieprogressions-Modus zur *Online*-Messung der dynamischen Änderung der Laserpulsenergie in Abhängigkeit der detektierten kolloidalen Fracht.

Konfigurations-Parameter	Funktion
Ziel-BDH	Angabe des BDH-Werts, der im Messzeitraum konstant gehalten werden soll
Reaktionsabweichung	Erlaubte Abweichung von der Ziel-BDH, bei welcher noch kein Eingriff der dynamischen Regelung zur Anpassung der Laserpulsenergie stattfindet
BDH-Intervallgröße /Pulse	Anzahl der Laserpulse, über die zur Errechnung der aktuellen Breakdown-Häufigkeit gemittelt wird; vergleichbar mit dem Mittelwertintervall bei normalen Durchflussmessungen
Wartezeit /s	Zeit in Sekunden, nach der die Energieregung bei zu großer Reaktionsabweichung der Ziel-BDH angepasst wird
BDH-Historie /Pulse	Je größer die Historie, desto weiter liegt der Vergleichswert für den Regelalgorithmus zurück
Minimale Energie /mJ	Minimal einregelbare Energie
Maximale Energie /mJ	Maximal erlaubte Energie
Wechsel Regelalgorithmus bei /mJ	Ist die aktuelle Energie kleiner als dieser Energiewert, wird ein anderer Regelalgorithmus zur stärkeren Regelung verwendet, was zum Ausgleich der Schwächen der Regelungs-Hardware dient
Laserenergie am Start /mJ	Energiewert, der zu Beginn einer Energieprogressionsmessung eingestellt wird

In der Praxis wurde die Anwendbarkeit des neuartigen Mess-Modus getestet, indem die SdFFF-Eluat mit den drei Größenfraktionen der bereits bekannten trimodalen Kolloid-Dispersion untersucht wurden. Tab. 6.6 zeigt die experimentellen Parameter des NPA/LIBD-Detektors und Abb. 6.5 das resultierende Energieprogressions-Diagramm des erfolgreichen Versuchslaufs.

Tab. 6.6: Übersicht der für den in Abb. 6.5 dargestellten Versuchslauf im Energieprogressions-Modus.

Konfigurations-Parameter:	
Ziel-BDH: 0,7	Minimale Energie: 0,15 mJ
Reaktionsabweichung: 0,05	Maximale Energie: 2,0 mJ
BDH-Intervallgröße: 300 Pulse	Wechsel Regelalgorithmus bei: 0,3 mJ
BDH-Historie: 50 Pulse	Laserenergie am Start: 0,5 mJ
Wartezeit: 2 s	Durchflussrate: 2 mL/min

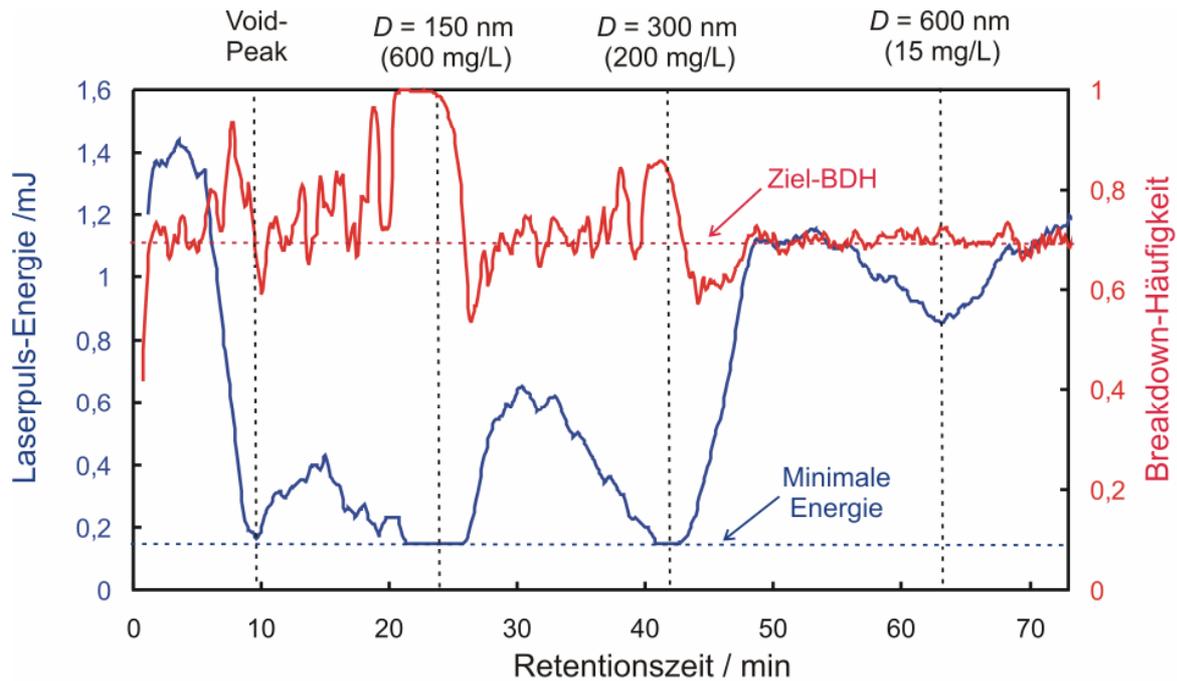


Abb. 6.5: Das Energieprogressions-Diagramm zeigt die dynamische Anpassung der Laserpulsenergie, die gewährleistet, dass der BDH-Wert den Sollwert (hier: 0,7) erreicht bzw. stabil hält. Die Auftrennung der trimodalen Kolloid-Dispersion (dieselbe Mischung wie in Abb. 6.2) erfolgte wieder mittels SdFFF. Die erhöhte Empfindlichkeit des NPA/LIBD ermöglicht im Vergleich zu normalen Durchflussmessungen die Abdeckung eines noch größeren Konzentrationsbereichs.

Im Vergleich zum Durchfluss-Diagramm (siehe Abb. 6.4) treten wiederum drei deutliche Partikel-Peaks auf. Es zeigt sich, dass hohe Kolloid-Konzentrationen dazu führen, dass die minimal erlaubte Laserpulsenergie von hier 0,15 mJ erreicht wird und es zu einer geringen Übersteuerung des Detektors kommt. Eine Unterschreitung dieser minimalen Energie ist bei der derzeitigen Instrumentierung wegen der Ungenauigkeit der Regelungs-Hardware bei geringen Laserenergien nicht möglich, da in diesem Energiebereich auftretende Fluktuationen durch den Regelalgorithmus nicht mehr kompensiert werden können. Die Signal-Peaks der beiden anderen Größenfraktionen sind sehr deutlich ausgeprägt und ebenfalls eindeutig der entsprechenden Kolloid-Größe zuzuordnen.

Die Stärke des Energieprogressions-Modus kommt bei der Detektion von sehr geringen Kolloidkonzentrationen zum Ausdruck. Sowohl kleine als auch große Kolloide werden zuverlässig nebeneinander erfasst, wobei die Konzentration einen weit geringeren Einfluss als bei der Durchführung einer Durchflussmessung hat. Entsprechend hohe Laserpulsenergien im Bereich von etwa 1 mJ können hierbei sehr stabil eingeregelt werden. Insgesamt erhält man im Energieprogressions-Modus eine Verbesserung der Empfindlichkeit für niedrig konzentrierte Kolloid-Fraktionen um mindestens eine Größenordnung.

Je nach Anwendung sind die Parameter für den Energieprogressions-Modus optimierbar. Bisher wurde dieser Messtyp an polydispersen Polystyrol-Dispersionen auf seine prinzipielle Funktionsfähigkeit untersucht. Die Anwendung auf natürliche Systeme steht allerdings noch aus. Grund hierfür liegt in der Hardware-Steuerung zur dynamischen und empfindlichen Regulierung der Laserpulsenergie, deren mechanische Regelung bezüglich der Empfindlichkeit geringer als die des Regelalgorithmus ist und für weitere Anwendungen optimiert werden muss.

6.3.3 Größenauswertung von *Online*-Messungen

Bei der Durchführung von standardmäßigen *Online*-Messungen erhält man ein Durchflussdiagramm, in dem die Abhängigkeit der Breakdown-Häufigkeit von der Zeit bzw. dem Durchflussvolumen dargestellt ist. Allein aus der Bestimmung des BDH-Werts zu einem bestimmten Zeitpunkt ist es nicht möglich, eine Information über die Größe oder Konzentration der Kolloide abzuleiten. Kommt es beispielsweise zu einer Erhöhung des BDH-Werts, kann hierfür entweder eine Konzentrationserhöhung der Kolloide im Messvolumen sein oder auch eine Größenzunahme oder beides verantwortlich sein. Analog entspricht eine BDH-Erniedrigung einer geringen Kolloidkonzentration und/oder einer Größenabnahme.

Um dennoch eine quantitative Information zu erhalten, ist es erforderlich, eine Auswertung der einzelnen Breakdown-Ereignisse, die für das entsprechende BDH-Signal während einer *Online*-Messung verantwortlich sind, nach der Datenerfassung mittels einer nachträglichen *Offline*-Messung durchzuführen. In einem dafür konzipierten Messdialog kann neben dem Probenamen und dem Kalibrierprofil, dem die nachfolgende Auswertung zugrunde liegt, auch der Auswertungszeitraum gewählt werden. Dieser kann im Durchflussdiagramm manuell durch Setzen eines Start- und Ziel-Cursors bzw. durch die Eingabe des Zeitraums in entsprechende Eingabefelder gesetzt werden. Dadurch wird es ermöglicht, sinnvolle ergebnisrelevante Zeitabschnitte des *Online*-Experiments zu wählen und das Rausch-Signal, welches das Ergebnis verfälschen könnte, auszublenden (siehe Abb. 6.6). Anschließend werden die Ortskoordinaten der in dem gewählten Zeitraum aufgetretenen Breakdown-Ereignisse aus der entsprechenden Datei importiert, daraus das 2D-Kamerabild und das entsprechende Histogramm erstellt und mit dem gewählten Kalibrierprofil, in dem die Funktionen für die Größen- und Konzentrationskalibrierung hinterlegt sind, die Auswertung durchgeführt.

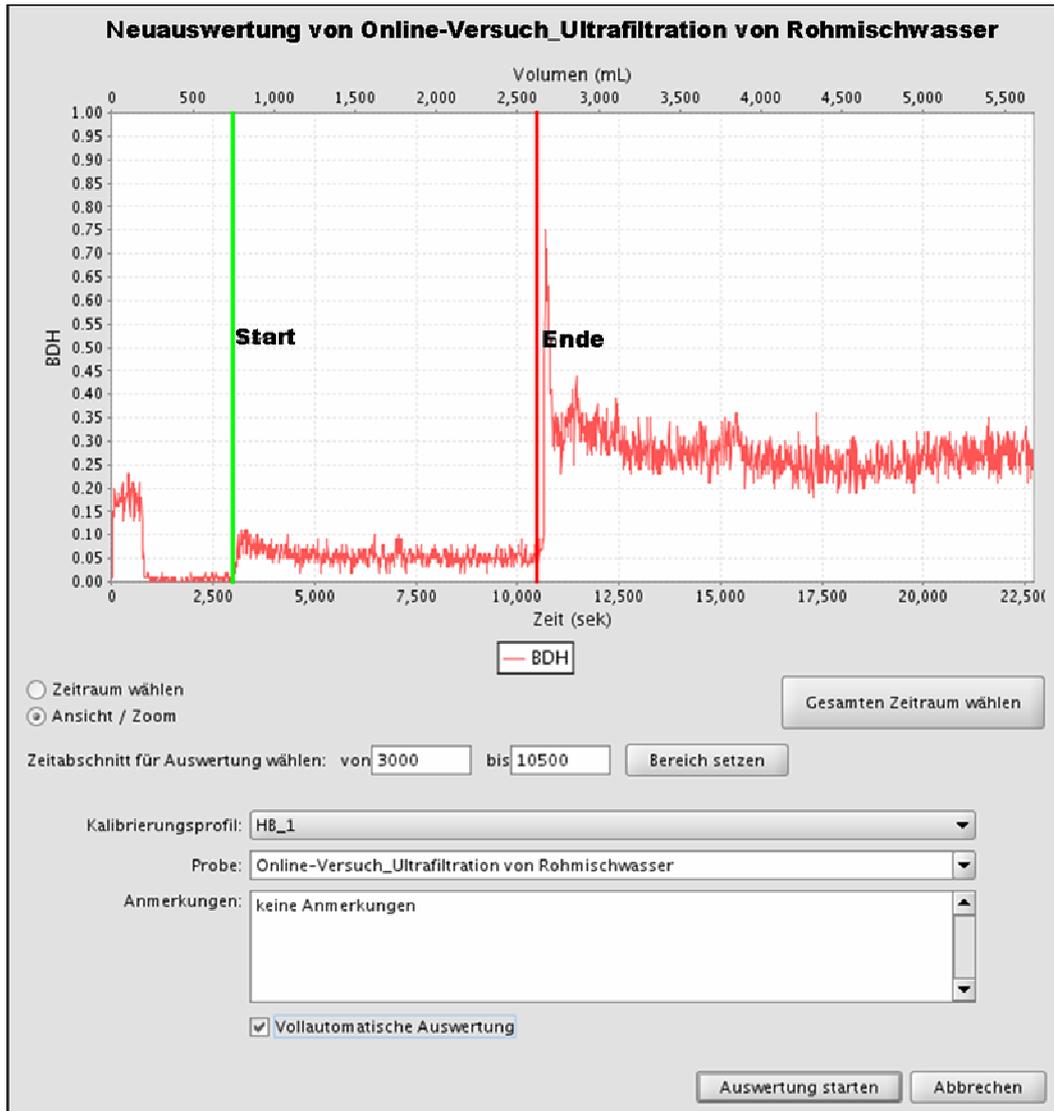


Abb. 6.6: Original-Screenshot des Auswertungs-Dialogs zur nachträglichen Größenauswertung von *Online*-Messungen.

Abschließend ist anzumerken, dass eine nachträgliche Größenauswertung von *Online*-Messungen, die im Energieprogressions-Modus durchgeführt worden sind, nicht möglich ist. Grund dafür ist, dass die Größenbestimmung abhängig von der Laserenergie ist, die sich im Falle der Energieprogression in einem bestimmten Zeitraum unter Umständen ständig ändern würde. Als Möglichkeit zur Lösung dieses Problems bietet sich an, für verschiedene Laserenergien eine Größenkalibrierung durchzuführen und entsprechend unterschiedliche, wählbare Kalibrierprofile anzulegen.

7 ANWENDUNG DER NPA/LIBD-MESSTECHNIK AUF KOLLOID-CHEMISCHE FRAGESTELLUNGEN

Aufgrund der speziell für diese Instrumentierung entwickelten Funktionalitäten ergibt sich eine Vielzahl von Anwendungen im Bereich der Kolloidchemie, für die der NPA/LIBD einsetzbar ist.

Es können sowohl synthetische als auch natürliche Kolloide charakterisiert werden. Die Quantifizierung mittels NPA/LIBD kann dabei umso genauer erfolgen, je mehr über das zu untersuchende System bekannt ist, da sowohl Partikelmaterial und – form als auch die Partikelgrößenverteilung einen Einfluss auf das Messergebnis haben, wie bereits in Kapitel 5 beschrieben wurde.

Wenn wie in natürlichen Systemen wenig Informationen über die kolloidalen Wasserinhaltsstoffe bekannt sind, zeigt sich die LIBD-Technik besonders dann am besten geeignet, wenn Änderungen in der Kolloidpopulation beobachtet werden sollen, da hier der relative Fehler gleich bleibt.

Im Speziellen wurde die Einsetzbarkeit des NPA/LIBD-Systems inzwischen für viele unterschiedliche Anwendungen geprüft, z. B. bei der Untersuchung des kolloidgebundenen Transports von Schadstoffen, bei der Bestimmung von Tiefenprofilen von Seen im Hinblick auf Kolloide und bei der Untersuchung des Einflusses von Kolloiden auf Filtersysteme [WAGNER 2005a]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ergänzende Untersuchungen auf diesen Themengebieten fortgesetzt (siehe Abschnitt 7.1 und 7.2) und das Anwendungsfeld auf das Gebiet der Membrantechnik zur Trinkwassergewinnung erweitert, wo die LIBD-Messtechnik einen entscheidenden Beitrag leisten kann, um die Filtrationseffizienz und Integrität von Membranen zu beurteilen und das Foulingpotential von natürlichen Rohwässern abzuschätzen.

7.1 Partikulärer Austrag aus Recyclingmaterialien

7.1.1 Grundlagen und Ziel der Untersuchungen

Dem weltweit steigenden Aufkommen von Abfallstoffen wird u. a. durch Wiederverwertung der angefallenen Materialien begegnet, teils nach vorherigen Verbrennungsprozessen. In Deutschland fielen beispielsweise 2005 ca. 185 Mio. t Bau- und Abbruchabfälle (rund 56 % des Gesamt-Abfallaufkommens) an, so dass dieser Abfallgruppe eine Schlüsselrolle hinsichtlich der geschlossenen Kreislaufwirtschaft zukommt [UMWELTBUNDESAMT 2007]. Vor einem solchen erneuten Einsatz, z. B. von Bauschutt und auch Hausmüllverbrennungsgaschen im Straßenbau, sind daraus resultierende mögliche Risiken für die Umwelt – insbesondere für das Grundwasser – abzuschätzen, da die Auswaschung dieser Materialien durch Regenereignisse

durchaus als Transportpfad für die in den Abfallprodukten enthaltenen Schadstoffe dienen kann.

Zur Untersuchung des Freisetzungsverhaltens organischer und anorganischer Stoffe können neben Schüttel- auch Säulenelutions-Versuche dienen. Letztere ermöglichen insbesondere die zeitliche Erfassung der Stoff-Freisetzung unter definierten kontrollierbaren Bedingungen [FERSTL et al. 2003, DELAY et al. 2007]. Die quantitative Bestimmung des ausgetragenen partikulären Materials gestaltet sich dabei in vielen Fällen oft schwierig, da sowohl Konzentration (meist nur wenige $\mu\text{g/L}$) als auch Größe der Partikel und Kolloide (meist unter 100 nm) niedriger als die Nachweisgrenzen typischer Partikeldetektoren sind. Ein weiteres Problem ist außerdem, dass viele Analyseverfahren nur *offline* durchgeführt werden können und durch die zeitliche Verzögerung der Messungen unerwünschte Veränderung der Partikelpopulation auftreten (Aggregation von Kolloiden, Reaktionen mit CO_2 aus der Luft) und somit die Messergebnisse nichts oder nur wenig mit den ursprünglichen Proben zu tun haben.

Auch in diesem Anwendungsgebiet hat sich der NPA/LIBD als geeigneter höchstsensitiver *Online*-Partikeldetektor erwiesen, der kleinste Änderungen der Kolloidpopulation während einer Perkolations nachweisen kann und somit zur Aufklärung von Transport- bzw. Bildungsmechanismen von Kolloiden dient. Erste Untersuchungen zur Charakterisierung und Quantifizierung des Partikelaustrag aus Recyclingstoffen in den Wasserpfad erfolgten bereits in Zusammenarbeit mit dem Engler-Bunte-Institut (Lehrstuhl für Wasserchemie, Universität Karlsruhe) [WAGNER et al. 2005b, DELAY et al. 2006a, KÖSTER et al. 2007].

Im Rahmen dieser Arbeit sollte – erneut als Kooperation – durch weitere Kopplungs-Experimente geklärt werden, wie sich der partikuläre bzw. kolloidale Austrag nach unterschiedlich langen Fließunterbrechungen verhält. Gerade bei der Durchführung dieses simulierten Wechsels von Phasen der Stagnation von Porenwasser beim Ausbleiben von Niederschlägen und Phasen der Schadstoff-Auswaschung bei erneutem Niederschlag können erhöhte Stoff-Freisetzung erfasst werden, die bei bisherigen Versuchen mit konstanten Flussgeschwindigkeiten nicht berücksichtigt wurden. Eine anschließende Fraktionierung der eluierten Fraktionen mittels Ultrazentrifugation sollte zusätzlich aufklären, ob die nachweisbaren Schwermetallanteile in gelöster oder kolloidal gebundener Form auftraten.

7.1.2 Experimentelle Durchführung der Perkolationsexperimente

7.1.2.1 Versuchsaufbau

In Abb. 7.1 ist schematisch der Versuchsaufbau eines Perkulationsversuchs gezeigt. Eine Säule mit Referenzmaterialien (standardisierte Hausmüllverbrennungsasche und Bauschutt) von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) wurde mit Reinstwasser eluiert. Nach Durchfließen der Säule wird das Eluat zur *Online*-Bestimmung direkt von einer Leitfähigkeits- und pH-Messzelle in die Messzelle der NPA/LIBD-Instrumentierung geleitet (Peristaltikpumpe, Flussrate 1 mL/min), um Artefakte durch eine längere Probenstandzeit oder durch Kontakt mit Luftsauerstoff auszuschließen. Ein automatischer Probenfraktionierer sammelt die einzelnen Fraktionen in mehrmals mit Reinstwasser gespülten, verschließbaren 10 mL-Fläschchen, um eine spätere qualitative Analytik zu ermöglichen. Eine Auflistung der einzelnen Komponenten des Versuchsaufbaus und zur Säulenelutions-Einheit sind in Tab. 7.1 aufgeführt.

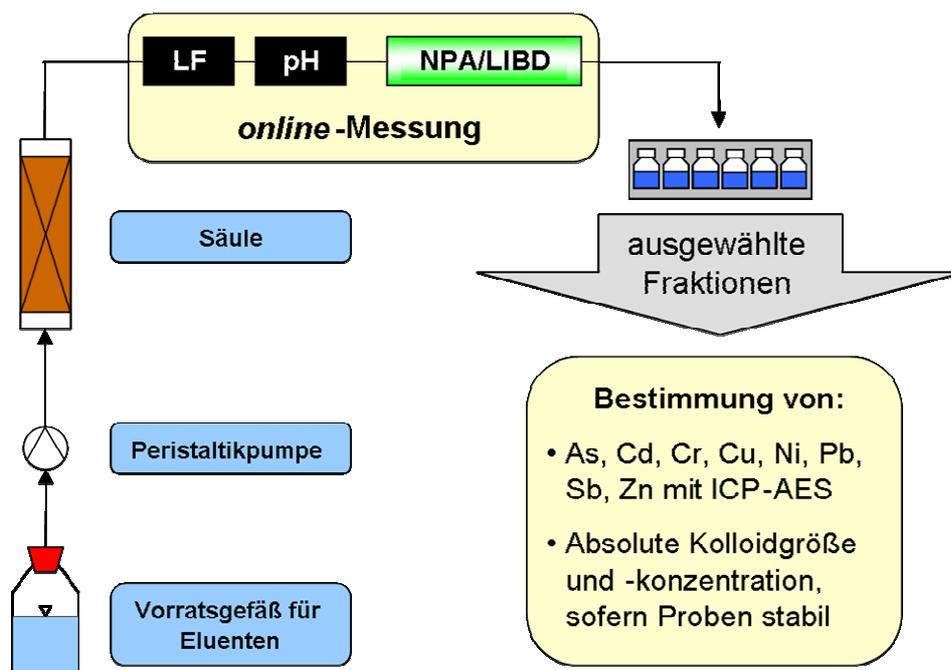


Abb. 7.1: Schematische Darstellung eines Perkulationsversuchs. Die Messung der Leitfähigkeit (LF), des pH-Werts (pH) und des Kolloidgehalts mittels NPA/LIBD erfolgte *online*. Weitere Parameter wurden *offline* ermittelt (entnommen aus [KÖSTER et al. 2007]).

Die wichtigsten Eigenschaften bezüglich Zusammensetzung und Korngrößenverteilung der verwendeten Referenzmaterialien Hausmüllverbrennungsasche (HMVA) und Bauschutt (BS), die von der BAM zur Verfügung gestellt wurden, finden sich in Tab. 7.2 [BERGER 2004].

Tab. 7.1: Übersicht der wichtigsten Komponenten des Versuchsaufbaus.

Komponente (Firma)	Eigenschaften
Säulenelutions-Einheit	<ul style="list-style-type: none"> Material: Acryl-Glas Maße: Länge (innen): 23,7 cm Innendurchmesser: 4,0 cm Volumen: 297,8 mL
Peristaltikpumpe S1121 (SYKAM)	eingestellte Flussrate: 1,0 mL/min
pH-Messzelle ProfiLab pH 597 mit Elektrode SenTix 41 (WTW GmbH)	
Leitfähigkeitsmesszelle LF 538 mit Elektrode TetraCon 325 (WTW GmbH)	
Probenfraktionierer FRAC-100 (Pharmacia Fine Chemicals)	programmierbares Fraktioniervolumen

Tab. 7.2: Übersicht ausgewählter Kennwerte der beiden verwendeten Referenzmaterialien Hausmüllverbrennungsasche (HMVA) und Bauschutt (BS).

Parameter	HMVA	BS
pH-Wert (Eluat mit Wasser/Feststoff-Verhältnis 2:1 L/kg)	11,1	11,9
Restfeuchte /Gew.-%	3,7	2,4
TOC /Gew.-%	0,5	0,6
Korngrößenverteilung /Gew.-%:		
4 - 2 mm	19,5	14,9
2 - 0,6 mm	26,8	29,0
0,63 - 0,2 mm	31,0	36,5
0,2 - 0,063 mm	17,6	17,5
< 0,063 mm	5,0	1,9
Für die Untersuchungen relevante Elementgehalte im Feststoff in mg/kg Trockensubstanz (Königswasser-Aufschluss):		
Chrom (Cr)	67	16,3
Kupfer (Cu)	1657	29,2

7.1.2.2 Versuchsdurchführung

Als Versuchs-Startpunkt wurde der Zeitpunkt festgelegt, an dem die Säule vollständig und blasenfrei mit dem Eluent gesättigt war. Das Porenvolumen wurde durch Wägen der Säule vor und nach dem Experiment bestimmt. Insgesamt wurde eine über mehrere Tage verlaufende Elution durch Stoppen der Peristaltikpumpe mehrfach unterbrochen und nach unterschiedlich langen Pausen wieder neu

gestartet. Dies diente zur Simulierung von Fließunterbrechungsphasen und zur Untersuchung des Einflusses dieser Stagnationszeiten auf den Partikelaustrag aus dem jeweiligen Recyclingmaterial. Neben der elektrischen Leitfähigkeit und dem pH-Wert des Eluats wurde die zeitliche Änderung der partikulären Fracht ebenfalls *online* mittels NPA/LIBD im Durchfluss-Modus (bei konstanter Laserpulsenergie) bestimmt. Absolute Werte für die Partikelgröße und Konzentration wurden allerdings in den vom Probenfraktionierer aufgefangenen 10 mL-Eluatfraktionen *offline* bestimmt, da zu diesem Zeitpunkt die nachträgliche Auswertung von *Online*-Messungen (siehe Abschnitt 6.3.3) noch nicht etabliert war. Weiterhin wurden nachträglich in ausgewählten Eluaten mit Hilfe der optischen Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) die Metall(oid)-Konzentrationen bestimmt.

7.1.3 Verhalten des Partikelaustrags nach verschiedenen langen Fließunterbrechungsphasen

Abb. 7.2 zeigt zusammengefasst für beide Abfallmaterialien die Entwicklung des BDH-Signals und damit des kolloidalen Austrags zu Beginn der Elutionsversuche (Versuchsstart) sowie nach verschiedenen langen Fließunterbrechungszeiten. Der Stopp wurde durch einen Pumpenstillstand herbeigeführt und dauerte jeweils mehrere Stunden bzw. Tage an (2 h, 4 h, 24 h und 120 h).

Hierbei ist deutlich zu sehen, dass der Stoffaustrag umso stärker ist, je länger die vorhergehende Fließunterbrechung war. Dabei konnte ausgeschlossen werden, dass der jeweils erneute Partikelaustrag ein Artefakt durch das Anfahren des Elutionsflusses und damit des Einschaltens der Pumpe ist, da jeweils kurze und längere Unterbrechungen abgewechselt wurden, um die natürliche Variabilität von Niederschlagsereignissen zu berücksichtigen. Vielmehr handelt es sich hier um die von FERSTL beschriebene Freisetzung kolloidaler Fragmente durch Festphasenauflösung und Partikelneubildung während der Stagnationsphase [FERSTL 2002].

Zudem zeigte sich, dass der Partikelaustrag bei der Perkolation von Bauschutt insgesamt geringer ausfällt. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Korngrößenverteilungen (siehe Tab. 7.2), wonach das HMVA-Material mit einem Anteil von rund 5 Gew.-% an Partikeln kleiner als 63 μm größer als beim Bauschutt mit nur 2 Gew.-% ist. Insgesamt ist der primäre Pool an Feinstpartikeln im Bauschutt also geringer.

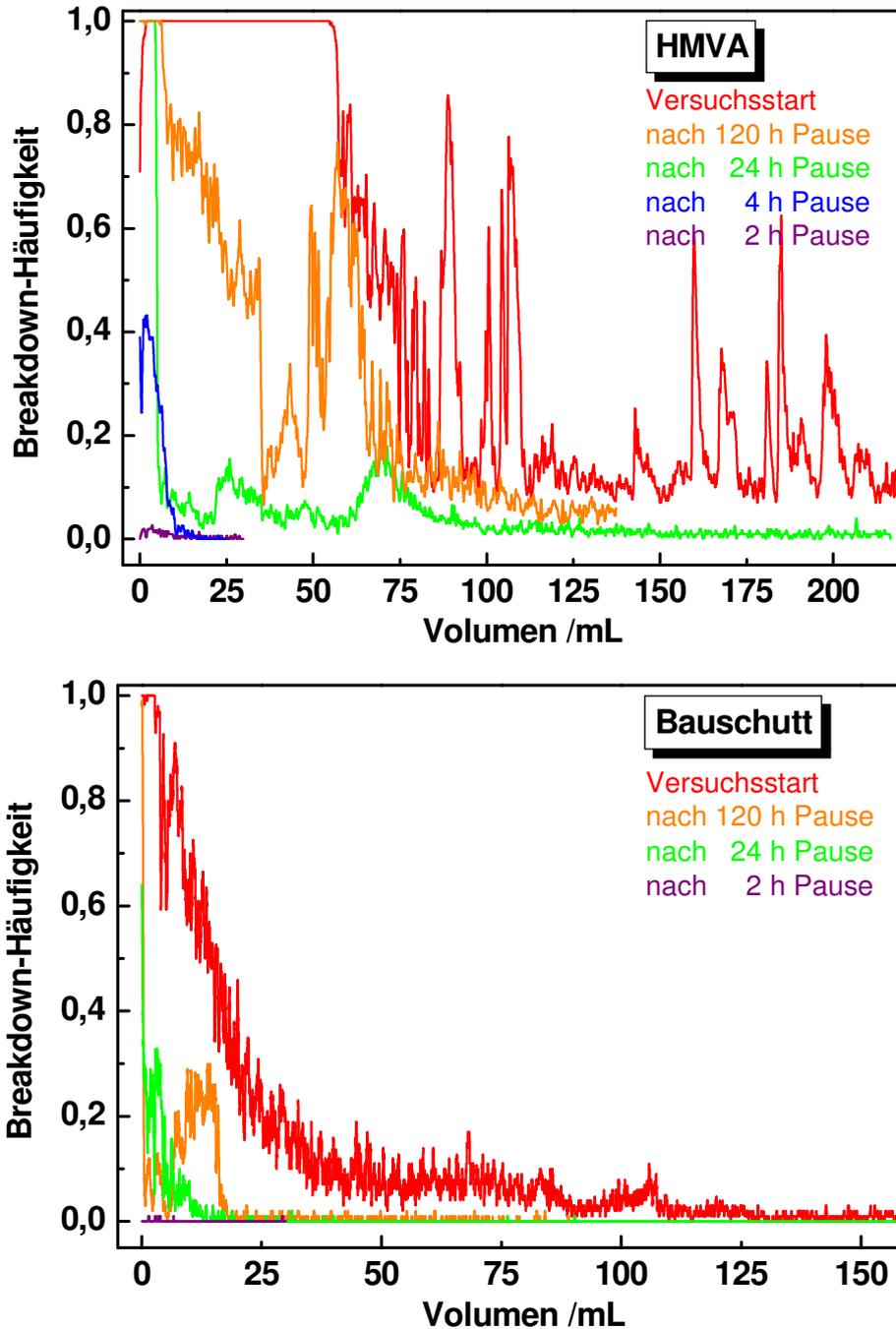


Abb. 7.2: Entwicklung des Einflusses der Fließunterbrechungszeit auf die Breakdown-Häufigkeit (als Maß für den Partikelaustrag) nach Wiedereinschalten der Pumpe bei der Säulenelution von HMVA (oben) und Bauschutt (unten).

7.1.4 Zeitliche Abhängigkeit des Partikelaustrags

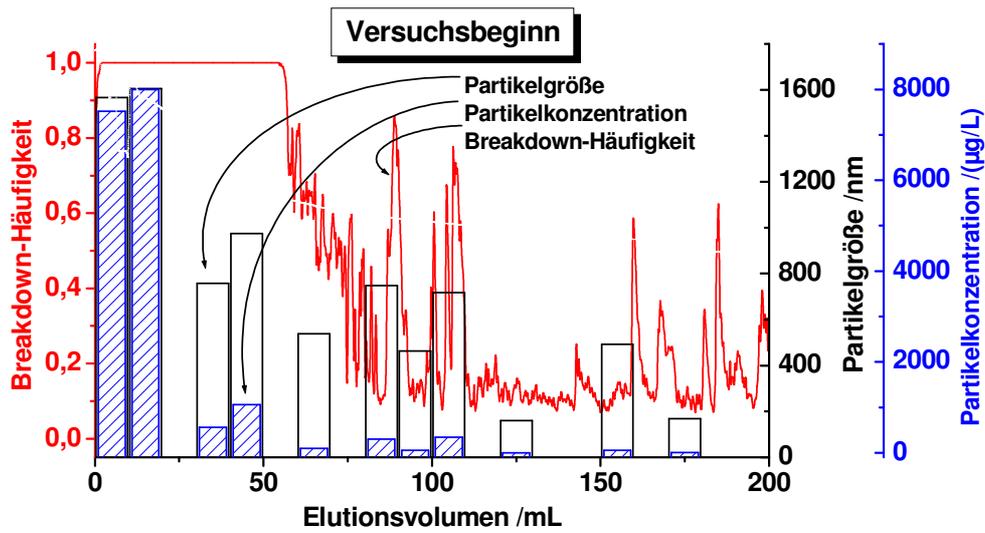
Im Folgenden sind die detaillierten Ergebnisse der NPA/LIBD-Messungen für die Elution der Hausmüllverbrennungsasche dargestellt. Analog zu früheren Arbeiten im Rahmen der Kooperation zeigte sich bezüglich des partikulären Austrags ein starker Anstieg der Breakdown-Häufigkeit zu Elutionsbeginn (siehe Abb. 7.3). Sie stellt ein Maß für die partikuläre Fracht dar und ist umso höher, je größer die Partikel sind, und je höher deren Konzentration ist. Ursache für den anfänglich starken Partikelaustrag sind Auswaschungsprozesse, wobei die Freisetzung von leicht löslichen Ionen durch Lösungs- und Desorptionsprozesse zu hohen Ionenstärken im Eluat führt und sich in einer messbaren Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit äußert.

Wie in Abbildung Abb. 7.3a dargestellt, sinkt der BDH-Wert nach rund 100 mL Elutionsvolumen vom Maximalwert 1 auf Werte unter 0,2 ab, was auf eine Reduzierung des Stoffaustrags zurückzuführen ist. Parallel hierzu fallen auch elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert (in den Abbildungen nicht gezeigt).

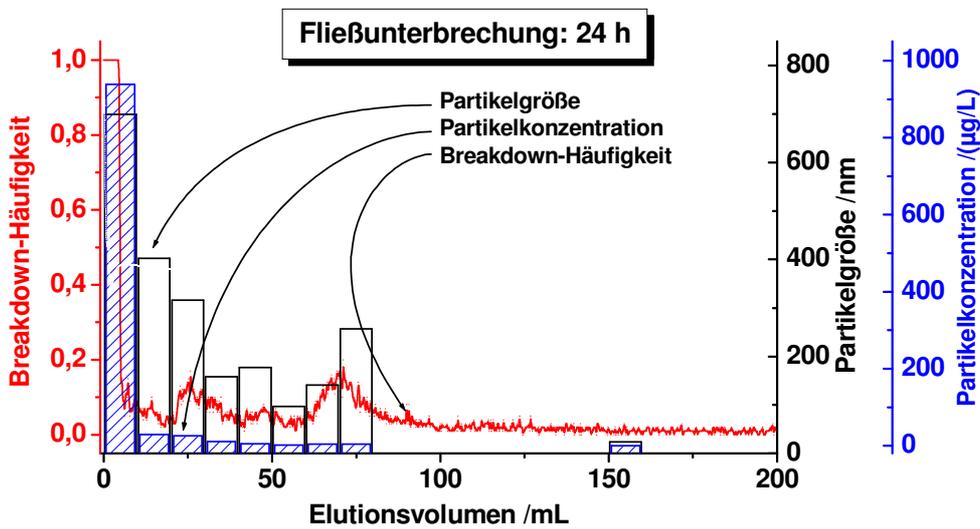
Gerade beim Sättigen des trockenen Materials werden zu Versuchsbeginn nicht alle Bereiche der Säule gleich vom Eluenten benetzt, was zu merklichen Fluktuationen im Partikelsignal führt. Des Weiteren wird angenommen, dass ein Abfallen der Ionenstärke zu einer Aufweitung der elektrischen Doppelschicht der Kolloide führt und einer Agglomeration entgegenwirkt; die Folge sind Sekundärpeaks, die auf die kurzzeitige Freisetzung kleinerer Feinstpartikel zurückzuführen sind [STUMM und MORGAN 1996].

Nach verschiedenen langen Fließunterbrechungsphasen zeigt sich – wie schon in 7.1.3 beschrieben – erneut ein partikulärer Austrag (siehe Abb. 7.3b und Abb. 7.3c). Die oben beschriebenen Messparameter (BDH-Signal, elektrische Leitfähigkeit und pH-Wert) verhalten sich ähnlich wie zu Elutionsbeginn, wobei insgesamt nur die absoluten Werte geringer sind. Zusätzlich konnte bereits mittels ICP-OES-Messungen der Eluatfraktionen gezeigt werden, dass es zu Versuchsbeginn sowie nach den Fließunterbrechungen auch zu verstärkter Elementfreisetzung (z. B. Silicium, Calcium, Kupfer, Chrom) kommt [KÖSTER et al. 2007]. Grund hierfür ist u. a. die Auflösung pH-sensibler Calciumsilikathydrate (Festphasenauflösung) [FERSTL 2002]. Zusätzlich zum *online* erfassten BDH-Signal wurden die jeweils nach Elutionsbeginn erhaltenen Fraktionen *offline* mittels NPA/LIBD bezüglich der absoluten Partikelgrößen und -konzentrationen charakterisiert. In Übereinstimmung mit den theoretischen Überlegungen zeigte in allen Fällen eine Abnahme der Partikelgröße auf unter 200 nm mit zunehmender Elutionsdauer sowie tendenziell auch ein Rückgang der Konzentration auf wenige µg/L.

a)



b)



c)

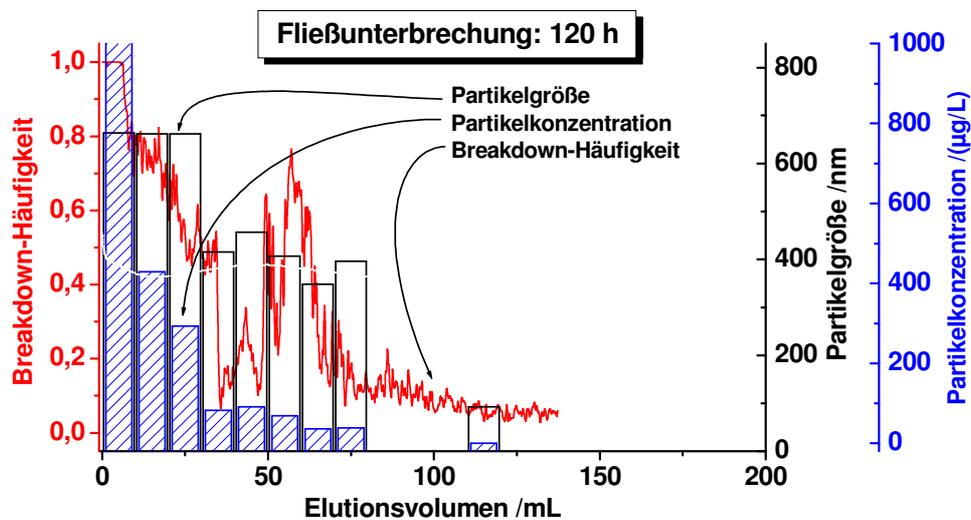


Abb. 7.3: Entwicklung des HMVA-Partikelaustrags nach a) Versuchsbeginn, b) nach einer Fließunterbrechungszeit von 24 h und c) nach einer Fließunterbrechungszeit von 120 h.

Die Ergebnisse sind zusätzlich in Abb. 7.3a-c als Balken dargestellt. Zu beachten ist dabei allerdings, dass die einzelnen vermessenen 10 mL-Probenfraktionen in der Regel nicht jeweils einen Peak des BDH-Signals umfassen und die erhaltenen Werte daher Mittelwerte im Rahmen der durch die Fraktionierung erreichten Auflösung darstellen; in den Abbildungen ist dies durch die Balkenbreite symbolisiert [DELAY et al. 2006b].

7.1.5 Untersuchung der Elementzusammensetzung

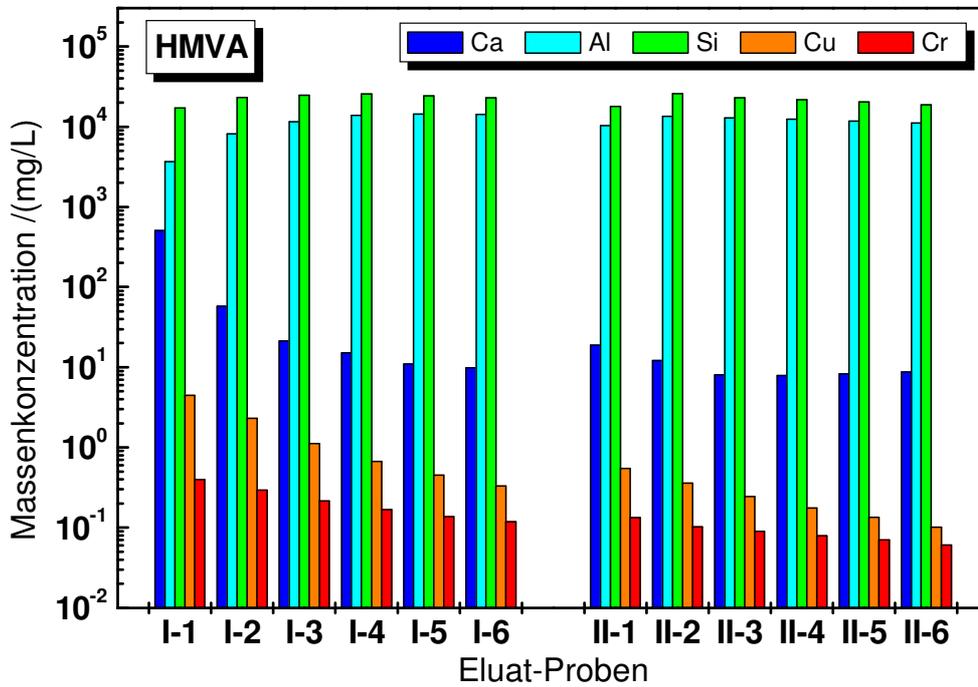
Ziel der Untersuchungen sollte zudem sein, herauszufinden, welcher Teil der freigesetzten Metalle tatsächlich kolloidal gebunden ist. Dies sollte durch weitere Fraktionierung des Eluats mittels Ultrazentrifugation und getrennter Untersuchung des Zentrifugats, welches an Kolloide gebundene Metalle enthält, und des Überstands mit gelösten Metallionen erfolgen.

Zur chemischen Charakterisierung der Partikel, die bei der Säulenelution freigesetzt werden, wurden für beide Referenzmaterialien erneut Perkolationsversuche unter denselben Bedingungen wie oben beschrieben durchgeführt (Elutionsflussrate 1 mL/min, $\text{pH}_{\text{Eluent}} = 5$). Dabei wurden für jedes Recyclingmaterial sechs Eluatproben mit einem Volumen von je 50 mL zu Elutionsbeginn (Bezeichnung „HMVA/BS I 1-6“) und sechs weitere Proben nach einer Fließunterbrechungsphase von 24 h gesammelt (Bezeichnung „HMVA/BS II 1-6“). Alle Proben wurden durch vorsichtiges Schütteln homogenisiert und in zwei Teilfraktionen zu je 25 mL aufgeteilt, wobei ein Teil für *Offline*-Untersuchungen mittels NPA/LIBD bzw. ICP-OES verwendet wurde, um sowohl eine quantitative als auch qualitative Bestimmung der Gesamtprobe durchzuführen. Die zweite Teilprobe wurde für 18 h bei 48000 UPM zentrifugiert (Ultrazentrifuge *Ultra Pro 80*, Kendro), so dass der kolloidale Anteil (Cutoff ca. 2 nm) vom gelösten Anteil getrennt werden sollte. Nach der Ultrazentrifugation wurde der Überstand (15 mL) abgezogen und mit konzentrierter HNO_3 angesäuert. Weitere 8 mL wurden vorsichtig abpipettiert und verworfen. Die verbliebenen 2 mL Bodensatz wurden ebenfalls mit 1 mL HNO_3 aufgeschlämmt, so dass in allen Proben die Konzentrationen der Matrix-Elemente Calcium (Ca), Aluminium (Al), Silicium (Si) sowie der toxischen Schwermetalle Kupfer (Cu) und Chrom (Cr) mittels ICP-OES bestimmt werden konnte.

Die Analyse der unzentrifugierten Originalproben mittels ICP-OES ergab, dass die Elementfreisetzung den bereits in der Literatur beschriebenen Ergebnissen der *Online*-Versuche entspricht, d. h. zu Beginn der Elution findet ein hoher Austrag von Silicium, Calcium und Aluminium bis in den g/L-Bereich bzw. von Chrom und Kupfer im $\mu\text{g/L}$ -Bereich statt, der im Laufe des Versuchs jedoch stetig abnimmt. Diese Angaben beziehen sich allerdings auf die Gesamtprobe, wobei zwischen gelöstem

und kolloidal gebundenem Anteil des jeweiligen Elements nicht unterschieden worden ist. Eine Übersicht hierzu findet sich in Abb. 7.4a/b.

a)



b)

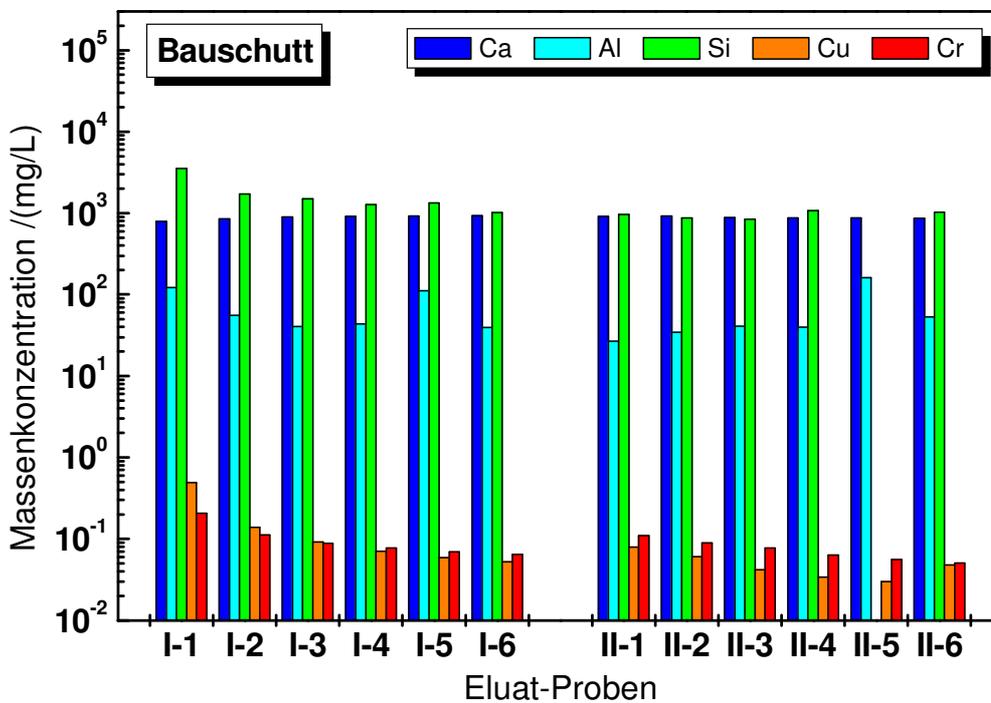


Abb. 7.4: Massenkonzentration der Matrix-Elemente Ca, Al und Si und der Schwermetalle Cu und Cr in den Eluatproben (Gesamtprobe) a) im HMVA-Material und b) im Bauschutt.

Um beurteilen zu können, ob eine partikelgebundene bzw. partikuläre Stofffreisetzung erfolgte, wurden aus den Massenkonzentrationen das Verhältnis der

Elementkonzentrationen r in den abzentrifugierten Bodensatz-Proben und im jeweiligen Überstand berechnet: r -Werte über 1 sprechen in diesem Fall für eine Anreicherung im Bodensatz, was auf die kolloidgebundene bzw. kolloidale Stofffreisetzung hindeuten würde. In der initialen Partikelfreisetzungsphase (Auftreten des Primärpeaks bei den *Online*-Versuchen) sollte das Verhältnis der Elementkonzentrationen von Bodensatz (kolloidaler Anteil) und Überstand (gelöster Anteil) bei Annahme einer partikelgebundenen Freisetzung dementsprechend einen Wert >1 besitzen.

Die Auswertung der mittels ICP-OES bestimmten Elementkonzentrationen ergab allerdings nicht-reproduzierbare, widersprüchliche r -Werte. Eine Hauptursache liegt vermutlich darin, dass bei der Fraktionierung der an sich sehr geringen Gesamt-Feststoffmengen die Abtrennung von Bodensatz und Überstand nach der Ultrazentrifugation nur schwer durchführbar ist, da es beim Abpipettieren vom Zentrifugat durch die Rückdiffusionen kolloidaler Bestandteile durchaus zu Vermischungen kommen kann. Beim Bauschutt trat zusätzlich ein weiterer Effekt auf: Wie bei DELAY et al. [2006c] hingewiesen, entspricht die Zusammensetzung der gewonnenen Bauschutt-Eluate einer gesättigten Calciumsulfat-Lösung. Beim Kontakt der alkalischen Probe mit der Luftatmosphäre wird möglicherweise Kohlendioxid diffusiv ins Eluat eingetragen, so dass es nachträglich zu einer Ausfällung von Carbonaten und parallel zur Mitfällung anderer gelöster Substanzen, wie z. B. Schwermetalle, kommen kann. Dass es sich bei dem Fällungsprodukt nicht um Calciumsulfat sondern um das schwerlöslichere Calciumcarbonat (Calcit) handelt, konnte durch eine EDX-Analyse des Präzipitats verifiziert werden (siehe Abb. 7.5). Der Anteil der mitgefällten anderen Elemente war dabei allerdings zu gering, so dass diese mittels EDX nicht nachgewiesen werden konnten. Da die ICP-OES-Analysen nicht umgehend nach der Zentrifugation sondern erst einige Tage später erfolgten, kann davon ausgegangen werden, dass eine Anreicherung der bestimmten Elemente im Feststoff-Anteil teilweise erst durch die Mitfällung bei der Bildung von Calcit eingetreten ist.

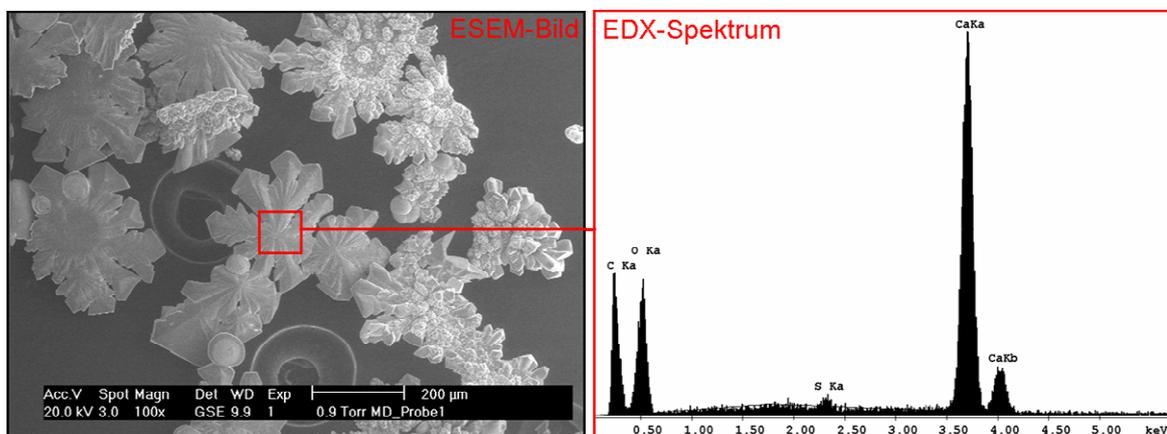


Abb. 7.5: ESEM-Aufnahme und EDX-Analyse des nachträglich ausgefällten Calcits im Bauschutt-Eluat.

Zusammenfassende Schlussfolgerungen

Bei der Untersuchung des Partikelaustrags aus Recyclingmaterialien hat sich gezeigt, dass bei komplexen Systemen wie Hausmüllverbrennungsasche und Bauschutt sowohl die Zusammensetzung der eluierten Proben als auch die Größe und Konzentration der freigesetzten Kolloide nicht stabil ist und es durch Sekundärreaktionen wie z. B. die nachträgliche Ausfällung von Calcit im Bauschutt-Eluat zu unerwünschten Artefakten kommt. Ist man jedoch an der Beschaffenheit der Proben zum Zeitpunkt der Elution interessiert, ist eine *Online*-Analyse unumgänglich.

Die Kopplung der Elutionseinheit mit dem NPA/LIBD als Partikeldetektor hat gezeigt, dass eine hochaufgelöste Analyse des Partikelaustrags möglich ist und eine sehr gute Reproduzierbarkeit der Versuche besteht. Die Partikeldetektion ist dabei empfindlich genug, um verschiedene Recycling-Materialien, die ein unterschiedliches Austragsverhalten zeigen, zu untersuchen. Durch Einführung unterschiedlich langer Fließunterbrechungsphasen konnte weiterhin geklärt werden, dass der Partikelaustrag bei beiden Recyclingmaterialien umso höher ist, je länger die vorangegangene Stagnationsphase war.

Um neben der quantitativen Bestimmung eine qualitative Aussage zum Austrag bestimmter Elemente machen zu können, erfolgte bisher eine *Offline*-Analyse mittels ICP-OES. Da unterschiedliche, nicht reproduzierbare bzw. interpretierbare Konzentrations-Verhältnisse der gelösten und partikelgebundenen Stoffe gefunden wurden, legt nahe, dass die Methode der Ultrazentrifugation zur Fraktionierung in diesem Fall ungeeignet war und hierzu ebenfalls eine sofortige *Online*-Analyse mit vorheriger Fraktionierung (z. B. mittels Asymmetrischer Fluss-Feldfluss-Fraktionierung, AF4) erforderlich wäre.

7.2 Biogene Calcitfällung in Seen

7.2.1 Grundlagen und Ziel der Untersuchungen

Der Prozess der Calcitausfällung¹⁴ besitzt sowohl in der Wassertechnologie als auch für natürliche Gewässer eine große Bedeutung. In vielen Hartwasserseen tritt dieser Prozess biogen auf und ist auf das massenhafte Auftreten des Phytoplanktons aufgrund einer erheblichen Aktivitätssteigerung der Photosynthese in den lichtdurchfluteten Wasserschichten zurückzuführen. Diese zwei bis dreimal pro Jahr auftretende Algenblüte bedingt einen damit verbundenen Anstieg des pH-Werts, was letztendlich durch die resultierende Verschiebung im Carbonatsystem zu einer Ausfällung von CaCO₃-Kristallen (Calcit) führt. Im Endeffekt handelt es sich bei der biogenen Calcitfällung somit um einen Selbstreinigungsvorgang, bei dem Kolloide, die sonst keinen natürlichen Sedimentationsvorgängen unterliegen, in die sich bildenden Calcitkristalle eingebaut werden können (siehe Abb. 7.6).

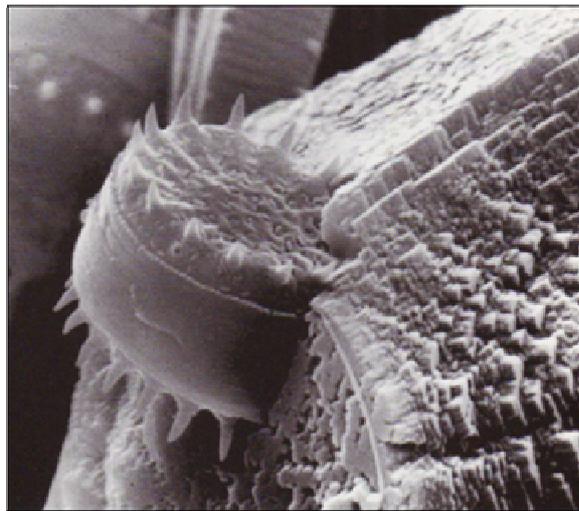


Abb. 7.6: Beim Selbstreinigungsprozess durch die biogene Calcitfällung kommt es zum Einschluss natürlicher Kolloide, wie z. B. Kieselalgen [KÜCHLER-KRISCHUN 1990].

Das Carbonatgleichgewicht kann hierbei allgemein formuliert werden als:



Im Bodensee werden aufgrund der biogenen Calcitfällung etwa 7500 Tonnen pro Jahr an Calcit gebildet, so dass dieser Prozess neben Strömungs-, Sedimentations- und Witterungsbedingungen für die jahreszeitlichen Schwankungen der Gesamtpartikelkonzentration im Bodensee mit verantwortlich ist.

¹⁴ Der Prozess wird oft auch als *Entcarbonisierung* bezeichnet, da durch die Calcitbildung der größte Anteil des Kohlenstoffes in den Gewässern als schwerlösliche Carbonate gebunden wird.

Der Bodensee stellt allein in Deutschland die Rohwasser-Ressource für die Versorgung von über vier Millionen Menschen mit Trinkwasser dar. Um Trinkwasser mit stetig gleichbleibend hoher Qualität bereitstellen zu können, ist es erforderlich, alle wichtigen seeinternen Prozesse wie beispielsweise die biogene Calcitfällung aufzuklären und beschreiben zu können, da sie letztendlich auch einen entscheidenden Einfluss auf die Rohwasserbeschaffenheit und -qualität besitzen.

Die Kinetik der Calcitkristall-Bildung und -Wiederauflösung ist ein komplizierter Vorgang und mit einer Reihe von untergeordneten Prozessen verknüpft. Die Kristallisation kann dabei in vier Schritte aufgeteilt werden [KÜCHLER-KRISCHUN 1990]: Keimbildung (Nukleierung), Kristallwachstum, Kristallreifung und Kristallalterung (Rekristallisation). Im Fall natürlicher Gewässer wie dem Bodensee handelt es sich bei der Keimbildung aufgrund der Anwesenheit von Fremdkeimen (Kieselalgen und andere Schwebstoffe) um einen heterogenen Nukleierungsprozess. Die Fremdkeime wirken hierbei katalytisch, in dem Sinne, dass im Gegensatz zur homogenen Nukleierung keine Induktionszeit durch die Bildung von Primärkeimen auftritt [KEMPKE 2005]. Die Kinetik wird dementsprechend hauptsächlich durch den Verlauf der Kristallwachstumsphase geprägt.

Um den Wachstumsvorgang aufzuklären, ist es vorteilhaft, ihn in Laborversuchen getrennt von der biogenen Induzierung zu untersuchen. Im Mittelpunkt der Laborversuche, die in Kooperation mit dem Zweckverband Bodensee-Wasserversorgung (ZV BWV) in Sipplingen durchgeführt wurden, stand die Untersuchung der Wachstumsgeschwindigkeit von CaCO_3 -Kristallen während eines anorganisch induzierten Fällungsprozesses, der durch eine pH-Wert-Erhöhung mit NaOH gestartet wurde. Zur Beschreibung der Wachstumskinetik sind in den letzten Jahren eine Vielzahl von Modellansätzen entwickelt worden, die teilweise auf verschiedenen Ansatzpunkten basieren. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeit R der am häufigsten in der Literatur beschriebene Ansatz von REDDY UND NANCOLLAS verwendet [1971]. Er basiert auf der Abhängigkeit der Wachstumskinetik von der im System vorherrschenden Unter- bzw. Übersättigung und der zur Verfügung stehenden Wachstumsoberfläche:

$$R = k \cdot A_{\text{part}} \cdot (\Omega - 1)^n \quad (7-1)$$

R : Kristallwachstumsgeschwindigkeit

k : Wachstumskonstante

A_{part} : verfügbare Partikeloberfläche

Ω : Calcit-Übersättigung

n : Reaktionsordnung

Um die Berechnung der Kristallwachstumsgeschwindigkeit R mit dem gewählten Ansatz mittels Gleichung (7-1) durchführen zu können, muss neben der Wachstumskonstante k und der Übersättigung bezüglich CaCO_3 die zur Verfügung stehende

Partikeloberfläche A_{Part} (z. B. Fremdkeime wie Kieselalgen) bekannt sein. In bisherigen Untersuchungen von KEMPKE wurde die Partikel- bzw. Wachstumsoberfläche auf Basis einer zeitlich hochaufgelösten Partikelanalyse ermittelt, die auf Basis der Laserlichtabschattung (LLO) erfolgte, wobei Partikel mit einem Durchmesser von größer als $1 \mu\text{m}$ erfasst werden konnten [KEMPKE 2005, KEMPKE et al. 2006]. Betrachtet man die Gesamtpartikelzusammensetzung und Partikelgrößenverteilung natürlicher Gewässer, wird deutlich, dass mit dem Einsatz dieser Bestimmungsmethode nur ein Teil der im Wasser befindlichen Partikel erfasst werden. Die Gruppe der Kolloide wurden somit bisher nicht berücksichtigt, obwohl die kolloidalen Wasserinhaltsstoffe im Bodensee den Hauptanteil der zur Verfügung stehenden Partikeloberfläche darstellen [SCHICK 2000]. Vor dem Hintergrund der theoretischen Grundlagen der Kristallwachstumskinetik und der bislang vorhandenen Ergebnisse bezüglich des Einflusses der wichtigen Randparameter (pH-Wert, Ausgangskonzentration an gelöstem Calcium, Gesamtpartikelkonzentration) bestand im Rahmen dieser Arbeit das Ziel, die möglichen Auswirkungen kolloidaler Wasserinhaltsstoffe auf das Calcitkristallwachstum unter bodenseespezifischen Bedingungen zu untersuchen. Zur quantitativen Bestimmung der Kolloidpopulation wurde ergänzend der NPA/LIBD hinzugezogen, um durch Bündelung mit den bereits vorhandenen Messmethoden weiterführende Erkenntnisse unter Berücksichtigung des gesamten Spektrums der Partikelgrößenverteilung im Bodensee bei einem Calcitfällungsereignis zu erlangen.

7.2.2 Experimentelle Durchführung der Calcitfällung im Labor-Reaktor

Für die Nukleierungsexperimente wurde Bodenseewasser an der Rohwasser-Entnahmeleitung des ZV BWV aus einer Entnahmetiefe von 60 m aus dem See entnommen. Da Partikel $> 1 \mu\text{m}$ einen störenden Einfluss auf die Detektion der Kolloide mittels NPA/LIBD haben (siehe nächster Abschnitt), wurden sie bereits bei der Wasserentnahme durch direkte Filtration über vorgeschaltete Filter-Kartuschen (Porenweite von $0,2 \mu\text{m}$ und $0,1 \mu\text{m}$, Sartorius) entfernt¹⁵. Im Vorfeld der Versuche sind alle für die Berechnung des Zustandes der Calcitsättigung notwendigen chemischen und physikalischen Parameter bestimmt worden (siehe Tab. 7.3) und weisen beispielsweise im Vergleich zum Jahresmittelwert des Jahres 2002 einen konstanten Gesamtcharakter auf. Bis zur Verwendung wurde das filtrierte Bodenseewasser dunkel und gekühlt bei $4 \text{ }^\circ\text{C}$ in mehrmals mit Reinstwasser ausgespülten 10 L-Kunststoffkanistern aufbewahrt. Insgesamt fanden sämtliche Experimente unter den gleichen chemischen und physikalischen Randbedingung in einem Fällungsreaktor statt (siehe Abb. 7.7), die Versuchsdauer lag bei 60 min.

¹⁵ Eine beschleunigte Partikelabtrennung durch Unterdruckfiltration wurde vermieden, um Veränderungen im Carbonatsystem durch Ausgasung von CO_2 zu minimieren.

Tab. 7.3: Ausgewählte physikalische und chemische Wassergüte-Parameter des Rohwassers aus dem Bodensee (Entnahmetiefe 60 m). Zum Vergleich sind die Jahresmittelwerte der Wasseranalyse Jahres 2002 dargestellt [KEMPKE 2005].

Parameter	aktueller Wert	Jahresmittelwert 2002
Temperatur (Entnahme) /°C	5,1	4,9
Elektrische Leitfähigkeit (bei 25 °C) /(μS/cm)	332	328
Säurekapazität bis pH 4,3 (bei 20 °C) /(mmol/L)	2,48	2,45
Sättigungsindex (SI)	0,18	0,1
Ionenstärke /(mmol/L)	5,35	4,94
Ionogene Zusammensetzung jeweils /(mg/L):		
Calcium (Ca ²⁺)	48,77	47
Natrium (Na ⁺)	5,37	4,5
Kalium (K ⁺)	1,15	1,1
Magnesium (Mg ²⁺)	8,22	8,3
Sulfat (SO ₄ ²⁻)	35,43	34,3
Chlorid (Cl ⁻)	5,78	5,3
Nitrat (NO ₃ ⁻)	4,79	4,4

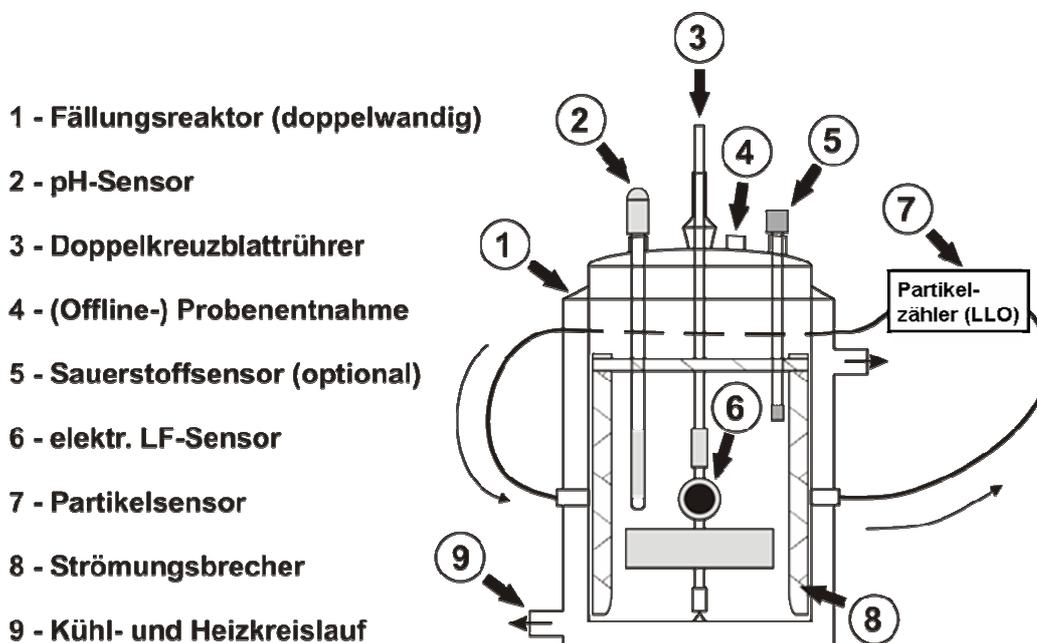


Abb. 7.7: Schematischer Aufbau des verwendeten Fällungsreaktors (entnommen aus [KEMPKE et al. 2008]).

Durch die Zugabe von CaCl₂-Lösung wurde die Konzentration von Calcium zu Versuchsbeginn auf etwa 100 mg/L erhöht. Anschließend wurden alle für die Berechnung des Zustandes der Calcitsättigung notwendigen Parameter entweder

online über die entsprechenden im Reaktor eingebrachten Sensoren detektiert (pH-Wert, Temperatur, Sauerstoff-Sättigung, mittels LLO bestimmte Partikelanzahl) oder nachträglich mit der entsprechenden Analytik gemessen.

Für die Induzierung der Calcitfällung wurde der (Start-)pH-Wert durch Zugabe von NaOH ($c = 1 \text{ mol/L}$) auf $\text{pH} = 9,7$ eingestellt.

Nach Versuchsstart wurde zusätzlich in festgelegten Zeitabständen 10 mL-Proben auf dem 3 L-Reaktor entnommen, um *offline* die kolloidanalytische Untersuchung mittels NPA/LIBD unmittelbar nach Probenahme durchzuführen ($V = 2 \text{ mL}$), die Struktur der entstandenen Calcitkristalle rasterelektronenmikroskopisch mittels ESEM und EDX-Analyse zu charakterisieren ($V = 3 \text{ mL}$) und die ionogene Wasserzusammensetzung (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} etc.) mittels Flammen-Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) zu bestimmen ($V = 5 \text{ mL}$).

Nach der Charakterisierung des Bodenseewassers wurde in einer ersten Voruntersuchung (Versuch 1 - 3) der Einfluss der im Rohwasser verbliebenen Kolloide untersucht. In einer weiteren Versuchsreihe (Versuch 4 - 7) wurden dem Rohwasser zusätzlich Polystyrol-Referenzkolloide als Modellpartikel zugesetzt, um die Kolloidgröße und Konzentration im filtrierten Bodensee-Rohwasser zu variieren und den resultierenden Einfluss auf die Wachstumsgeschwindigkeit untersuchen zu können.

7.2.3 Einfluss natürlicher Kolloide in filtriertem Bodenseewasser auf die Calcitfällung

7.2.3.1 Charakterisierung des Bodenseewassers

Neben den physikalischen und chemischen Parametern (siehe Tab. 7.3) ist die Konzentration und Größenverteilung der enthaltenen Partikel (Bestimmung mittels eines Partikeldetektors von HIAC/ROYCO auf Basis der Laserlichtabschattung) und Kolloide (Bestimmung mittels NPA/LIBD) des verwendeten Bodenseewassers von entscheidender Bedeutung. Um darüber eine Aussage machen zu können, wurden alle Partikelparameter des Rohwassers vor und nach der Filtration bestimmt. Tab. 7.4 zeigt eine Übersicht über die gemessenen Werte, wobei für jeden Parameter ein Mittelwert aus zwei unabhängig voneinander abgefüllten Wasserproben (jeweils $V = 10 \text{ L}$) gebildet wurde.

Aus den mittels Partikelzähler und NPA/LIBD erhobenen Daten konnte im Anschluss die in der Lösung jeweils zur Verfügung stehenden Partikel-Gesamtoberfläche A_{Part} berechnet werden, die zur Bestimmung der Wachstumsgeschwindigkeit R notwendig ist. Abb. 7.8 zeigt hierzu im Vergleich die berechneten Oberflächen, einmal mit alleinigem Einfluss der Partikel (Daten der Messungen mittels LLO) und mit Einbeziehung der Kolloide (Daten der NPA/LIBD-Messungen).

Tab. 7.4: Übersicht aller relevanten Parameter bezüglich der im Rohwasser enthaltenen Partikel und Kolloide. a) unfiltriertes Bodenseewasser, b) filtriertes Bodenseewasser

a) Bodensee-Rohwasser (aus 60 m Entnahmetiefe):

Parameter	Probe 1	Probe 2	Mittelwert
Kumulierte Partikelkonzentration ($1,05\mu\text{m} \leq D \leq 150\mu\text{m}$) /ppL	$1,20 \cdot 10^7$	$1,24 \cdot 10^7$	$(1,22 \pm 0,03) \cdot 10^7$
Kolloidkonzentration /ppL	$2,5 \cdot 10^{10}$	$3,1 \cdot 10^{10}$	$(2,8 \pm 0,4) \cdot 10^{10}$
Kolloid-Durchmesser D /nm	110	90	100 ± 14
A_{Part} (incl. Kolloide) /(m ² /L)	$2,28 \cdot 10^{-3}$	$2,17 \cdot 10^{-3}$	$(2,22 \pm 0,08) \cdot 10^{-3}$
A_{Part} (ohne Kolloide) /(m ² /L)	$1,33 \cdot 10^{-3}$	$1,38 \cdot 10^{-3}$	$(1,35 \pm 0,04) \cdot 10^{-4}$

b) Filtriertes Bodenseewasser (Porenweite der Filterkartusche = $0,2\mu\text{m}$)¹⁶:

Parameter	Probe 1	Probe 2	Mittelwert
Kumulierte Partikelkonzentration ($1,05\mu\text{m} \leq D \leq 150\mu\text{m}$) /ppL	$2,75 \cdot 10^5$	$1,93 \cdot 10^5$	$(2,34 \pm 0,58) \cdot 10^5$
Kolloidkonzentration /ppL	$1,4 \cdot 10^{11}$	$1,9 \cdot 10^{11}$	$(1,7 \pm 0,4) \cdot 10^{11}$
Kolloid-Durchmesser D /nm	17,0	20,0	$18,5 \pm 2,1$
A_{Part} (incl. Kolloide) /(m ² /L)	$1,56 \cdot 10^{-4}$	$2,51 \cdot 10^{-4}$	$(2,04 \pm 0,67) \cdot 10^{-4}$
A_{Part} (ohne Kolloide) /(m ² /L)	$2,90 \cdot 10^{-5}$	$1,25 \cdot 10^{-5}$	$(2,07 \pm 1,17) \cdot 10^{-5}$

Beim Vergleich der Partikelkonzentrationen in den verwendeten Bodensee-Wasserproben war ersichtlich, dass mit der Bestimmung mittels NPA/LIBD deutlich mehr Teilchen – vorrangig die Gruppe der Kolloide – erfasst werden konnten. In Zahlen ausgedrückt bedeutet dies, dass im Rohwasser mit $2,8 \cdot 10^{10}$ ppL eine um drei Größenordnungen bzw. nach der Filtration mit $1,7 \cdot 10^{11}$ ppL eine um sechs Größenordnungen höhere Kolloidkonzentration im Vergleich zur Partikelanzahl ($>1\mu\text{m}$) gefunden wurde.

Zurückzuführen ist dieser Unterschied in den bestimmten Kolloidkonzentrationen darauf, dass in den filtrierten Proben für die Kolloid-Detektion störende Abschattungseffekte reduziert werden, da etwa 98 % der größeren Partikel entfernt wurden und somit die Kolloid-Population im Vergleich zur unfiltrierten Probe weitaus deutlicher „sichtbar“ sind. Dies äußert sich in einer besseren Detektierbarkeit und in

¹⁶ Dass im filtrierten Bodenseewasser trotz eingesetzter Filter mit einer Porenweite von $0,2\mu\text{m}$ dennoch eine signifikante Anzahl von Partikeln $> 1\mu\text{m}$ von rund $2 \cdot 10^5$ ppL gefunden wurde, kann hauptsächlich durch die Kontamination durch Fremdkeime beim Abfüllen und Transport der Probenbehälter sowie die damit verbundene zeitliche Verzögerung bis zur Durchführung der Messungen begründet werden.

einer scheinbaren Erhöhung der Kolloidkonzentration bzw. einer Abnahme des mittleren Kolloid-Durchmessers um den Faktor 5 - 6.

Um den Abschattungseffekt der größeren Partikel bei der Kolloidquantifizierung zu verifizieren, wurden die Verhältnisse der natürlichen Wasserinhaltsstoffe im Rohwasser durch Modell-Dispersionen mit 20 nm und 1020 nm großen Polystyrol-Kolloiden mit entsprechenden Anzahlkonzentrationen, die dem unfiltrierten bzw. filtrierten Rohwasser entsprachen, nachgestellt und ebenfalls mittels NPA/LIBD quantifiziert: Waren in der Probe analog zum filtrierten Bodenseewasser wenige große Partikel ($c_{1020\text{ nm}} = 10^5$ ppL) neben vielen Kolloiden ($c_{20\text{ nm}} = 10^{11}$ ppL), wurden die mittleren Größen für den Kolloid-Durchmesser bzw. die Anzahlkonzentration kaum beeinflusst. Erhöhte sich die Partikelkonzentration ($c_{1020\text{ nm}} = 10^7$ ppL) allerdings um zwei Größenordnungen, wie es im unfiltrierten Rohwasser der Fall ist, führte dies in den Modell-Experimenten fast zu einer Verdopplung des mittleren Kolloiddurchmessers und einer Reduzierung der Anzahlkonzentration etwa um den Faktor 3.

Zur Berechnung der Partikel-Gesamtoberfläche A_{part} aus den gemessenen Daten wurde beim unfiltrierten Rohwasser zur Kompensation des durch den Abschattungseffekt bedingten Messfehler bei den NPA/LIBD-Messungen die Werte des filtrierten Wassers herangezogen. Die aus der Partikelkonzentration bestimmte Gesamtpartikeloberfläche ist demnach im Mittel um rund 10 % höher als bei Verwendung der Daten der LLO-Partikeldetektion.

Weitaus größer ist dieser Effekt bei der Gesamtoberflächen-Berechnung des filtrierten Bodenseewassers bemerkbar. Obwohl die Gesamtfläche im Vergleich zum unfiltrierten Rohwasser aufgrund des Filtrationsschritts um etwas mehr als eine Größenordnung sinkt, ist die mit Hilfe der NPA/LIBD-Daten berechnete Partikeloberfläche im Mittel rund 10-mal größer als beim Heranziehen der Ergebnisse der Laserlichtabschattung (siehe Abb. 7.8).

Diese Ergebnisse stimmen mit bereits vorangegangenen Untersuchungen zum Einfluss der Filtration und der Anwendung der NPA/LIBD-Technik auf diese Thematik gut überein [WAGNER 2005, SCHICK 2000].

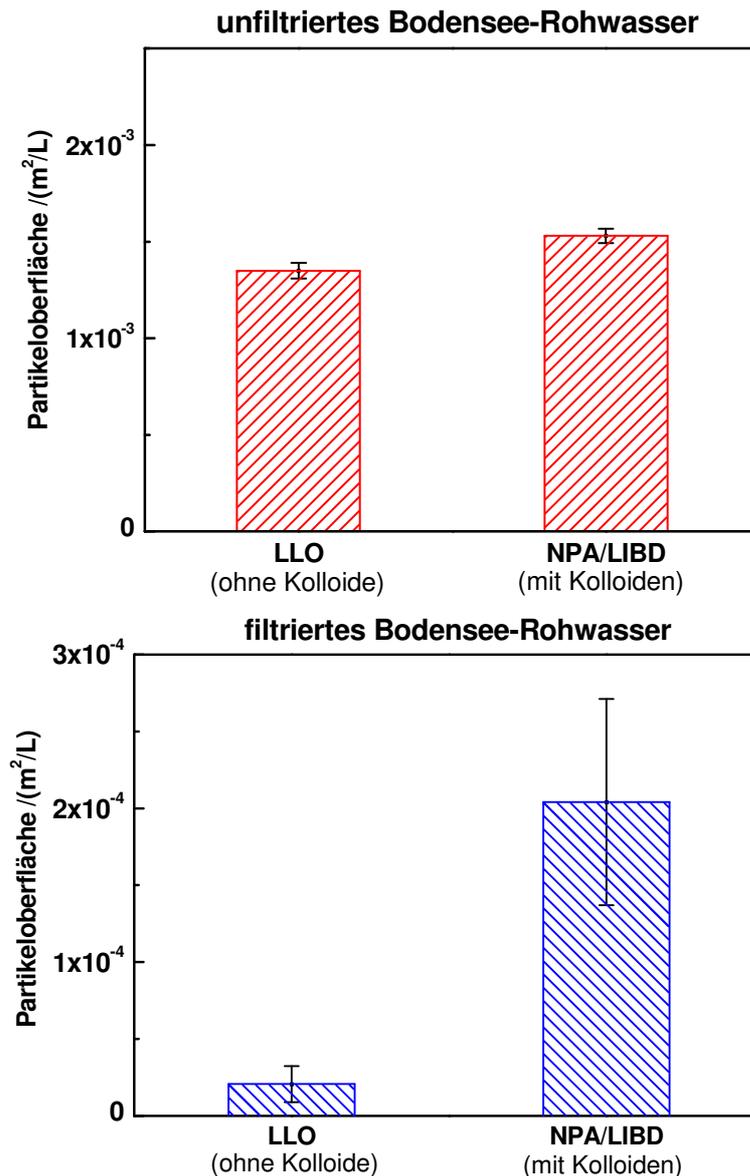


Abb. 7.8: Vergleich der berechneten Partikeloberflächen im unfiltrierten (oben) und filtrierten Bodensee-Rohwasser (unten) mit und ohne Einbezug der Kolloidpopulation. Auch im oberen Diagramm wurden die NPA/LIBD-Ergebnisse der filtrierten Probe als korrigierte Werte zur Flächenberechnung verwendet. Insgesamt reduziert sich die Partikeloberfläche nach Filtration um etwa eine Größenordnung.

7.2.3.2 Calcitfällungsversuche

Mit dem filtrierten Rohwasser und die darin enthaltenen natürlichen Kolloiden wurden unter den oben beschriebenen Bedingungen drei Fällungsversuche (Versuch 1 - 3) im Labor-Reaktor durchgeführt. Direkt nach Versuchsstart ($t = 0$ min) und in regelmäßigen Zeitabständen ($t = 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50$ und 60 min) wurden Proben entnommen und mittels NPA/LIBD untersucht.

Die Quantifizierung bezüglich der Partikelkonzentration und -größe zeigte, dass bereits nach etwa 10 Minuten etwa 99 % der Kolloide aus der wässrigen Phase durch die Ausfällung von Calcitkristallen entfernt wurden (siehe Abb. 7.9).

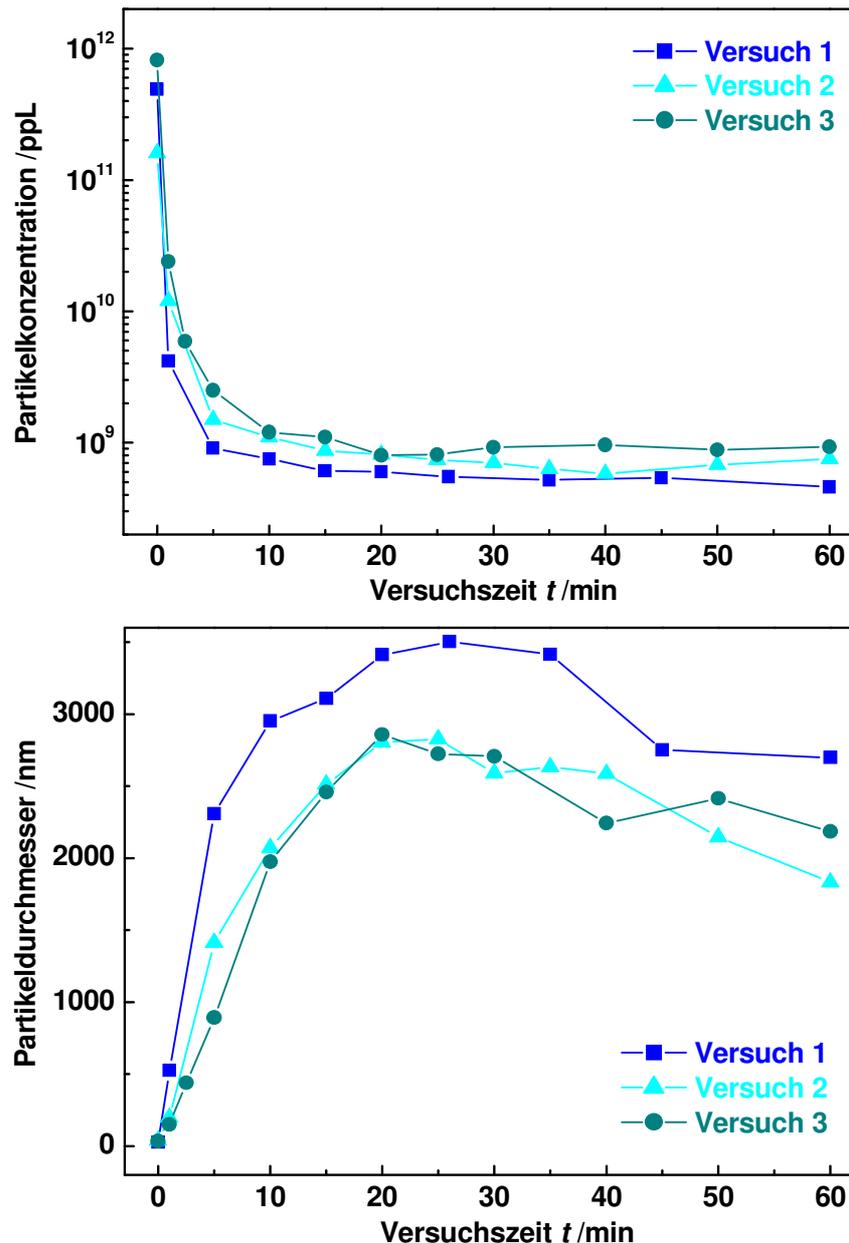


Abb. 7.9: Zeitlicher Verlauf der Partikelkonzentration (oben, logarithmische Darstellung) und des Partikeldurchmessers (unten) im Laufe eines Calcitfällungsversuchs (NPA/LIBD-Messwerte). Als Kristallisationskeime dienten natürliche Kolloide im filtrierten Bodenseewasser.

Bemerkbar macht sich dies in einem Abfall der Partikelkonzentration um ca. 3 Größenordnungen von einem Anfangswert 10^{12} ppL auf eine Endkonzentration von 10^9 ppL, wobei die mittlere Partikelgröße von < 100 nm auf über $2 \mu\text{m}$ steigt.

Die Über- bzw. Untersättigung Ω an gelöstem Calcium wurde durch Konzentrationsbestimmung mittels AAS-Analysen erfasst, so dass zusammen mit der aus den NPA/LIBD-Messungen berechnete Partikeloberfläche A_{Part} mit Gleichung (7-1) die Kristallwachstumsgeschwindigkeit R für jeden Versuchszeitpunkt t ermittelt werden konnte. Der zeitliche Verlauf der Kristallwachstumsgeschwindigkeit ist in Abb. 7.10 dargestellt, wobei für die Berechnung von R eine Reaktionsordnung von $n = 1$ und

eine Wachstumskonstante von $k = 0,035 \text{ L}/(\text{mmol}\cdot\text{s}) (\text{m}^2/\text{L})^{-1}$ angenommen wurde [KEMPKE et al. 2008].

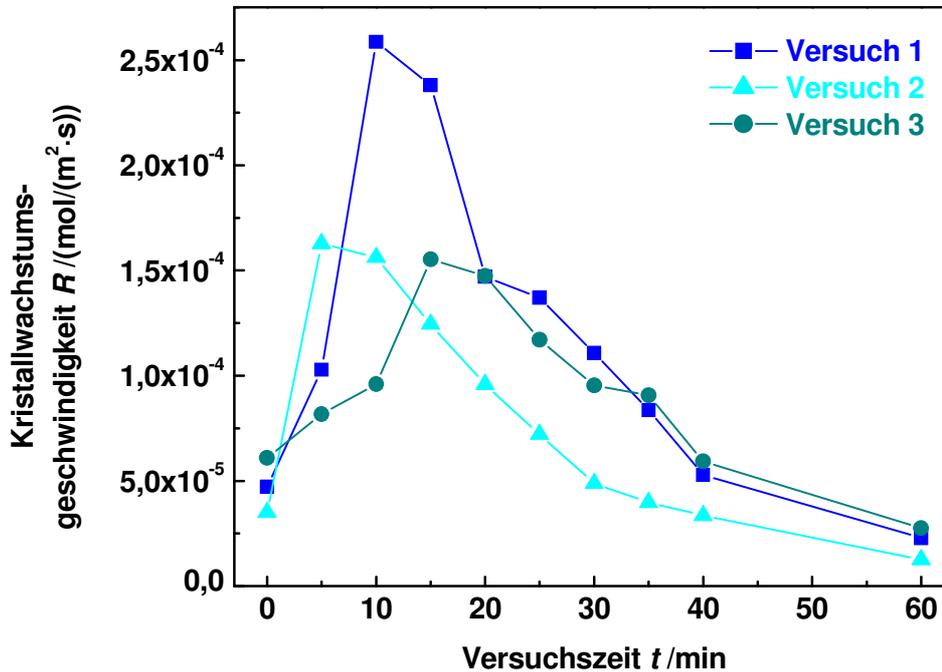


Abb. 7.10: Zeitlicher Verlauf der berechneten Kristallwachstumsgeschwindigkeit R ($n = 1$ und $k = 0,035 \text{ L}/(\text{mmol}\cdot\text{s}) (\text{m}^2/\text{L})^{-1}$) im Laufe eines Calcitfällungsversuchs.

Die Gesamtauswertung der Versuche ergab, dass die Bildungsrate an Calcit pro Zeiteinheit im Versuch 1 am höchsten war. Für Versuch 2 und 3 wurden etwa gleich große Wachstumsgeschwindigkeiten berechnet, wobei jedoch eine zeitliche Verschiebung beim Erreichen des Maximalwertes sichtbar war. Die Abnahme von R fand bei jedem Versuch im Zeitraum von ca. 10 - 20 Minuten nach Versuchsbeginn statt, was auf das Beenden der primären Wachstumsphase der entstandenen Calcitkristalle zurückzuführen ist. Danach kann davon ausgegangen werden, dass die Prozesse weitestgehend durch die Kristallreifung und -alterung geprägt sind.

Aufgrund der Inhomogenität der natürlichen Kolloide bezüglich der Größenverteilung und Konzentration der einzelnen Größenfraktionen ließen die bisherigen Ergebnisse noch keine eindeutigen Rückschlüsse hinsichtlich des Einflusses der Kolloide auf die Wachstumsgeschwindigkeit zu, so dass in einem nächsten Schritt weiterführende Experimente mit im Bodenseewasser zudosierten Modell-Kolloiden durchgeführt wurden.

7.2.4 Einfluss von Modell-Kolloiden auf die Calcitfällung

Um eindeutigere Aussagen zum Einfluss der Kolloid-Größe auf die Calcitfällung abzuleiten, wurden dem filtrierten Bodensee-Rohwasser als Modell-Kolloide Polystyrol-Referenzstandards zugesetzt¹⁷. Insgesamt wurden Versuchsreihen mit fünf verschiedenen Kolloid-Durchmessern ($D = 20, 100, 500, 800$ und 1000 nm) in zwei unterschiedlichen Konzentrationen durchgeführt.

Im Folgenden sollen repräsentativ die Ergebnisse der Versuche mit den größten und kleinsten verwendeten Kolloiden vorgestellt werden. Außer der Variation von Kolloid-Größe und Konzentration wurden die übrigen Rahmenbedingungen der Fällungsversuche nicht verändert. Tab. 7.5 zeigt eine Übersicht der in der Versuchsreihe eingesetzten Referenzstandards, deren Anfangskonzentration zu Versuchsbeginn und die Partikeloberfläche, die sich aus den gemessenen NPA/LIBD-Werten berechnen ließen.

Tab. 7.5: Übersicht der zugegebenen Menge der Modell-Kolloide und die daraus resultierenden Oberflächen A_{Part} in den verwendeten Versuchswässern (für $t = 0$ min).

	Kolloid-Größe /nm	Zugegebene Menge an Kolloiden		Partikeloberfläche /(m ² /L)
		/ppb	/ppL	
V 4	1000	585	10^9	$6,9 \cdot 10^{-3}$
V 5	1000	58,5	10^8	$2,0 \cdot 10^{-3}$
V 6	20	1,1	$2,1 \cdot 10^{11}$	$1,1 \cdot 10^{-3}$
V 7	20	0,11	$2,1 \cdot 10^{10}$	$2,6 \cdot 10^{-4}$

Wie in Abb. 7.11 dargestellt, ist die Partikelkonzentration in allen Fällen innerhalb der ersten zehn Minuten stark abgefallen, was mit einer Zunahme der Partikelgröße einhergeht. Während der Versuche, in denen eine geringere Ausgangskonzentration des jeweiligen Kolloid-Referenzstandards zugegeben wurde (Versuch 5 bzw. Versuch 7) bildeten sich Calcitkristalle mit einem größeren Partikeldurchmesser von über $2 \mu\text{m}$. Die maximal erreichten Partikeldurchmesser bei den Versuchen mit geringerer Kolloidkonzentration lagen im Bereich von $1,5 - 2 \mu\text{m}$. Dieser Effekt war durchaus zu erwarten, wenn man davon ausgeht, dass die Calcitkristallbildung an allen Nukleierungskeimen gleich wahrscheinlich und gleichzeitig stattfindet. Wenn also für die gleiche Menge an gelöstem Calcium zu Versuchsbeginn eine geringe Nukleierungsfläche zur Verfügung steht, bilden sich eher wenige größere Kristalle;

¹⁷ Diese besitzen ähnlich wie Calcit ein negatives Zetapotential von ca. -50 mV, so dass ein störender Einfluss einer vergleichsweise anderen Oberflächenladung bei der Calcitfällung ausgeschlossen werden kann.

beim Vorhandensein einer großen „Angriffsfläche“ bei hohen Kolloidkonzentrationen bilden sich dementsprechend vergleichsweise mehr kleine Kristalle.

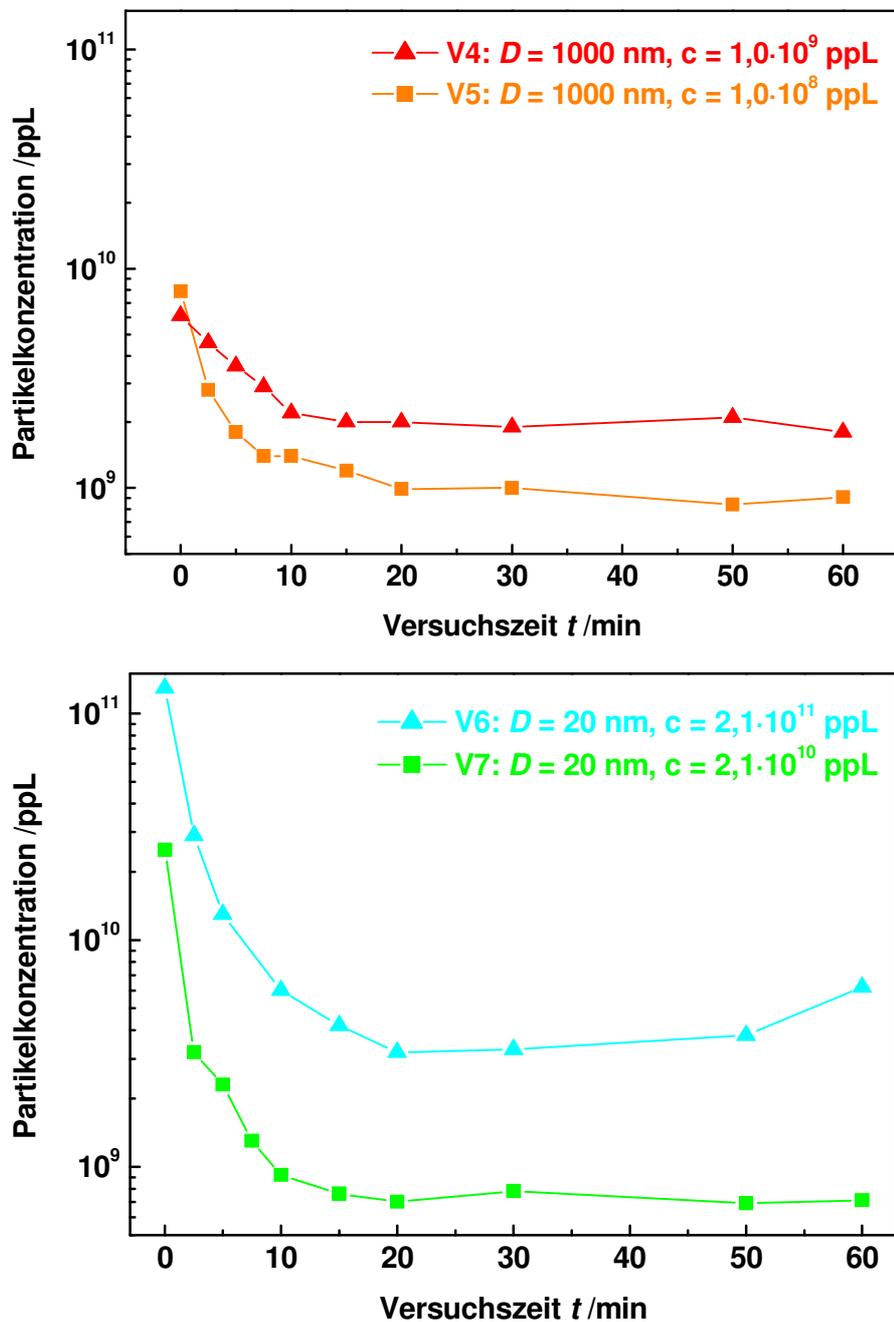


Abb. 7.11: Zeitlicher Verlauf der Partikelkonzentration im Laufe eines Calcitfällungsversuchs. Als Kristallkeime dienen neben den im filtrierten Rohwasser vorhandenen natürlichen Kolloide und zudosierte Modell-Kolloide mit $D = 1000$ nm (oben) bzw. $D = 20$ nm (unten) in jeweils zwei verschiedenen Konzentrationen.

Wie auch in den vorangegangenen Versuchen im naturbelassenen System waren somit etwa 95 - 98 % der im Wasser befindlichen Kolloide nach 10 min aus dem System entfernt (siehe Abb. 7.12).

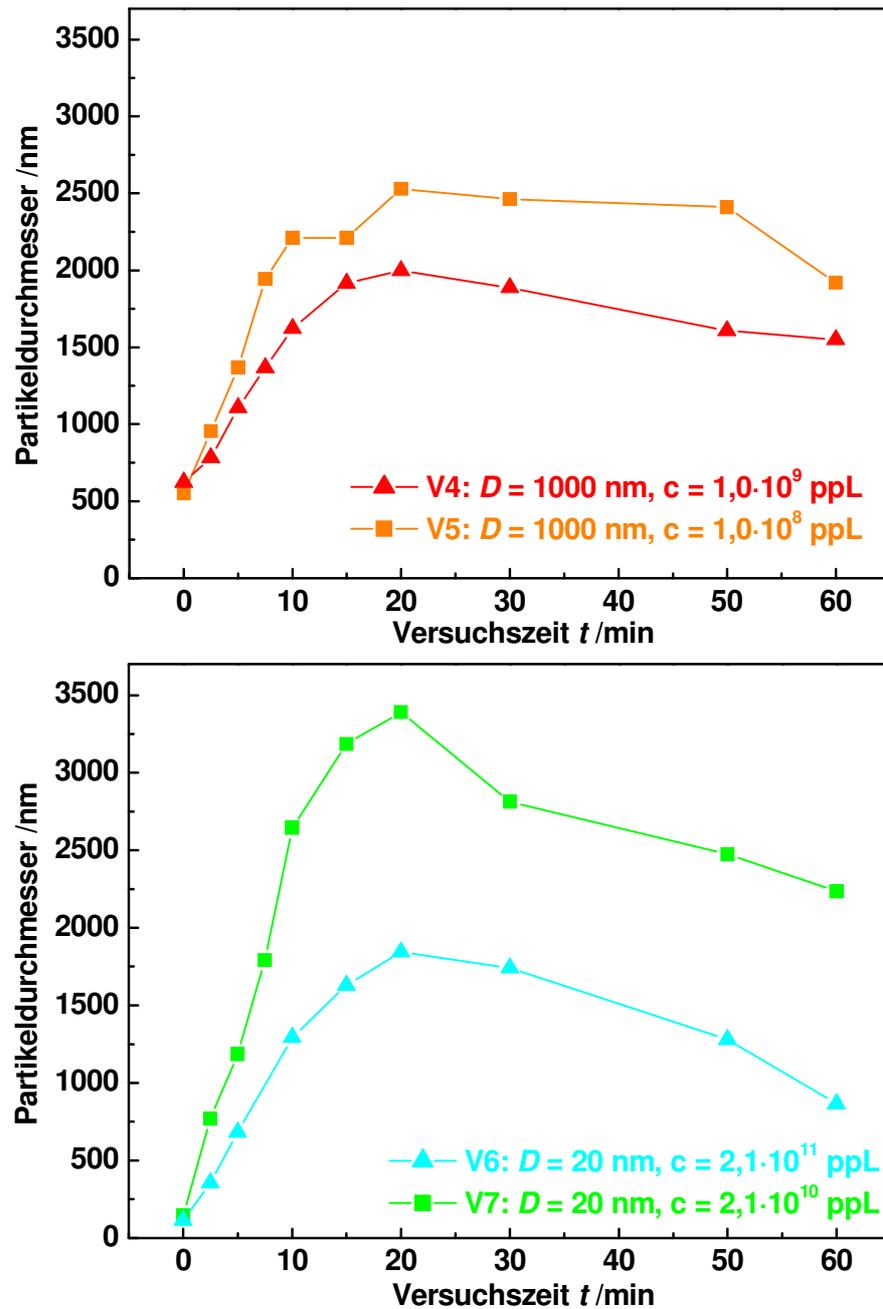


Abb. 7.12: Zeitlicher Verlauf der Partikelgröße im Laufe der Calcitfällungsversuche mit zudosierten Modell-Kolloiden mit $D = 1000$ nm (oben) bzw. $D = 20$ nm (unten).

Die Berechnung der Wachstumsgeschwindigkeit R (siehe Abb. 7.13) zeigte zusätzlich, dass aus einer größeren Nukleierungsfläche A_{Part} – egal ob sie durch eine höhere Kolloidkonzentration oder durch die Verwendung größerer Kolloide herbeigeführt wurde – zu Versuchsbeginn auch eine höhere Wachstumsgeschwindigkeit R resultierte. Dieser direkte Zusammenhang von zur Verfügung stehender Nukleierungsfläche und Wachstumsgeschwindigkeit wurde bereits für größere Kristallkeime im Größenbereich von $20 \mu\text{m} \leq D \leq 50 \mu\text{m}$ beobachtet [JOHANNSEN 1997] und lässt darauf schließen, dass es sich bei der Kristallbildung durch die Calcitfällung um einen oberflächenkontrollierten Wachstumsprozess handelt.

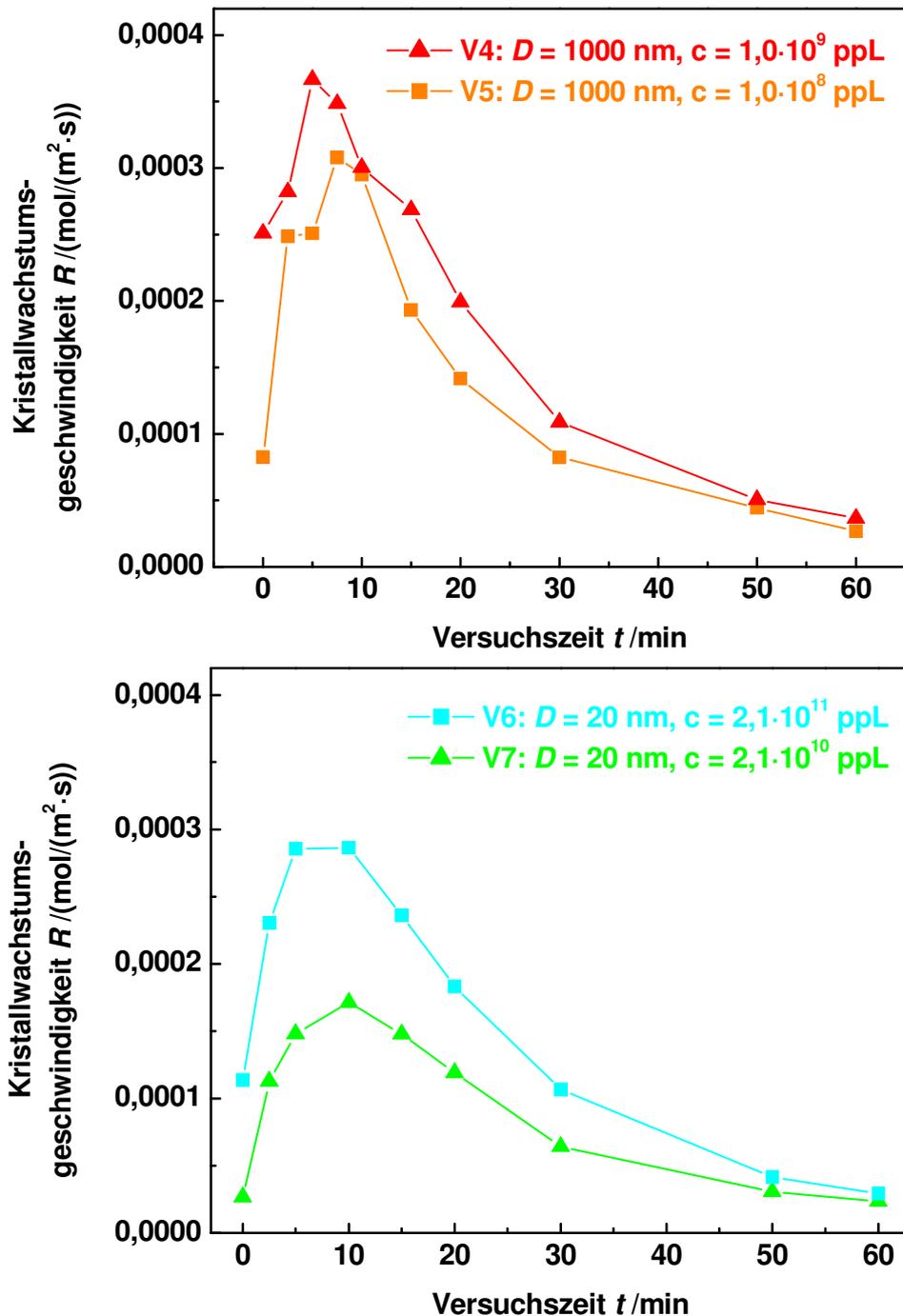


Abb. 7.13: Berechnete Wachstumsgeschwindigkeit R für die eingesetzten Modell-Kolloide ($D = 1000 \text{ nm}$ bzw. 20 nm) in Abhängigkeit von der.

Begleitende ESEM-Untersuchungen zeigten die erwarteten Kristallstrukturen und bestätigten visuell, dass die verwendeten Modell-Kolloide tatsächlich als Kristallisationskeime dienen, in die sich bildenden Calcitkristalle eingebaut werden und somit ebenfalls aus dem System entfernt werden (siehe Abb. 7.14).

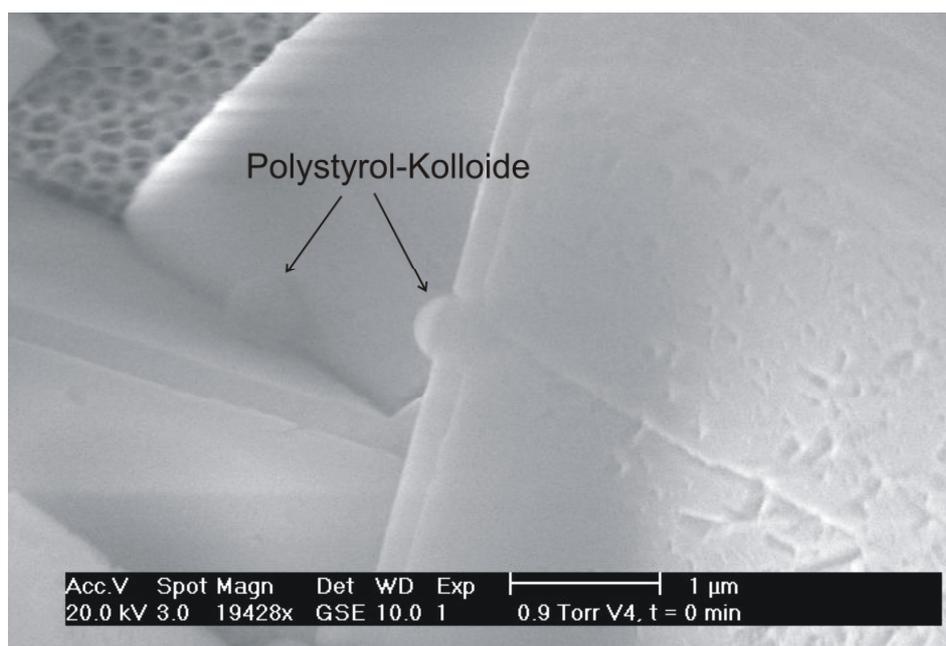


Abb. 7.14: ESEM-Aufnahme von Calcitkristallen mit eingeschlossenen Polystyrol-Referenzkolloiden ($D = 500$ nm).

7.3 Untersuchung des Rückhaltevermögens von Membranfiltrationsverfahren im Vergleich zu konventionellen Aufbereitungsmethoden

7.3.1 Grundlagen

Dieses Kapitel soll einen kurzen Überblick über die bestehenden Membranfiltrationsverfahren und ihre Einsatzmöglichkeiten geben. Im Rahmen dieser Arbeit lag der Schwerpunkt vor allem auf den Niederdruckmembranverfahren – der Ultra- und Mikrofiltration –, so dass auf diese Verfahren in diesem und den folgenden zwei Unterkapiteln detaillierter eingegangen wird.

7.3.1.1 Übersicht über in Deutschland eingesetzte Membranfiltrationsverfahren

In der Wassertechnologie, z. B. in der Prozess- und Abwasseraufbereitung, der pharmazeutischen und der Lebensmittelindustrie, werden Membranfiltrationsverfahren schon seit längerem zur Stofftrennung eingesetzt (z. B. Aufkonzentrierung von Öl/Wasser-Emulsionen, Separation und Aufreinigung pharmazeutischer Stoffe, Klärfiltration von Wein und Bier etc.) [OHLROGGE und EBERT 2006]. Aufgrund des Größenbereichs der abzutrennenden Wasserinhaltsstoffe kann zwischen vier verschiedenen Verfahren unterschieden werden (siehe Tab. 7.6). Das Trennprinzip des jeweiligen Verfahrens basiert auf rein physikalischen Grundlagen, wobei die treibende Kraft des Filtrationsprozesses die Membran-Druckdifferenz ist. Sie ist umso größer, je kleiner die Poren in der trennaktiven Schicht an der Membranoberfläche sind.

Zu den Hochdruck-Membranverfahren gehört zum einen die Umkehrosmose (UO) und zum anderen die Nanofiltration (NF). Der Filtrationseffekt findet durch ein selektives Lösen und Diffundieren der zu trennenden Stoffe in der Trennschicht der semi-permeablen Membran statt, wobei der Stofftransport nach den Gesetzen der Diffusion erfolgt. Einsatz findet die UO bei der Vollentsalzung von Wasser; mit dem NF-Verfahren ist es möglich, eine Teilentsalzung bzw. eine Teilenthärtung von Wasser durchzuführen, da durch Einlagerung funktioneller Gruppen in die Membranpolymere und durch eine spezielle Oberflächenbehandlung bevorzugt zweiwertige Ionen aus dem Wasser zurückgehalten werden können.

Zu den Niederdruckmembranverfahren zählen sowohl Ultra- als auch Mikrofiltration. Sie dienen je nach Porenweite der Membran der Abtrennung kolloidaler bzw. partikulärer Inhaltsstoffe – die Trennung beruht also auf einem Siebeffekt, wobei die Membran die einzige Schranke zwischen der Roh- und Reinwasserseite darstellt. Die UF- und MF-Filtration werden häufig als Vorreinigungsstufe für die Hochdruck-

Membranverfahren verwendet und kommen auch in der Trinkwasseraufbereitung vermehrt zum Einsatz.

Tab. 7.6: Übersicht der eingesetzten Membranverfahren mit Angabe der Trenngrenze und des Betriebsdrucks (modifiziert aus [PETERS und KRAUME 2005]).

Verfahren	Porengröße	Betriebsdruck	abtrennbare Inhaltstoffe [Molekulargewicht]
Umkehrosmose	0,0001 - 0,001 μm	5 - 120 bar	organische Moleküle, ein- und zweiwertige Ionen [$< 200 \text{ g/mol}$]
Nanofiltration	0,001 - 0,005 μm	5 - 40 bar	gelöste organische Moleküle, zweiwertige Ionen [200 - 2000 g/mol]
Ultrafiltration	[0,01 - 0,1 μm]	0,1 - 10 bar	Kolloide, Makromoleküle [2000 - 200000 g/mol]
Mikrofiltration	[0,1 - 1 μm]	0,1 - 3 bar	Partikel $< 1 \mu\text{m}$

7.3.1.2 Einsatz von Niederdruck-Membranverfahren in der Trinkwasseraufbereitung

Seit der Novellierung der Trinkwasserverordnung im Jahre 2001 sind die Anforderungen bei der Nutzung mikrobiell belasteter Rohwässer neu definiert worden; für eine sichere Desinfektion des Wassers ist eine Trübung $\leq 0,1 - 0,2 \text{ FNU}^{18}$ einzuhalten [TRINKWV-NOVELLIERUNG 2001]. Dies kann nur erreicht werden, wenn neben einer herkömmlichen Desinfektion (z. B. mit UV-Licht) auch eine mechanische Abtrennung der kolloidalen und partikulären Inhaltsstoffe aus dem Rohwasser stattfindet. Da für kleine Wasserversorgungsunternehmen mit Abgabemengen im Bereich von 10 - 50 m^3/h wegen hoher spezifischer Investitionskosten rein finanziell keine Flockungs- bzw. Schnellfiltrationsanlagen in Frage kommen, stellen für diese Betriebe Niederdruck-Membranverfahren wie die Ultrafiltration (UF) eine sinnvolle Möglichkeit dar, die Auflagen der Trinkwasserverordnung erfüllen zu können. Die Investitionskosten für eine Membrananlage halten sich vor allem wegen des zunehmend einfacher werdenden Engineerings und der stark sinkenden Membranpreise (für UF/MF-Membranen in den letzten zehn Jahren auf fast 1/10) in Grenzen, so dass die Konkurrenzfähigkeit zu konventionellen Aufbereitungsverfahren steigt. Momentan kann für die UF/MF-Filtration für die spezifischen Gesamtkosten ein Wert von ca. 0,1 - 0,3 $\text{€}/\text{m}^3$ angesetzt werden [GIMBEL et al. 2008].

¹⁸ FNU = Formazine Nephelometric Units. Kalibriereinheit gemäß einer ISO-Norm (ISO 7027) für Trübungsmessungen im Streulichtverfahren, bei der Formazin-Lösungen zur Kalibrierung eingesetzt werden.

Dieser Trend spiegelt sich auch in aktuellen Zahlen zur Ultrafiltration in Deutschland wider: Das Membranverfahren wird seit 1998 in der kommunalen Wasserversorgung zur Trinkwassergewinnung eingesetzt und gewinnt von Jahr zu Jahr mehr an Relevanz. Inzwischen sind über 90 Ultrafiltrationsanlagen mit einer Nennleistung zwischen 1 und 6000 m³/h in Betrieb gegangen (die Hälfte davon mit Kapazitäten ≤ 50 m³/h), die Tendenz ist weiter steigend. Die Gesamtaufbereitungsmenge beträgt rund 12500 m³/h. In Abb. 7.15 ist hierzu die Entwicklung der jährlichen Aufbereitungsmenge aller deutschen Standorte mit einer UF-Anlage dargestellt. Im untersuchten Zeitraum von 1999 bis 2007 hat sich die Anlagenkapazität fast verdoppelt. Dies entspricht einem nahezu exponentiellen Zuwachs der Ultrafiltrationstechnik auf dem Trinkwasser-Sektor [LIPP 2007].

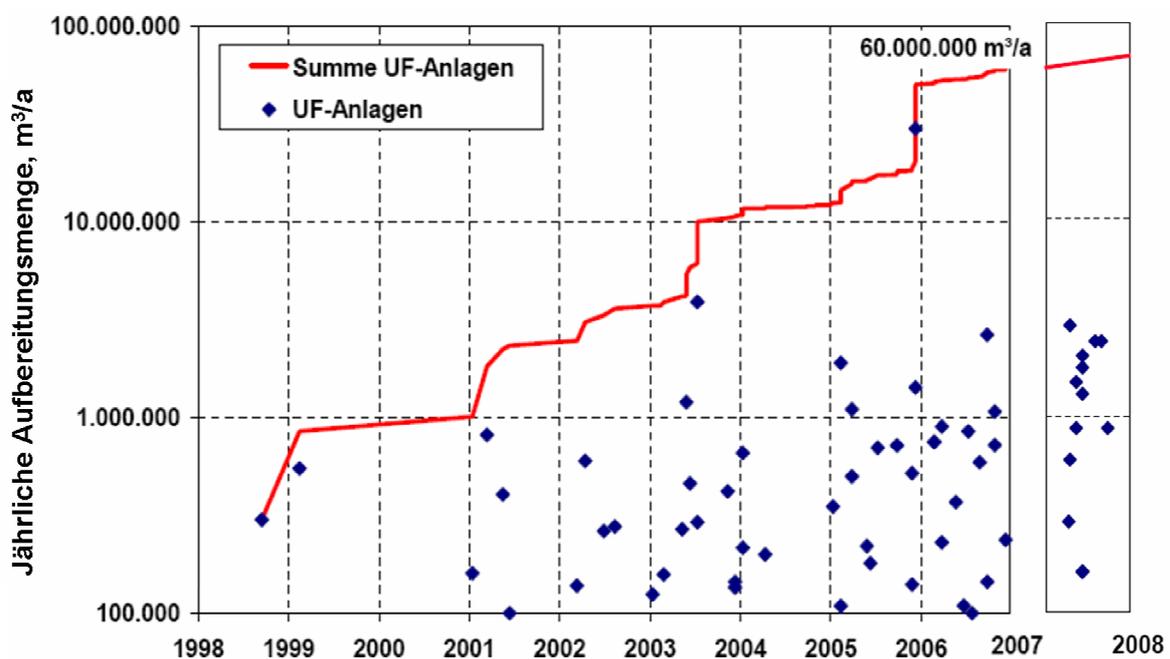


Abb. 7.15: Entwicklung der Gesamtaufbereitungsmenge der bestehenden UF-Anlagen pro Jahr (entnommen aus [LIPP 2007]).

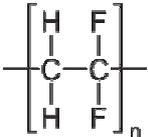
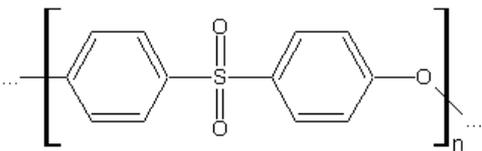
Der geradezu exponentielle Anstieg äußert sich auch weltweit, wobei die Produktionskapazität der Trinkwasseranlagen stärker als die Anlagen-Anzahl steigt. Dies deutet darauf hin, dass die Anlagen im Mittel immer größer werden. Haupteinsatzgebiet der existierenden großtechnischen Anlagen mit Kapazitäten über 5000 m³/h ist überwiegend die Entfernung von Mikroorganismen aus Oberflächenwasser zur Trinkwasseraufbereitung. Auch in Deutschland besteht seit Ende 2005 eine der zehn weltweit größten Anlagen zur Aufbereitung von Talsperrenwasser (UF-Anlage Roetgen/Aachen der WAG Wassergewinnungs- und -aufbereitungsgesellschaft Nordeifel mbH), wobei die Aufbereitungskapazität max. 7000 m³/h beträgt und somit höher ist als die aufsummierte Kapazität aller anderen bestehenden nationalen UF-Anlagen [PANGLISCH et al. 2007, GIMBEL et al. 2008].

7.3.1.3 Membrantypen und Aufbau eines Membranmoduls

Für den Einsatz der Membrantechnologie zur Trinkwasseraufbereitung müssen die verwendeten Membranen eine Reihe von Anforderungen erfüllen. Neben der gewünschten Selektivität und Permeabilität sollen eine lange Lebensdauer und Regenerierbarkeit durch chemische Reinigungen gewährleistet werden, ohne dass das Material an chemischer und thermischer Stabilität verliert.

Für die Ultra- und Mikrofiltration werden hauptsächlich Polymer-Membranen (z. B. aus Poly(ether)sulfon, Polyvinylidenfluorid, Polyacrylnitril) mit hoher Porosität eingesetzt, um die kolloidalen und partikulären Wasserinhaltsstoffe abzutrennen und dennoch eine hohe Permeabilität des Filtrats zu erhalten. Um die erwünschte Membranstruktur und hydrophile Membranoberfläche zu erhalten, werden dem Haupt-Polymer, wie z. B. Polyvinylidenfluorid oder Polyethersulfon, oft Copolymere zugesetzt oder die Membranoberfläche nachträglich modifiziert. Tab. 7.7 zeigt eine Übersicht der beiden gebräuchlichsten Polymere, die zur Herstellung von Ultrafiltrationsmembranen herangezogen werden [RÖSLER 2005].

Tab. 7.7: Polymere für die Ultra- und Mikrofiltration und ihre Eigenschaften.

Polymer	Strukturformel	Eigenschaften
Polyvinylidenfluorid (PVDF)		hohe chemische Stabilität, hohe Flexibilität
Polyethersulfon (PES)		hohe Beständigkeit gegenüber Säuren und Basen, ausreichend thermisch stabil für UF

Für den Einsatz der Ultra- und Mikrofiltration in der Trinkwasseraufbereitung werden derzeit hauptsächlich mikroporöse, asymmetrische Kapillarrohrmembranen aus den oben genannten organischen Polymerwerkstoffen eingesetzt. Asymmetrisch bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die Membran aus einem verhältnismäßig dicken Trägermaterial (ca. 0,2 mm) und der eigentlich trennaktiven Membranschicht besteht; die trennaktive Schicht befindet sich nur auf einer Seite der Kapillare (meist auf der Kapillar-Innenseite) und besitzt eine Dicke etwa 0,1 - 0,5 µm. Im Laufe der jahrelangen Weiterentwicklung geht der Trend in Richtung dickerer und somit stabilerer Fasern bzw. zu sog. *Multibore-Fasern*, in welchen eine dickere Membranfaser von mehreren sehr dünnen Kapillaren durchzogen ist¹⁹. Für ein vollständiges

¹⁹ Mikroskopaufnahmen von Single- und Multibore-Membranfasern sind in Abschnitt 7.4.4 abgebildet.

einsatzfähiges Membranmodul wird eine große Anzahl dieser Membranfaser schließlich gebündelt in ein Druckrohr mit entsprechenden Anschlüssen für Membranzu- und Ablauf und Spülwasserzulauf eingebunden.

Mittlerweile werden zudem Keramikmembranen, die bislang nur im industriellen Bereich wirtschaftlich Anwendung fanden, für die Trinkwasseraufbereitung weiterentwickelt. Sie werden meist aus Aluminiumoxid oder Siliciumcarbid hergestellt und weisen typische Porengrößen von 0,1 - 0,5 μm auf (MF-Bereich). Zum Einsatz als UF-Membranen können bei Aluminiumoxid-Membranen zusätzliche, feinporigere Trennschichten aus Titandioxid (TiO_2) oder Zirkondioxid (ZrO_2) aufgebracht werden. Vorteil dieser Membranen ist ihre mechanische Robustheit unter extremen Betriebsbedingungen, die beispielsweise eine Rückspülung mit erhöhten Drücken erlaubt; nachteilig ist allerdings der Kostenfaktor, da im Moment der Preis für Keramikmembranen für die Ultrafiltration noch etwa beim Zehnfachen des Preises für Polymer-Membranen liegt [MÜLLER 2008].

7.3.2 Parameter zur Charakterisierung von Membranen

Genauso wie für die Charakterisierung von Kolloiden gibt es auch bei der Untersuchung von Membranen keine universelle Methode, mit der alle wichtigen Parameter gleichzeitig untersucht werden können. Neben der Bestimmung der Porengröße und -geometrie bei UF/MF-Membranen sind auch Parameter zu untersuchen, die die Oberflächen- und Transporteigenschaften beeinflussen und somit für die Effizienz und Selektivität der Stoffabtrennung verantwortlich sind. Zu den gängigsten Charakterisierungs-Methoden zählen zum einen bildgebende Methoden wie Elektronenmikroskopie oder Rasterkraftmikroskopie. Zum anderen werden Methoden zur Messung phänomenologischer Parameter eingesetzt, wie z. B. Strömungspotential-Messungen zur Bestimmung des Zetapotentials von funktionalisierten Membranoberflächen oder Rückhaltetests zur Bestimmung der Porengröße (sog. *Cutoff*) und der Selektivität einer bestimmten Membran [SCHARNAGL und SCHOSSIG 2005].

7.3.2.1 Mikroskopische Charakterisierung von Membranen

Da die Lichtmikroskopie wegen ihres beschränkten Auflösungsvermögens (ca. 0,5 μm) zur Charakterisierung von MF/UF-Membranen nicht ausreicht, werden elektronenmikroskopische Verfahren eingesetzt, da deren Auflösung bis zu wenige Nanometer beträgt. Durch das Aufbringen einer leitfähigen Schicht auf die elektrisch nicht leitenden, organischen Membranen kann unter Umständen die eigentliche Membran-Struktur verdeckt werden. Das Einwirken des Plasmas beim Bedampfungsprozess kann zusätzlich eine Änderung der Membranoberfläche herbeiführen. Dies führt dazu, dass mit der Elektronenmikroskopie nicht unbedingt

eine reale Abbildung der tatsächlich vorliegenden Membranstruktur bzw. Oberfläche geliefert wird. Bei Untersuchungen mittels Rasterkraftmikroskopie entfällt diese artefakt-anfällige Behandlung der Membranen. Zudem ist eine Untersuchung unter Luftatmosphäre und in Flüssigkeiten möglich. Nachteil ist, dass es bei Proben mit hoher Oberflächenrauigkeit ebenfalls zu unrealistischen Abbildungen kommt, da die Mess-Spitze der Struktur nicht folgen kann. Bisher ist weitestgehend nur die Charakterisierung von flachen Membranen mittels AFM etabliert und ausführlich in der Literatur beschrieben [OCHOA et al. 2001, BOWEN und DONEVA 2000]. Für gewölbte Kapillarmembranen scheidet diese Methode aufgrund der ungünstigen Oberflächengeometrien der Membranen bisher aus.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde neben der Lichtmikroskopie mittels eines Stereomikroskops (Auflösung bis ca. 0,5 μm) die Rasterelektronenmikroskopie mittels ESEM (Auflösung ca. 100 nm) zur Untersuchung der Kapillarmembranen eingesetzt. Der Vorteil der ESEM-Analyse liegt darin, dass das Aufbringen einer leitfähigen Schicht entfällt (siehe Abschnitt 2.3.1) und somit Artefakte weitestgehend vermieden werden. Die Methodik zur Präparation der untersuchten UF-Membranen zweier verschiedener Hersteller und detaillierte Ergebnisse zur ESEM-Analyse sind in Abschnitt 7.4.4 dargestellt.

7.3.2.2 Bestimmung des Zetapotentials von Membranoberflächen durch Strömungspotential-Messungen

Bei Kontakt eines Festkörpers mit einer Elektrolytlösung baut sich im chemischen Gleichgewicht an der Phasengrenze eine elektrische Doppelschicht auf, so dass dort aufgrund von Wechselwirkungen der Festkörperoberfläche mit den Ionen (z. B. durch eine bevorzugte Adsorption von Anionen bzw. Kationen oder durch Dissoziation saurer Molekülgruppen) eine andere Ladungsverteilung als in der Elektrolytlösung vorliegt und sich ein elektrisches Potential ausbildet. Nach den Modellen von GOUY, CHAPMAN, STERN und GRAHAME kann die elektrische Doppelschicht hauptsächlich in zwei Bereiche eingeteilt werden: In der *starrten Schicht* liegen vorwiegend adsorptive Kräfte im Bereich der Festkörperoberfläche vor, die die Ionen an der Phasengrenze immobilisiert. Die attraktiven Kräfte werden umso schwächer, je weiter man sich von der Festkörperoberfläche entfernt, so dass sich ab einem gewissen Abstand die Ionen nur noch „locker“ in der *mobilen Schicht* befinden.

Wird eine äußere Kraft angelegt, kommt es zu einer Relativbewegung zwischen Feststoff und Flüssigkeit. Dadurch bewegen sich die Ionen der mobilen Schicht aufgrund einer Abscherung mit der Volumenphase mit, so dass es in Bezug auf die starre Schicht zu einer Ladungsverschiebung kommt. Das Potential an der Scherebene wird als elektrokinetisches Potential oder *Zetapotential* definiert und ist eine

charakteristische Größe für den Aufbau einer elektrochemischen Doppelschicht [JACOBASCH et al. 1996a].

Eine Möglichkeit zur experimentellen Bestimmung des Zetapotentials von Membranoberflächen liegt in der Messung des Strömungspotentials. Hierzu wird eine Membran in einer entsprechenden Messzelle in eine Elektrolytlösung getaucht und auf beiden Seiten der Membran Elektroden angebracht. Wird ein Transmembrandruck angelegt, kommt es zu der oben erwähnten Relativbewegung zwischen Feststoff und Flüssigkeit und somit auch zur Ladungsverschiebung, die sich durch eine messbare Potentialdifferenz zwischen den Elektroden äußert. Die Messung dieses sog. *Strömungspotentials* erfolgt dabei in Abhängigkeit des Drucks, der Ionenkonzentration des Elektrolyten (meist KCl-Lösung) oder des pH-Werts durch Aufnahme einer Strömungspotentialkurve. Die Berechnung des Zetapotentials aus den Strömungspotentialmessungen kann schließlich gemäß der Smoluchowski-Gleichung erfolgen [JACOBASCH et al. 1996b]. Befinden sich neben Ionen des Elektrolyten auch andere Inhaltsstoffe in der Lösungen (z. B. organische und/oder anorganische Kolloide) kann mittels Bestimmung des Zetapotentials über Strömungspotentialmessungen neben der Oberflächenbeschaffenheit einer Membran an sich auch die Wechselwirkung zwischen den funktionalen Gruppen an der Membranoberfläche und den Wasserinhaltsstoffen widergespiegelt werden.

Für flache Membranen stellt dieses Verfahren bisher eine etablierte Methode zur Zetapotential-Bestimmung dar [SOFFER et al. 2002, SZYMCZYK et al. 2001], da diese ohne Probleme in eine Messzelle eingespannt werden können und somit nur die für die Messung relevante trennaktive Membranschicht in direktem Kontakt mit der Elektrolytlösung steht. Für Kapillarmembranen ist in der Literatur bisher keine Methode zur Bestimmung des Zetapotentials über Strömungspotentialmessungen beschrieben. Um die trennaktive Schicht untersuchen zu können, müssen diese zur Untersuchung aufgeschnitten werden. Beim Aufschneiden der Membranen tritt an den Schnittkanten allerdings die poröse Stützschiicht an die Oberfläche, was einen unerwünschten, nicht quantifizierbaren Einfluss auf die Messung des Zetapotentials hat.

7.3.2.3 Bestimmung des Membran-Cutoffs bzw. der Porengröße

In der Praxis wird für UF/MF-Membranen anstatt der absoluten Porengröße bzw. Porengrößenverteilung der sog. *Molecular Weight Cut Off* (MWCO) einer Membran angegeben, der den Rückhalt eines Sondenmoleküls mit einem bestimmten Molekulargewicht repräsentiert. Als Sondenmoleküle eingesetzt werden meist wasserlösliche Makromoleküle, wie z. B. Dextrane oder Polyethylenglykol mit unterschiedlichem Molekulargewicht. Zur Bestimmung des Rückhalts wird eine Filtration über eine Membran durchgeführt und die Molekulargewichtsverteilung im Zu- und Ablauf der Membran beispielsweise mittels Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) bestimmt. Aus der resultierenden Rückhaltekurve, in der der Rückhalt gegen das Molekulargewicht der abzutrennenden Substanz aufgetragen wird, erhält man den MWCO. In der Regel entspricht der MWCO dem Molekulargewicht der Testsubstanz, welche zu 90 % von der Membran zurückgehalten wird. Die Ergebnisse dieser MWCO-Bestimmung sollten allerdings nicht als Absolutwerte angesehen werden, da Änderungen der experimentellen Messbedingungen (pH-Wert, Ionenstärke des Elektrolyten, Mess-Temperatur) die Wechselwirkung der Moleküle mit der Membran stark beeinflussen und somit neben der Molekülgröße auch einen Effekt auf den Rückhalt haben [SCHARNAGL und SCHOSSIG 2005].

Zur Bestimmung der maximalen Porengröße kann die sog. *Bubble-Point*-Methode herangezogen werden. Dieses Messprinzip beruht darauf, den Druck zu messen, den man benötigt, um Luft durch eine mit Flüssigkeit gefüllte Pore zu pressen. Die Oberfläche der Membran ist dabei mit einer Flüssigkeit benetzt, die alle Poren füllt. Die Unterseite der Membran befindet sich dagegen in Kontakt mit der Luftatmosphäre. Der angelegte Luftdruck wird so lange erhöht, bis Luftblasen durch die Poren treten, die dem Porenradius entsprechen. Ein Zusammenhang zwischen dem Luftdruck und dem Porenradius kann hierbei mit der Gleichung nach Laplace beschrieben werden:

$$r_p = \frac{2\gamma}{\Delta p} \cos \Theta \quad (7-2)$$

- r_p : Porenradius der größten Pore
- γ : Oberflächenspannung
- Δp : Druckdifferenz
- Θ : Kontaktwinkel (Wasser/Luft)

Generell ist diese Methode nur für Porendurchmesser größer als 150 nm geeignet. Für kleinere Poren steigt der Druck zu stark an und könnte die Membran schädigen, da sich Poren mit einem Durchmesser von 10 nm nach obiger Gleichung theoretisch ein Druck von 145 bar (mit Wasser als flüssiges und Luft als gasförmiges Medium) ergeben würde.

Das Ergebnis ist zudem bei diesem Messverfahren neben der Porengröße von der verwendeten Flüssigkeit abhängig und auch davon, wie schnell die Druckerhöhung während der Messung erfolgt.

Derzeit wird die Bestimmung des Membran-Cutoffs direkt beim Membranhersteller (neue Membranmodule) durchgeführt. Da bisher keine einheitlichen Bestimmungsvorschriften existieren und die genaue Durchführung der Tests vom Hersteller nicht veröffentlicht wird, ist es insgesamt schwierig, den Membran-Cutoff verschiedener Membranen miteinander zu vergleichen und die Herstellerangaben nachzuprüfen, ohne eigene Untersuchungen durchzuführen. Diese Problematik ist beispielsweise bei SCHLICHTER et al. beschrieben, deren Untersuchungen zum Dextran-Rückhalt von neun verschiedenen UF-Membranen dazu geführt haben, dass die ermittelten Ergebnisse prinzipiell höher als die Herstellerangaben lagen und eine der Testmembranen als MF-Membran klassifiziert werden konnte, da diese keinen Rückhalt der unterschiedlichen Dextran-Lösungen aufwies [SCHLICHTER et al. 2000].

7.3.3 Parameter zur Charakterisierung von Membrananlagen

Zur qualitativen und quantitativen Beschreibung des UF/MF-Verfahrens ist es nötig, neben der Charakterisierung der Membranen in den eingesetzten Membran-Modulen andere Betriebsparameter einer Anlage zu untersuchen, die nicht nur vom Membrantyp sondern beispielsweise auch von der Betriebsweise der Membrananlage oder vom Rohwasser abhängig sind. Die wichtigsten Parameter sind im Folgenden beschrieben [GÜNTHERT und KRAUSE 2004].

Flux (Flächenbelastung)

Durch den Flux J wird beschrieben, wie viel Volumen an Wasser bezogen auf einen Quadratmeter Membranfläche innerhalb einer Stunde filtriert wird:

$$J = \frac{Q}{A} \quad (7-3)$$

- J : Flux (Flächenbelastung)
- Q : Volumenstrom
- A : Membranfläche

Der Normalwert für im Überdruck betriebene UF-Anlagen liegt dabei im Bereich von 80 - 100 L/(m²·h). Da der aktuelle Flux abhängig vom Transmembrandruck ist, werden diese beiden Kenngrößen jeweils immer im Zusammenhang betrachtet.

Transmembrandruck (TMP)

Der transmembrane Druck wird als Druckunterschied zwischen Rohwasser und Filtrat definiert und liegt bei der Trinkwasseraufbereitung mittels Ultrafiltration meist im Bereich von 0,1 - 1 bar.

$$TMP = p_{Rohwasser} - p_{Filtrat} \quad (7-4)$$

<i>TMP</i> :	Transmembrandruck
$p_{Rohwasser}$:	Druck auf der Rohwasser-Seite der Membran
$p_{Filtrat}$:	Druck auf der Filtrat-Seite der Membran

Meist wird eine Anlage bei konstantem Flux betrieben, so dass sich der TMP den aktuellen Filtrationsbedingungen bis zum Erreichen eines maximal erlaubten Werts anpassen kann, um den Flux aufrecht zu erhalten. Kommt es bei einer Anlage zu einem Anstieg des transmembranen Drucks, wird die Filtration durch die Ablagerung von partikulären Inhaltsstoffen auf der Membranoberfläche erschwert. Ein Druckabfall wiederum kann ein Anzeichen für die Beschädigung einzelner Membranfasern sein. Somit kann eine Änderung des TMP zur Beurteilung des Modulzustandes bzw. zur Filtrations- und Reinigungseffizienz herangezogen werden.

Permeabilität

Die Permeabilität P kann ebenfalls zur Beschreibung des Modulzustands herangezogen werden. Sie ist auf die angelegte Druckdifferenz TMP und die Flächenbelastung J normiert und gilt für die jeweils vorherrschende Rohwassertemperatur.

$$P = \frac{Q}{A \cdot TMP} \quad (7-5)$$

Um verschiedene Systeme bzw. Membrananlagen bzw. Filtrationen mit variablen Versuchsbedingungen miteinander vergleichen zu können, wird die Permeabilität meist auf eine Bezugstemperatur von 20°C normiert, so dass die temperaturabhängige Viskosität des Wassers berücksichtigt wird. Hierbei kann im Temperaturbereich von 5 - 20 °C von einer Viskositäts-Änderung von ca. 3 % pro Grad ausgegangen werden. Mit steigender Temperatur sinkt die Viskosität des Wassers, so dass der erforderliche TMP sinkt und die Permeabilität steigt.

7.3.4 Untersuchung des Rückhaltevermögens verschiedener UF-Membrananlagen mittels NPA/LIBD

Neben den oben beschriebenen Methoden zur routinemäßigen Anlagen-Charakterisierung (TMP, Flux und Permeabilität) wurden UF-Membrananlagen erstmals mittels NPA/LIBD bezüglich der Effizienz ihres Rückhaltevermögens untersucht. Für die Untersuchungen wurden Wasserproben von vier Standorten mit einbezogen. An den ersten beiden Standorten (Wasserwerk A und B) bestehen parallel zur konventionellen mehrstufigen Aufbereitung UF-Pilotanlagen, in welchen Membranmodule (zum Teil von verschiedenen Herstellern) mit unterschiedlichen Rohwässern aus den bestehenden Standard-Aufbereitungsstufen beaufschlagt und ihr Filtrationsverhalten überprüft werden können. An den letzten beiden Standorten (Wasserwerk C und D) besteht bereits eine groß- bzw. kleintechnische Anlage, die von den Gemeinden zur Trinkwasserversorgung verwendet wird.

Da bisher keine mobile NPA/LIBD-Instrumentierung zur direkten Messung vor Ort zur Verfügung stand, wurden Proben des jeweiligen Membranzulaufs und des Membranablaufs (Filtrat) genommen und *Offline*-Messungen im Labor durchgeführt. Die resultierenden Werte für den mittleren Kolloid-Durchmesser und das Nanopartikelvolumen (NPV) ermöglichten einen Vergleich des Kolloidgehalts vor und nach der Filtration und somit eine Quantifizierung der Effizienz des untersuchten Membranfiltrationsprozesses.

7.3.4.1 Trinkwasseraufbereitung in Wasserwerk A

Das Wasserwerk A, ein Seewasserwerk in Lengg/Schweiz, bezieht das Rohwasser direkt vom Zürichsee (Entnahmetiefe 32 m) und bereitet es durch eine konventionelle Aufbereitung zu Trinkwasser auf, wobei eine Produktionsmenge von bis zu 90 Mio. m³/Jahr erreicht wird. Die konventionelle Aufbereitung gliedert sich in zwei Sandfiltrationsstufen zur Partikelentfernung und zwei Ozonungs-Stufen kombiniert mit einer Aktivkohlefiltration zur Desinfektion und Eliminierung von Schad-, Geschmacks- und Geruchsstoffen. Seit etwa zwei Jahren ist zusätzlich eine Pilot-Ultrafiltrationsanlage installiert, deren Eignung als Ersatz für die bisher verwendeten Sandfilter untersucht werden soll. In Abb. 7.16 sind die Verfahrensstufen der bestehenden Seewasser-Aufbereitungsanlage und die alternative Kette, die die Ultrafiltration als Endstufe des Aufbereitungsprozesses beinhaltet, schematisch dargestellt.

In einer Kooperation mit der EAWAG (Wasserforschungsinstitut der ETH) wurde eine Charakterisierung der Nanopartikel im Seewasser mittels verschiedener Methoden durchgeführt. Die resultierenden Filtrate der beiden Aufbereitungskonzepte (konventionell und membrantechnologisch) sollten außerdem quantifiziert und miteinander verglichen werden.

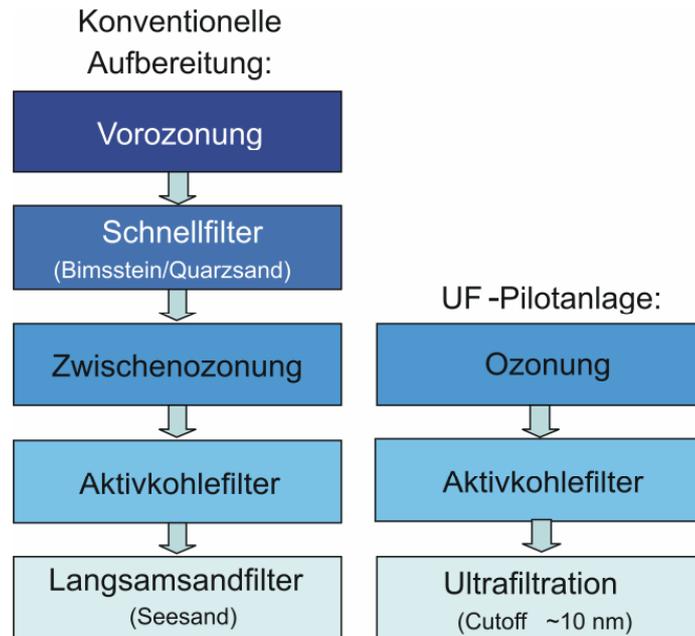


Abb. 7.16: Schematische Darstellung der konventionellen Aufbereitungsstufen (links) und der alternativen UF-Pilotanlage (rechts) des Seewasserwerks Lengg (Zürich/Schweiz).

Um eine detailliertere Aussage über die Morphologie, Größenverteilung, Anzahlkonzentration und chemische Zusammensetzung zu erhalten, wurden die Proben mit einer Kombination aus Sedimentation und einer stufenweisen Zentrifugation fraktioniert [PERRET et al. 1994].

Die zur Charakterisierung eingesetzten Methoden sind in Tab. 7.8 aufgelistet, wobei im Folgenden hauptsächlich auf die Untersuchungen mittels NPA/LIBD eingegangen werden soll. Die vollständigen Ergebnisse der Kooperation sind in der Literatur beschrieben [KÄGI et al. 2008].

Tab. 7.8: Übersicht über die eingesetzten Charakterisierungsmethoden.

Methode	Funktion
Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) incl. angekoppelter EDX-Analyse und Bildauswertung (IA)	Aufklärung von Morphologie, chemischer Zusammensetzung und Anzahlkonzentration für Partikel > 40 nm ²⁰
Rasterkraftmikroskopie (AFM)	Aufklärung der Morphologie
Rastertransmissionsmikroskopie (STXM)	Analyse der organischen Nanopartikel
NPA/LIBD-Analyse	Quantifizierung der Nanopartikel

²⁰ Das Auflösungsvermögen der Analyse mittels TEM selbst liegt bei etwa 0,2 nm. Die Kombination mit der automatischen Bildanalyse mittels eines Mess-Algorithmus minimiert jedoch das Detektionslimit, so dass verlässliche Werte nur für Nanopartikel größer als 40 nm angegeben werden können.

Die *Offline*-Messungen mittels NPA/LIBD wurden am FZK durchgeführt, wobei der Kolloid-Gehalt der Zuläufe (Rohwasser und Membranzulauf nach der Ozonierung) und die unbehandelten bzw. zentrifugierten Proben nach konventioneller Aufbereitung („KA“, „KA-1“ und „KA-2“) und nach der Ultrafiltration („UF-Filtrat“) ohne weitere Probenvorbereitung quantifiziert wurden.

Die Ergebnisse in Tab. 7.9 zeigen deutlich, dass das Größenspektrum der natürlichen Kolloide aller Proben im unteren Nanometerbereich (< 50 nm) liegt, wobei die Anzahlkonzentration zwischen $1,3 - 7 \cdot 10^{11}$ Partikel/L im aufbereiteten Wasser beträgt. Vergleicht man die Proben der konventionellen Aufbereitung, ist zu erkennen, dass nach den beiden Zentrifugationsschritten der mittlere Durchmesser schrittweise von 31 nm auf 26 nm bzw. 15 nm sinkt, was für eine erfolgreiche Fraktionierung der Nanopartikel mittels der Zentrifugation spricht.

Tab. 7.9: Ergebnisse der Quantifizierung mittels NPA/LIBD (Mittelwerte aus drei Messungen).

Probe	Mittlerer Ø /nm	Partikelanzahl /ppL	Nanopartikelvolumen /(nL/L)
Rohwasser	60 ± 18	$(3,2 \pm 1,5) \cdot 10^{11}$	$31,1 \pm 8,7$
Zulauf (UF-Membran)	46 ± 15	$(9,6 \pm 7,0) \cdot 10^{11}$	$14,2 \pm 1,5$
KA	31 ± 5	$(2,7 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$	$4,2 \pm 2,4$
KA-1 (1. Zentrifugationsschritt)	26 ± 6	$(1,5 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$	$1,4 \pm 0,9$
KA-2 (2. Zentrifugationsschritt)	15 ± 4	$(7,0 \pm 0,9) \cdot 10^{11}$	$1,3 \pm 0,9$
UF-Filtrat	13 ± 3	$(1,3 \pm 0,3) \cdot 10^{11}$	$0,2 \pm 0,1$

Die Anzahlkonzentration sinkt nach der ersten Fraktionierung, steigt allerdings nach dem zweiten Schritt an, was im Widerspruch zum Filtrationseffekt steht, da bei einer Fraktionierung der Kolloide die Partikelanzahl ebenfalls weiter sinken sollte. Eine mögliche Erklärung dafür liegt in einer Vergrößerung des Messfehlers aufgrund des Verlassens des Kalibrierbereichs des NPA/LIBD. Zudem wird die LIBD-Methode nach einem Fraktionierschritt zunehmend sensitiver für kleinere in der Probe verbliebene Partikel, so dass auch dadurch die Erhöhung der Partikelanzahl erklärt werden kann (siehe Abschnitt 6.1.2 zur Beschreibung des Maskierungseffekts). Zur Beurteilung der Effizienz einer Fraktionierung oder Filtration sollte deswegen das Nanopartikelvolumen als Mess-Parameter herangezogen werden, welches in diesem Fall erwartungsgemäß tendenziell auch nach dem zweiten Fraktionierschritt sinkt, wenn auch im Rahmen des Messfehlers nicht signifikant.

Vergleicht man die Partikelkonzentrationen mit den Werten, die aus der TEM-Bildanalyse (TEM-IA) erhalten wurden, sind die mittels NPA/LIBD gemessenen Werte etwa eine Größenordnung höher. Grund dafür ist, dass die Bildanalyse nur Nanopartikel bis zu einer Größe von etwa 40 nm berücksichtigt, da für kleinere Nanopartikel der Mess-Algorithmus der automatischen Auswertung keine belastbaren Ergebnisse liefert. Der NPA/LIBD berücksichtigt dagegen Kolloide bis zu einer Größe von etwa 10 nm. Extrapoliert man die Werte unter der Annahme einer exponentiellen Zunahme der Partikelanzahl mit sinkendem Partikeldurchmesser [OSMANN-SIGG und STUMM 1982], erhält man auch bei der TEM-Bildanalyse Partikelkonzentrationen in der Größenordnung von etwa 10^{12} Partikel/L, was in guter Übereinstimmung mit den Werten der NPA/LIBD-Messungen ist. Dasselbe gilt auch für den mittleren Durchmesser. Der Vergleich der NPA/LIBD-Ergebnisse mit den extrapolierten Werten der TEM-Analyse ist in Abb. 7.17 dargestellt.

Insgesamt ist zu beachten, dass bei der Charakterisierung der Proben eine Vielzahl von Artefakten auftreten können. Beispielsweise können Kontaminationen beim Abfüllen oder Zentrifugieren der Proben entstehen. Bei langen Standzeiten der Proben ist es zudem denkbar, dass Nanopartikel im Laufe der Zeit aggregieren oder an der Glaswand der Probengefäße sorbieren. Auch kann die Probenvorbereitung für die TEM-Analyse zu einer Veränderung in der Probe führen. Dennoch hat sich gezeigt, dass die erhaltenen Messwerte von Methoden, die auf völlig unterschiedlichen physikalischen Grundlagen basieren, im Rahmen der Messgenauigkeit gute Übereinstimmung zeigen.

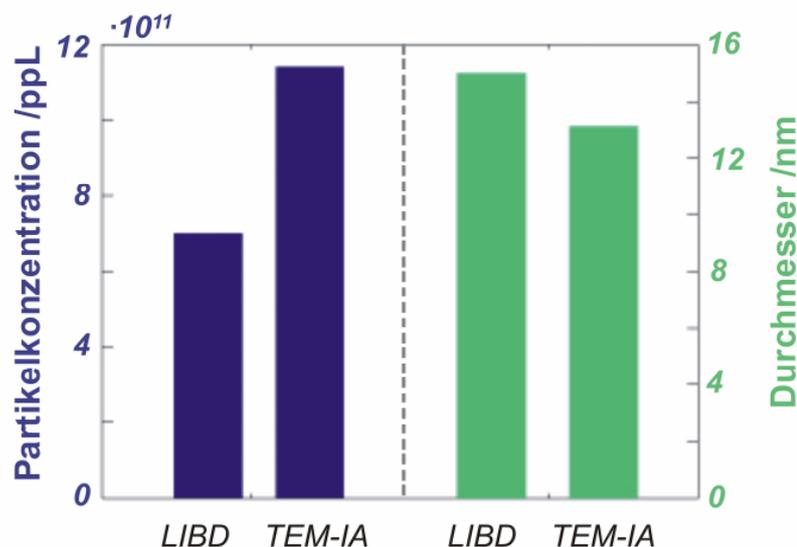


Abb. 7.17: Vergleich der mittels NPA/LIBD erhaltenen mittleren Partikelkonzentration (blaue Balken) und Partikelgröße (grüne Balken) mit den extrapolierten Daten aus der TEM-Bildanalyse (TEM-IA) am Beispiel der Probe KA-2.

Der Vergleich der beiden Wasseraufbereitungsverfahren ergab, dass bezogen auf den mittleren Durchmesser die Partikelentfernung bei konventioneller und membran-technologischer Methode vergleichbar sind. Bezüglich der Anzahlkonzentration zeigte sich die Ultrafiltration effektiver, da hier im Filtrat die Partikelkonzentration um den Faktor 5 - 10 geringer war als nach konventioneller Aufbereitung des gleichen Rohwassers.

7.3.4.2 Trinkwasseraufbereitung in Wasserwerk B

Die Aufbereitungsanlage dieses Wasserwerks des Zweckverbands Wasserversorgung Kleine Kinzig (WKK) bezieht ihr Rohwasser von der dortigen Trinkwassertalsperre. Nachdem das Wasser über den Entnahmeturm entnommen wird und zur Stromerzeugung durch Turbinen geleitet wird²¹, folgen die verschiedenen Aufbereitungsstufen. Diese bestehen aus einer Vorreinigungsstufe, einer ersten Teilstromaufhärtung, einer Ozonung und Flockung zur Desinfektion und Grobentfernung partikulärer Wasserinhaltsstoffe. Anschließend erfolgen beide Filterstufen incl. einer zweiten Aufhärtung über Kalkstein.

Schließlich wird das Trinkwasser vom Reinwasserbehälter über zwei Verteilungsstränge ins Versorgernetz verteilt, wobei pro Jahr ca. 6 Mio. m³ (max. 12 Mio. m³) abgegeben werden. Das Schema der wichtigsten Aufbereitungsstufen ist in Abb. 7.18 gezeigt.

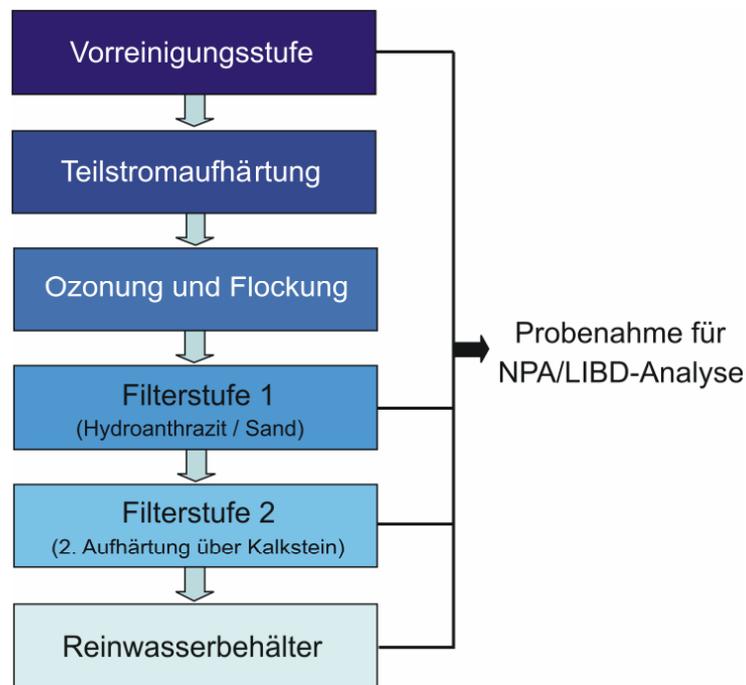


Abb. 7.18: Aufbereitungsschema des Zweckverbandes Wasserversorgung Kleine Kinzig.

Zusätzlich befinden sich bei der WKK mehrere Membran-Testanlagen, die sowohl mit Polymer- als auch Keramikmembranen (UF und MF) betrieben werden können. Diese Teststände ermöglichen, das Verhalten der verschiedenen Membranen beim Beaufschlagen mit Talsperren-Rohwasser bzw. Wasser aus verschiedenen Aufbereitungsstufen zu untersuchen, so dass ihre Eignung für den Einsatz zur Trinkwasseraufbereitung überprüft werden kann.

²¹ Ein Teil des Strombedarfs des Wasserwerk kann durch diese regenerative Energiequelle gedeckt werden.

Konventionelle Trinkwasseraufbereitung

Um die Effizienz der einzelnen Reinigungsstufen der konventionellen Aufbereitung vom Talsperren-Rohwasser bis hin zum Trinkwasser zu untersuchen, wurden *Offline*-Messungen mittels NPA/LIBD durchgeführt, wobei die abgefüllten Wasserproben ($V = 500 \text{ mL}$, Dreifachbestimmung) direkt nach der Rohwasserentnahmestelle, den drei Aufbereitungsstufen und nach Einleitung in den Reinwasserbehälter entnommen wurden. Im Fokus der Analyse standen sowohl die Änderung des mittleren Kolloid-Durchmessers als auch des Nanopartikelvolumens, da dies die beiden aussagekräftigsten Messparameter zur Beurteilung der Aufbereitungseffizienz sind.

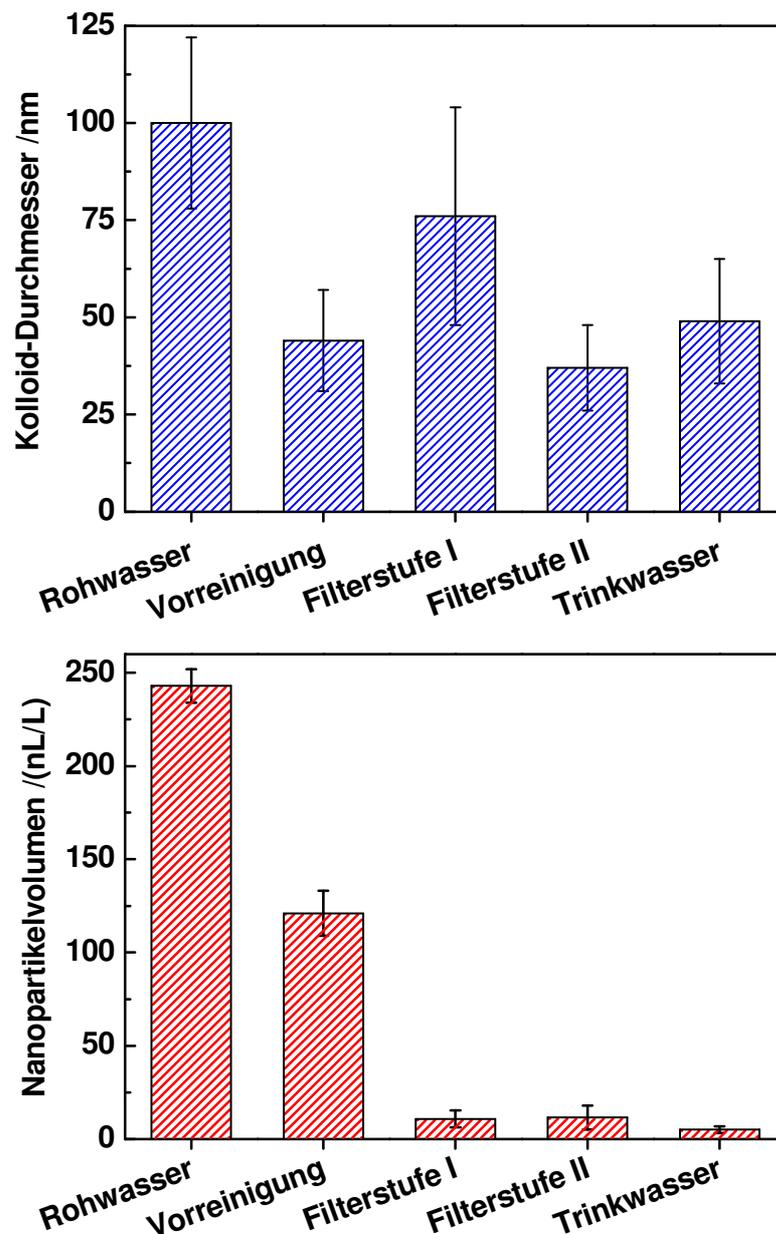


Abb. 7.19: Entwicklung des mittleren Kolloid-Durchmessers (oben) und des Nanopartikelvolumens (unten) während der konventionellen Aufbereitung der WKK.

Betrachtet man die Entwicklung des mittleren Kolloid-Durchmessers, die in Abb. 7.19 im oberen Diagramm dargestellt ist, zeigt sich, dass der Kolloid-Durchmesser im Mittel um etwa 50 % von 100 nm auf 49 nm vom Rohwasser bis hin zum „fertigen“ Trinkwasser reduziert wurde. Zudem fällt auf, dass dieser Wert schon nach der Vorreinigung erreicht wird und sich im Laufe der folgenden beiden Filterstufen kaum weiter verringert. Der Anstieg des Kolloid-Durchmessers nach Filterstufe 1 durchbricht diesen Trend. Dies kann allerdings hauptsächlich auf Artefakte bei den Probenahmen zurückgeführt werden, wofür auch die vergleichsweise große Standardabweichung bei der Mittelwertbildung der drei unabhängig voneinander abgefüllten Proben spricht.

Der Verlauf des korrespondierenden Nanopartikelvolumens ist im unteren Diagramm von Abb. 7.19 dargestellt und zeigt den abnehmenden Trend mit fortschreitender Aufbereitung des Rohwassers sehr deutlich. Hierbei findet die signifikanteste Minimierung des NPV in den ersten Aufbereitungsstufen (Vorreinigung und Filtrationsstufe I) statt. Findet man im Rohwasser noch 243 nL/L als Wert für das Nanopartikelvolumen, so reduziert er sich im Trinkwasser fast um den Faktor 50 auf 5 nL/L.

Membrantechnologische Trinkwasseraufbereitung

In der Praxis hat sich gezeigt, dass für einen bestimmten Membrantyp an Standorten mit verschiedener Rohwasserbeschaffenheit deutlich unterschiedliche Filtrationsergebnisse und Membranstandzeiten auftreten. Nicht jede Membran ist also für jeden Standort geeignet bzw. für jeden Rohwassertyp müssen individuelle Spül- und Reinigungsmaßnahmen für die zur Filtration eingesetzten Membran entwickelt werden. Bei der WKK existieren deswegen zwei Testanlagen für die Membranfiltration, in denen in kleinerem Maßstab Membranen sowohl organischer als auch keramischer Natur von verschiedenen Herstellern mit Wasser von verschiedenen Stufen der konventionellen Aufbereitung betrieben und untersucht werden können. Je nach Membranart und Größe können im Teststand Durchsatzmengen von 30 - 300 L/h erreicht werden.

Die Anlagen wurden vom DVGW-Technologiezentrum Wasser (TZW) konzipiert und betrieben, um die so gewonnenen Betriebsdaten unter wissenschaftlich-technischen Gesichtspunkten auszuwerten und Betriebserfahrungen zu sammeln, welche zukünftig bei der Konzipierung weiterer großtechnischer Anlagen verwendet werden können. Der Teststand für den Einsatz keramischer Membranen ist in der folgenden Abbildung (Abb. 7.20) gezeigt. Herzstück der Anlage ist ein Stahldruckrohr, in welches monolithische Keramikmembranen, die von der Struktur Ähnlichkeit zu den bereits beschriebenen Multibore-Membranen aus Kunststoff haben, eingebaut werden können.

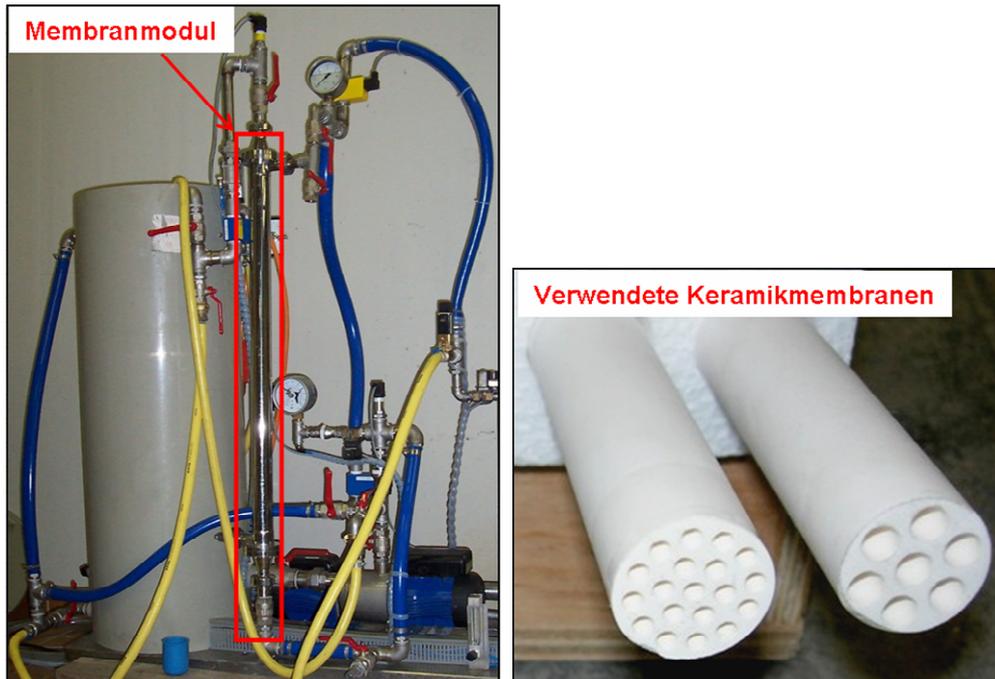


Abb. 7.20: Aufnahme der Test-Filtrationsanlage (links) und der variabel ins UF-Modul einsetzbaren Keramikmembranen aus Al_2O_3 (rechts).

In Tab. 7.10 sind die Ergebnisse der Wasseranalysen mittels NPA/LIBD zusammengefasst. Insgesamt wurden die Filtrate einer MF-Membran und zweier UF-Membranen (UF 1 und UF 2) von unterschiedlichen Herstellern bezüglich des mittleren Kolloid-Durchmessers und des NPV untersucht; als Zulauf diente jeweils das gleiche Rohwasser (Vorreinigungsstufe).

Tab. 7.10: Übersicht über den mittleren Kolloid-Durchmesser und das Nanopartikelvolumen im Zu- und Ablauf der Test-Membrananlage beim Einsatz verschiedener Keramikmembranen.

Datum	Membran (Material)	Probe	Mittlerer \varnothing /nm	NPV /(nL/L)	Eliminierungsgrad /log-Stufen
05.05.08	MF (SiC/SiO ₂)	Zulauf	62 ± 11	75 ± 4	~ 0,00
		Ablauf	58 ± 17	85 ± 16	
06.05.08	UF-1 (Al ₂ O ₃)	Zulauf	73 ± 16	82 ± 23	2,09
		Ablauf	11 ± 1	0,67 ± 0,02	
14.05.08	UF-1 (Al ₂ O ₃ /TiO ₂)	Zulauf	52 ± 12	61 ± 1	3,42
		Ablauf	8 ± 1	0,02 ± 0,01	
19.05.08	UF-2 (Al ₂ O ₃)	Zulauf	37 ± 4	81 ± 33	3,21
		Ablauf	11 ± 2	0,05 ± 0,03	

Außerdem wurde der Eliminierungsgrad in log-Stufen bestimmt, der ein Maß für die Abscheideleistung der jeweiligen Membran darstellt. In der Praxis wird er meist über die Anzahlkonzentration in Filterzu- und -ablauf definiert, besonders wenn es um die Eliminierung von Bakterien, Phagen oder Viren geht. Im Rahmen dieser Arbeit wurde er über das Verhältnis der Nanopartikelvolumina von Zu- und Ablauf berechnet:

$$\text{Eliminierungsgrad} = \log \left(\frac{\text{NPV}_{\text{Zulauf}}}{\text{NPV}_{\text{Ablauf}}} \right) \quad (7-6)$$

Aus dem Vergleich des Zu- und Ablaufs der MF-Membran wird deutlich, dass sie keinerlei Rückhalt gegenüber den Wasserinhaltsstoffen gewährleistet, so dass für das Filtrat sowohl der Kolloid-Durchmesser als auch das NPV in der gleichen Größenordnung wie für den Membranzulauf liegen. Im Gegensatz dazu zeigen die getesteten UF-Keramikmembranen einen sehr guten Eliminierungsgrad, der sich im Bereich von 2 - 3 log-Stufen befindet und somit höher liegt als bei der konventionellen Aufbereitung mit einem Eliminierungsgrad von 1,7 log-Stufen.

Der vom Hersteller angegebene Membran-Cutoff beträgt bei beiden Membranen 50 nm. Die mittlere Kolloid-Größe von rund 10 nm in allen Filtraten zeigt, dass der Membran-Cutoff in diesem Fall in der Praxis sogar niedriger als angegeben ist, so dass der Rückhalt von Kolloiden größer als 50 nm in jedem Fall sehr gut gewährleistet ist.

Ein Vergleich der Ergebnisse von konventioneller und membrantechnologischer Aufbereitung zeigt, dass für diesen Standort mit Talsperrenwasser als Rohwasser mittels Membranfiltration ein tendenziell besserer Partikelrückhalt erzielt wird. Zum einen bewirkt der sehr kleine Membran-Cutoff eine Abtrennung von Kolloiden größer als 10-20 nm, zum anderen reduziert sich das Nanopartikelvolumen im fertig aufbereiteten Trinkwasser deutlich von 5 nL/L bei der konventionelle Aufbereitung reproduzierbar auf unter 1 nL/L bei der Membranfiltration. Die entspricht, wie schon bei der UF-Pilotanlage in Lengg (siehe voriger Abschnitt), mindestens einer Abnahme um den Faktor 5.

Zusammenfassend zeigen die bei den Testfiltrationen eingesetzten Keramikmembranen sehr gute Rückhalte-Eigenschaften. Als Ersatz für die bestehenden Aufreinigungsstufen (Ozonung, Flockung und Aufhärtung) zur Entfernung von Huminstoffen und zur Stabilisierung der Wasserqualität ist für diesen Standort die Membrantechnik dennoch zukünftig nicht vorgesehen. Die bestehenden Teststände werden hierbei hauptsächlich zu Forschungszwecken genutzt, um das Filtrationsverhalten neuer Membrantypen mit natürlichen Wässern zu untersuchen und neue Messtechniken wie die hier angewandte LIBD-Methode auf ihre Anwendbarkeit für die Untersuchung der Filtrationseffizienz zu überprüfen.

7.3.4.3 Trinkwasseraufbereitung in Wasserwerk C

Seit 1998 besteht im Wasserwerk C in der Verbandsgemeinde Hermeskeil die erste in Deutschland errichtete, großtechnische UF-Membrananlage, mit der ein Mischwasser (bestehend aus Quell- und Talsperrenwasser) zu Trinkwasser aufbereitet wird. Seit Beginn wird diese Anlage ebenfalls vom TZW wissenschaftlich-technisch begleitet, um das Langzeitverhalten der Membran-Module in Abhängigkeit der Rohwasserbeschaffenheit und der Betriebsbedingungen zu untersuchen.

Die Aufbereitung in Hermeskeil gliedert sich in zwei Stufen. Die erste besteht aus einer Kalksteinfiltration des Mischwassers, welches der Entsäuerung, Aufhärtung und der Entfernung von Mangan und Aluminium dient. Anschließend werden die partikulären Wasserinhaltsstoffe mittels Membranfiltration entfernt. Eine Behandlung des Filtrats mit Chlordioxid dient der abschließenden Desinfektion. Insgesamt kann eine Nennleistung von 140 m³/h erreicht werden, wobei sich die gesamten Betriebskosten (Energiebedarf, Spülwasseranfall, Chemikalienbedarf, Wartung, Membranersatz) auf 0,11 €/m³ belaufen und die Membranfiltration somit ein rentables Verfahren zur Trinkwasseraufbereitung darstellt [LIPP et al. 1999, HAGEN et al. 2006].

Die UF-Membrananlage selbst gliedert sich in vier Membranstraßen mit jeweils fünf Druckrohren. Darin sind insgesamt 40 Membran-Elemente mit PES-Kapillarmembranen des Herstellers X-Flow enthalten, woraus sich eine Gesamt-Membranfläche von ca. 1400 m² ergibt. Die Filtration wird im sog. *Dead-End-Verfahren*²² betrieben, d. h. die Membranen werden direkt vom Rohwasser angeströmt. Der nicht vermeidbaren Deckschichtbildung wird mit regelmäßigen Modulspülungen entgegengewirkt. Neben den routinemäßigen Untersuchungen des TZW bezüglich der Wasserqualität von Rohwasser und Filtrat (Trübung, Färbung, Gehalt an Salz, Mangan, Aluminium, Eisen, TOC etc.) wurde auch an diesem Standort seit Ende 2005 die kolloidanalytische Untersuchung mittels NPA/LIBD hinzugezogen, um Aussagen über die Effizienz der Membranfiltration bezüglich des Rückhalts kolloidaler Wasserinhaltsstoffe über einen längeren Zeitraum machen zu können.

Im Vergleich zum Kolloid-Gehalt des Membranzulaufs der WKK-Testanlagen zeigt sich, dass in Hermeskeil bereits im Membranzulauf ein sehr geringes Kolloidvolumen vorlag, welches bei den durchgeführten Untersuchungen im Bereich von 2 - 17 nL/L lag und somit mindestens 50 % geringer als das NPV der WKK-Membranzulauf-Proben mit Werten von 37 - 73 nL/L war. Auch wenn im Filtrat ähnlich niedrige NPV-

²² Eine Alternative zum Dead-End-Betrieb ist der sog. *Cross-Flow*-Betrieb. Die Membran wird im Querstrom angeströmt, wobei nur ein Teil filtrierte wird und der andere Teil durch Rezipulationspumpen in einem Modul im Kreislauf bewegt wird und so einen Teil des sich bildenden Filterkuchens ständig abträgt (Kontrolle der Deckschichtbildung). Einer möglichen Reduzierung des Membranfouling stehen allerdings erhöhte Energiekosten und Spülwasserverluste entgegen [MELIN und RAUTENBACH 2004].

Werte gefunden werden (durchgängig < 2 nL/L), ergeben sich somit vergleichsweise geringere Eliminierungsgrade (siehe Tab. 7.11).

Tab. 7.11: Übersicht über den mittleren Kolloid-Durchmesser und das Nanopartikelvolumen im Zu- und Ablauf sowie den Eliminierungsgrad der großtechnischen UF-Membrananlage in Hermeskeil.

Datum	Probe	Kolloid-Durchmesser /nm	NPV /(nL/L)	Eliminierungsgrad /log-Stufen
23.11.05	Zulauf	119 ± 15	$4,7 \pm 1,0$	0,8
	Ablauf	84 ± 5	$0,7 \pm 0,1$	
14.12.05	Zulauf	117 ± 11	$4,2 \pm 0,5$	0,5
	Ablauf	108 ± 9	$1,2 \pm 0,1$	
18.01.06	Zulauf	204 ± 29	$1,8 \pm 0,6$	0,4
	Ablauf	27 ± 1	$0,7 \pm 0,6$	
15.02.06	Zulauf	106 ± 12	$2,5 \pm 0,3$	0,1
	Ablauf	90 ± 48	$2,0 \pm 1,0$	
28.05.08	Zulauf	128 ± 16	$17,0 \pm 3,5$	2,7
	Ablauf	13 ± 6	$0,03 \pm 0,01$	

In Abb. 7.21 ist das Nanopartikelvolumen von Membranzu- und -ablauf von fünf verschiedenen Probenahmetagen graphisch dargestellt, wobei deutlich wird, dass die Effizienz des Partikelrückhalts jahreszeitlich und in Abhängigkeit der Rohwasserbeschaffenheit schwankt. Auffällig dabei ist, dass bei höheren NPV-Gehalten im Zulauf (> 4 nL/L, Probe vom 28.05.08) die Eliminierung besser ist, als wenn bereits vor der Membranfiltrationsstufe ein verhältnismäßig geringeres Kolloidvolumen vorliegt. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass sich innerhalb eines Filtrationsintervalls v. a. bei hohem Kolloidgehalt im Zulauf auf der Membran foulingverursachende Wasserinhaltsstoffe wie z. B. NOM den Kolloidrückhalt durch ein verstärktes Verblocken der Membran unterstützen²³. Durch die regelmäßigen Spülungen und chemischen Reinigungen, die erforderlich sind, um dieses sog. *Fouling* der Membranen in Grenzen zu halten, lassen sich diese Stoffe allerdings wieder entfernen. Bei niedrigerem Kolloidgehalt im Membranzulauf ist dieser Effekt

²³ Ob die Verblockung durch eine Deckschichtbildung, ein Verstopfen der Poren oder andere Mechanismen verursacht wird, konnte im Rahmen dieser Arbeit bisher nicht geklärt werden. Hierfür wäre eine Analyse eines gebrauchten, großtechnischen Membranmoduls bzw. der Membranfasern nötig, wie es in Abschnitt 7.4.4 für die Untersuchung von Miniatur-Labormodulen beschrieben ist.

weniger ausgeprägt und führt bezogen auf den Eliminationsgrad zu einer verminderten Filtrationseffizienz.

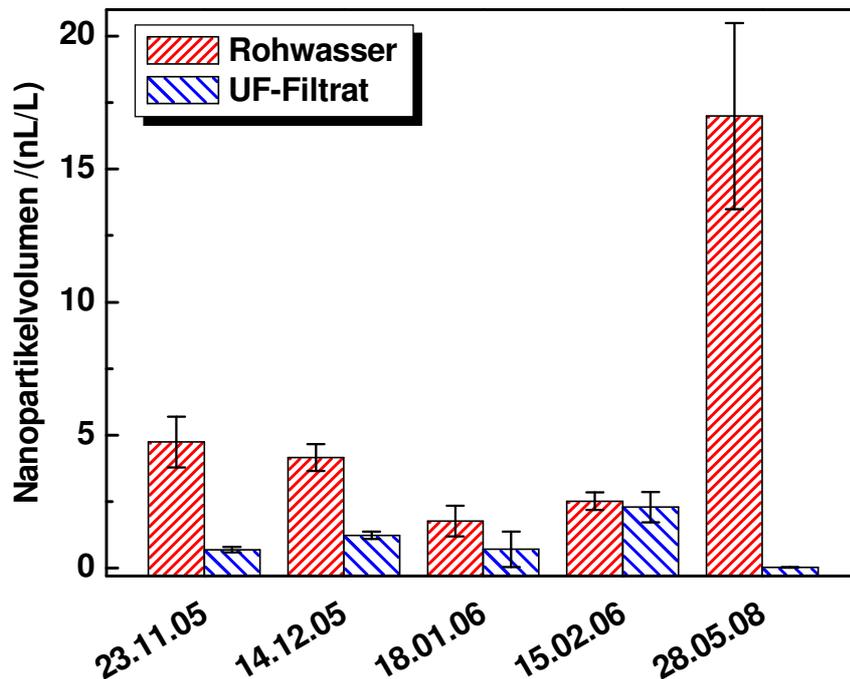


Abb. 7.21: Graphische Darstellung des NPV im Zu- und Ablauf der UF-Membrananlage.

Die Untersuchung dieses Falls zeigt, dass die Verwendung des Eliminationsgrads allein als Parameter zur Beurteilung der Filtrationseffizienz nicht immer aussagekräftig oder sinnvoll ist, da er sehr stark vom Kolloidgehalt des Membranzulaufs abhängig ist. Ist dieser sehr niedrig, sinkt auch der Eliminationsgrad. Bei diesem Anwendungsbeispiel sind die absoluten NPV-Werte also entscheidender.

7.3.4.4 Trinkwasseraufbereitung in Wasserwerk D

Seit Herbst 2005 besteht in einer Gemeinde im Albtal des nördlichen Schwarzwald²⁴ eine kleintechnische UF-Anlage, mit der Quellwasser zu Trinkwasser aufbereitet werden kann, wobei die technische Betreuung und Beratung wiederum durch das TZW erfolgt. Die Anlage wird mit nur einem Membranmodul (Kapillarmembranen aus PVDF, 50 m² Gesamtmembranfläche) betrieben, wobei eine Gesamtkapazität von 4 - 5 m³/h erzeugt werden kann. Zur Desinfektion ist eine UV-Desinfektionseinheit nachgeschaltet, um die Keimfreiheit des Trinkwassers gemäß der Trinkwasserverordnung jederzeit zu gewährleisten (siehe Abb. 7.22).

²⁴ Seitens des TZW, in dessen Kooperation die Untersuchungen durchgeführt wurden, wurde gebeten, die vorliegenden Ergebnisse zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur anonym zu veröffentlichen.

Seit Bestehen der Anlage hat sich gezeigt, dass der Transmembrandruck der Anlage jeweils innerhalb weniger Wochen relativ schnell einen hohen Betriebsdruck von 2 bar erreicht hat, was auf ein sehr schnelles Verblocken der Membran hindeutet. Stündliche Spülungen und eine chemische Reinigung konnten dabei nicht verhindern, dass schon nach etwa sechs Monaten ein Modulwechsel anstand, obwohl eine Membranstandzeit von mehreren Jahren für einen rentablen Betrieb erforderlich wäre. Um das Verblocken der Membran und den schnellen Druckanstieg zu minimieren, wurde inzwischen die Spülfrequenz verdoppelt, so dass das Membranmodul alle 30 Minuten mit einem Luft/Wasser-Gemisch rückgespült werden kann und der Anstieg des Transmembrandrucks insgesamt langsamer verläuft.



Abb. 7.22: Aufnahme der kleintechnischen UF-Membrananlage.

In dem hier untersuchten Zeitraum von Oktober 2005 bis März 2006 wurden *offline* ergänzende NPA/LIBD-Messungen des Zu- und Ablaufs der Membran durchgeführt, deren Ergebnisse in Abhängigkeit der Membranstandzeit in Abb. 7.23 dargestellt sind. Zusätzlich ist der vom TZW beobachtete TMP-Anstieg und die Zeitpunkte eingetragen, zu welchen der Modulwechsel bzw. eine chemische Reinigung des Moduls stattfand [MÜLLER et al. 2007].

Es ist erkennbar, dass im Beobachtungszeitraum die NPV-Gehalte im Zulauf relativ konstant bei etwa 10 - 15 nL/L sind. Der auftretende Peak im Februar 2006 (NPV = 91,6 nL/L) korrelierte mit einem Witterungsumschlag, wobei durch das eintretende Tauwetter und die resultierende Schneeschmelze ein höherer Partikeleintrag in das Rohwasser auftrat. Der NPV-Gehalt im Membranablauf betrug im Normalfall weniger als < 1 nL/L, was einem Eliminierungsgrad von mindestens

1 - 2 log-Stufen entspricht. Auffallend ist jedoch, dass beim Tauwetter-Ereignis auch im Membranablauf eine signifikante Erhöhung des NPV auf 9,4 nL/L auftrat.

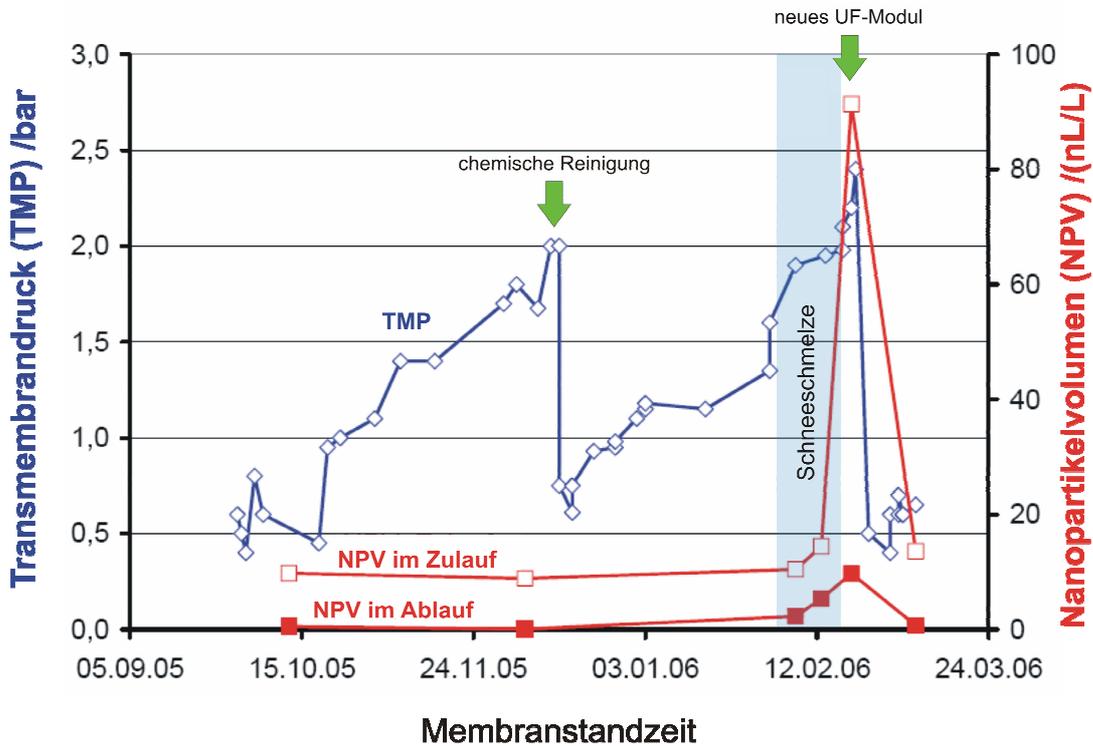


Abb. 7.23: Entwicklung des Nanopartikelvolumens in Zu- und Ablauf der UF-Membran in Abhängigkeit von der Membranstandzeit [MÜLLER 2006, modifiziert].

Zum einen kann dieser Effekt damit erklärt werden, dass während des Tauwetter-Ereignisses die Zusammensetzung der Wasserinhaltsstoffe deutlich anders ist und vermehrt sehr kleine Kolloide enthalten sind, die kleiner als die Porengröße der Membran (ca. 10 nm) sind, so dass diese Kolloide gehäuft ins Filtrat eingetragen wurden. Zum anderen kann der Anstieg des TMP auf über 2 bar im selben Zeitraum möglicherweise dazu geführt haben, dass unter der stärkeren Druckeinwirkung zusätzlich verstärkt kolloidale Wasserinhaltsstoffe und winzige Bruchstücke aus der Membrandeckschicht die Membran durchdrungen haben bzw. eine Aufweitung der Poren in der trennaktiven Schicht möglicherweise einen vermehrten Durchtritt zuließ. Im Rahmen dieser Untersuchungen konnte dieser Effekt bisher nicht vollständig aufgeklärt werden, da die Filtrationsbedingungen (v. a. TMP-Verlauf und Rohwasserbeschaffenheit) im Realfall sehr variieren und kaum reproduzierbar sind.

Am Beispiel der vorliegenden Membrananlage wurden begleitend zur Quantifizierung des Kolloidgehalts auch eine Histogramm-Analyse der Wasserproben durchgeführt, welche einen Aufschluss über Größenverteilung im Rohwasser bzw. Filtrat geben soll. Je breiter nämlich die Verteilung des jeweiligen Histogramms ist, desto größer sind die größten in der Probe vorhandenen Kolloide. Ähneln sich die Histogramme unterschiedlicher Proben, ist auch die Kolloidpopulation dementsprechend ähnlich.

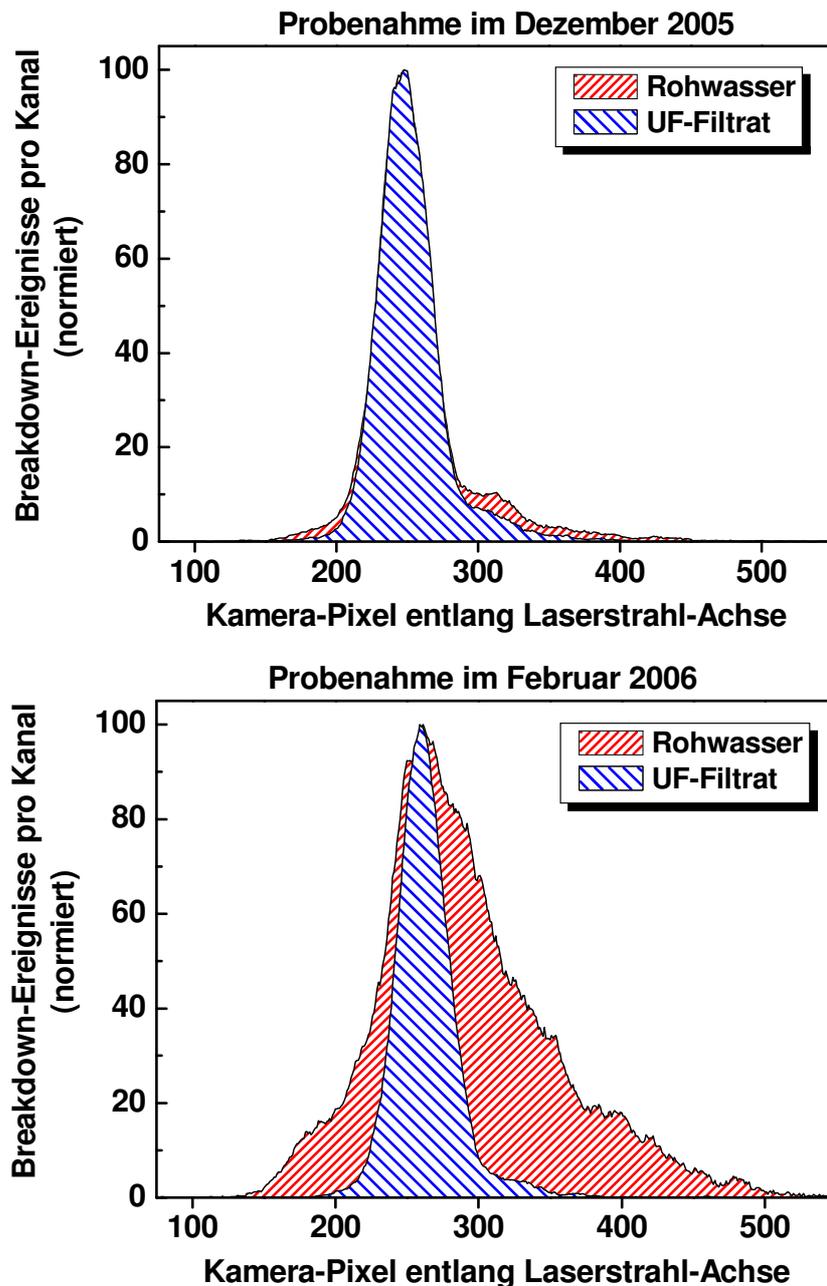


Abb. 7.24: Histogramm-Analyse von Rohwasser und UF-Filtrat in Abhängigkeit der Rohwasserbeschaffenheit bei normalen Witterungsverhältnissen (oben) und bei Tauwetter (unten).

Wie in Abb. 7.24 dargestellt, unterscheiden sich die Histogramme der Membran-zuläufe in Abhängigkeit der Rohwasserbeschaffenheit deutlich voneinander. Das vermehrte Kolloidaufkommen zur Zeit der Schneeschmelze macht sich hierbei durch eine signifikante Verbreiterung der Histogramm-Basis bemerkbar. Bei den Dezember-Proben zeigt sich, dass der Anteil an sehr kleinen Kolloiden im Rohwasser sehr groß ist, da das Rohwasser-Histogramm sich nur in einer ausgeprägteren Schulter, die auf das Vorhandensein einer nur kleinen Population größerer Kolloide hindeutet, vom Histogramm des Filtrats unterscheidet.

Die Histogramme der UF-Filtrate beider Messtage sind fast identisch, was zeigt, dass sich die Effektivität des Membranrückhalts bezogen auf die Kolloid-Größe auch bei einem größeren Kolloidaufkommen im Membranzulauf kaum ändert, so dass die deutliche Erhöhung des NPV im Filtrat der Schneeschmelze-Probe vom Februar eher auf eine Erhöhung der Kolloidkonzentration zurückgeführt werden kann.

Folglich stellt die Histogramm-Analyse eine gute Ergänzung zu den Standard-Messparametern wie mittlerer Kolloid-Durchmesser und Nanopartikelvolumen dar, wobei es möglich ist, ohne eine genaue Größen-Information der Kolloide rein graphisch eine Abschätzung der Größenverteilung der Wasserinhaltsstoffe einer Probe machen zu können [HETZER et al. 2007 und 2008].

Zusammenfassende Schlussfolgerungen

Insgesamt hat sich bei der Untersuchung des Rückhaltevermögens unterschiedlicher UF-Membrananlagen an verschiedenen Standorten die Eignung der LIBD-Technik zur Kolloidquantifizierung gezeigt. Die Analytik mittels NPA/LIBD ist im Gegensatz zu anderen Standard-Methoden²⁵ sensitiv genug, um kleinste Änderungen in der Filtratqualität zu detektieren. Dabei ist es egal, ob diese durch Änderungen der Rohwasserqualität (z. B. durch wechselnde Witterung) oder verfahrenstechnische Bedingungen (z. B. Erhöhung des Transmembrandrucks während der Ultrafiltration) hervorgerufen wurden. Daraus ergibt sich ein sehr großes Potential der LIBD-Technik beim Einsatz in der Membrantechnik zur Überwachung der laufenden Membranprozesse. In den vorliegenden Anwendungsbeispielen wurden die Untersuchungen noch *offline* durchgeführt, da der NPA/LIBD bisher nicht mobil ist und nicht zu den Wasserwerken mit den klein- und großtechnischen Membrananlagen transportiert werden konnte. Um zeitliche Fluktuationen der Filtrat-Qualität besser untersuchen zu können, ist eine *Online*-Überwachung des Membranablaufs unumgänglich. Wie in Kapitel 7.5 gezeigt, wurde dieser Ansatz durch die Kopplung des NPA/LIBD mit einer Laborfiltrationsanlage im Labor realisiert, wobei die Einsetzbarkeit der LIBD-Technik im Bereich der Membrantechnik durch erste vielversprechende Ergebnisse bestätigt werden konnte.

²⁵ Parallel zu den LIBD-Untersuchungen wurde in vielen Fällen ein Partikeldetektor auf Basis der Laserlichtstreuung eingesetzt, welcher aufgrund seines stark eingeschränkten Detektionslimits für Partikel < 1 µm selten ein verwertbares Mess-Signal lieferte.

7.4 Untersuchungen zum Kolloideinfluss auf das Membranfouling

7.4.1 Grundlagen

Unter dem Begriff *Fouling* versteht man in der Membrantechnik alle Effekte und Mechanismen, die zu einer leistungsmindernden Verschmutzung von Membranen führen und somit einen wesentlichen betriebsbeeinflussenden Parameter für die Membranfiltration darstellen. Die Folgen sind ein Anstieg der Kosten für Energie und Reinigungschemikalien sowie ein erhöhter Bedarf an Spülwasser [KIMURA et al. 2004, BOERLAGE et al. 2002]. Zum Fouling kommt es, wenn sich Stoffe aus dem Rohwasser auf der Membranoberfläche oder in den Poren ablagern und zu einer Verminderung der Permeabilität führen. Im Gegensatz zu irreversiblen ist das reversible Fouling durch mechanische Spülung oder chemische Reinigung entfernbar [MELIN und RAUTENBACH 2004].

7.4.1.1 Foulants und Foulingmechanismen

Für das Fouling sind eine Vielzahl von Stoffen verantwortlich, wobei aufgrund der Herkunft bzw. chemischen Zusammensetzung dieser Stoffe zwischen verschiedenen Arten des Foulings unterschieden werden kann [FLEMMING 2002]:

- 1) Partikuläres/kolloidales Fouling: Ablagerung von anorganischen Partikeln und Kolloiden (Silicate, Tonminerale, Metallhydroxide und -oxide etc.)
- 2) Organisches Fouling: Ablagerung von organischen Substanzen (NOM wie z. B. Huminstoffe, Proteine etc.)
- 3) Biofouling: Ausbildung eines Biofilms aus lebenden Mikroorganismen, der von einer Matrix aus extrazellulären polymeren Substanzen (EPS) zusammengehalten wird
- 4) Scaling: Ablagerung von anorganischen, schwerlöslichen Salzen (z. B. CaCO_3 , CaSO_4 , BaSO_4 etc.)

Die Wechselwirkungen der Foulants mit der Membran können unterschiedlicher Natur sein. Durch Adsorption nicht membranängiger Makromoleküle und Partikel kommt es zur Ausbildung einer Deckschicht auf der Membranoberfläche (Oberflächenfouling), wobei diese neue „Membranoberfläche“ teilweise erheblich veränderte Eigenschaften (z. B. Oberflächenladung) im Vergleich zur ursprünglichen Oberfläche aufweist und somit das Foulingverhalten entscheidend bestimmt [CHILDRESS und DESHUMKH 1998].

Befinden sich im Membranzulauf Partikel im Größenbereich der Membranporen, kann es zu einer sterischen Porenverblockung kommen, da sich die Partikel direkt an der Porenöffnung anlagern und somit den Fluss durch die Pore vermindern bzw. vollständig verhindern. Stoffe, die kleiner als die Poren in der Membran sind, können in die grobporigere Stützschiicht der Membran eindringen und sich dort einlagern

(sog. *Porenfouling* bzw. *innere Adsorption*), was ebenfalls zu einer Erhöhung des Filtrationswiderstandes führt und meist irreversibel ist [JONSSON et al. 1996].

Das oben genannte Scaling tritt auf, wenn es zu einer Konzentrationspolarisation von gelösten Ionen an der Membranoberfläche kommt, so dass das Löslichkeitsprodukt schwerlöslicher Salze überschritten wird und diese vor Ort (auf der Membranoberfläche und/oder in den Poren) auskristallisieren. Scaling ist insbesondere bei Umkehrosiose- und Nanofiltrationsverfahren von Bedeutung und spielt bei der Niederdruckmembranfiltration kaum eine Rolle, sofern das aufzubereitende Wasser nicht calcitabscheidend ist [LEE und LEE 2000, LE GOUELLEC und ELIMELECH 2002].

Bei natürlichen Wässern sind partikuläres und organisches Fouling oft sehr schwer voneinander abgrenzbar und oft liegt eine Kombination beider Arten vor. Im Laufe der letzten Jahre gibt es viele Ansätze und Studien, um die Stoffe zu identifizieren, die hauptverantwortlich für Membranfouling sind. Untersuchungen von KWEON und LAWLER [2003] zeigten beispielsweise, dass bei vergleichbaren Trübungswerten Kaolin im Modellwasser kaum Fouling hervorrief, wohingegen Flusswasser erhebliches Fouling durch NOM bewirkte. Außerdem sollen laut ihren Berechnungen Partikel im Bereich von 300 - 1000 nm für eine Deckschichtbildung bzw. Porenverblockung verantwortlich sein. HOWE und CLARK [2002] zeigten dagegen, dass Kolloide im Größenbereich von 3 - 20 nm das Membranfouling wesentlich beeinflussen. JARUSUTTHIRAK et al. [2002] und KIMURA et al. [2004] sehen v. a. in den polysaccharidischen Komponenten der organischen Wasserinhaltsstoffe die Ursachen für irreversibles Fouling von UF-Membranen, wobei auch Eisen- und Manganionen eine Rolle spielen. NOM wird ebenfalls häufig als Hauptverursacher für Fouling angesehen [CROZES et al. 1993]. GORENFLO [2003] zeigte beim durch Huminstoffe bedingten Fouling von UF-Membranen, dass dies im Wesentlichen auf Porenfouling zurückzuführen war, so dass ein Permeabilitätsrückgang von 30 - 76 % gemessen werden konnte.

Nicht nur die Wasserinhaltsstoffe sondern auch die Membranen selbst (als Wechselwirkungspartner) haben einen Einfluss auf das Fouling. Dabei spielt nicht nur die Porengröße bzw. Porengrößenverteilung und die Porengeometrie eine Rolle, sondern auch die Morphologie der Membranoberfläche bezüglich der Oberflächenrauigkeit, da sich Partikel bevorzugt in den Tälern rauer Membranen absetzen [VRIJENHOEK et al. 2001, ELIMELECH et al. 1997]. Auch die funktionellen Gruppen an der Membranoberfläche haben einen großen Einfluss. Beispielsweise spielen v. a. hydrophobe Wechselwirkungen eine entscheidende Rolle bei Fouling durch NOM und Biofouling [JÖNSSON und JÖNSSON 1995]. Da viele natürliche Substanzen und Kolloide bei neutralem pH-Wert in der Regel eine negative Ladung tragen, ist die elektrostatische Wechselwirkung mit der geladenen Membranoberfläche ebenfalls von Bedeutung [LEE et al. 2007].

7.4.1.2 Methoden zur Bestimmung des Foulingpotentials von Rohwasser

Um das Foulingpotentials, sprich die Fouling verursachende Wirkung, eines bestimmten Rohwassers abschätzen zu können, wird meist vor Dimensionierung einer Membrananlage die Rohwasserbeschaffenheit charakterisiert, um Membranauswahl, Vor- und Nachbehandlung und die Betriebsparameter gezielt anpassen zu können. Neben klassischen Rohwasserparametern wie Trübung, Färbung, Gehalte an Eisen, Mangan und Aluminium oder die Calcitsättigung wurden mittlerweile spezifischere Testverfahren zur Ermittlung des Foulingpotentials entwickelt, wie z. B. die Bestimmung des sog. *Kolloid-Index* (KI) und des modifizierten Fouling-Index (MFI-UF) [BOERLAGE et al. 1998 und 2002, ROORDA und VAN DER GRAAF 2001]. Diese Tests basieren auf der Aufnahme des Verhältnisses von Filtrationszeit und -volumen. Sie liefern allerdings nur Hinweise auf ein mögliches Fouling der eingesetzten Membranen und lassen nur sehr eingeschränkt Übertragungen der gewonnenen Erkenntnisse auf den Betrieb einer großtechnischen Anlage und zum Langzeitverhalten zu.

Im Rahmen eines Verbundvorhabens der Universität Karlsruhe (TH) und dem TZW, welches vom BMBF und dem DVGW gefördert wurde, sollte ein standardisierbares Vorgehen zur Charakterisierung des Foulingpotentials von Rohwasser erarbeitet werden [FOULMEM 2004]. Es beruht weitgehend auf dem Projektvorschlag von KÖSTER und BUCHHEISTER [2001] und legt den Fokus auf kolloidale Wasserinhaltsstoffe. In diesem sog. *FoulMem-Projekt* sollten modernste Analyseverfahren zur Nanopartikelanalytik sowie begleitende Untersuchungen zu den Mechanismen des kolloidalen oder partikulären Foulings miteinander vereint werden. Ziel des Gesamtvorhabens besteht darin, durch die gewonnenen Erkenntnisse eine Untersuchungsmethodik mit geringem Kosten- und Zeitbedarf zu entwickeln, mit der das Foulingpotentials des mittels Membranfiltration zu behandelnden Wassers charakterisiert werden kann. Die Kenntnis des Foulingpotentials dient zukünftig bei der Dimensionierung von Neuanlagen oder der Optimierung bestehender Anlagen dazu, geeignete Maßnahmen wie z. B. die Wahl einer geeigneten Vorbehandlung und Spülchemikalien oder die Festlegung eines effektiven Spülprogramms ergreifen zu können.

Die analytischen Arbeiten mittels NPA/LIBD und ESEM wurden hierbei im Rahmen dieser Arbeit realisiert. Die praxisnahen Filtrationsversuche mit einer Labortestanlage und Untersuchungen vor Ort im Wasserwerk wurden von den Kooperationspartnern des TZW durchgeführt. Die wichtigsten Untersuchungen und resultierenden Erkenntnisse der analytischen Untersuchungen werden in den folgenden Abschnitten beschrieben.

7.4.2 Einsatz einer Labor-Membranfiltrationsanlage (Klemofia)

Um die Eignung einer großtechnischen Membranfiltrationsanlage für die Filtration des Rohwassers an einem bestimmten Standort zu prüfen oder allgemein die Filtrationseffizienz von Anlagen zu untersuchen, werden vorab häufig Miniatur-Filtrationsanlagen eingesetzt. Damit können im Labormaßstab reproduzierbare Filtrationsläufe unter realitätsnahen Bedingungen durchgeführt werden. Selektiv können hierbei beispielsweise der Einfluss von Größe, Konzentration sowie des Materials der Partikel bzw. Kolloide auf das Filtrationsverhalten einer bestimmten Membran untersucht werden. Ziel ist es, mit den so erhaltenen Daten anschließend Empfehlungen für die Umsetzbarkeit im großtechnischen Maßstab geben zu können. Im Rahmen des FoulMem-Projekts wurde vom TZW eine derartige **Kleinstmodul-filtrationsanlage** (Klemofia) entwickelt [HETZER et al. 2007].

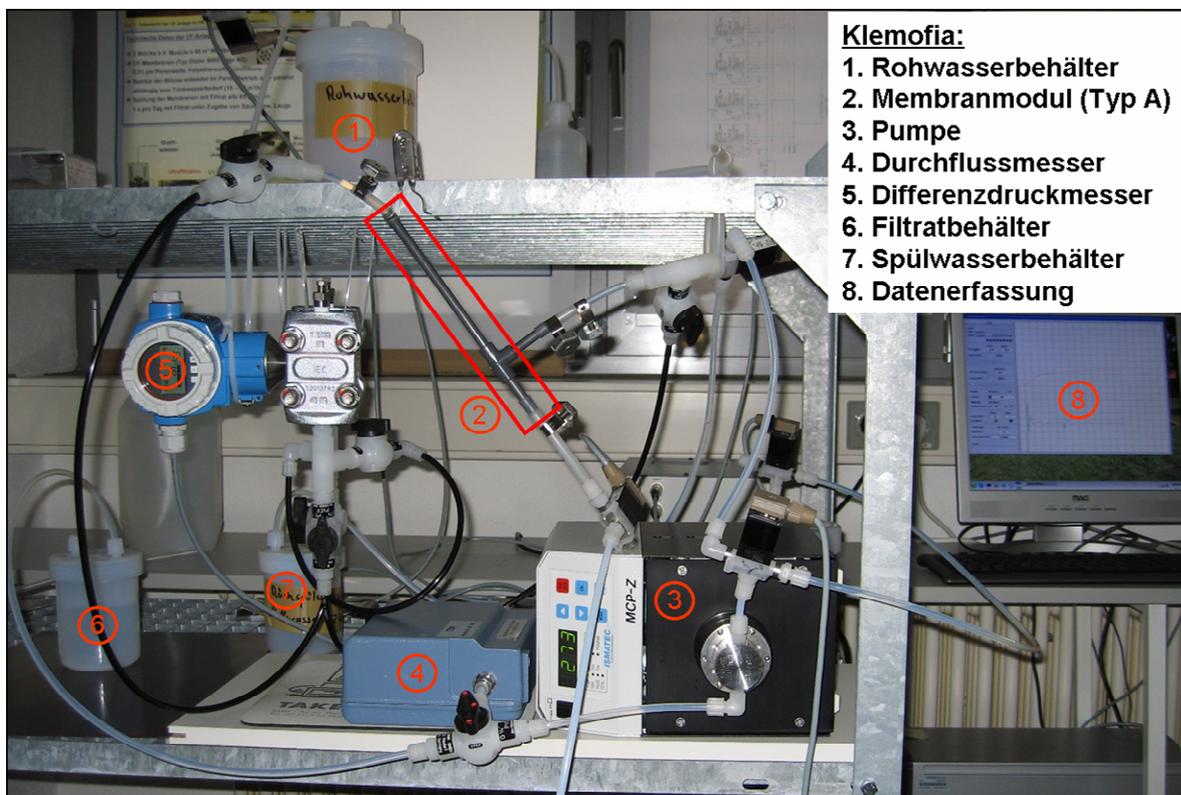


Abb. 7.25: Gesamtansicht der Klemofia-Anlage. Die Aufnahme wurde vom TZW zur Verfügung gestellt.

Das Herzstück der Filtrationsanlage besteht aus dem Membran-Modul (hier Modul-Typ A), über welches die Filtration des Rohwassers erfolgt. Dazu wird das Rohwasser mit Hilfe der Pumpe entweder im Unter- oder Überdruck durch das Modul gefördert, wobei die spezifische Flächenbelastung der Membran auf einem konstanten Wert gehalten wird. Über den Spülwasserbehälter ist zusätzlich eine Rückspülung (mit Filtrat oder Reinstwasser) zur Reinigung des Membranmoduls

möglich. Die Anlagensteuerung wurde speziell für diese Anlage programmiert, so dass per PC sowohl die Pumpe als auch die einzelnen Ventile ansteuerbar sind und somit jederzeit Einfluss auf den Prozessablauf, der von einem Differenzdruck- bzw. Durchflussmesser kontinuierlich überwacht wird, genommen werden kann.

Bei den eingesetzten Membranmodulen handelt es sich um speziell von den Membranherstellern handgefertigte Miniaturmodule, die im Vergleich zu großtechnischen Einheiten über eine kleinere Membranfläche verfügen.

Am FoulMem-Projekt waren zwei Membranhersteller beteiligt, welche die Mini-Module einsatzfertig zur Verfügung gestellt haben. In Tab. 7.12 sind die drei verwendeten Module²⁶ aufgelistet.

Tab. 7.12: Übersicht über die eingesetzten Membranmodule.

	Membrantyp A	Membrantyp B	Membrantyp C
Material	PES	PVDF	PVDF
Cutoff /nm	≈ 10 (UF)	≈ 10 (UF)	≈ 100 (MF)
Kapillarform	Multibore	Singlebore	Singlebore
Anzahl Einzelfasern	1	25	100
Membranfläche /cm ²	24	90	150
Flux /(L/(m ² ·h))	≈ 100	≈ 100	≈ 100

Bei Membran A und B handelte es sich um UF-Membranen unterschiedlicher Hersteller, bei Membran C um eine MF-Membran desselben Herstellers wie Membran B. Die Modulansicht und ein schematischer Querschnitt durch die entsprechenden Membranen zeigt Abb. 7.26.

²⁶ Da das Projekt zum diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig abgeschlossen war, wurde seitens der Kooperationspartner gebeten, die vorliegenden Ergebnisse zum gegenwärtigen Zeitpunkt nur anonym zu veröffentlichen.

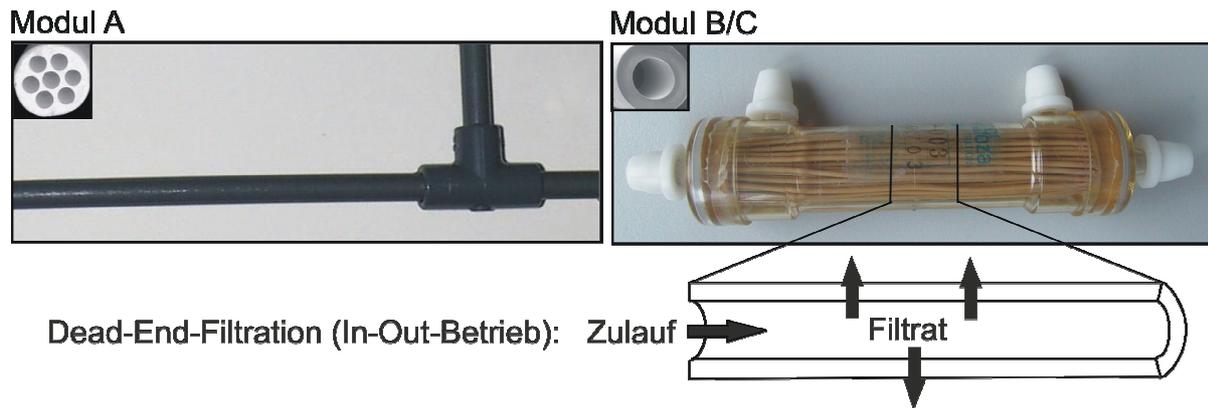


Abb. 7.26: Ansicht der Modultypen mit Blick auf den Faserquerschnitt der Multi- bzw. Singlebore-Membranen und schematische Darstellung der Filtrationsrichtung im *In-Out*-Betrieb.

7.4.3 Untersuchung des Foulingpotentials verschiedener Rohwässer mittels Klemofia und NPA/LIBD

7.4.3.1 Schaffung reproduzierbarer Ausgangsbedingungen

Bereitstellung von Reinstwasser

Im Rahmen der Untersuchungen hat sich gezeigt, dass eine gleichbleibend hohe Reinstwasserqualität von essentieller Bedeutung für die Durchführung der Membranzu- und -abläufe der Klemofia-Anlage ist. Das Reinstwasser dient zum einen zur Spülung der Membrananlage und zum anderen als Grundlage zur Herstellung und Verdünnung von Modellwässern durch Zudosierung von Partikeln. Ist es verunreinigt, stellt es eine unerwünschte Quelle für unerwünschte Partikel dar, die dazu führen, dass die anschließende Quantifizierung mittels NPA/LIBD zunehmend fehlerbehaftet ist bzw. seine Sensitivität durch die Erhöhung des Untergrundsignals durch die Fremdpartikel herabgesetzt wird.

Im ersten Jahr der Projektlaufzeit fanden die Klemofia-Experimente am TZW statt, die NPA/LIBD-Analysen am FZK. Das TZW-Reinstwasser wurde nicht wie am FZK aus vollentsalztem Wasser, sondern aus Karlsruher Leitungswasser hergestellt, welches mittels einer Pumpe über eine UF-Anlage (Seccua GmbH) filtriert wurde. Aus Sicht der hochempfindlichen NPA/LIBD-Analytik war es trotz vieler Verbesserungsversuche dieser Wasseraufbereitungstechnik merklich mit Partikeln belastet und aufgrund des hohen Untergrundsignals nicht für belastbare Klemofia-Versuchsreihen mit anschließender NPA/LIBD-Analytik geeignet. Im TZW wurde deshalb eine Reinstwasser-Anlage vom Typ Sartorius 611 (analog der im FZK verwendeten Apparatur) in Betrieb genommen.

Um den möglichen Einfluss von Handling (Herstellung großer Volumina partikelhaltiger Modellwässer für Filtrationsversuche), Lagerbehältern und Proben transport

(vom TZW ans FZK) auf den Eintrag von unerwünschten Kolloiden in Klemofia-Wasserproben für LIBD-Messungen aufzuklären, wurden von unterschiedlich behandelten Proben Energiekurven mittels NPA/LIBD-Technik aufgezeichnet. Wie bereits in Abschnitt 4.2.1 beschrieben, werden hierfür in der NPA/LIBD-Messzelle Laserpulse mit zunehmender Laserpulsenergie in eine Wasserprobe abgegeben, so dass die Breakdown-Schwelle bestimmt und mit der Schwelle des FZK-Reinstwassers als Referenz verglichen werden kann. Je niedriger die Breakdown-Schwelle ist, d. h. je weniger Energie zur Erzeugung von Breakdown-Ereignissen erforderlich ist, desto höher ist die Kontamination mit Kolloiden in der entsprechenden Probe. Tab. 7.13 zeigt eine Probenübersicht. Als Probenbehälter wurden entweder direkt Messküvetten oder 500 mL-Plastikflaschen verwendet, welche am FZK mit Reinstwasser mehrfach gespült wurden, bevor die Probenahme am TZW stattfand.

Tab. 7.13: Probenübersicht über die verschiedenen Reinstwasserproben.

Probe		Proben-Volumen /mL	Anmerkungen	Breakdown-Schwelle /mJ
TZW-Reinstwasser (Seccua)		500	Messung erfolgte direkt nach Transport ans FZK	0,35
Küvette	1	3	direkt von UF-Anlage in Küvette abgefüllt, Messung direkt nach Transport ans FZK	< 0,2
	2			0,55
	3			0,32
	4			0,55
Flasche 1		500	10-mal gespült, Messung direkt nach Transport ans FZK	0,48
			Erneute Messung nach 3 h Standzeit	0,30
Flasche 2		500	10-mal gespült, Messung nach mehrmaligem Schütteln und 1 h Standzeit	0,30
Flasche 3		500	5-mal gespült, Messung nach 1 h Standzeit	0,35
FZK-Reinstwasser (Referenz)			direkt von UF-Anlage in Küvette abgefüllt	0,60

Wie die zugehörigen Werte für die Breakdown-Schwelle deutlich zeigen, erreicht keine der abgefüllten Proben in den 500 mL-Flaschen die Qualität des FZK-Reinstwassers. Je weniger die Flaschen zuvor gespült, je mehr sie geschüttelt

worden waren und je länger sie gestanden hatten, desto schlechter war die Wasserqualität verglichen mit der des sofort vermessenen FZK-Reinstwassers. Sogar zwei der direkt in die Küvetten abgefüllten Reinstwässer (Küvette 1 und 3) sind kontaminiert, wobei jedoch nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Küvetten schon vor dem Abfüllen verunreinigt waren. Das Reinstwasser in den anderen beiden Küvetten (2 und 4) erreicht nahezu die Qualität des FZK-Wassers, so dass daraus gefolgert werden kann, dass die Kontamination der Proben hauptsächlich durch schon von vornherein verunreinigte Behälter, den Probentransport und das damit verbundene Schütteln der Proben verursacht wurde.

Als Maßnahmen zur Verringerung der festgestellten Kontaminationsquellen wurden häufigeres Spülen der Probengefäße beschlossen, ggf. unter Verwendung von HNO_3 , die Reduzierung der Anzahl möglicher Umfüllungsschritte sowie die Verwendung möglichst großer Volumina beim Probentransport ($> 1 \text{ L}$), um das Verhältnis von Behälter-Oberfläche und Behälter-Volumen zu reduzieren. Da auch die Standzeit der Proben einen negativen Einfluss hat, wurden alle NPA/LIBD-Messungen sofort nach Eintreffen der Proben am FZK durchgeführt. Erfahrungsgemäß bleibt die Partikelkonzentration der Fremdkolloide unter 10^8 ppL , so dass bei der Herstellung von Modellwässern möglichst höhere Anzahlkonzentrationen der zudosierten Kolloide gewählt wurden.

In diesem Zusammenhang muss betont werden, dass die Bildung unerwünschter Artefakte durch die Verunreinigung der Probenbehälter oder den Probentransport auch beim Abfüllen natürlicher Wasserproben besteht. Da typische Kolloid-Anzahlkonzentrationen im Bereich von $10^{10} - 10^{12} \text{ ppL}$ oder höher liegen, stellen Fremdkeime in diesem Fall nur eine sehr kleine, meist vernachlässigbare Population in der Probe dar.

Rahmenbedingungen für die Filtrationsversuche mittels Klemofia

Alle Klemofia-Filtrationsläufe wurden im *Dead-End*-Verfahren durchgeführt, wobei die Filtrationsrichtung von innen nach außen verlief, d. h. die Kapillarinnenseite wurde mit Rohwasser beaufschlagt (*In-Out*-Betrieb, siehe Abb. 7.26), so dass das Filtrat aufgrund des Transmembrandrucks nach außen ins Sammelrohr abgegeben wird.

Um die verschiedenen Filtrationsläufe, in welchen die Membrananlage mit Wässern unterschiedlicher Herkunft (Modellwässer und natürliche Rohwässer) beaufschlagt wurde, miteinander vergleichen zu können, mussten neben der Bereitstellung des Reinstwassers mit gleichbleibender Qualität weitere reproduzierbare Ausgangsbedingung geschaffen werden:

- Für Versuche mit Modellwässern hat sich gezeigt, dass eine mehrmalige Rückspülung mit Reinstwasser meist ausreicht.
- Für Versuche mit natürlichen Wässern erfolgte nach der Durchführung eines Filtrationslaufs eine chemische Reinigung der Membran mit NaOCl-Lösung²⁷, wobei das UF-Modul von der Anlage abgekoppelt und die Membran auf der Kapillar-Innenseite (Membranzulauf) für eine Stunde mit der Reinigungslösung überströmt wurde. Nach der Reinigung wurde die Klemofia-Anlage vor jedem folgenden Experiment wieder mit partikelarmem Reinstwasser betrieben, um Rückstände einer chemischen Reinigung zu entfernen und einen stabilen Anfangswert für den Transmembrandruck (TMP) zu erhalten. Insgesamt konnte so der Ausgangswert der Permeabilität weitestgehend wieder hergestellt werden, damit eine in sich geschlossene Versuchsreihe mit dem gleichen Modul durchgeführt werden konnte.

Jedes Experiment wurde über einen Zeitraum von mindestens fünf Stunden durchgeführt, wobei der auf das Membranfouling zurückzuführende Anstieg des TMP und der Temperaturverlauf aufgezeichnet wurden. Je nach Membranfläche (150 cm² bei Membrantyp A bzw. 24 cm² bei Membrantyp B) wurde die Durchsatzmenge so reguliert, dass die spezifische Flächenbelastung in einem konstanten, realitätsnahen Wertebereich von ca. 85 - 100 L/(m²·h) verlief. Die normierte Permeabilität errechnete sich schließlich aus allen erfassten Daten (Flux, TMP, Temperatur), so dass die Korrelation von Kolloid-Durchmesser, Konzentration (mit NPA/LIBD in begleitenden Messungen bestimmt) oder Material mit dem Anstieg des TMP bzw. der Abnahme der Permeabilität untersucht werden konnte. Je steiler die Steigung des Permeabilitätsabfalls bzw. des TMP-Anstiegs ist, umso stärker ist der Einfluss des zu untersuchenden Parameters auf das Membranfouling.

²⁷ c(freies Chlor) = 150 mg/L

7.4.3.2 Untersuchungen mit Modell-Kolloiden

Um den Einfluss der Kolloid-Größe und Konzentration auf das Fouling getrennt voneinander untersuchen zu können, wurden Filtrationsläufe mit Modell-Wässern durchgeführt und das Betriebsverhalten der Klemfia-Anlage beobachtet. Die Herstellung der Modellwässer erfolgte durch Zugabe kommerziell erhältlicher Polystyrol-Referenzstandards und Fe_3O_4 -Kolloide (Magnetit) als organische bzw. anorganische Modell-Kolloide zu Reinstwasser. Der Kolloid-Durchmesser variierte zwischen 20 - 250 nm, die eingesetzten Anzahlkonzentrationen umfassten etwa fünf Größenordnungen und lagen im Bereich von ca. 10^4 - 10^9 Partikel/mL.

Versuchsreihe 1: Einfluss der Kolloidkonzentration

In einer ersten Versuchsreihe wurde partikelfreiem Reinstwasser Polystyrol-Kolloide mit einem Durchmesser von 20 nm zugesetzt. Im Laufe der Filtration über ein UF-Modul vom Typ A wurde die Partikelkonzentration von $1,2 \cdot 10^5$ P/mL während des laufenden Versuchs zweimal um jeweils eine Größenordnung auf $1,2 \cdot 10^6$ P/mL bzw. $1,2 \cdot 10^7$ P/mL erhöht. Der Verlauf der Permeabilität in Abhängigkeit von der spezifischen Durchsatzmenge ist in Abb. 7.27 dargestellt und zeigt, dass eine Erhöhung der Kolloidkonzentration keine verstärkte Abnahme der Permeabilität bewirkt, was sich durch einen steileren Abfall äußern würde. Der anschließende Betrieb mit partikelarmem Reinstwasser hat weder eine Änderung des TMP noch eine Verbesserung der Permeabilität bewirkt.

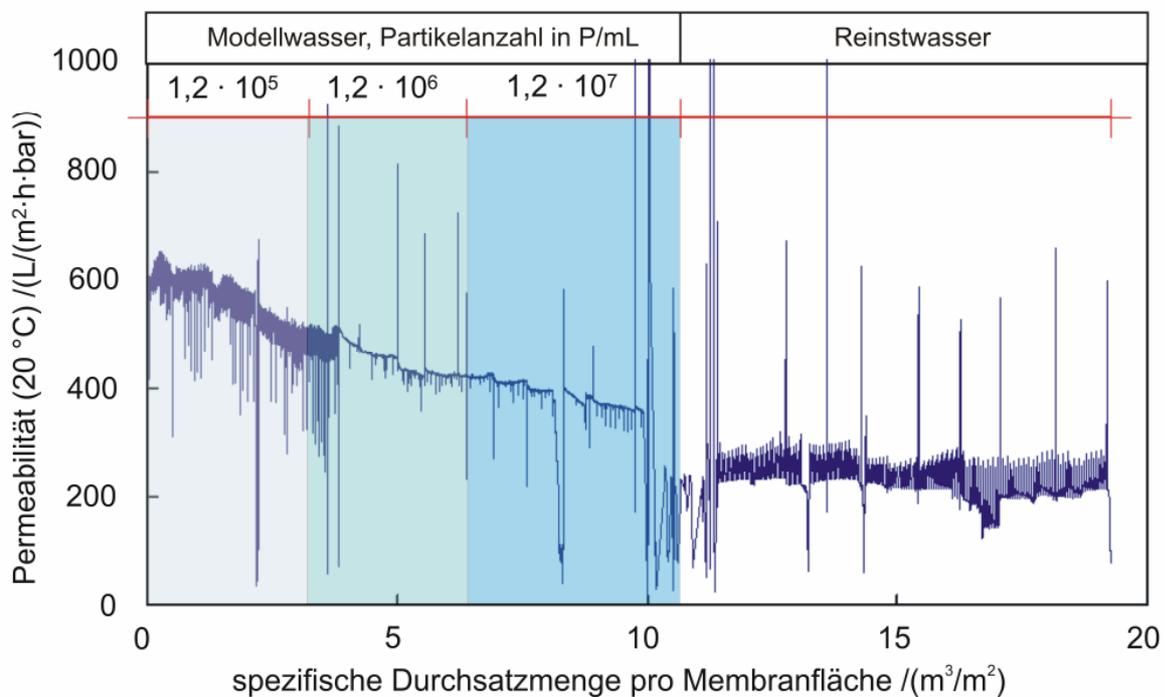


Abb. 7.27: Effekt der Kolloidkonzentration auf die Abnahme der Membranpermeabilität. Modul-Typ A, $D(\text{Polystyrol-Kolloide}) = 20\text{ nm}$, Flux = $85\text{ L}/(m^2 \cdot h)$.

Der Einfluss der Partikelkonzentration wurde auch bei der Filtration über Membranen vom Typ C (MF-Membran) untersucht. In einer mehrtägigen Versuchsreihe wurde die Membran mit Modellwässern beaufschlagt, welche Polystyrol-Kolloide unterschiedlicher Größe (20 nm, 50 nm und 70 nm) und Konzentration ($1,5 \cdot 10^8$ - $1,2 \cdot 10^9$ P/mL) enthielten.

Zwischen jedem Versuch dieser Reihe wurde die Anlage zuvor mehrmals rückgespült und mindestens eine Stunde mit partikelfreiem Reinstwasser betrieben. Wie in Abb. 7.28 gezeigt, erfolgte während jedes Versuchslaufs eine Abnahme der Permeabilität, die allerdings weder direkt mit der Partikelgröße noch mit deren Konzentration korrelierte. Außerdem scheinen die Kolloide unabhängig von Größe und Konzentration nur einen geringen Einfluss auf den Verlauf der Permeabilität zu haben, welche konstant in einem Wertebereich von 1500 - 1600 L/(m²·h·bar) bleibt. Daraus kann geschlossen werden, dass die eingesetzten Polystyrol-Kolloide bei MF-Membranen nur eine sehr geringe Rolle beim Membranfouling spielen.

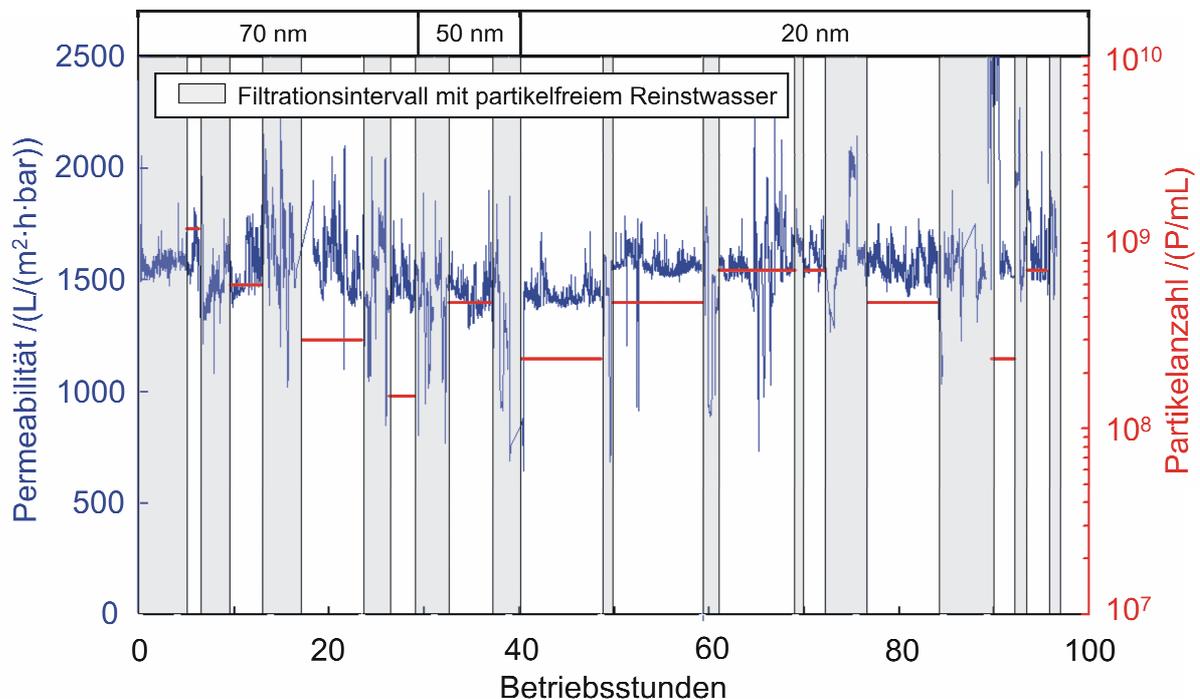


Abb. 7.28: Verlauf der Permeabilität für Membranmodul-Typ C (MF) bei Betrieb der Klemofia. Die Modellwässer enthielten Polystyrol-Referenzkolloide in unterschiedlicher Größe und Konzentration (rote Balken).

Versuchsreihe 2: Einfluss von Kolloid-Größe und Material

Da die vorangehende Versuchsreihe zeigte, dass sehr kleine Kolloide bei der Filtration über das UF-Modul vom Typ A (siehe Abb. 7.27) eine Abnahme der Permeabilität hervorriefen und somit Fouling verursachend wirkten, wurde in einer zweiten Versuchsreihe der Einfluss der Kolloid-Größe genauer untersucht. Tab. 7.14 zeigt eine Übersicht der eingesetzten Modell-Kolloide im Größenbereich von

20 - 250 nm. Die Steigung der an die Messdaten angepassten TMP-Gerade wird dabei als Maß für den resultierenden Druckanstieg im Membranmodul herangezogen. Beim Betrieb der Klemofia-Anlage mit einem Modellwasser, was nur 20 nm große Polystyrol-Kolloide enthielt, war der steilste Anstieg des Transmembrandrucks zu beobachten (Versuch A). Wurden 100 nm große Kolloide im Überschuss zugemischt, fiel der TMP-Anstieg deutlich geringer aus (Versuch B). Ging man zu anorganischen Magnetit-Kolloiden im Membranzulauf über, war der TMP-Anstieg insgesamt geringer, jedoch zeigte sich auch hier der Trend, dass die kleineren Magnetit-Kolloide ($D = 130$ nm, Versuch C) einen größeren Foulingeffekt besitzen als größere ($D = 250$ nm, Versuch D).

Tab. 7.14: Übersicht über die für die Versuchsreihe 2 eingesetzten Modellwässer und den resultierenden TMP-Anstieg.

Versuch	Material	D /nm	c /ppL	Steigung des TMP-Anstiegs / h^{-1}
A	Polystyrol	20	$1,2 \cdot 10^{10}$	0,14
B	Polystyrol	20 / 100	$0,6 / 2,3 \cdot 10^9$	0,07
C	Fe_3O_4	130	$8,3 \cdot 10^8$	0,02
D	Fe_3O_4	250	$1,2 \cdot 10^8$	0,01

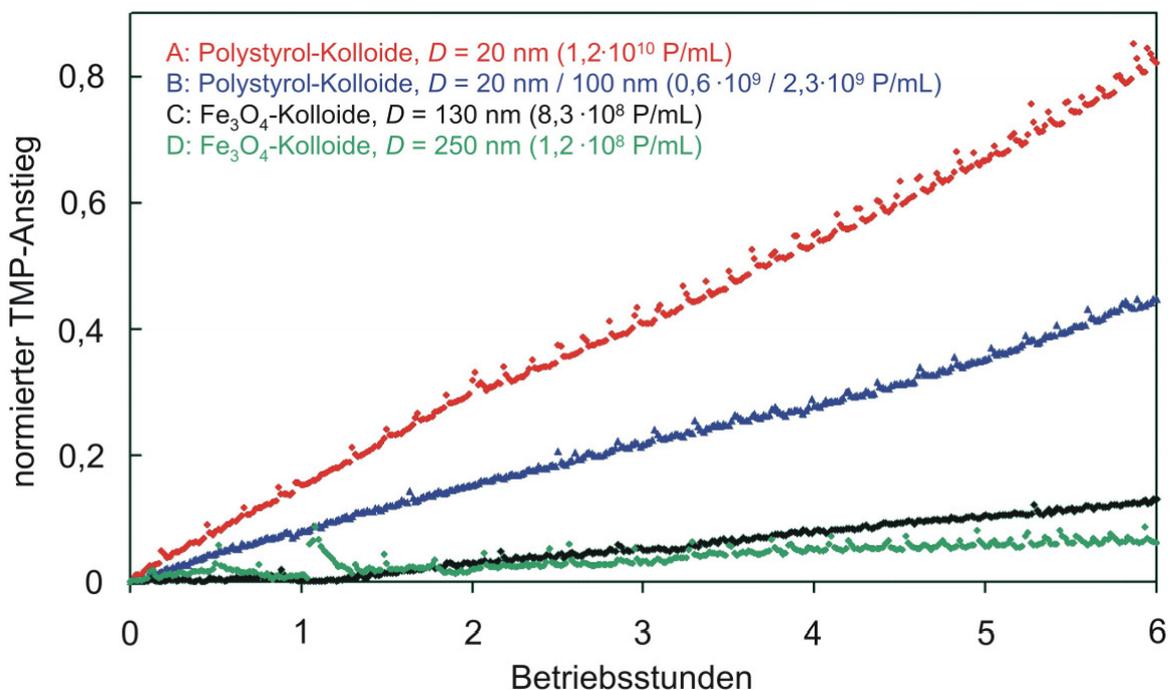


Abb. 7.29: Einfluss von Kolloidart und Größe auf den Druckanstieg beim Betrieb der Klemofia mit Modul-Typ A. Je größer die Steigung des TMP-Anstiegs, desto größer ist das Foulingpotential der Kolloide.

7.4.3.3 Untersuchungen mit natürlichen Kolloiden

Neben Modellwässern wurde die Klemofia-Anlage mit natürlichen Wässern als Membranzulauf betrieben. Eingesetzt wurden unvorbehandeltes Quellwasser und Talsperrenwasser der WKK bzw. Wasser aus den verschiedenen Reinigungsstufen der dortigen Aufbereitungsanlage (siehe Punkt 7.3.4.2). Als Membran wurde bei dieser Versuchsreihe Modul-Typ A eingesetzt.

Die jeweiligen Rohwässer wurden mittels NPA/LIBD quantitativ charakterisiert und anschließend als Membranzulauf für die Klemofia-Versuche eingesetzt, wobei wiederum die Steigung des jeweiligen TMP-Anstiegs innerhalb eines Filtrationsintervalls aus den resultierenden (normierten) Kurvenverläufen berechnet werden konnte. Tab. 7.15 zeigt eine Übersicht über die Ergebnisse der NPA/LIBD-Charakterisierung und der berechneten Steigung des resultierenden TMP-Anstiegs. Die Kolloid-Größe der eingesetzten Wässer lag im Bereich von ca. 20 - 300 nm, die Konzentration variierte ebenfalls sehr stark.

Die Kurvenverläufe in Abb. 7.30 zeigen, dass Kolloide größer als 100 nm, wie sie beispielsweise im Quellwasser auftreten, einen geringeren Anstieg des TMP bewirken (Steigung $< 0,2/h$), wogegen kleinere Kolloide einen erhöhten Anstieg verursachen können, wie der Filtrationslauf mit dem Rohwasser aus der Vorreinigung, welches im Mittel Kolloide mit einer Größe von 40 nm enthält, zeigt (Steigung $> 1/h$). Andererseits fällt auf, dass eine Behandlung desselben Rohwassers mittels Ozonung und Flockung die foulingverursachenden Komponenten (kolloidale Wasserinhaltsstoffe wie z. B. NOM) durch Koagulation eliminiert, so dass mit diesem behandelten Wasser als Membranzulauf kaum Fouling beobachtbar war.

Tab. 7.15: Ergebnis-Übersicht der NPA/LIBD-Charakterisierung und des TMP-Anstiegs bei den jeweiligen Filtrationsläufen mit Modul-Typ A.

Wasser-Herkunft	D /nm	NPV /(nL/L)	Steigung des TMP-Anstiegs /h ⁻¹
Quellwasser (unvorbehandelt)	285	1317	0,17
Talsperrenwasser (unvorbehandelt)	100	243	0,2
Vorreinigung	40	250	1,3
Vorreinigung incl. Ozonung / Flockung	208	905	0,04
Filterstufe I	76	10,8	0,11
Klemofia-Filtrat	21	0,23	0,01

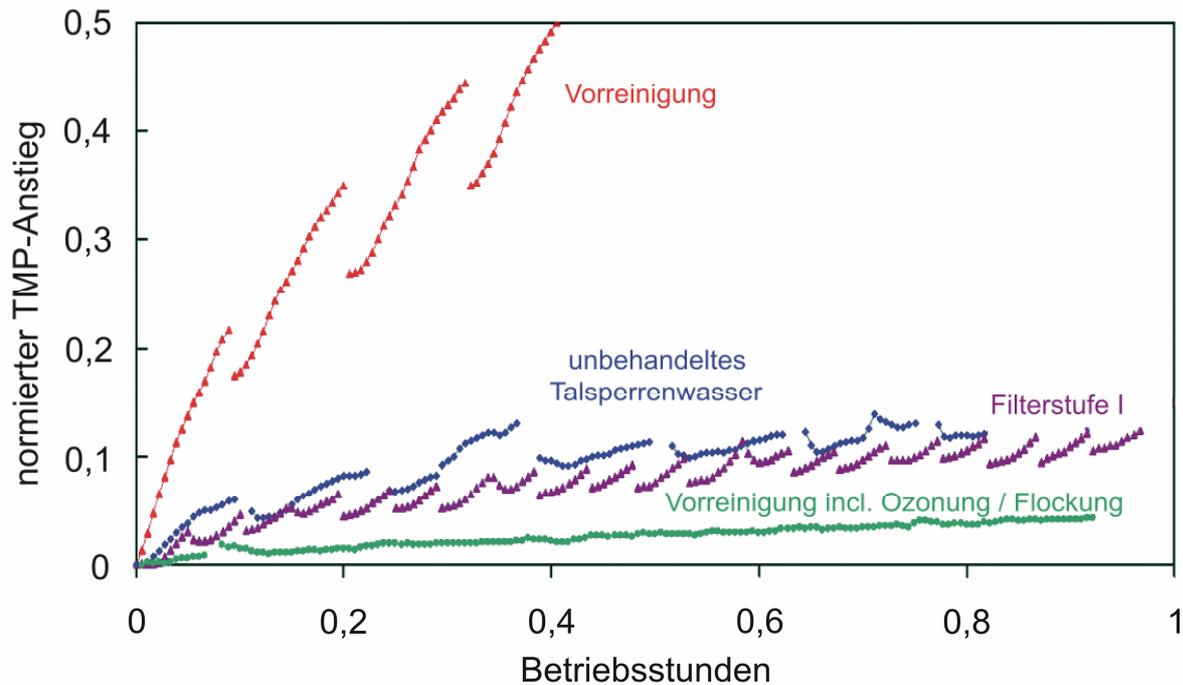


Abb. 7.30: TMP-Anstiege bei der Filtration von unterschiedlich vorbehandelten, natürlichen Rohwässern.

Im letzten Experiment dieser Versuchsreihe wurde das resultierende Membranfiltrat für einen weiteren Filtrationslauf in die Klemofia-Anlage zurückgeführt, um zu überprüfen, ob die foulingverursachenden Komponenten durch die Filtration vollständig entfernt wurden. Dies konnte bestätigt werden, da es in diesem Versuchslauf zu keinem signifikanten TMP-Anstieg kam. Die Sprünge in den einzelnen Kurvenverläufen ergaben sich durch die regelmäßige Durchführung von Spülungen während des Filtrationsbetriebs, die eine kurzzeitige Verminderung des TMP bewirken.

Zusammenfassende Schlussfolgerungen

Kolloidale Wasserinhaltsstoffe können neben anderen Stoffen für das Fouling von MF/UF-Membranen verantwortlich sein und sich bei den Klemofia-Versuchen durch einen kontinuierlichen Anstieg des Transmembrandrucks äußern.

Versuchsreihen mit Modell-Kolloiden zeigten, dass kleinere Kolloide (< 100 nm) einen stärkeren Einfluss auf das Fouling besitzen als größere (> 100 nm), sofern die Kolloide aus dem gleichen Material waren. Anorganische Kolloide spielen dabei insgesamt eine kleinere Rolle als organische, wobei der Einfluss der Konzentration bei allen Versuchen gering war.

In den Versuchsreihen mit natürlichen Wässern, welche eine inhomogene Mischung aus Inhaltsstoffen unterschiedlicher Zusammensetzung besitzen, wurde deutlich, dass es vermutlich zu einer Überlagerung von partikulärem und organischen Fouling

(z. B. durch NOM) kommt, wobei es schwierig war, den Grund des resultierenden TMP-Anstieg beim Betrieb der Filtrationsanlage auf eine bestimmte Substanzklasse mit definierter Größe und Konzentration zurückzuführen. Die zusätzliche Charakterisierung der Rohwässer mittels NPA/LIBD hat dennoch gezeigt, dass natürliche Wasserinhaltsstoffe im Größenbereich < 100 nm eher foulingverursachend wirken als größere.

Insgesamt ist es möglich, mit der Kombination aus Quantifizierung der Wasserinhaltsstoffe mittels NPA/LIBD und Filtrationsexperimenten mittels Klemofia in kurzer Zeit und mit relativ geringen Aufwand unabhängig vom genauen Foulingmechanismus eine Aussage über das Foulingpotential eines Rohwassers machen zu können. Zusätzliche Untersuchungsmethoden zur Charakterisierung von organischem Fouling (z. B. mittels LC-OCD-Analyse²⁸ oder LC-MS²⁹) könnten künftig zusätzlich helfen, das Foulingpotential besser aufzuklären und daraus geeignete Gegenmaßnahmen (Wahl der Spülintervalle, Reinigungschemikalien etc.) abzuleiten [LIPP et al. 2008].

²⁸ LC-OCD = *Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection*. Hierbei handelt es sich um ein Chromatographie-System, das neben einem UV-Detektor einen Kohlenstoff-selektiven Detektor enthält.

²⁹ LC-MS = *Liquid Chromatography - Mass Spectrometry*. Die Kopplung mit einem Massenspektrometer ist eine genauere Identifizierung der foulingverursachenden Spezies realisierbar als es mit dem UV-Detektor der LC-OCD-Kopplung möglich wäre.

7.4.4 Untersuchungen zum Fouling von UF/MF-Membranen mittels ESEM und Lichtmikroskopie

Um die Auswirkungen von Fouling auf Membranen verschiedener Hersteller, die sich in Struktur und Material unterscheiden, zu charakterisieren, war zusätzlich eine Visualisierung der Membranoberflächen und der darauf gebildeten Deckschichten aus den von der Membran zurückgehaltenen Wasserinhaltsstoffen notwendig. Zur möglichst artefaktfreien Untersuchung der nichtleitenden Polymermembranen wurde hierzu eine Membranoberflächenanalytik mittels ESEM entwickelt.

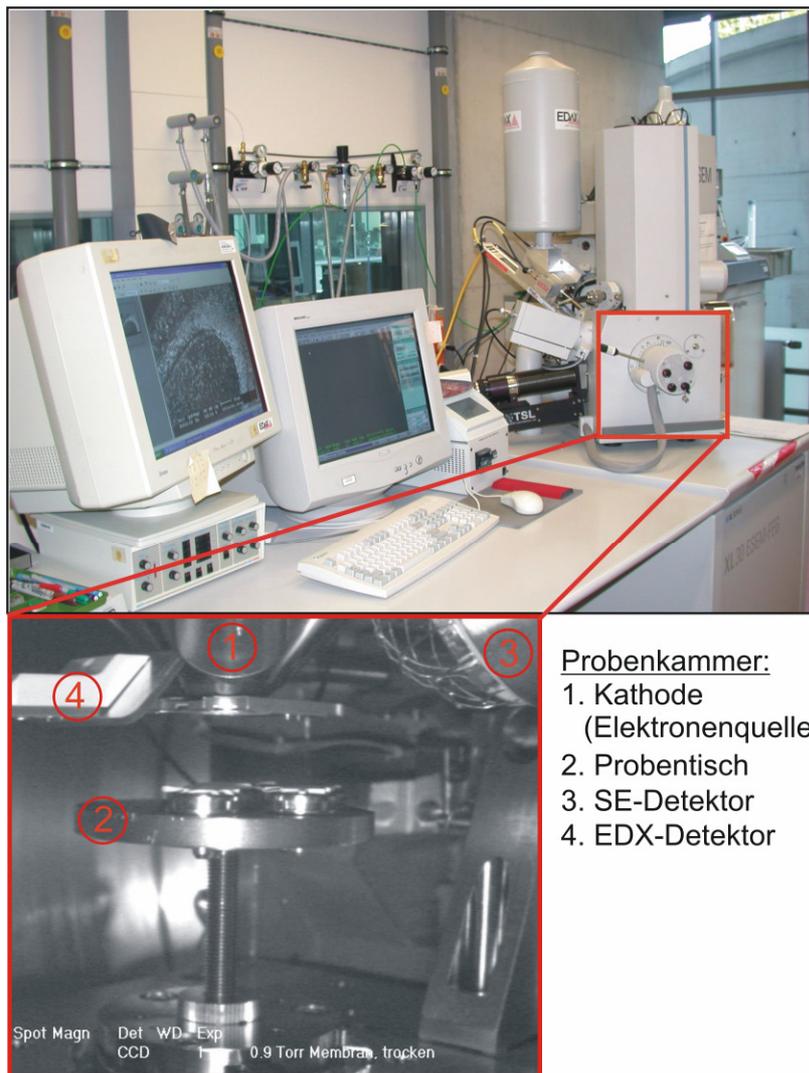


Abb. 7.31: Gesamtansicht des ESEM (oben) und Blick auf die wichtigsten Komponenten in der Probenkammer (unten). Zur Erzeugung des Primär-Elektronenstrahls dient eine Glühkathode. Die für den Topographiekontrast verantwortlichen Sekundärelektronen (SE) und die element-spezifischen Röntgenstrahlung (zur EDX-Analyse) werden unabhängig voneinander detektiert.

Neben der Betrachtung der Morphologie der Membranoberfläche bzw. der Deckschichten ermöglichte ein an das ESEM (Typ XL30-FEG, Philips Electron Optics, siehe Abb. 7.31) angeschlossenes energie-dispersives Röntgenmikro-

analysesystem (EDX, EDAX Inc.) sowohl die Ermittlung einer repräsentativen qualitativen als auch semi-quantitativen Elementverteilung auf der Probenoberfläche (sog. *Element-Mapping*) [NEWBURY 2002, KHOUCHEF und VERSTRAETE 2002]. Alle ESEM-Aufnahmen wurden mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV und einem Wasserdampfpartialdruck von 1 Torr (1,33 mbar) aufgezeichnet.

7.4.4.1 Präparation der Membranfasern

Da die Kapillarfasern mit Epoxid-Harz im Kunststoffrohr eingebettet waren, mussten diese mit einer handelsüblichen Bügelsäge aufgesägt werden (siehe Abb. 7.32), um die Multi- bzw. Singlebore-Fasern für die ESEM-Analytik vorbereiten zu können.



Abb. 7.32: Sezierung eines Membranmoduls vom Typ B zur Isolierung der Singlebore-Membranen zur ESEM-Analyse.

Um die trennaktive Schicht auf der Kapillarinnenseite betrachten zu können, wurden die freigelegten Fasern mit einer einschneidigen Rasierklinge weiter seziiert, wobei sowohl Quer- als auch Längsschnitte angefertigt wurden³⁰. Die Single- und Multibore-Fasern wiesen dabei genügend mechanische Stabilität auf, so dass es nicht erforderlich war, sie für die Durchführung der Schnitte in einem stabilisierenden Material (wie z. B. Paraffin) einzubetten, welches den Nachteil hätte, dass es in die poröse Membran eindringen kann und dadurch die Membranstruktur verdecken würde.

7.4.4.2 Untersuchung unbeladener Membranfasern

Die folgenden Schnittbilder zeigen, dass es möglich ist, die Hohlfasern – egal von welchem Membrantyp – in jedem beliebigen Winkel zuzuschneiden:

³⁰ Die ersten erfolglosen Sezier-Versuche erfolgten mit einem Skalpell, wobei ausgefranzte Schnittkanten entstanden und die Porenstruktur der Membran teilweise beschädigt wurde.

- Querschnitte eignen sich gut dazu, die Dicke von an der Kapillaroberflächen angelagerten Deckschichten ($\geq 1 \mu\text{m}$) zu bestimmen und über den gesamten Membranquerschnitt zu beobachten, ob bzw. wie ausgedehnt Porenfouling auftritt.
- Längsschnitte sind vorteilhaft, wenn es darum geht, auftretendes Oberflächenfouling bezüglich der räumlichen Ausdehnung zu charakterisieren, da im Vergleich zu den Querschnitten eine größere zusammenhängende Membranoberfläche betrachtet werden kann.

In Abb. 7.33 und Abb. 7.34 ist die poröse Stützstruktur der Kapillarmembranen gut erkennbar. Die insgesamt dickere Multibore-Membran besitzt einen Gesamtdurchmesser von 4 mm, die sieben dünneren darin angeordneten Kapillarmembranen, auf deren Oberfläche sich die trennaktive Schicht befindet, einen Durchmesser von ca. 0,8 mm. Der asymmetrische Aufbau der Stützstruktur ist ebenfalls gut erkennbar und zeigt, dass das Gewebe umso dichter ist, je näher man sich an der Außenwand bzw. an der trennaktiven Schicht im Bereich der Kapillarwände befindet (siehe Abb. 7.33, links unten).

Der Innendurchmesser der Singlebore-Kapillaren beträgt etwa 0,7 mm, der Gesamtdurchmesser etwa 1,3 mm, wobei das Stützgewebe im Vergleich zur Multibore-Membran symmetrischer und dichter strukturiert ist. Die Poren in der trennaktiven Schicht beider UF-Membranen, die laut Hersteller einen Durchmesser von etwa 10 nm besitzen, können allerdings nicht erkannt werden, da das ESEM ein Auflösungsvermögen von etwa 100 nm besitzt.

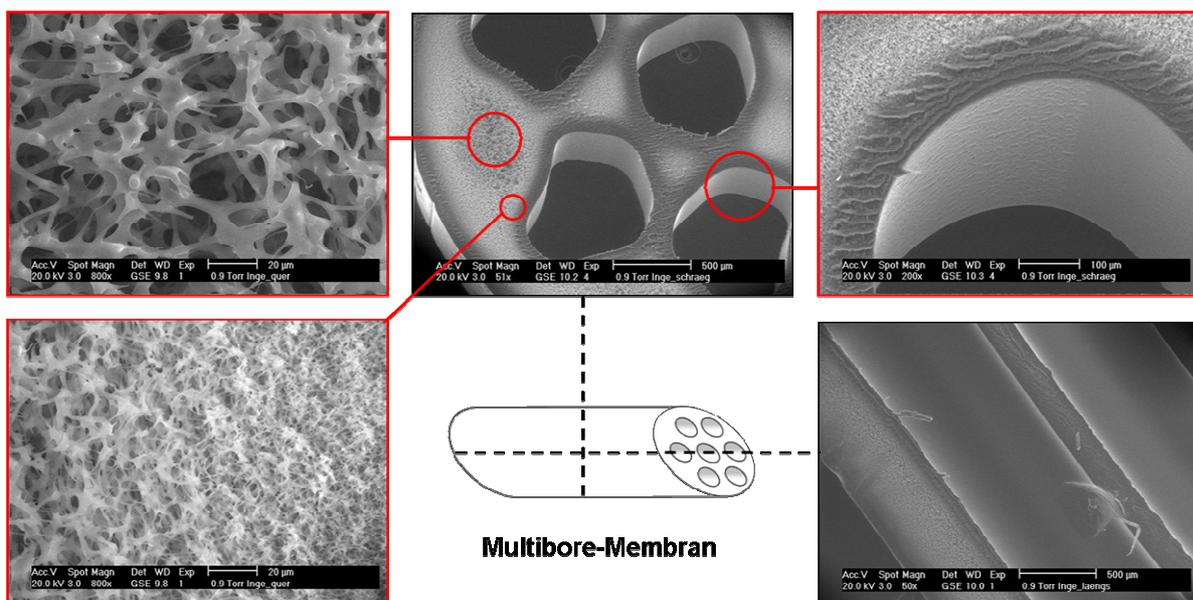


Abb. 7.33: Charakteristische Strukturen der Multibore-Membran vom Modul-Typ A.

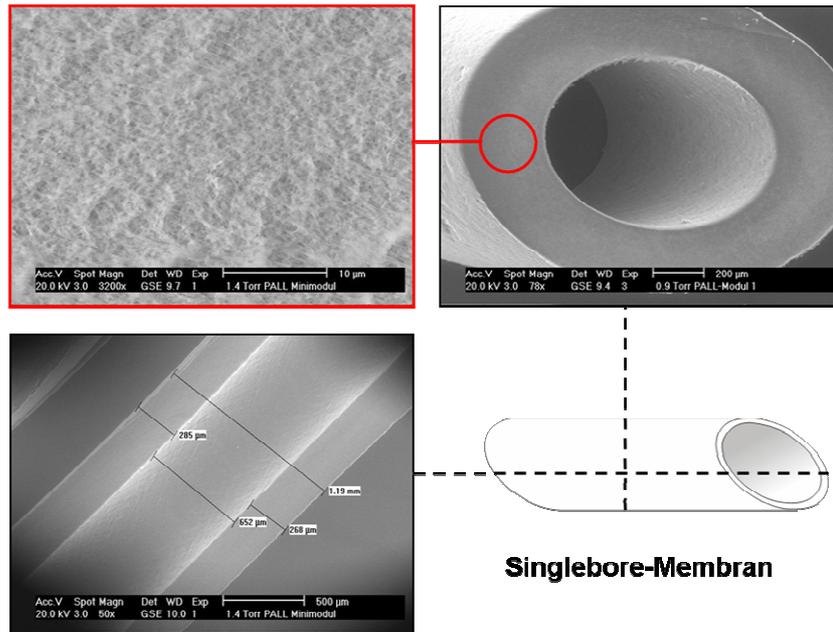


Abb. 7.34: Charakteristische Strukturen der Singlebore-Membran vom Modul-Typ B/C.

7.4.4.3 Untersuchung von Ablagerungen aus Modell-Kolloiden

Untersuchung der Ablagerungen von Polystyrol-Referenzkolloiden

Die ESEM-Aufnahmen in Abb. 7.35 zeigen Längs- und Querschnitte der Multibore-Membran eines Moduls, welches etwas sechs Monate in der Klemofia-Anlage mit Modellwässern betrieben wurde. Vor Ausbau des Moduls wurde die Membran mit einer Dispersion aus Polystyrol-Referenzkolloiden ($D = 100$ nm) beaufschlagt und ohne vorheriges Spülen der ESEM-Analytik unterzogen, um die Nachweisempfindlichkeit des Mikroskops überprüfen und eingrenzen zu können.

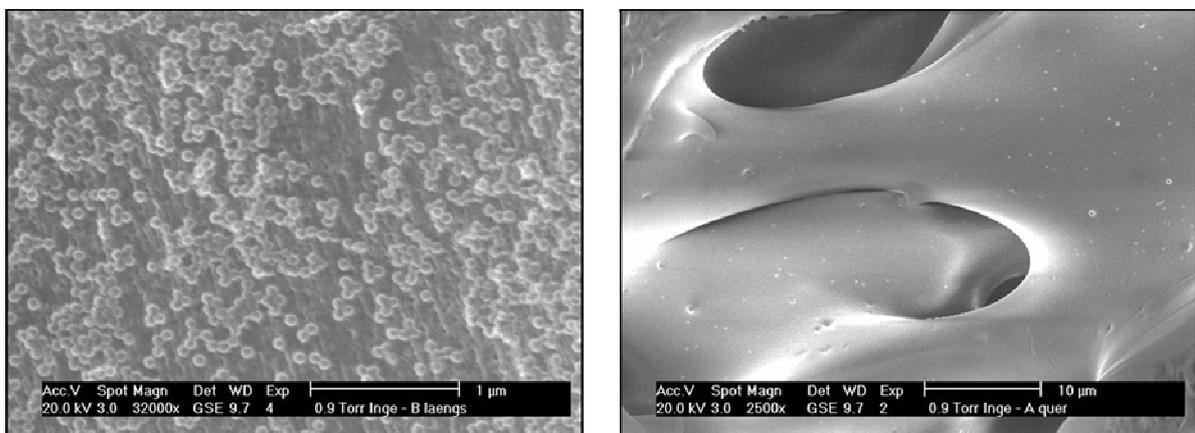


Abb. 7.35: Längs- bzw. Querschnitt durch eine Multibore-Membran von Modultyp A, die 100 nm große Polystyrol-Kolloide sowohl auf der Membranoberfläche (links) als auch im porösen Stützgewebe (rechts) zeigen.

Die 100 nm-Kolloide sind sowohl auf der Membranoberfläche als auch in geringem Maße im porösen Stützgewebe deutlich zu erkennen. Der Grund für das Auffinden der Kolloide in der Stützschicht ist möglicherweise, dass sie durch vereinzelt größere Poren in das weitmaschige Stützgewebe gelangt sind. Der Anteil der Kolloide ist allerdings so klein, dass es zu keiner Verstopfung der Poren kommt und somit in diesem Fall noch nicht von Porenfouling gesprochen werden kann.

In Abb. 7.36 ist die ESEM-Aufnahme der Membranoberfläche einer weiteren Membran vom Typ A gezeigt, welche über mehrere Tage abwechselnd mit verschiedenen Modellwässern beaufschlagt wurde, die unterschiedlich große Polystyrol-Kolloide enthielten ($D = 20$ nm, 50 nm und 100 nm). In diesem Fall war es möglich, bei 40000-facher Vergrößerung auch die kleinsten Kolloide zu detektieren. Die unscharfen, leicht verwischten Ränder der Kolloidumrisse bzw. das Verschmelzen der Umrisse einzelner Kolloide zeigen jedoch, dass das Mikroskop hier an die Grenzen seines Auflösungsvermögens kommt.

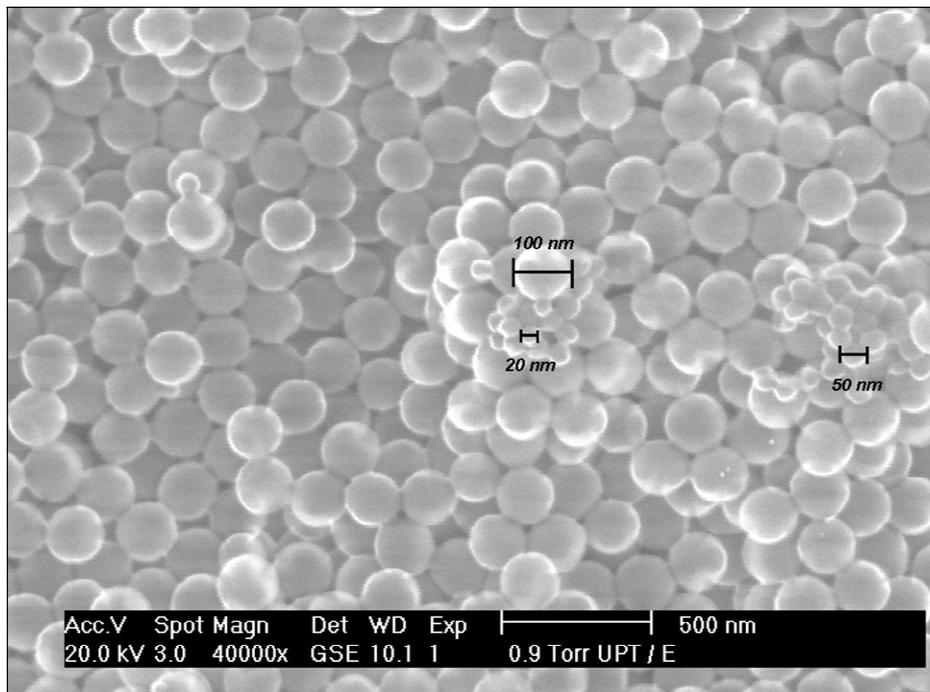


Abb. 7.36: Kolloidablagerungen (Polystyrol) auf der Membranoberfläche einer Multibore-Membran. In diesem Fall war die Auflösung groß genug, um auch die kleinsten Kolloide ($D = 20$ nm) zu detektieren.

Ein zusätzliches Problem, was zum „Verschmelzen“ der Kolloid-Umrise führen kann, ist das Einwirken des Primär-Elektronenstrahls. Durch den hohen Energieeintrag (Beschleunigungsspannung von 20 kV) kommt es zu einer Erhitzung der Oberfläche, was bei längerer Verweilzeit des Primärelektronenstrahls entweder zur Ausbildung von unerwünschten Vertiefungen in der polymeren Membranoberfläche oder zum „Verklumpen“ von organischen Kolloidaggregaten führen kann (siehe Abb. 7.37).

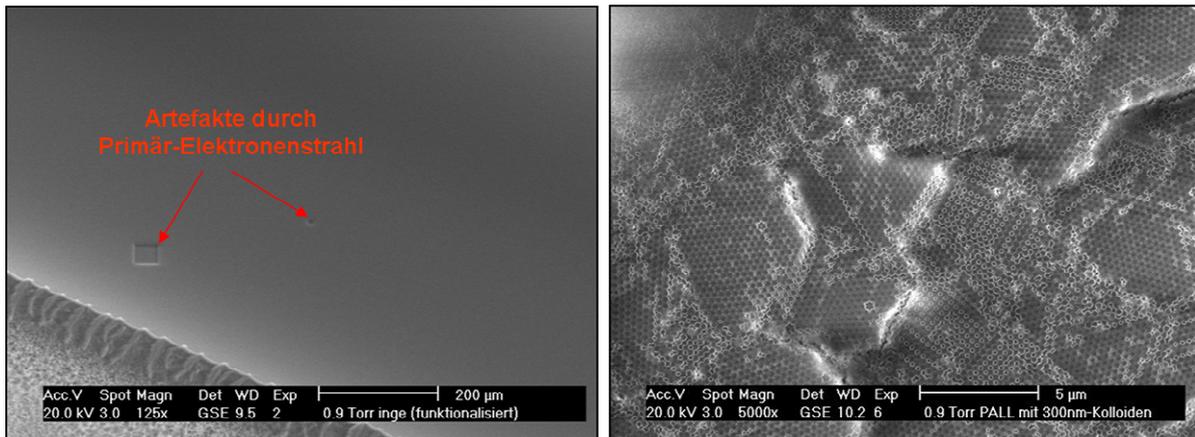


Abb. 7.37: Durch längeres Einwirken des Primärelektronenstrahls auf die gleiche Stelle der Membranoberfläche kommt es zum Anschmelzen der Membranoberfläche und einer Ausbildung von Vertiefungen (links) bzw. zum Verschmelzen von Kolloid-Umrissen (rechts).

Die Austrocknung der Membranen bzw. Membranablagerungen stellt bei der Oberflächenanalytik mittels ESEM ein weiteres Problem dar, da der maximal einstellbare Wasserdampfdruck bei Normaltemperatur 1 Torr (1,33 mbar) beträgt. Dies kann dazu führen, dass mit der Zeit dickere Ablagerungsschichten von mehr als ca. 10 µm durch die Abnahme des Wassergehaltes schrumpfen und sich sogar von der Membranoberfläche wieder ablösen, wie in Abb. 7.38 dargestellt ist.

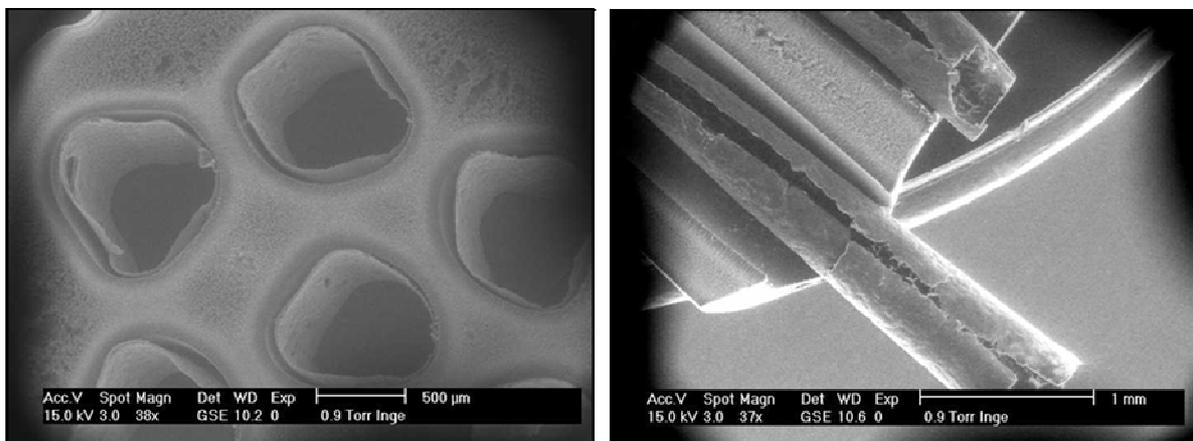


Abb. 7.38: Ablösung der Deckschicht aufgrund von Austrocknung am Beispiel von Polystyrol-Kolloidablagerungen auf einer Multibore-Membran.

Untersuchung von Calcit-Ablagerungen

Zur Analyse von anorganischen Ablagerungen wurde vom Membranhersteller B ein Modul zur Verfügung gestellt, welches im Labor mit Calcium-haltigem Modellwasser betrieben wurde. In diesem Fall konnten erstmalig CaCO_3 -Rückstände (Calcit) auf der Innenseite der Kapillarrohrmembranen beobachtet werden. Auffällig bei den untersuchten Singlebore-Fasern war, dass die Calcit-Ablagerungen nicht nur auf der Membranoberfläche, sondern vereinzelt auch in den Poren der Stützstruktur

vorhanden waren. Da die aktive Trennschicht der Membran laut Hersteller nur Poren mit einem Durchmesser von 10 nm besitzen, die Ablagerungen jedoch mehrere Mikrometer groß sind, kann davon ausgegangen werden, dass das Calcit erst in den Poren auskristallisiert ist (Porenfouling durch Scaling, siehe Punkt 7.4.1.1). Eine EDX-Analyse hat bestätigt, dass es sich bei den Ablagerungen ausschließlich um Calcit handelt. Durch ein Element-Mapping kann die Verteilung der Calcitkristalle auf der Membranoberfläche und in den Poren sehr gut dargestellt werden, wenn man eine Überlagerung von Mapping- und ESEM-Aufnahme durchführt (siehe Abb. 7.39).

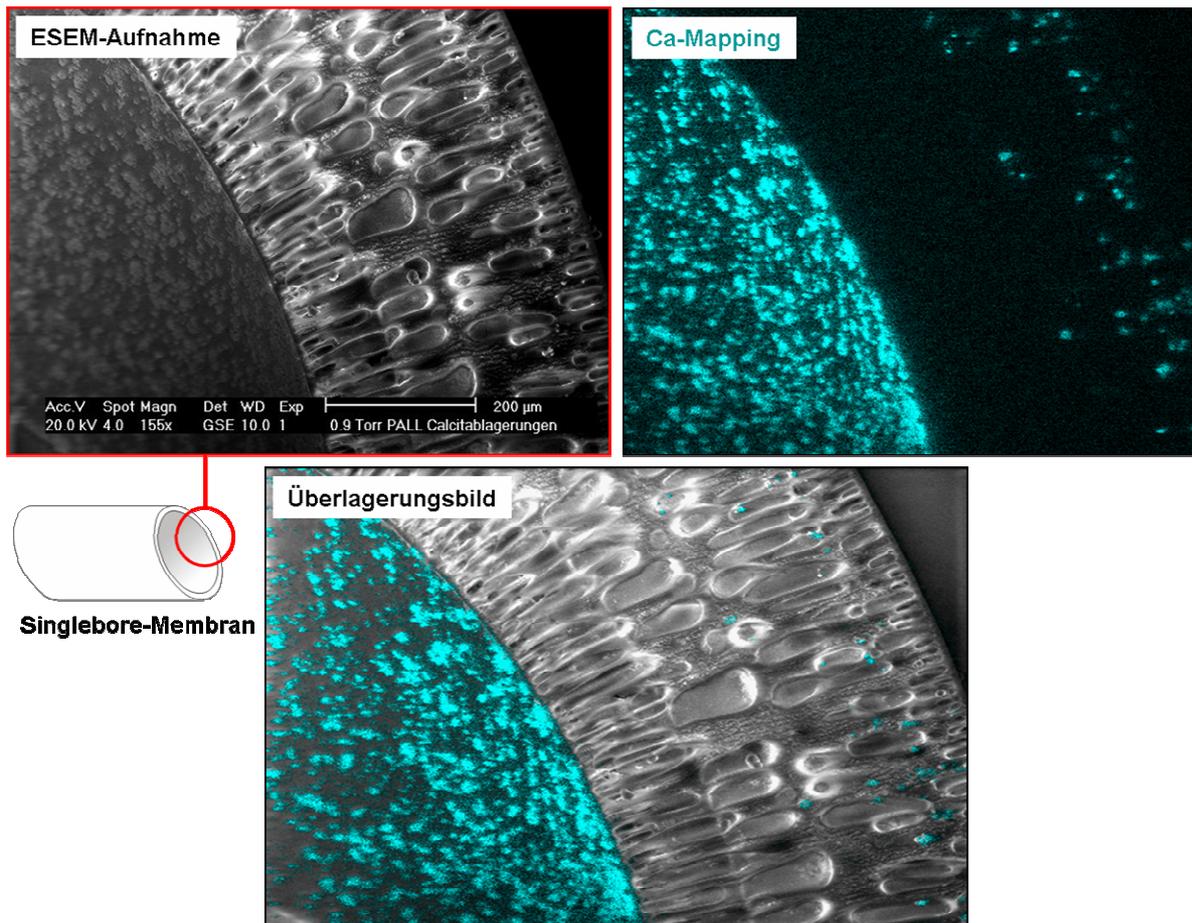


Abb. 7.39: Analyse der räumlichen Verteilung der Calcitablagerungen auf der Membranoberfläche und in den Poren einer Singlebore-Membran durch die Überlagerung von ESEM-Aufnahme und Mapping-Bild.

Untersuchung von Magnetit-Ablagerungen

Nach Filtration von Modellwässern mit Fe_3O_4 -Kolloiden (Magnetit) (siehe Punkt 7.4.3.1, Versuchsreihe 2) wurden die Membranmodule (Typ A) ebenfalls der ESEM-Analyse unterzogen. Da die Magnetit-Ablagerungen auf der weißen Membranoberfläche durch ihre rotbraune Färbung optisch gut sichtbar sind, wurde ergänzend zum ESEM ein Stereo-Lichtmikroskop (SteREO Discovery V.12, Zeiss) herangezogen, welches eine zeitnahe Betrachtung der Deckschichten ermöglichte.

In Abb. 7.40 sind Membranschnitte durch ein mit Fe_3O_4 -Kolloiden beaufschlagtes Membranmodul gezeigt, welches nach Versuchsende in verschiedenen Modul-Abschnitten seziiert wurde. Betrachtet wurden sowohl Längs- als auch Querschnitte der Multibore-Membran, wobei zu erkennen war, dass die Ablagerungen sukzessive vom Membran-Zulauf bis hin zum Filtrat-Ablauf abnehmen.

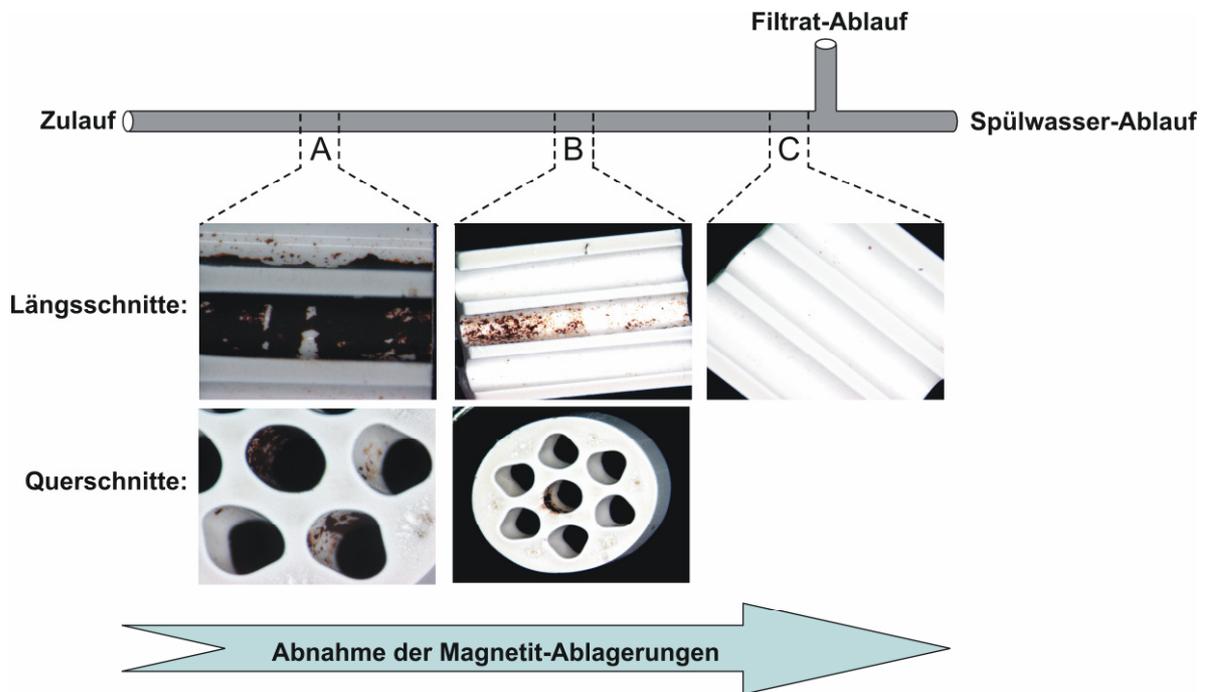


Abb. 7.40: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Magnetit-Ablagerungen auf der Multibore-Membran.

Anschließend wurde mit denselben Membranschnitten die zeitlich aufwändigere ESEM-Untersuchung durchgeführt, wobei der Fokus auf der EDX-Analyse lag, um die räumliche Verteilung des Magnetits auf der Membranoberfläche qualitativ und semi-quantitativ darstellen zu können. Insgesamt hat sich bei diesen Untersuchungen gezeigt, dass bis zu einer maximal 1000-fachen Bild-Vergrößerung die Elementverteilung in guter Auflösung dargestellt werden kann. ESEM-Aufnahmen von Modulabschnitt A sowohl vom Längs- als auch Querschnitt der Membran sowie das zugehörige Eisen-Mapping in Abb. 7.41 zeigen deutlich, dass keine Fe_3O_4 -Kolloide in die poröse Stützschrift eingedrungen sind und somit das Fouling ausschließlich auf die Deckschichtbildung auf der Membranoberfläche zurückzuführen ist.

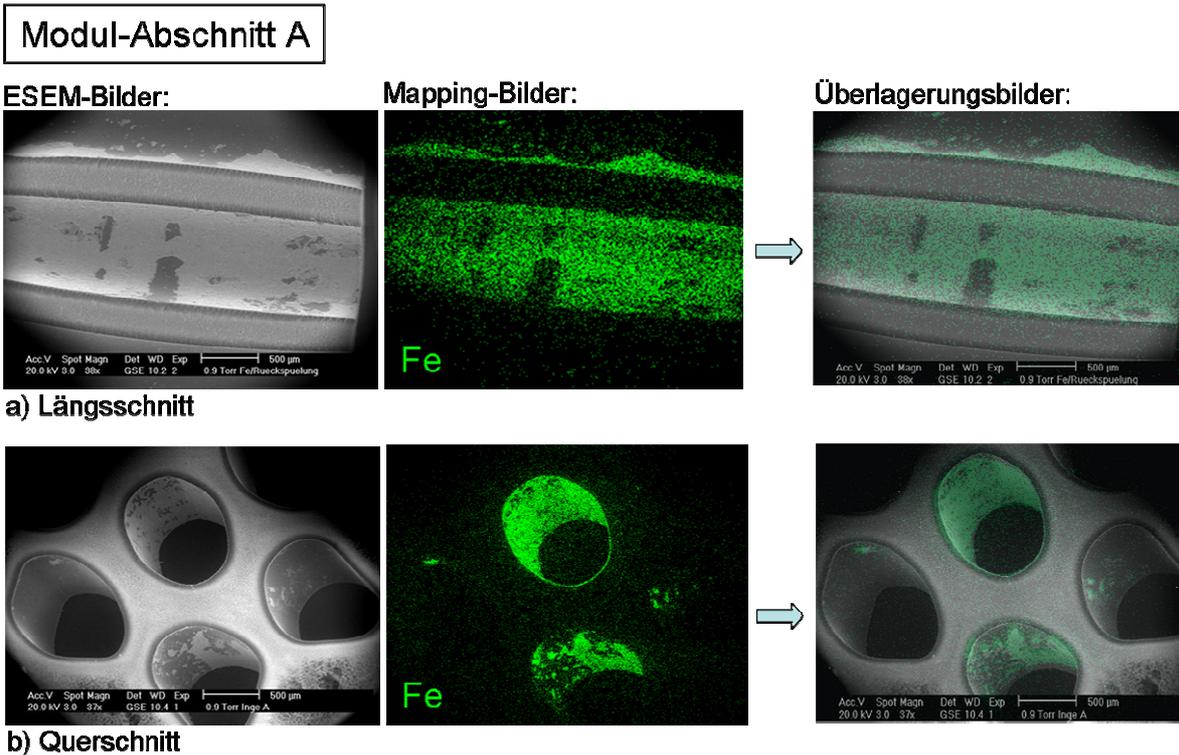


Abb. 7.41: ESEM-Aufnahmen mit korrespondierendem Eisen-Mapping von Membran-Abschnitt A im Längs- und Querschnitt durch die Membran.

7.4.4.4 Untersuchung von Ablagerungen natürlicher Kolloide

Im Rahmen des FoulMem-Projekts wurden des Weiteren Membranen per ESEM-Analyse untersucht, die in einem Wasserwerk mit natürlichem Rohwasser beaufschlagt und verschiedenen Spülprozeduren unterzogen wurden. Zur Analyse wurden Multibore-Membranen zur Verfügung gestellt, die ungespült waren (A) bzw. ausschließlich mit Wasser (B) oder mit einem Luft/Wasser-Gemisch (C) zur Reinigung rückgespült wurden. Charakteristische Längsschnitte der Membranen sind im Folgenden in Abb. 7.42 dargestellt.

Die parallel durchgeführte EDX-Analyse ergab, dass die Deckschicht der Membranen im Wesentlichen aus einem Mischbelag aus silikatischen und eisenhaltigen Ablagerungen besteht und eine Dicke von ca. 15 - 20 µm besitzt. Wie in Abb. 7.42 gezeigt, ist die mit Wasser rückgespülte Membran B kaum von der ungespülten Membran A zu unterscheiden (weder beim Foto noch bei der ESEM-Aufnahme) und weist ebenfalls eine durchgängig geschlossene Deckschicht auf. Die mit einem Luft-Wasser-Gemisch gespülte Membran C weist dagegen eine lückenhafte Deckschicht auf (dunkle Stellen im ESEM-Bild, mit EDX-Analyse verifiziert), so dass diese Art der Spülung demnach effektiver als eine reine Wasserspülung erscheint.

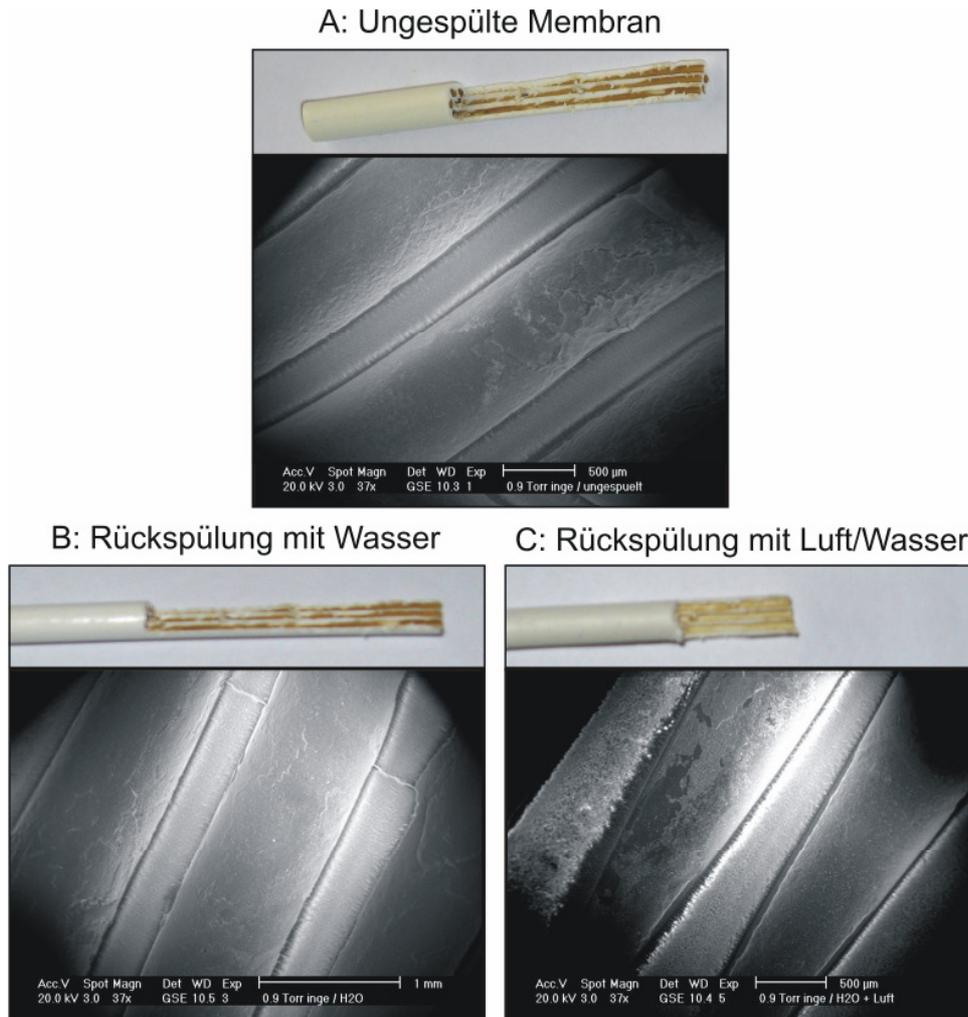


Abb. 7.42: ESEM-Aufnahmen von silikatischen und eisenhaltigen Membranablagerungen natürlicher Herkunft (Membran-Längsschnitte). Eine Rückspülung der Membranen mit einem Gemisch aus Luft/Wasser (Membran C) zeigte sich als effektivere Reinigungsmethode als die alleinige Verwendung von Wasser (Membran B).

Zusammenfassende Schlussfolgerungen

Die durchgeführten Untersuchungen haben gezeigt, dass es möglich ist, auf Basis der ESEM-Analytik Fouling auf Kapillarmembranen zu beobachten, wobei sowohl Oberflächen- als auch Porenfouling detektierbar ist. Durch parallel ausführbare qualitative EDX-Analysen kann des Weiteren zwischen den verschiedenen Foulingarten (anorganisches und/oder organisches Fouling, Scaling) unterschieden werden, so dass neben der Charakterisierung kolloidaler Wasserproben mittels NPA/LIBD und Filtrationsversuchen mit der Klemofia-Anlage weitere Informationen erhalten werden können, die zur Aufklärung der Foulingmechanismen dienen und die Wirksamkeit von Gegenmaßnahmen, wie z. B. unterschiedliche Spülvarianten, beurteilen können.

Dennoch unterliegt auch die Membranoberflächenanalytik mittels ESEM-Mikroskopie gewissen Grenzen, wobei neben dem Auflösungsvermögen des ESEM sich vor

allein die Empfindlichkeit der Membranoberfläche bzw. der Ablagerungen gegenüber dem Einwirken des Primärelektronenstrahls und der Austrocknung in der Probenkammer nachteilig auf die Analyse auswirkt. Da die Mikroskopie an sich einen gewissen Zeitaufwand beansprucht und zum Betrachten des Membranfoulings das gesamte Membranmodul zerstört werden muss, ist die Probenzahl bzw. der Probendurchsatz sehr begrenzt, so dass es schwierig ist, mit wenigen Analysen einiger kleiner Membranausschnitte eine detaillierte Quantifizierung des Foulings für ein gesamtes Membranmodul durchzuführen.

7.5 *Online*-Monitoring der Membranintegrität mittels NPA/LIBD

7.5.1 Grundlagen

7.5.1.1 Methoden zur Bestimmung der Membranintegrität

Um für die Trinkwassergewinnung mittels Mikro- und Ultrafiltration auch mikrobiell belastete Rohwässer (z. B. Uferfiltrat, Talsperrenwasser) verwenden zu können, muss nach DVGW-Richtlinien zu jeder Zeit gewährleistet werden, dass ein effektiver Rückhalt mikrobieller Pathogene durch die Membran erfolgt. Wünschenswert ist hierbei eine Eliminierungsleistung von mindestens 4 log-Stufen [WRICKE 2006]. Da es sich bei der MF/UF-Filtration um ein druckbetriebenes Verfahren handelt, bei welchem durch regelmäßige Rückspülungen und chemische Reinigungen (zur Vermeidung von Membranfouling) durchaus Schädigungen in den Membranen auftreten können, ist eine regelmäßige Überwachung des Prozesses wegen eines möglichen Membranschadens unbedingt erforderlich.

Die Überwachung der Membranintegrität erfolgt vor Ort im Wasserwerk derzeit durch direkte und indirekte Methoden als Betriebsüberwachung. Bei der Mehrheit der Membrananlagen in Deutschland wird als direkte Methode ein sog. *Druckhaltetest* durchgeführt: Bei diesem Test wird auf einer Seite des Moduls das Wasser abgelassen und das Modul mit einem definierten Druck (z. B. 1 bar) beaufschlagt. Dieser Druck liegt unterhalb des Bubble Points, so dass bei einer intakten Membran der hohe Kapillardruck des Wassers in den Membranporen einen Luftdurchtritt auf die andere Seite verhindert und praktisch kein Druckabfall stattfindet³¹. Aus dem auftretenden Druckverlust kann schließlich der Rückhalt der Membran bestimmt werden, wobei dieses Verfahren in der Praxis nur Membrandefekte $\geq 3 \mu\text{m}$ (bei 1 bar Luftdruck) nachweisen kann [DVGW-LEITFADEN 2008]. Ein Nachteil dieser Methode ist, dass zu häufige Druckhaltetests selbst zur Schädigung der Membran beitragen können [LIPP et al. 2005]. Außerdem kann das Verfahren nur *offline* durchgeführt werden, d. h. der Filtrationsbetrieb muss dafür unterbrochen werden.

Indirekte Methoden, welche nicht den Schaden selbst, sondern die Auswirkung des Membranschadens auf die Filtratqualität detektieren, können zu einer *Online*-Überwachung der Membranintegrität herangezogen werden. Eingesetzt wird hierbei meist die Partikelmessung auf Basis der Laserlichtstreuungstechnik, mit der im Filtrat Partikel $\geq 1 \mu\text{m}$ erfasst werden können [PANGLISCH et al. 1998]. Um die Empfindlichkeit der Partikelmessung zu erhöhen, kann dabei der Partikelgehalt im Zulauf durch Zudosierung von inerten Polystyrol-Kolloiden, pulverisierter Aktivkohle oder Calcitpartikeln erhöht werden (sog. *Spikingtest*) [FARABAKHSH et al. 2003].

³¹ Ein Druckabfall von ca. 5 mbar/min durch Diffusion ist nicht vermeidbar und wird als üblicher Nullwert festgelegt.

Allen bisher in der Literatur beschriebenen druckbasierten Tests und Verfahren auf Basis der Partikel- bzw. Trübungsmessung ist gemeinsam, dass sie auf Grund des Messprinzips nur Fehlstellen größer als ca. 1 µm detektieren können. Zur Überprüfung des Rückhalts von Wasserinhaltsstoffen im Größenbereich von Viren (< 100 nm) werden üblicherweise Phagen in den Zulauf einer Membran zudosiert und das Filtrat im Labor einer zeitintensiven und aufwändigen mikrobiologischen Untersuchung mit ausgewählten Mikroorganismen unterzogen.

Da bisher eine hochsensitive *Online*-Überwachung der Membranintegrität im Größenbereich von Viren noch nicht bekannt ist und Standardtest wie z. B. Druckhaltetests vor Ort beim Wasserwerk nur punktuell in Zeitabständen von mehreren Wochen oder Monaten durchgeführt werden können, wird bei fast allen bestehenden UF-Anlagen zur Trinkwasseraufbereitung nach der Partikelentfernung als zusätzliche Sicherheitsstufe eine Desinfektion (mit UV-Licht, Chlor oder Chlordioxid) durchgeführt [LIPP 2007].

In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels wird gezeigt, dass die LIBD-Technik, die bereits als höchstempfindliche Charakterisierungsmethode aquatischer Kolloide etabliert ist, auch eine geeignete Methode zum *Online*-Monitoring der Membranintegrität bei der Ultrafiltration darstellen kann. Die Stärke der NPA/LIBD-Messtechnik liegt dabei in ihrer hohen Nachweisempfindlichkeit (Kolloidkonzentrationen von wenigen ng/L) und in ihrem Vermögen, auch Biokolloide wie Viren und Bakterien detektieren zu können [BUNDSCHUH et al. 2005].

7.5.1.2 Kopplung von Klemofia und NPA/LIBD

Um bei einer Membranfiltration den Rückhalt von Kolloiden genau zu untersuchen, wurde erstmals im Rahmen des FoulMem-Projekts die Kopplung der Klemofia-Anlage mit dem NPA/LIBD realisiert, wobei die kolloidale Fracht im Filtrat der Membrananlage *online* quantitativ bestimmt wurde. Die Kopplung mit dem NPA/LIBD erfolgte durch das direkte Einleiten des Membran-Filtrats aus dem Filtratbehälter in die Durchfluss-Messzelle des Partikeldetektors (mittels HPLC-Pumpe) und ist schematisch in Abb. 7.43 gezeigt.

Bei den Untersuchungen standen zwei verschiedene Messmodi zur Verfügung:

- Mit Hilfe der *Offline*-Messungen konnten Rohwasser und Filtrat routinemäßig quantifiziert werden, so dass sowohl mittlerer Durchmesser, Massen- und Anzahlkonzentration und das Nanopartikelvolumen (als dichteunabhängige Feststoffvolumenkonzentration) der Kolloide bekannt war.
- Mit *Online*-Messungen im Durchflussmodus wurde der zeitliche Verlauf der Breakdown-Häufigkeit (BDH) aufgezeichnet, welche ein Maß für die partikuläre Fracht während eines Filtrationslaufs darstellt. Da bei Modellwässern die Größe der Kolloide bekannt war, konnte in diesen Fällen eine

direkte Korrelation von BDH und Kolloidkonzentration hergestellt werden. Bei der Filtration von natürlichen Rohwässern konnten die Informationen zum Kolloid-Durchmesser über die neu etablierte *Größenauswertung bei Online-Messungen* (siehe Abschnitt 6.3.3) gewonnen und somit auch auf die (größenabhängige) Kolloidkonzentration geschlossen werden.

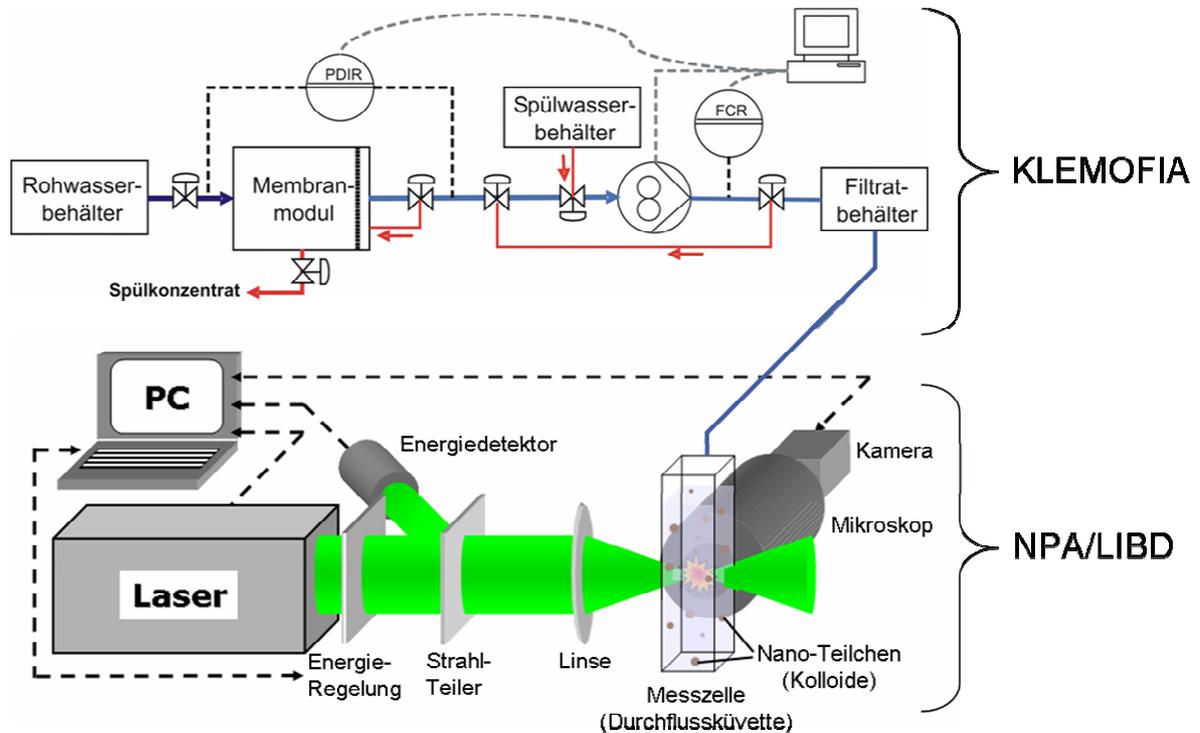


Abb. 7.43: Schematische Darstellung der Kopplung von KLEMOFIA und NPA/LIBD.

Bevor ein Filtrationslauf mit einem Modellwasser oder natürlichem Rohwasser durchgeführt wurde, erfolgte (wie bei den Versuchsreihen zum Membranfouling) zu Beginn die Filtration von Reinstwasser. Grund hierfür war, dass zum einen Rückstände einer vorangehenden Spülung aus dem System entfernt werden konnten. Zum anderen hat die Praxis gezeigt, dass bei Stillstand der Klemofia-Anlage über mehrere Stunden oder über Nacht ein Eintrag von Partikeln aus den Schläuchen und Ventilen der Anlage stattfindet, so dass durch diese Artefakte das BDH-Rauschsignal zu Beginn einer Filtration deutlich erhöht ist. Insgesamt erfolgte die Filtration mit Reinstwasser so lange, bis ein stabiles, niedriges BDH-Rauschsignal von $\leq 0,05$ erreicht wurde.

7.5.2 Integritätstests mit Membranmodul Typ A

7.5.2.1 Versuche mit Modell-Wässern

In Abb. 7.44 ist das Ergebnis des *Online*-Monitorings der kolloidalen Fracht im Filtrat der Multibore-Membran in Abhängigkeit von der Filtrationszeit dargestellt. Die Versuchsreihe begann mit der Filtration von partikelfreiem Reinstwasser über ein bis dahin unbenutztes Membran-Modul (roter Kurvenverlauf), darauf folgten Filtrationsläufe mit einem Modellwasser, dem 20 nm große Polystyrol-Referenzkolloide in zwei unterschiedlichen Konzentrationen zugesetzt wurden. Zwischen den einzelnen Versuchen erfolgte zur Reinigung eine mehrmalige Rückspülung der Membrananlage mit Reinstwasser (3 Spülungen mit einer Durchflussrate von 600 mL/h, jeweils 120 s), um eventuell abgelagerte Deckschichten zu entfernen und für jeden folgenden Versuchslauf weitestgehend gleiche Ausgangsbedingungen bzgl. des Membranzustands zu erhalten.

Versuch 1 mit einer Kolloidkonzentration von $1,2 \cdot 10^9$ P/mL (violette Kurve) zeigt, dass es nach etwa 100 Minuten zu einem signifikanten Anstieg der Breakdown-Häufigkeit von 0,05 auf über 0,3 kam, was direkt mit einer Zunahme der Kolloidkonzentration im Filtrat korreliert. Nach etwa 140 Minuten sank der Kolloidgehalt jedoch und näherte sich wieder dem BDH-Anfangswert. Dieser Effekt des nur kurzzeitigen Partikeldurchbruchs könnte mit der Ausbildung einer kolloidalen Deckschicht, welche wie ein zusätzlicher Filterkuchen den Rückhalt von Wasserinhaltsstoffen allmählich verbesserte, interpretiert werden.

Versuch 2a und Versuch 2b mit der 10-fachen Kolloidkonzentration zeigten einen reproduzierbaren gleichmäßigen BDH-Verlauf im Wertebereich von 0,05 - 0,09 (blauer und grüner Kurvenverlauf). Dass trotz erhöhter Kolloidkonzentration kein Anstieg der BDH im Filtrat auftrat, lässt vermuten, dass die zwischen den Versuchsläufen durchgeführte Reinigung nicht effektiv genug war, um die Ablagerungen der Vorversuche zu entfernen. Auch eine Erhöhung der Anzahl der Rückspülungen von drei auf neun Spülungen vor Versuchslauf 2b zeigte keinen sichtbaren Effekt. Insgesamt ist erkennbar, dass der NPA/LIBD prinzipiell über eine ausreichend hohe Empfindlichkeit verfügt, um Kolloide im Filtrat der Klemofia-Anlage nachzuweisen und Filtrationsläufe mit partikelfreiem Wasser und kolloidalen Dispersionen signifikant voneinander zu unterscheiden.

Zur Quantifizierung der Kolloidkonzentration in den durchgeführten Versuchen wurde jeweils der maximal aufgetretene BDH-Wert der Kurvenverläufe bestimmt und über die Konzentrationskalibrierung in eine Anzahlkonzentration umgerechnet. Setzt man die berechnete Konzentration mit der Zulaufkonzentration ins Verhältnis, ist es möglich, maximale Durchbruchraten für die Membran anzugeben.

Im Fall dieser Versuchsreihe ergab sich hiermit nach einer vergleichsweise hohen Durchbruchrate von 7,5 % im ersten Versuchslauf ein konstant niedriger Wert von unter 0,2 % (siehe Tab. 7.16).

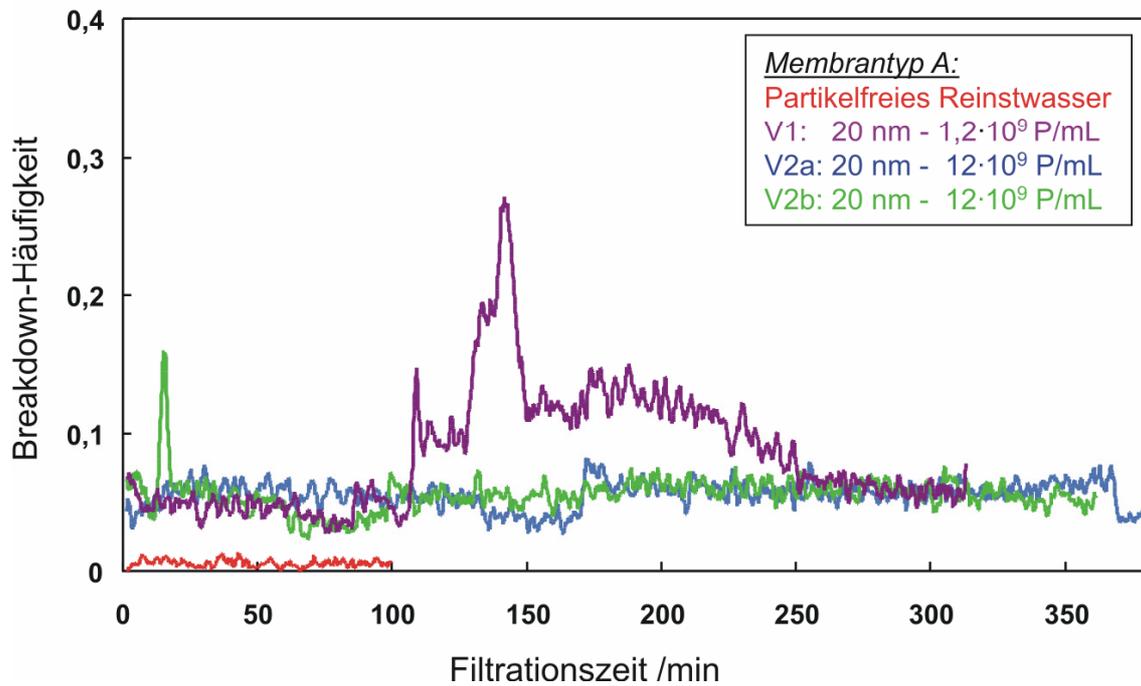


Abb. 7.44: *Online*-Monitoring der Kolloid-Fracht im Filtrat von Membran A bei Filtration von Modellwässern.

Tab. 7.16: Berechnung der Durchbruchraten für das Membran-Modul Typ A.

	D /nm	c (Membranzulauf) P/mL	c (Filtrat) P/mL	max. Durchbruchrate /%
V1	20	$1,2 \cdot 10^9$	$9 \cdot 10^7$	7,5
V2a	20	$12 \cdot 10^9$	$< 2,7 \cdot 10^7$	$< 0,2$
V2b	20	$12 \cdot 10^9$	$< 2,7 \cdot 10^7$	$< 0,2$

7.5.2.2 Versuche mit natürlichem Rohwasser

In Abb. 7.45 sind zwei Filtrationsläufe mit unbehandeltem Talsperren-Rohwasser der WKK als Membranzulauf dargestellt. Die *Offline*-Charakterisierung mittels NPA/LIBD ergab ein Nanopartikelvolumen von 18 nL/L und einen mittleren Kolloid-Durchmesser von 220 nm.

Filtrationslauf 1 (blaue Kurve) wurde ohne Durchführung von Spülungen mit Reinstwasser für einen Zeitraum von fünf Stunden durchgeführt, wobei ein stabiler, niedriger BDH-Verlauf im Werte-Bereich von ca. 0,05 beobachtet werden konnte. Umgerechnet entspricht dies einem Kolloidgehalt von 0,38 nL/L, woraus sich eine Durchbruchrate von max. 2,1 % ergibt.

Bei Filtrationslauf 2 (grüne Kurve) wurden während der Filtration des gleichen Rohwassers zwei Spülungen des Membranmoduls mit Reinstwasser durchgeführt. Hierbei zeigte sich, dass das BDH-Signal kurzzeitig, aber signifikant auf den doppelten Wert anstieg. Ob der vermehrte Kolloid-Eintrag ins Filtrat durch Artefakte (aus der Membrananlage) oder durch Kolloide aus dem Membranzulauf stattfand, konnte hierbei nicht eindeutig bestimmt werden. Nach einer Laufzeit von 160 Minuten wurde der Versuchslauf kurzzeitig unterbrochen, um einen gezielten Membrandefekt an der Multibore-Kapillare herbeizuführen. Hierzu wurde mit einer Nadel am Filtratausgang des Membranmoduls ein Loch mit einem Durchmesser von ca. 0,2 - 0,5 mm in die Membran gestochen. Nach Fortsetzung des Filtrationslauf machte sich der Defekt zum einen durch einen sofortigen Abfall des Transmembrandrucks von 200 mbar auf 5 mbar und zum anderen durch ein Ansteigen des BDH-Signals im Membranablauf bemerkbar. Nach einem kurzzeitigen steilen Anstieg auf einen Wert von 0,7 fiel es auf etwa 0,3 ab, was dem BDH-Wert des Membranzulaufs entspricht und zeigt, dass praktisch kein Partikelrückhalt durch die Membran mehr bestand. Als Grund hierfür ist angesehen, dass wegen des Druckabfalls im gesamten Modul der Hauptanteil des Membranzulaufstroms entsprechend des kleinsten Widerstandes über die defekte Stelle in der Membran auf die Filtratseite gelangte.

Zusammenfassend zeigt die UF-Membran vom Typ A einen sehr guten Rückhalt bezüglich kleiner Kolloide, sowohl gegenüber Modell-Kolloiden als auch natürlichen Kolloiden. Es kann somit davon ausgegangen werden, dass die untersuchte Membran zu Beginn keine Schäden aufwies und der mittlere Porendurchmesser von ca. 10 nm den Herstellerangaben in etwa entspricht. Erst durch die Erzeugung eines verhältnismäßig großen Membrandefekts verlor die Membran ihr Rückhaltevermögen vollständig, wobei der Defekt unmittelbar und ausreichend sensitiv über die Messung des BDH-Signals im Membranablauf nachgewiesen werden konnte.

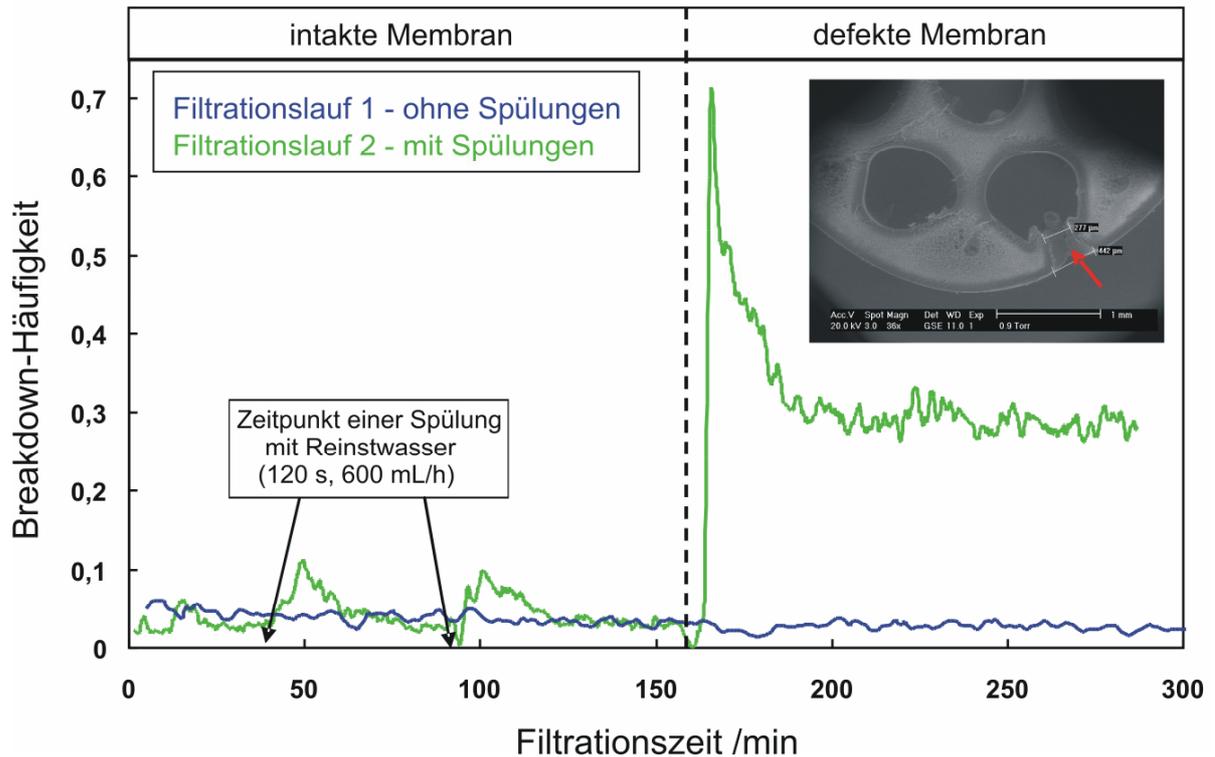


Abb. 7.45: *Online-Monitoring* der Kolloid-Fracht im Filtrat von Membran A bei Filtration von natürlichem Rohwasser (Talsperrenwasser der WKK). Nach 160 Minuten wurde durch das Stechen eines Lochs ein Membrandefekt herbeigeführt (siehe ESEM-Membran-Querschnitt).

Wie in Abschnitt 7.5.1.1 erwähnt, können bisher standardmäßig eingesetzte Integritätstests wie z. B. Partikelmessung oder ein Druckhaltetest Membrandefekte mit einer Minimalgröße von 1 - 3 μm nachweisen, wobei es schwierig ist, den Schaden in einer Faser des Membranmoduls genau zu lokalisieren. Ob mit der NPA/LIBD-Methode noch kleinere Membrandefekte nachgewiesen werden können, muss in der Praxis noch überprüft werden. Problematisch wird hierbei sein, eine Methode zu entwickeln bzw. zu finden, um gezielte Defekte in der Größendimension von wenigen Mikrometern oder kleiner in einer Kapillarrohrmembran herbeizuführen. Alternativ kann man allerdings dazu übergehen, anstatt kleiner Labormodule mit einer entsprechend kleinen Gesamtmembranfläche Test mit größeren Modulen durchzuführen, so dass der Membrandefekt im Verhältnis zur Membranfläche insgesamt kleiner wird und durch den größeren Volumendurchsatz der Volumenstrom durch eine geschädigte Kapillare verdünnt wird.

7.5.3 Integritätstests mit Membranmodul Typ B

7.5.3.1 Versuche mit Modell-Wässern

Alle Filtrationsläufe mit Modellwässern, welchen Polystyrol-Referenzkolloide zugesetzt wurden, haben gezeigt, dass bei diesem Membrantyp ein sehr guter Partikelrückhalt gewährleistet ist. Wie in Abb. 7.46 dargestellt, liegt das BDH-Signal bei den Filtrationsläufen konstant unter 0,01 im Wertebereich für die Filtration mit partikelfreiem Reinstwasser, so dass es zur Quantifizierung nicht herangezogen werden kann und somit auch keine konkreten Werte für die Durchbruchrate der Kolloide berechnet werden können. Der nahezu vollständige Rückhalt der 20 nm großen Kolloide lässt darauf schließen, dass der vom Hersteller angegebene mittlere Porendurchmesser von ca. 10 nm einer sehr engen Größenverteilung unterliegt.

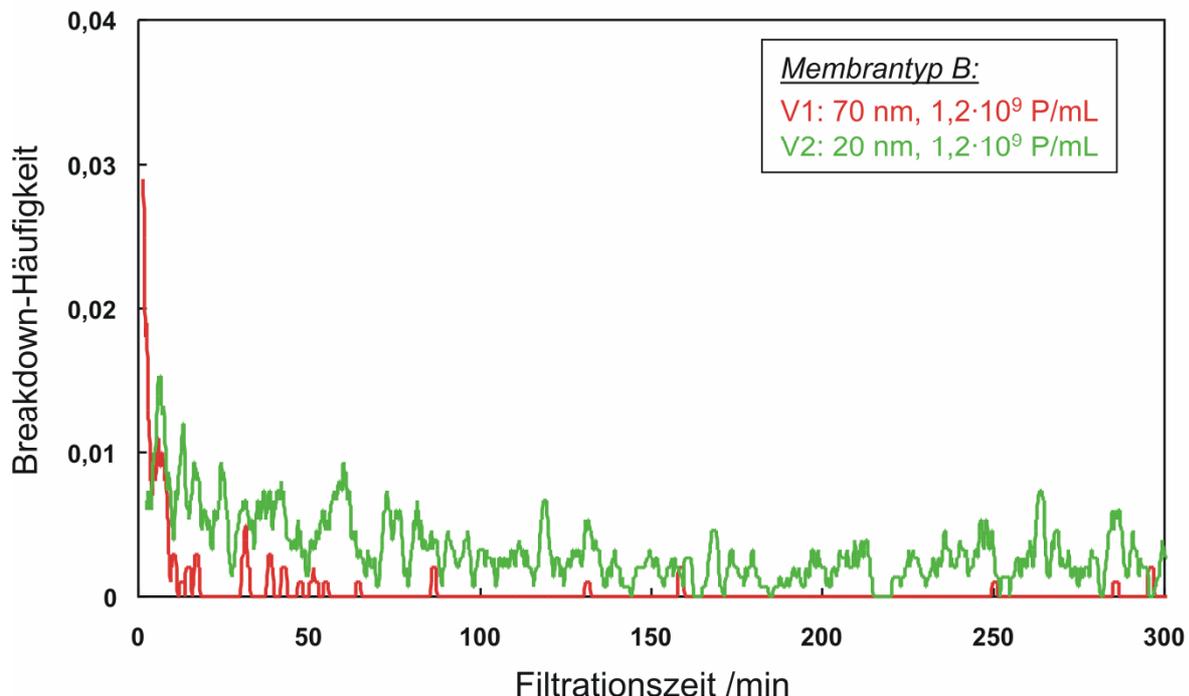


Abb. 7.46: *Online*-Monitoring der Kolloid-Fracht im Filtrat von Membran B bei Filtration von Modellwässern.

7.5.3.2 Versuche mit natürlichem Rohwasser

In einem weiteren Integritätstest wurde natürliches Rohmischwasser (aus Talsperren- und Quellwasser) der Verbandsgemeinde Hermeskeil zur Filtration eingesetzt, welches bereits im unbehandelten Zustand einen sehr geringen Kolloidgehalt aufweist. Die *Offline*-Charakterisierung mittels NPA/LIBD ergab ein Nanopartikelvolumen von 2,2 nL/L und einen mittleren Kolloid-Durchmesser von 46 nm. Im *Online*-Monitoring, welches in Abb. 7.47 gezeigt ist, wurde zu Anfang wie bei jedem Versuchslauf partikelfreies Reinstwasser filtriert, um eine niedrige Basis-Linie zu

erhalten. Nach 35 Minuten wurde das Rohmischwasser als Membranzulauf verwendet, was unmittelbar einen Anstieg des BDH-Signals im Filtrat von 0,01 auf rund 0,07 - 0,1 bewirkte (Messbereich I). Da der Vorversuch mit Modellwasser, welches 20 nm große Polystyrol-Referenzkolloide enthielt, keinen Anstieg verursachte, kann darauf geschlossen werden, dass die Größe der durch die Membranporen getretenen natürlichen Kolloide kleiner als 20 nm ist. Da das BDH-Signal in dem sehr kurzen beobachteten Zeitraum von ca. 2 Stunden stabil blieb, zeigt zudem, dass die sich auf der Membranoberfläche gebildete Deckschicht nicht dicht genug ist, um den Partikelrückhalt im Laufe der Filtration zu verbessern. Nach einer Laufzeit von 160 Minuten wurde auch bei diesem Membranmodul während einer kurzen Versuchsunterbrechung an einer Singlebore-Faser ein Membrandefekt durch das Stechen eines kleinen Lochs ($D \approx 0,2 - 0,5 \mu\text{m}$) herbeigeführt.

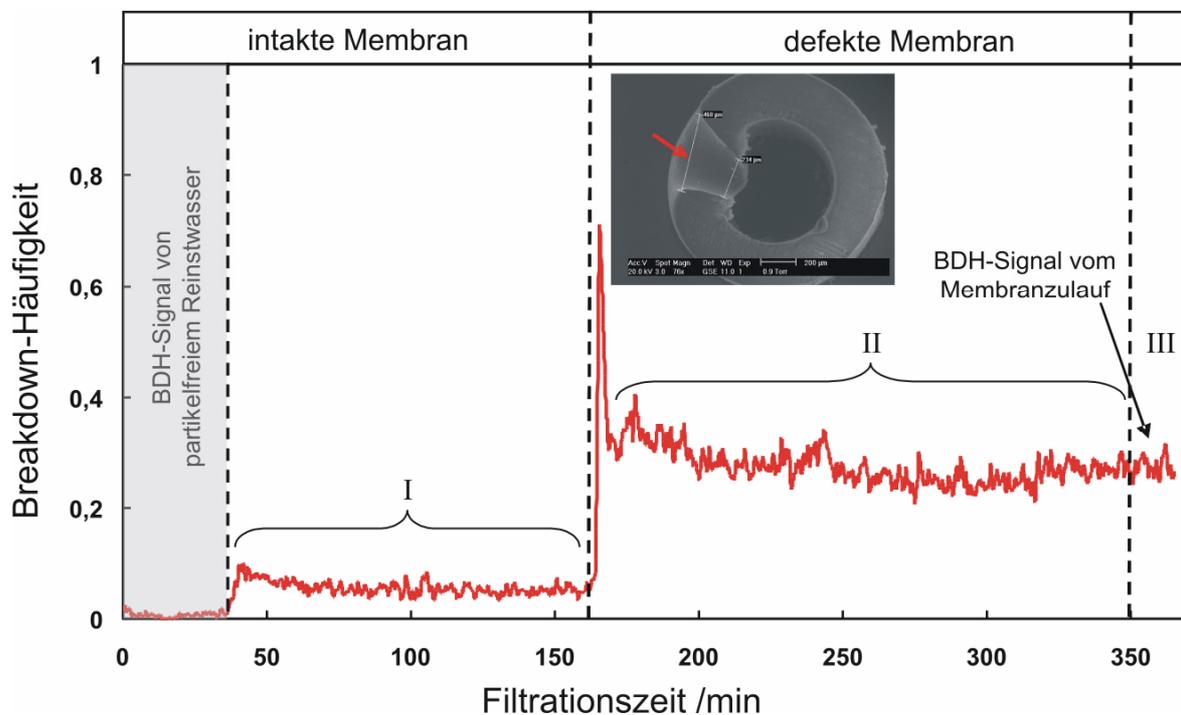


Abb. 7.47: *Online-Monitoring* der Kolloid-Fracht im Filtrat von Membran B bei Filtration von natürlichem Rohmischwasser.

Auch hier zeigte sich der Defekt wieder sofort durch einen abrupten Abfall des TMP von 553 mbar um 90 % auf 55 mbar. Analog erhöhte sich das BDH-Signal im Filtrat im Mittel auf 0,3 (Messbereich II), was auch in diesem Fall dem BDH-Signal dem Membranzulaufs entspricht (Messbereich III).

Die Ergebnisse sind in Tab. 7.17. gezeigt und stimmen gut mit den Beobachtungen überein. Für die Kolloide im Filtrat der intakten Membran konnte ein mittlerer Durchmesser von 17 nm und ein NPV von 0,025 nL/L bestimmt werden, woraus eine Durchbruchrate von rund 1 % resultierte. Im Filtrat der defekten Membran wurde ein mittlerer Kolloid-Durchmesser von 43 nm und ein NPV von 2,7 nL/L bestimmt, was im

Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut mit dem Resultat des Membranzulaufs übereinstimmt.

Tab. 7.17: Nachträgliche Größenauswertung des BDH-Signals für die im Diagramm gekennzeichneten Messbereiche.

	<i>D</i> /nm	NPV /(nL/L)
Messbereich I – Ablauf von intakter Membran	17	0,025
Messbereich II – Ablauf von defekter Membran	43	2,7
Messbereich III – Membranzulauf	40	2,9
<i>Offline</i> -Messung des Membranzulaufs (vor Versuchsstart)	46	2,2

Somit konnte experimentell bestätigt werden, dass bei der Filtration über das defekte Membranmodul der Restdruck ausreicht, um den Hauptstrom des Membranzulaufs ohne einen Rückhalt der darin enthaltenen Kolloide über die defekte Kapillare auf die Filtratseite zu leiten.

7.5.4 Integritätstests mit Membranmodul Typ C

7.5.4.1 Versuche mit Modellwässern

Bei diesem Modul-Typ handelte es sich um ein MF-Membranmodul, dessen Membranporen laut Hersteller einen mittleren Durchmesser von 100 nm besitzen. Integritätstests mit Modellwässern (mit Polystyrol-Referenzkolloiden unterschiedlicher Größe und Konzentration) und natürlichen Rohwässern sollten zeigen, ob der angegebene Porendurchmesser auch bei den Kopplungsversuchen mit dem NPA/LIBD als *Online*-Detektor bestätigt werden kann.

Die Ergebnisse dieser Integritätstests sind in Abb. 7.48 zusammenfassend dargestellt und zeigen aufgrund des niedrigen BDH-Signals von unter 0,05, dass der Rückhalt der Membran ab einem Kolloid-Durchmesser von 100 nm gewährleistet ist. Kolloide kleiner als 100 nm können die poröse Trennschicht der MF-Membran durchdringen. Die Versuche mit 70 nm, 50 nm bzw. 20 nm großen Kolloiden haben gezeigt, dass der Partikelrückhalt der Membran mit zunehmendem Kolloid-Durchmesser trotz steigender Konzentration erwartungsgemäß zunimmt, so dass sich für die kleinsten Kolloide die größten Durchbruchraten von fast 90 % ergeben (siehe Tab. 7.18).

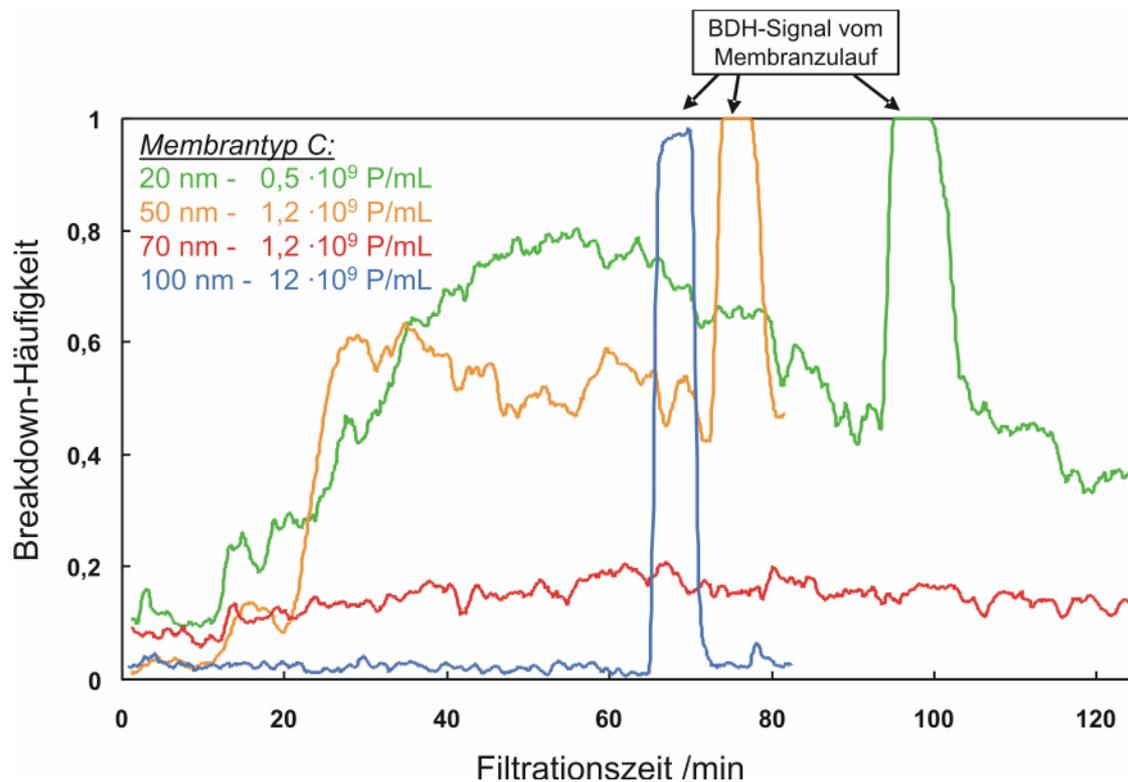


Abb. 7.48: *Online-Monitoring* der Kolloid-Fracht im Filtrat von Membran C bei Filtration von Modellwässern.

Das BDH-Signal des Membranzulaufs (im Diagramm mit Pfeilen markiert) wurde hierbei als Positiv-Kontrolle mit aufgezeichnet und zeigt, dass es bei einem 100 %-igen Partikel-Durchbruch zu einer Übersteuerung des NPA/LIBD kommt.

Die Ergebnisse zeigen insgesamt, dass diese Membran also auch mittels des indirekten *Online-Monitorings* der Partikelfracht mittels NPA/LIBD eindeutig als MF-Membran eingestuft werden kann. Abgesehen davon kann der Membran-Cutoff exakter eingegrenzt werden, da der Rückhalt für verschiedene Kolloid-Größen bei bekannter Zu- und Ablaufkonzentration genau quantifiziert werden kann (siehe Tab. 7.18). In dem vorliegenden Fall liegt der tatsächliche Cutoff im Bereich zwischen 70 nm und 100 nm, da die 70 nm großen Kolloide im Filtrat nur noch in geringem Maße nachweisbar waren.

Tab. 7.18: Quantifizierung des Rückhaltevermögens der MF-Membran (Modul-Typ C) bei Filtration von Modell-Wässern.

D /nm	Klemofia-Zulauf		Klemofia-Filtrat		max. Durchbruchrate /%
	Kolloidzahl / (P/mL)	NPV / (nL/L)	Kolloidzahl / (P/mL)	NPV / (nL/L)	
20	$0,5 \cdot 10^9$	2,3	$4,1 \cdot 10^8$	2,0	87,0
50	$1,2 \cdot 10^9$	61,2	$1,6 \cdot 10^8$	8,2	13,4
70	$1,2 \cdot 10^9$	244	$0,1 \cdot 10^8$	2,0	0,8
100	$12 \cdot 10^9$	5734	n. b.	n. b.	n. b.

7.5.4.2 Versuche mit natürlichen Rohwässern

Das Rückhaltevermögen der MF-Membran gegenüber natürlichen Rohwässern wurde ebenfalls untersucht. Hierzu wurden ein weiteres unbenutztes Modul desselben Typs in der Klemofia-Anlage zum einen mit Talsperrenwasser nach der Vorreinigungsstufe der Wasserversorgung Kleine Kinzig (WKK) und zum anderen mit dem Hermeskeiler Rohmischwasser, mit dem auch das Membran-Modul Typ B beaufschlagt wurde, betrieben. Zwischen den Versuchsläufen wurde eine chemische Reinigung der Membran mit NaOCl-Lösung durchgeführt.

In Abb. 7.49 ist der zeitliche Verlauf des BDH-Signals im Filtrat dargestellt. Die entsprechenden Bereiche, für die eine nachträgliche Größen- und Konzentrationsauswertung durchgeführt wurde, sind entsprechend gekennzeichnet und die resultierenden Ergebnisse der Quantifizierung in Tab. 7.19 zusammengefasst.

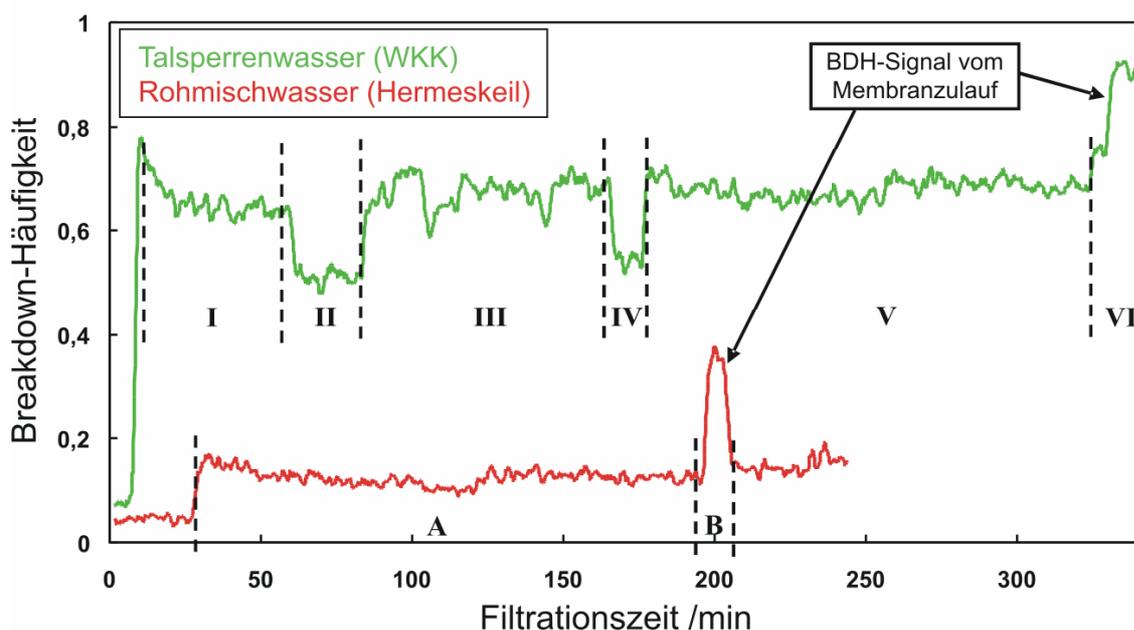


Abb. 7.49: Online-Monitoring der Kolloid-Fracht im Filtrat von Membran C bei Filtration von unterschiedlichen natürlichen Rohwässern.

Tab. 7.19: Quantifizierung des Rückhaltevermögens der MF-Membran (Modul-Typ C) bei Filtration natürlicher Wässer.

	<i>D</i> /nm	NPV /(nL/L)	max. Durchbruchrate /%
Talsperrenwasser (WKK):			
Messbereich I	54	8,8	31
Messbereich II	42	5,9	21
Messbereich III	44	8,8	31
Messbereich IV	37	7,9	28
Messbereich V	43	9,1	33
Messbereich VI (Membranzulauf)	82	28	--
Rohmischwasser (Hermeskeil):			
Messbereich A	24	0,97	31
Messbereich B (Membranzulauf)	41	3,1	--

Online-Monitoring des Versuchslaufs mit WKK-Talsperrenwasser

Nach einer 5-minütigen Reinstwasser-Filtration wurde der Versuch mit dem natürlichen Rohwasser fortgesetzt, was sich umgehend in einem Anstieg des BDH-Werts auf 0,7 äußerte, wobei dieser Wert abgesehen von zwei kurzzeitigen Fluktuationen in Messbereich II und IV über den ganzen Versuchszeitraum gehalten wurde. Dies zeigt, dass ein erheblicher Anteil der natürlichen Kolloide membran-gängig ist. Die Quantifizierung des Mess-Signals ergab, dass die Durchbruchrate im Mittel bei etwa 30 % lag. Die Auswertung der Kolloid-Größe zeigt, dass ähnlich zu den Versuchen mit den Modellwässern Kolloide größer als 70 nm weitestgehend von der Membran zurückgehalten werden. Findet man im Membranzulauf noch einen mittleren Durchmesser von 82 nm, so konnte er im Filtrat auf einen Maximalwert von 54 nm reduziert werden.

Online-Monitoring des Versuchslaufs mit Hermeskeil-Rohmischwasser

Nach einem Filtrationsintervall von 25 Minuten mit Reinstwasser wurde das Rohmischwasser als Membranzulauf verwendet, was ebenfalls in einem sofortigen BDH-Anstieg resultierte. Da dieses Wasser insgesamt kolloidärmer als das WKK-Wasser ist (Ergebnisse siehe Tab. 7.19), war das BDH-Signal im Filtrat ebenfalls entsprechend niedriger. Dennoch ergibt die Quantifizierung mit 31 % eine ähnliche

Durchbruchrate, wobei sich der mittlere Kolloid-Durchmesser von 41 nm um fast die Hälfte auf 24 nm reduziert hat.

Zusammenfassende Schlussfolgerungen

Insgesamt zeigen alle durchgeführten Kopplungsversuche, bei welchen der Kolloidgehalt im Filtrat der Membranen *online* detektiert wurde, dass die NPA/LIBD-Technik in allen Fällen eine ausreichende Sensitivität aufwies, um kleinste Änderungen und Fluktuationen nahezu in Echtzeit nachzuweisen.

Durch die Kopplung der Membranfiltrations-Einheit mit dem NPA/LIBD-Detektor ergibt sich somit die Möglichkeit, verschiedenste membrantechnologische Fragestellungen zu untersuchen:

Zum einen können bei Einsatz von Modellwässern mit definiertem Kolloidgehalt Rückhaltetests durchgeführt werden, da die Kolloide im Filtrat problemlos quantifiziert werden können. Somit wird ermöglicht, unabhängig vom Membranhersteller den Membran-Cutoff zu überprüfen. Zum anderen stellt die NPA/LIBD-Technik eine neue Variante für die Durchführung von *Online*-Integritätstests dar, mit der es möglich ist, Schäden in der Membran sofort (durch Messung des Filtrats) zu detektieren.

Erste Versuch mit kleinen Laborfiltrationsmodulen lieferten hierzu vielversprechende Resultate. Auf diesem Anwendungsgebiet wäre jedoch zu prüfen, wie sensitiv der NPA/LIBD-Detektor auf Membranschäden in einem großtechnischen, handelsüblichen Membranmodul anspricht, da aufgrund der größeren Filtratmenge der Verdünnungseffekt größer ist. Ein Vergleich mit bestehenden Testmethoden steht ebenfalls noch aus, um die Sensitivität und Verlässlichkeit zu überprüfen und beurteilen zu können, ob die LIBD-Technik im selben Empfindlichkeitsbereich von ca. 3 µm Membrandefekte verlässlich nachweisen kann oder sogar eine noch höhere Sensitivität aufweist.

8 ANHANG

8.1 Daten zur NPA/LIBD-Systemumgebung

8.1.1 Menüstruktur der Steuerungs-Software

Genauere Daten zur Hard- und Softwareumgebung des Steuerungs-PC sind bei WAGNER [2008] detailliert angegeben. Tab. 8.1 zeigt den Aufbau der aktuellen Softwareversion 5.3.3; es existieren insgesamt sieben Hauptmenüs, welchen sämtliche Funktionen den Themen entsprechend untergeordnet sind.

Tab. 8.1: Übersicht der Menüstruktur der NPA/LIBD-Software in der Version 5.3.3. Im Rahmen der Arbeit entstandene Funktionen und Optimierungen sind farbig unterlegt bzw. fettgedruckt.

Hauptmenü GERÄT	
Benutzer verwalten	<ul style="list-style-type: none"> • Anlegung eines neuen Benutzerprofils (Voller Name, Login-Name, Passwort, Email-Adresse und Benutzergruppe) • Änderung von Daten bestehender Benutzer • Löschen von Benutzerdaten
Benutzer abmelden	Abmelden der aktuellen Sitzung
Abschalten	Beenden aller Prozesse und Abmeldung vom System
Hauptmenü MESSUNG	
Küvettentest durchführen	Schnelltest zur Überprüfung der Reinheit der Küvette und somit der Messtauglichkeit
Vormessung durchführen	Vortest zur Ermittlung der Breakdown-Häufigkeit einer Probe, ggf. Vorschlag zur Verdünnung der Probe
Hauptmessung durchführen	<i>Offline-Messung zur Ermittlung folgender Messgrößen:</i> <ul style="list-style-type: none"> • Mittlere Teilchengröße /nm • Mittlere Anzahlkonzentration /ppL • Mittlere Massenkonzentration/ ppb • Nanopartikelvolumen /(nL/L) • Größtpartikeldurchmesser /nm (in polydispersen Proben)
Durchflussmessung durchführen	<i>Online-Messung der Breakdown-Häufigkeit in Abhängigkeit der Zeit bzw. des Durchfluss-Volumens; danach Größen- und Konzentrations-Auswertung möglich (siehe „Archiv abgleichen“)</i>
Energieprogressionsmessung (EPM) durchführen	Online-Messung der Laserpulsenergie in Abhängigkeit der Zeit bzw. des Durchfluss-Volumens bei konstanter Breakdown-Häufigkeit Einstellbare Parameter (ähnlich der Durchflussmessung): <ul style="list-style-type: none"> • Aufzeichnungsrate /s • Speicherort (Arbeitsspeicher bzw. Festplatte) • Aktualisierung Tabelle (Energiewert) • Aktualisierung Diagramm (Energiewert) • Mittelintervall /Pulse • Durchfluss-Rate /(mL/min) • Maximale Messdauer: x Tage, hh:mm:ss • Ziel-BDH-Wert • Reaktionsabweichung • Laserenergie am Start /mJ

Energiekurve aufzeichnen	Automatisches Aufzeichnen einer Energiekurve bei Angabe der Start- und Endenergie, der Schrittweite und der Laserpulszahl pro Schrittweite
Energiekurve anzeigen	Anzeigen einer bzw. mehrerer Energiekurven und Archivierung der Daten in einem Ordner-System: <ul style="list-style-type: none"> • Neuanlegen von Ordnern • Verschieben von Energiekurven-Daten in einen Ordner • Löschen von Ordnern bzw. Energiekurven
Archiv anzeigen	Übersicht und Verwaltung aller Messungen, auf deren Daten (bei ausreichenden Benutzerrechten) zugegriffen werden kann Mögliche Funktionen: <ul style="list-style-type: none"> • Filtern der Daten nach Benutzer (Operator), Messtyp und Messtag möglich • Löschen von Messungen • Anzeigen der Messreporte • Anzeigen des Histogramms und Export als CSV-Datei • Anzeigen des Zündlängenverlaufs • Anzeigen des Kamerabildes der Plasma-Wolke • Email-Versand (Wahl des Empfängers und der Daten, Zip-Archivierung möglich) • Erneute Auswertung von <i>Offline</i>- und <i>Online</i>-Messungen mit wählbarem Kalibrierprofil • Archiv abgleichen (Aktualisierung nach erneuten Auswertungen etc.)
Hauptmenü SYSTEM	
Küvettest-Eigenschaften ändern	Änderung der Kriterien für den Küvettestest: (Anzahl der Laserpulse und BDH-Grenzwert)
Regelenergie wählen	Festlegen einer von der Standardregelenergie abweichenden Energie; gilt nur für die Dauer der Sitzung
Formel wählen	Festlegen der Partikelform für die Messauswertung zur Berücksichtigung des Einflusses der Partikelgeometrie
Formel importieren	Einlesen neuer Formel(n) von externen Datenträgern zur Berücksichtigung jeder mathematisch beschreibbaren Partikelform
Gerätedaten ändern	Eingabe aller für die Auswertung erforderlichen Daten: <ul style="list-style-type: none"> • Laserwellenlänge $\lambda = 532 \text{ nm}$ • Strahltaile $r_F (z = 0) = 3737 \text{ nm}$ • Min. Partikelquerschnitt $C = 734,95 \text{ nm}^2$ • Brechungsindex $n = 1,33$ • Dichte der Partikel $\rho_P = 1,05 \text{ kg/L}$ • Dichte der Dispersion $\rho_{Disp.} = 0,99701 \text{ kg/L}$
Histogramm-Signifikanzschwelle definieren	Festlegen der Signifikanzschwelle (in Prozent) im Histogramm, die entscheidend für die Bestimmung des Größtpartikel-Durchmessers ist
Energie-Progressionsmessung (EPM) konfigurieren	Eingabe aller erforderlichen EPM-Parameter: <ul style="list-style-type: none"> • Ziel-BDH • Reaktions-Abweichung • BDH-Intervallgröße /Pulse • Wartezeit /s • BDH-Historie /Pulse • Minimale Energie /mJ • Maximale Energie /mJ • Energiewert für Wechsel des Regelalgorithmus /mJ

Laserrichtung festlegen	Wahl der Laser-Einstrahlrichtung (von rechts bzw. links); entscheidend für die Histogramm-Analyse
Zu druckende Reports auswählen	Wahl der Messtypen (Küvettest, Vormessung, Hauptmessung und Energietest), bei welchen ein Report per Bondrucker ausgegeben werden soll
Extreme Display Device konfigurieren	Eingabe von Zusatz-Informationen, die auch während einer Messung angezeigt werden sollen
Hauptmenü KALIBRIERUNG	
Neues Profil erstellen	Erstellung eines neuen Kalibrier-Profiles mit Festlegung aller auswertungsrelevanten Daten (z. B. Partikeldichte und -form)
Profil wählen	Auswahl des passenden Kalibrier-Profiles für die aktuelle Aufgabenstellung
Standardprofil festlegen	Wahl des Kalibrier-Profiles, welches beim Programmstart standardmäßig geladen wird
Profile verwalten	Löschen oder Exportieren eines bestehenden Kalibrier-Profiles
Profile importieren	Einlesen eines oder mehrerer neuer Kalibrier-Profile von einem externen Datenträger
Größenkalibrierung durchführen	Durchführung einer Größenkalibrierung für das aktuelle Profil Einzelne Schritte der Kalibrierprozedur: <ul style="list-style-type: none"> • Messung eines Referenzstandards • Bestimmung der Zündlänge, Eintragung der Messpunkte in ein Diagramm und Durchführung einer linearen Regression zur Bestimmung der Kalibrierfunktion für die Ermittlung der mittleren Kolloid-Größe • Bestimmung der Zündlänge durch die Halbbild-Analyse des Histogramms, Eintragung der Messpunkte in ein Diagramm und Erstellung einer weiteren Kalibrierfunktion für die Berechnung der mittleren Kolloid-Größe • Bestimmung der Signifikanzschwelle aus dem Histogramm, Eintragung der Messpunkte in ein Diagramm und Erstellung einer Kalibrierfunktion für die Ermittlung des Größtpartikel-Durchmessers
Konzentrationskalibrierung durchführen	Durchführung einer Konzentrationskalibrierung für das aktuelle Profil: <ul style="list-style-type: none"> • Nach Angabe von Partikelgröße und der Konzentration der Stammlösung ermittelt ein Kalibrierassistent automatisch das erforderliche Zugabevolumen an Stammlösung in das vorgelegte Volumen an Reinstwasser. • Das entsprechende Wertepaar (Konzentration/Breakdown-Häufigkeit) für eine bestimmte Partikelgröße wird gespeichert. • Anschließend macht die Software einen neuen Konzentrationsvorschlag, so dass in einem in sich geschlossenen Prozess der konzentrationsabhängige BDH-Verlauf für eine Partikelgröße aufgezeichnet werden kann. • Die Bestimmung der Geräteparameter muss manuell durchgeführt und dem System im Dialog „Gerätedaten“ mitgeteilt werden.
Standardregelenergie bestimmen	Automatische Aufzeichnung einer Reinstwasser-Energiekurve und Ermittlung des Kurvenanstiegs und damit der Standardregelenergie. Eine manuelle Korrektur ist möglich.
Fokuspunkt bestimmen	Automatische Bestimmung des Fokuspunktes, der in die Berechnung des Größtpartikel-Durchmessers mit einght.

Fokuspunkt-Historie bearbeiten	Eintragung des aktuell bestimmten Fokuspunktes in eine Liste; alle in der Liste stehenden Werte können manuell als aktueller Fokuspunkt gewählt bzw. gelöscht werden.
Energiedetektor kalibrieren	Eingabe der Umrechnungsfunktion des Spannungssignals des pyroelektrischen Energiedetektors in einen Energiewert in mJ; die Funktion lautet: Energie /mJ = -0,048 mJ + 25,4 (mJ/V)/V
Energieumrechnung anpassen	Möglichkeit zur Korrektur eines möglichen Offsets bei der Einstellung der Regelenergie sowie deren Auslesen (wegen Umwandlung von analogen in digitale Daten und umgekehrt) Korrekturwerte: <ul style="list-style-type: none"> • Schrittweite Energieregler: 2,44 • Steigung der Umrechnungsfunktion m1 = 0,097 • Achsenabschnitt der Umrechnungsfunktion a1 = 0,483 • Steigung der Rückrechnungsfunktion m2 = 9,795 • Achsenabschnitt der Rückrechnungsfunktion a2 = -12,379
Maßstab ermitteln	Eingabe eines Proportionalitätsfaktors zur Umrechnung von Pixel-Längen in absolute Längen (in µm) im Rahmen der Partikelgrößenbestimmung; der aktuelle Umrechnungsfaktor lautet: 1 Pixel = 1,2 µm
ROI wählen	Einschränkung des abgetasteten Kamerabildfeldes (Region of interest, ROI) zur Reduzierung der übertragenen Datenmengen: <ul style="list-style-type: none"> • Erste Bildzeile: 100 Pixel • Letzte Bildzeile: 400 Pixel
Helligkeitsschwelle eingeben	Eingabe eines Schwellenwertes, ab dem ein von der Kamera registrierter Lichtfleck als Plasma gewertet wird und kein Untergrund-Helligkeitsrauschen darstellt (aktueller Wert: 30 Graustufen)
Hauptmenü WARTUNG	
Logfiles exportieren	Schreiben von Logdateien auf Wechseldatenträger oder Festplatte zur möglichen Prüfung und Fehlerdiagnose
Logfiles zurücksetzen	Leerung von nicht aktuellen Logdateien, um ausreichend Speicherplatz für aktuelle Dateien freizugeben
Konfiguration sichern	Speicherung aller Konfigurationsdateien auf Festplatte, um die Konfiguration eines bestimmten Zeitpunkts wieder herzustellen
Konfiguration exportieren	Speicherung der Konfiguration auf externen Datenträgern zur Datensicherung und Fehlerdiagnose
Archivgröße neu bestimmen	Ermittlung des aktuellen Speicherplatzes des Archivs
Archiv exportieren	Speicherung des kompletten Archivs als gepackte Datei auf Festplatte
Archiv auslagern	Im Unterschied zu „Archiv exportieren“ werden Originaldaten gelöscht, so dass somit auch ein Zurücksetzen des Archivs bewirkt werden kann
Controllerlog anzeigen	Öffnung einer <i>Online</i> -Anzeige, in der die Kommunikation mit dem Nano-Modul direkt mitgeschrieben wird (ohne Übersetzung, aber mit Zeitmarken)
Systemwerte exportieren	Speicherung der Systemwerte auf externen Datenträgern zur Datensicherung und Fehlerdiagnose

Hauptmenü TEST	
Energiregler testen	Testansteuerung des Energireglers zur Signalüberprüfung
Sensoren testen	Testansteuerung der Sensoren (Küvettsensor, Shutter)
Drucker testen	Testansteuerung der Funktionen des Bon-Druckers
LiveBild anzeigen	Anzeige des Live-Kamerabildes (20 Bilder pro Sekunde) zur Überprüfung der Kamera-Justierung
Berechnungen überprüfen	Schrittweise nachvollziehbare Auswertung einer Messung zur Überprüfung der Kalibrierfunktionen und zur Fehlerdiagnose
Hauptmenü HILFE	
LIBD im Netz	Hilfe-Informationen über das Internet (derzeit inaktiv)
Über LIBD	Systeminformationen zur aktuellen Softwareversion

8.1.2 Archiv

Im Archivbereich kann auf alle Daten einer Messung jeden Messtyps zugegriffen und bestimmte Aktionen durchgeführt werden (siehe Abb. 8.1, roter Kasten):

- **Löschen** einer Messung
- Öffnung des Messreports (**Anzeigen**)
- Anzeige des Kreisdurchschnitt-Histogramms (**Histogramm**)
- Anzeige des **Zündlängenverlaufs**
- Anzeige des **Blobbilds**
- **Emailversand** (Wahl des Adressaten und der zu verschickenden Daten)
- Export auf andere Datenträger (**Dateiexport**)
- **Erneutes Auswerten** von Haupt- und Durchflussmessungen
- **Archiv abgleichen** (aktualisieren)

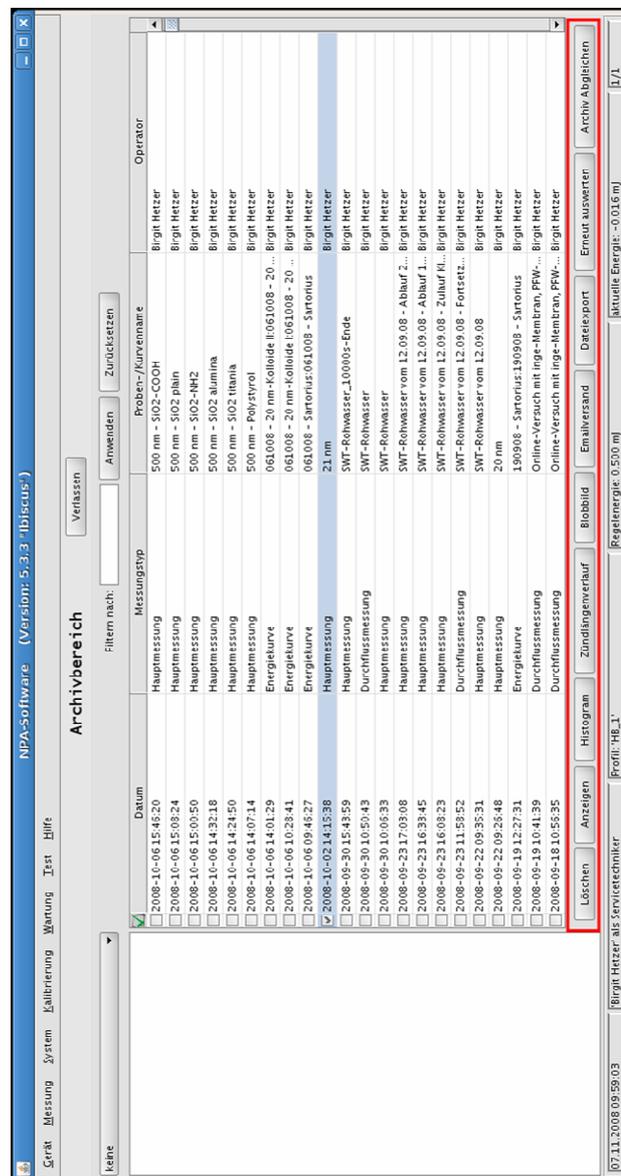


Abb. 8.1: Original-Screenshot des Archivbereichs der NPA/LIBD-Software.

8.1.3 Webschnittstelle

Über jeden externen PC ist ein Zugriff auf das Archiv möglich, nachdem man sich über den Webserver eingeloggt hat. Das Webarchiv wurde so angelegt, dass ein Filter (Operator, Messtyp, Datum) und eine Suchfunktion das Finden einer bestimmten Messung erleichtern. Eine nachträgliche Auswertung ist hier allerdings nicht möglich.

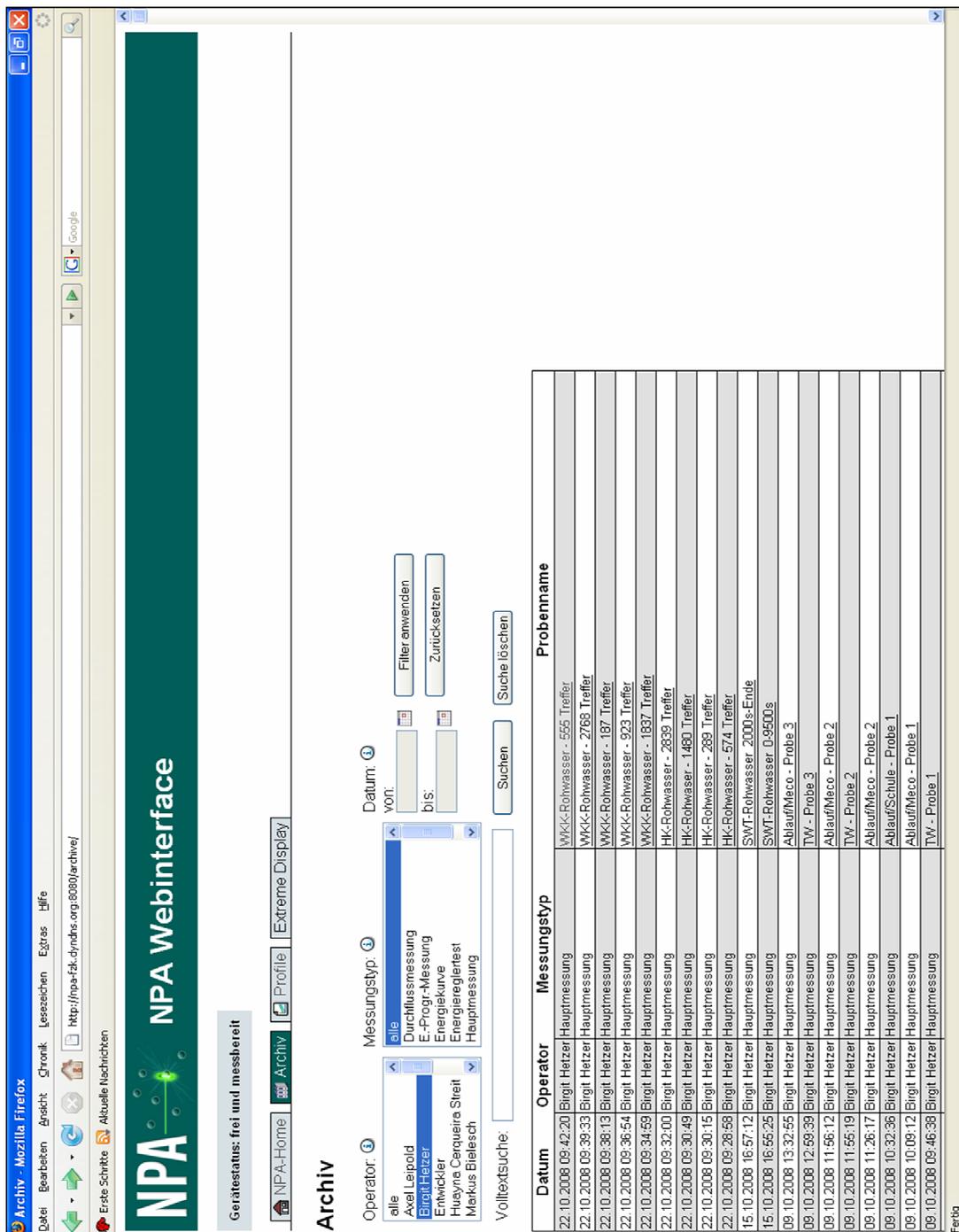


Abb. 8.2: Original-Screenshot des Web-Archivs der NPA/LIBD-Software, welches von extern abrufbar ist.

8.1.4 Kalibriermenü und Kalibrierfunktionen

Über das Webarchiv sind zusätzlich die Kalibrierprofile einsehbar. Über die „Vollbild“-Kalibrierung kann der mittlere Kolloid-Durchmesser bestimmt werden; über die „sGP“-Kalibrierung wird der Größtpartikeldurchmesser bisher über eine lineare Regression bestimmt. Die tabellarischen Werte können hierbei in jedes andere Datenauswertungsprogramm kopiert werden.

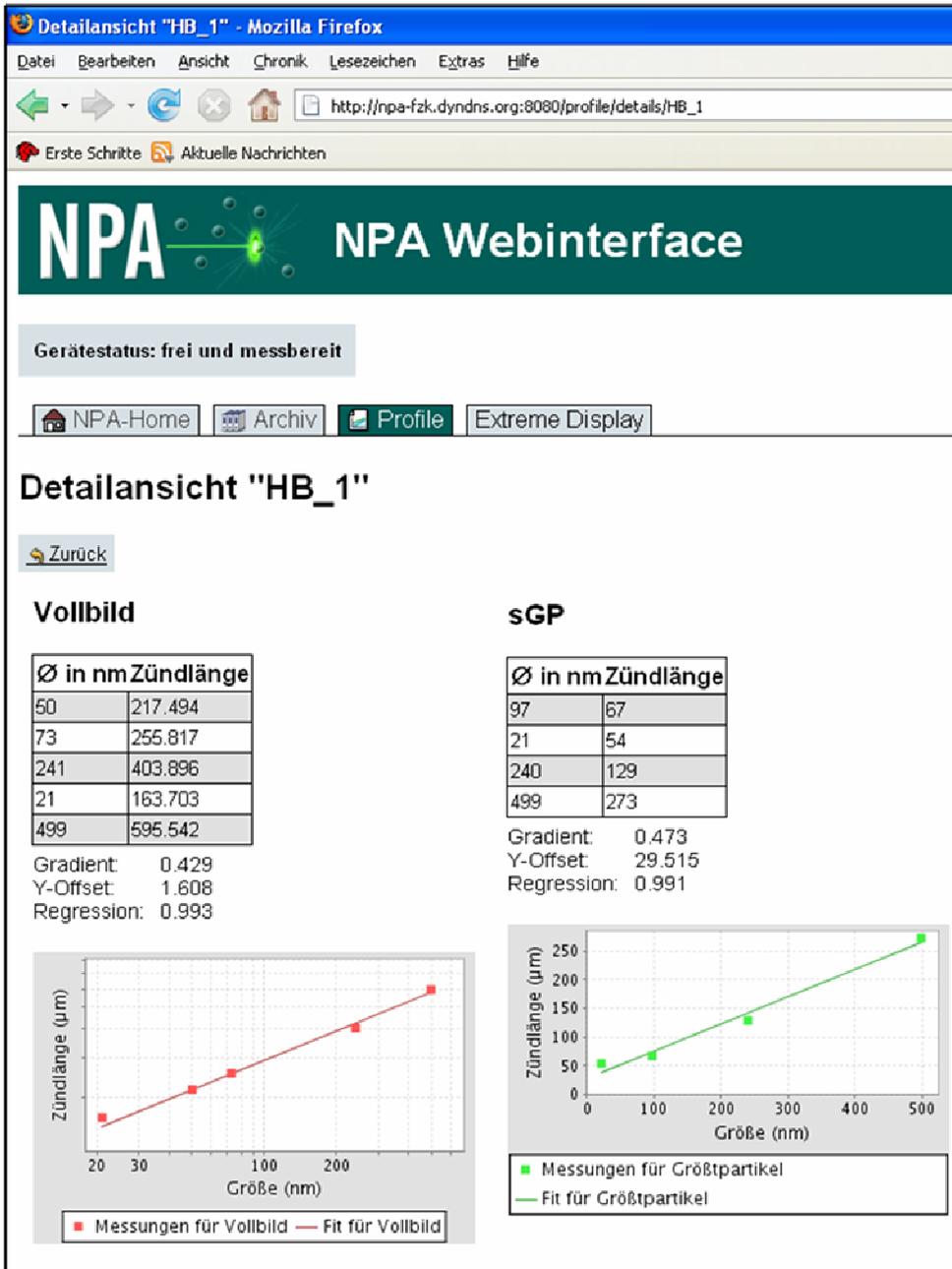


Abb. 8.3: Ausschnitt eines Original-Screenshot der Profilsicht mit Anzeige der Kalibrierfunktionen für den mittleren Kolloid-Durchmesser bzw. Größtpartikeldurchmesser.

8.1.5 PDF-Messreport

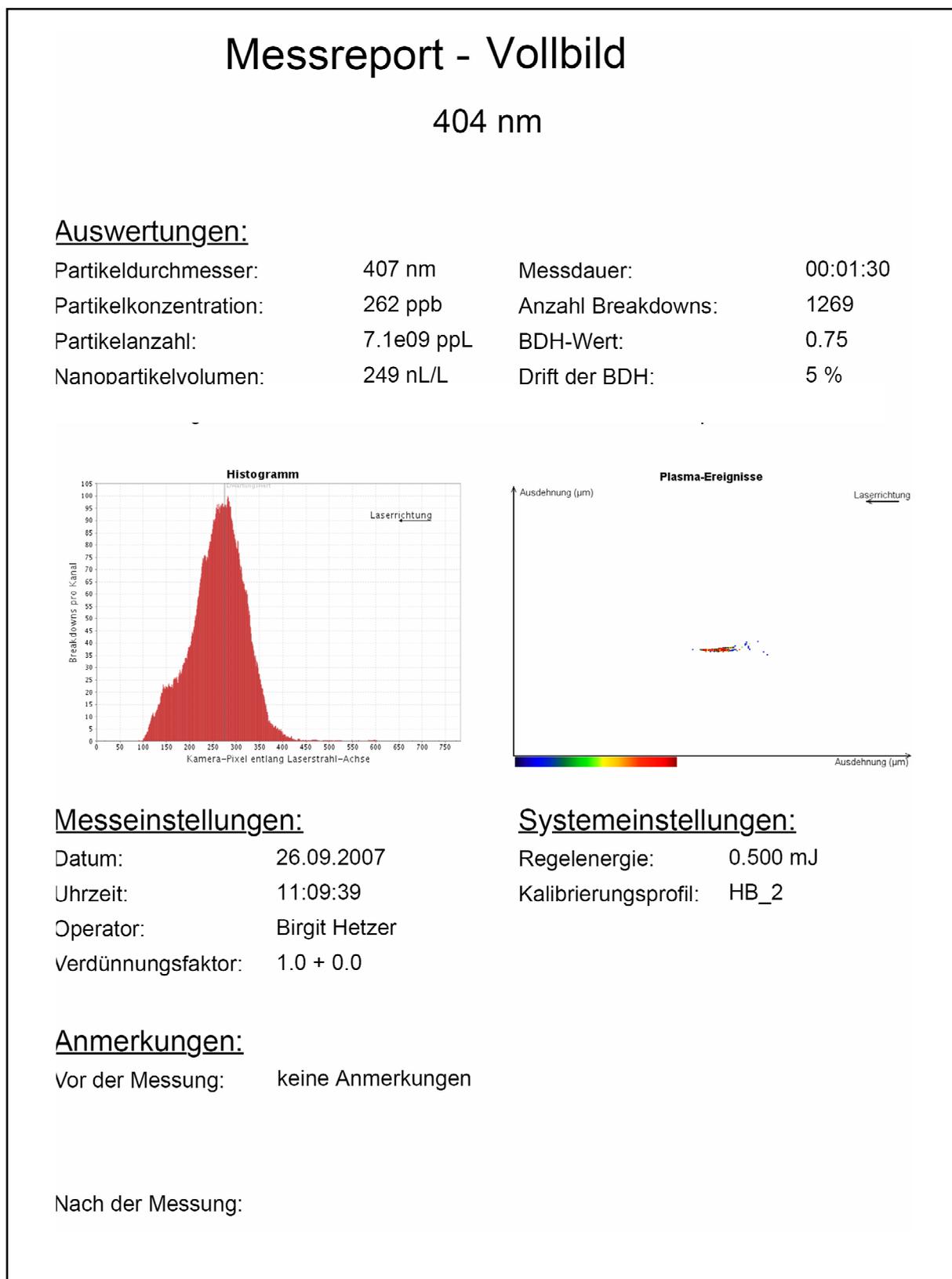


Abb. 8.4: Original-Screenshot eines PDF-Messreports. Alle auswertungsrelevanten Daten befinden sich in der oberen Hälfte des Messreports. Inzwischen wurde neben dem Originalbild der CCD-Kamera das Histogramm mit eingegliedert, da es Informationen über die Größenverteilung der Kolloide in der Probe enthält.

8.2 Allgemeine Fehlerbetrachtung

8.2.1 Fehler bei der Einstellung der Referenzkolloidkonzentrationen

Eine Dispersion mit Polystyrol-Kolloiden mit definierten Anzahl- bzw. Massenkonzentration wird durch schrittweise Verdünnung der kommerziell erhältlichen Stammdispersionen mit Reinstwasser erstellt, so dass ein Gesamtvolumen von 3000 µL in der Messküvette erreicht wird. Dies erfordert mehrere Pipettierschritte. Der damit verbundene Fehler der verwendeten Pipetten (Eppendorf Research Pro, Merck Eurolab GmbH) kann durch je 10-maliges pipettieren der einstellbaren Volumina (Maximal- und Minimalvolumen) Reinstwasser und anschließender Wägung ermittelt werden und liegt im Bereich von 0,5 -1,5 % beim maximal einstellbaren Volumen bzw. 1,4 - 5 % beim minimal einstellbaren Volumen. Der im angegebenen Pipetierfehler enthaltene Wägefehler der verwendeten Waage (AT261 Delta Range, Mettler Toledo GmbH) wird vom Hersteller mit $\pm 0,01$ mg angegeben. Die Standardabweichung des Durchmessers der verwendeten Referenzkolloide wurde bereits in Tab. 4.2 in Kapitel 4 angegeben. Dabei handelt es sich um Angaben des Herstellers, welche weitestgehend mit elektronenmikroskopischen Bildern bestätigt werden konnten.

8.2.2 Fehlerabschätzung der verwendeten Messmethoden

Zur Fehlerabschätzung bei NPA/LIBD-Messungen wurde in den entsprechenden Kapiteln dieser Arbeit bereits kurz eingegangen. Bei der Angabe von Messergebnissen wurden soweit möglich mindestens drei Einzelmessungen mit der entsprechenden Standardabweichung berücksichtigt. Aufgrund der Materialabhängigkeit des Breakdown-Prozesses muss bei der Quantifizierung von Proben mit unbekannter Partikelzusammensetzung mit Fehlern im Größenbereich von über 50 % gerechnet werden. Für Proben mit Kolloidkonzentrationen im Spurenbereich von ≤ 1 ppb wird dies toleriert, da Standard-Partikelanalysemethoden (auf Basis von Laserlichtstreuung bzw. Laserlichtabschattung) aufgrund ihrer fehlenden Sensitivität zur Kolloidcharakterisierung ausscheiden.

Für Fehlerangaben der anderen verwendete Messmethoden und Geräte wurden die Herstellerangaben herangezogen:

- Elementbestimmung mittels ICP-OES: max. ± 5 %
- Elementbestimmung mittels Atomabsorptionsspektroskopie (AAS): max. ± 3 %
- Partikelgrößenbestimmung mittels Laserlichtabschattung (LLO): max. ± 3 %
- Bestimmung des Transmembrandrucks bei der Ultrafiltration: max. ± 1 %
- Bestimmung der Durchsatzmenge: max. ± 2 %

8.3 Symbolverzeichnis

A	m^2	Membranfläche
A_K	nm^2	Querschnittsfläche eines Kolloids
A_{Part}	m^2/L	(Volumenbezogene) Partikeloberfläche
BDH	-	Breakdown-Häufigkeit
C	nm^2	minimaler Partikelquerschnitt, der einen Breakdown erzeugen kann
c	mol/L	Konzentration
c_K	Teilchen/L	Kolloid-Konzentration
$c_{K,masse}$	mg/L (ppm) bzw. $\mu g/L$ (ppb)	Massenkonzentration der Kolloide
D	nm	Kolloid-Durchmesser
E_0	mJ	Laserpulsenergie
J	$L/(m^2 \cdot h)$	Flux (Flächenbelastung)
K		Kolloid
k	$L/(mmol \cdot s) (m^2/L)^{-1}$	Wachstumskonstante
$L_Z(K)$	μm	Zündlänge
m_{Disp}	g	Masse der Dispersion
$m_{K,gesamt}$	g	Gesamtmasse der Kolloide in der Dispersion
n	-	Reaktionsordnung
$n(\lambda)$	-	Brechungsindex der Flüssigkeit bei der Wellenlänge λ
n_{BD}	-	Anzahl der Laserpulse, die einen Breakdown ausgelöst haben
n_{ges}	-	Gesamtanzahl der während einer Messung abgegebenen Laserpulse
N_K	Teilchen/L (ppL)	Gesamtanzahl der Kolloide in der Dispersion
NPV	nL/L	(Volumenbezogenes) Nanopartikelvolumen
P	$L/(m^2 \cdot h \cdot bar)$	Permeabilität
P_A	W/cm^2	Flächenleistungsdichte
$P_{A, crit}$	W/cm^2	kritische Flächenleistungsdichte zur Breakdown-Erzeugung („Breakdown-Schwelle“)
$p_{Filtrat}$	bar	Druck auf der Filtrat-Seite der Membran
$p_{Rohwasser}$	bar	Druck auf der Rohwasser-Seite der Membran
Q	L/h	Volumenstrom
r	-	Verhältnis der Elementkonzentrationen von Bodensatz und Überstand einer zentrifugierten Probe
R	mmol/(L·s)	Kristallwachstumsgeschwindigkeit
r_e	m	1/e-Radius der Leistungsdichte des Laserpulses
$r_F (z = 0)$	μm	Strahltaile

r_P	m	Porenradius
S / R_{blob}	-	Schwerpunkt / Radius eines gespeicherten Blobs (bei der Histogramm-Analyse)
T	K, °C	Temperatur
TMP	bar	Transmembrandruck
V	mL, L	Volumen
$V_{F,eff}(P)$	m ³	effektives Fokusvolumen
V_K	m ³	Kolloidvolumen
$V_{Disp.}$	m ³	Volumen der Dispersion (Kolloide und Dispersionsmedium)
x	-	Anzahl der Pixel, über die sich ein Breakdown-Ereignis erstreckt
Θ	-	Kontaktwinkel
Ω	-	Übersättigung
λ	nm	Wellenlänge
$\rho_{K/Disp.}$	g/L	Dichte der Kolloide bzw. Dispersion
Δp	N/m ²	Druckdifferenz
γ	mN/m	Oberflächenspannung
σ	-	Standardabweichung
τ	s	1/e der Zeit des Laserpulses

8.4 Abkürzungsverzeichnis

AAS	A tom a bsorptionsspektroskopie
AF4	A symmetrische F luss- F eldfluss- F raktionierung
AFM	Rasterkraftmikroskopie (<i>Atomic Force Microscopy</i>)
BDH	B reakdown- H äufigkeit
Blob	<i>Binary large object</i>
BS	B auschutt
BWV	B odensee- W asserversorgung
CCD	<i>Charged Coupled Device</i>
DVGW	D eutsche V ereinigung des G as- und W asserfachs e. V.
EDX	Energie-dispersive Röntgenmikroanalyse (<i>Energy-dispersive X-ray microanalysis</i>)
EPS	extrazelluläre p olymerer S ubstanz
ESEM	<i>Environmental Scanning Electron Microscopy</i>
ETH	E idgenössische T echnische H ochschule (Zürich)
FI	F ouling-Index
FNU	<i>Formazine Nephelometric Units</i> (Einheit zur Trübungsmessung)
FP	F okuspunkt (eines Kreisdurchschnitt-Histogramms)
Gew.-%	G ewichts p rozent
GPC	G el- P ermeations- C hromatographie
HMVA	H aus m üll v erbrennungs a sche
HPLC	Hochleistungs-Flüssigkeits-Chromatographie (<i>High Performance Liquid Chromatography</i>)
IA	(Automatisierte) Bildanalyse (<i>Image Analysis</i>)
ICP-OES	Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (<i>Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry</i>)
KI	K olloid-Index
Klemofia	K leinst m odul- F iltrations a pparatur
L/S	Lösemittel-Feststoff-Verhältnis (<i>Liquid/solid</i>)
LC-OCD	<i>Liquid Chromatography - Organic Carbon Detection.</i>
LC-MS	<i>Liquid Chromatography – Mass Spectrometry.</i>
LF	Elektrische L eitfähigkeit
LIBD	L aser- i nduzierte B reakdown- D etektion
LIBS	L aser- i nduzierte B reakdown- S pektroskopie
LLO	Laserlichtabschattung (<i>Laser Light Obscuration</i>)
MF	M ikro f iltration
MWCO	<i>Molecular Weight Cut Off</i>

Nd:YAG	N eodym-dotierter Y ttrium- A luminium- G ranat
NF	N anofiltration
NOM	<i>Natural Organic Matter</i>
NPA/LIBD	N anopartikel- A nalysator auf Basis der L aser-induzierten B reakdown- D etektion
NPV	N anopartikel v olumen
PAK	polyzyklischer a romatischer K ohlenwasserstoff
PCS	Photonenkorrelationsspektroskopie (<i>Photon Correlation Spectroscopy</i>)
PES	P olyethersulfon
PVDF	P olyvinylidenfluorid
REM	R asterelektronen m ikroskopie
ROI	<i>Region of Interest</i>
SdFFF	S edimentations- F eldfluss- F raktionierung
SHG	<i>Second Harmonic Generator</i>
STXM	Transmissionsrasterröntgenmikroskopie (<i>Scanning Transmission X-ray Microscopy</i>)
SW	S chwellwert (eines Kreisdurchschnitt-Histogramms)
TEM	T ransmissionselektronen m ikroskopie
TMP	Transmembrandruck (<i>Transmembrane Pressure</i>)
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff (<i>Total Organic Carbon</i>)
TTL	<i>Transistor-Transistor Logic</i> (Standard für Triggersignale)
TZW	T echnologiezentrum W asser
UF	U ltrafiltration
UO	U mkehrosrose
UPM	U mdrehungen p ro M inute
UV	u ltraviolett
VIS	sichtbar (<i>visible</i>)
WKK	W asserversorgung K leine K inzig
ZV	Z weck v erband

8.5 Literaturverzeichnis

[ARNOLD et al. 1995]

Arnold, S. D. und Cremers, D. A.: *Rapid Determination of Metal Particles on Air Sampling Filters using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*. American Industrial Hygiene Association Journal, **56**, 1180-1186 (1995)

[ASSEMI et al. 2004]

Assemi, S., Newcombe, G., Hepplewhite, C. und Beckett, R.: *Characterization of natural organic matter fractions separated by ultrafiltration using flow field-flow fractionation*. Water Research, **38** (6), 1467-1476 (2004)

[BERGER 2004]

Berger, W., Kalbe, U., Eckardt, J., Fischer, H. und Jansky, H.-J.: *Aufbereitung von Referenzmaterialien zur Untersuchung der Eluierbarkeit von Schadstoffen*. Aufbereitungstechnik, **45** (11), 37-43 (2004)

[BETHGE und HEYDENREICH 1982]

Bethge, H. und Heydenreich, J.: *Elektronenmikroskopie in der Festkörperphysik*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, (1982)

[BETTIS et al. 1992]

Bettis, J. R.: *Correlation among the Laser-Induced Breakdown Thresholds in Solids, Liquids and Gases*. Applied Optics, **31** (18), 3448-3452 (1992)

[BINNIG et al. 1996]

Binnig, G., Quate, C. F. und Gerber, C.: *Atomic Force Microscope*. Physical Review Letters, **56** (9), 930-933 (1986)

[BITEA 2005]

Bitea, C.: *Laser-induzierte Breakdown Detektion (LIBD): Quantifizierung der Kolloidbildung vierwertiger Actiniden und Homologen*. Universität Karlsruhe (2005)

[BOERLAGE et al. 1998]

Boerlage, S. F. E., Kennedy, M. D., Aniyé, M. P., Abogrean, E. M., Galjaard, G. und Schippers, J. C.: *Monitoring particulate fouling in membrane systems*. Desalination, **118** (1-3), 131-142 (1998)

[BOERLAGE et al. 2002]

Boerlage, S. F. E., Kennedy, M. D., Dickson, M. R., El-Hodali, D. E. Y. und Schippers, J. C.: *The modified fouling index using ultrafiltration membranes (MFI-UF): characterization, filtration mechanisms and proposed reference membrane*. Journal of Membrane Science, **197** (1-2), 1-21 (2002)

[BONDOC und FITZPATRICK 1998]

Bondoc, L. L. und Fitzpatrick, S.: *Size distribution analysis of recombinant adenovirus using disc centrifugation*. Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology, **20**, 317-322 (1998)

[BOWEN und DONEVA 2000]

Bowen, W. R. und Doneva, T. A.: *Atomic force microscopy characterization of ultrafiltration membranes: correspondence between surface pore dimensions and molecular weight cut-off*. Surface and Interface Analysis, **29** (8), 544-547 (2000)

[BUFFLE und LEPPARD 1995]

Buffle, J. und Leppard, G. G.: *Characterization of Aquatic Colloids and Macromolecules. 2. Key Role of Physical Structures and Analytical Results*. Environmental Science and Technology, **29** (9), 2176-2184 (1995)

[BUNDSCHUH 1999]

Bundschuh, T.: *Entwicklung und Anwendung der Laser-induzierten Breakdown-Detektion zur Quantifizierung aquatischer Kolloide und Actinidenkolloide*. Dissertation, Technische Universität München (1999)

[BUNDSCHUH et al. 2005]

Bundschuh, T., Wagner, T. U., Eberhagen, I., Hamsch, B. und Köster, R.: *Detection of biocolloids in aquatic media by Nano-Particle Analyzer*. Spectroscopy, **19**, 69-78 (2005)

[BURBA et al. 1998]

Burba, P., Aster, B., Nifant'eva, T., Shkinev, V. und Spivakov, B. Y.: *Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview Part 1. Analytical fractionation by means of sequential-stage ultrafiltration*. Talanta, **45** (5), 977-988 (1998)

[CHILDRESS und DESHUMKH 1998]

Childress, A. E. und Deshumkh, S. S.: *Effect of Humic Substances and Anionic Surfactants of the Surface Charge and Performance of Reverse Osmosis Membranes*. Desalination, **118** (167-174), (1998)

[CROZES et al. 1993]

Crozes, G. F., Anselme, C. und Mallevalle, J.: *Effect of Adsorption of Organic Matter on Fouling of Ultrafiltration Membranes*. Journal of Membrane Science, **84**, 61-77 (1993)

[DANILATOS 1988]

Danilatos, G. D.: *Foundations of Environmental Scanning Electron Microscopy*. Advances in Electronics and Electron Physics, **71**, 109-250 (1988)

[DEGUELDRE et al. 1996]

Degueudre, C., Pfeiffer, H. R., Alexander, W., Wernli, B. und Bruetsch, R.: *Colloid properties in granitic groundwater systems .1. Sampling and characterisation*. Applied Geochemistry, **11** (5), 677-& (1996)

[DELAY et al. 2006a]

Delay, M., Wagner, T. U., Frimmel, F. H. und Köster, R.: *Untersuchung von Porenwasser - Kopplung einer Säulenelutions-Einheit mit Laser-induzierter Breakdown-Detektion (LIBD)*. GIT Labor-Fachzeitschrift, **50** (6), 552-555 (2006)

[DELAY et al. 2006]

Delay, M., Wagner, T. U., Hetzer, B., Köster, R. und Frimmel, F. H.: *Charakterisierung und Quantifizierung des Partikelaustrags aus Abfallstoffen in den Wasserpfad mit Hilfe der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD)*. 72. Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemische Gesellschaft in der GDCh, Celle, 22. - 24. Mai, Kurzreferate der Vorträge und Poster, 292-296 (2006)

[DELAY et al. 2006c]

Delay, M. und Frimmel, F. H.: *Elutionsversuche zur Ermittlung von Näherungsfunktionen für die Schadstoff-Quellsträke von Lockermaterialien*. Projekt-Abschlussbericht, Universität Karlsruhe, Karlsruhe (2006)

[DELAY et al. 2007]

Delay, M., Lager, T., Schulz, H. D. und Frimmel, F. H.: *Comparison of leaching tests to determine and quantify the release of inorganic contaminants in demolition waste*. Waste Management, **27** (2), 248-255 (2007)

[DONALD et al. 2000]

Donald, A. M., He, C., Royall, P., Sferrazza, M., Stelmashenko, N. A. und Thiel, B.: *Applications of Environmental scanning electron microscopy to colloidal aggregation and film formation*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **174**, 37-53 (2000)

[DONALD 2003]

Donald, A. M.: *The use of environmental scanning electron microscopy for imaging wet and insulating materials*. Nature Materials, **2**, 511-516 (2003)

[DÖRFLER 1994]

Dörfler, H.-D.: *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. VCH Verlag, Weinheim (1994)

[DUCKER et al. 1991]

Ducker, W. A., Senden, T. J. und Pashley, R. M.: *Direct Measurement of Colloidal Forces Using an Atomic Force Microscope*. Nature, **353** (6341), 239-241 (1991)

[DVGW-LEITFADEN 2008]

DVGW-Projektkreis Membran- und Feinfiltration: *Leitfaden zur Überwachung der Integrität (Intaktheit) von Membranfiltrationsanlagen*. Wasser-Information, **71** (2008)

[EIDEN 2004]

Eiden, S.: *Kolloide: alte Materialien, neue Anwendungen*. Nachrichten aus der Chemie, **52**, 1035-1038 (2004)

[ELIMELECH et al. 1997]

Elimelech, M., Zhu, X., Childress, A. E. und Hong, S.: *Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes*. Journal of Membrane Science, **127** (1), 101-109 (1997)

[FARABAKHSH et al. 2003]

Farahbakhsh, K., Adham, S. S. und Smith, D. W.: *Monitoring the integrity of low-pressure membranes*. Journal of American Water Works Association, **95** (6), 95-107 (2003)

[FERSTL 2002]

Ferstl, W.: *Physikalisch-chemische Charakterisierung von Kolloiden in Wasser/Reststoff-Systemen: Kolloidgetragene Schwermetallmobilisierung in Schlacken*. Dissertation, Universität Regensburg (2002)

[FERSTL et al. 2003]

Ferstl, W., Köster, R. und Bundschuh, T.: *Colloid Facilitated Heavy Metal Mobilization from Bottom Ashes*. 8th International FZK/TNO Conference on Contaminated Soil "ConSoil2003", Gent/Belgien, 12. - 16. Mai, Konferenzbeiträge, 1223-1229 (2003)

[FILELLA et al. 1997]

Filella, M., Zhang, J. W., Newman, M. E. und Buffle, J.: *Analytical applications of photon correlation spectroscopy for size distribution measurements of natural colloidal suspensions: Capabilities and limitations*. Colloids and Surfaces A – Physicochemical and Engineering Aspects, **120** (1-3), 27-46 (1997)

[FOULMEM 2004]

BMBF-Projektantrag: *Charakterisierung des Foulingpotentials von Rohwasser und Maßnahmen zur gezielten Minimierung des Foulings bei der Trinkwassergewinnung mittels Niederdruck-Membranfiltration (FoulMem)*. Förderkennzeichen 02WT0644 & 02WT0645 (BMBF) und W 4/02/05 (DVGW) (2004)

[FLEMMING 2002]

Flemming, H.-C.: *Biofouling in water systems - cases, causes and countermeasures*. Applied Microbiology and Biotechnology, **59** (6), 629-640 (2002)

[FUJIMORI et al. 1992]

Fujimori, H., Matsui, T., Ajiro, T., Yokose, K., Hsueh, Y. und Izumi, S.: *Detection of Fine Particles in Liquids by Laser Breakdown Method*. Japanese Journal of Applied Physics, **31**, 1514-1518 (1992)

[GIDDINGS 1966]

Giddings, J. C.: *A New Separation Concept Based on a Coupling of Concentrations and Flow Nonuniformities*. Separation Science, **1**, 123-125 (1966)

[GIDDINGS 1973]

Giddings, J. C.: *The Conceptual Basis of Field-Flow Fractionation*. Journal of Chemical Education, **50**, 667-669 (1973)

[GIDDINGS et al. 1976a]

Giddings, J. C., Yang, F. J. und Myers, M. N.: *Theoretical and Experimental Characterization of Flow Field-Flow Fractionation*. Analytical Chemistry, **48**, 1126-1132 (1976)

[GIDDINGS et al. 1976b]

Giddings, J. C., Yang, F. J. und Myers, M. N.: *Flow Field-Flow Fractionation: A Versatile New Separation Method*. Science, **193**, 1244-1245 (1976)

[GIESSIBL 2003]

Giessibl, F. J.: *Advances in atomic force microscopy*. Reviews of Modern Physics, **75** (3), 949-983 (2003)

[GIMBEL et al. 2008]

Gimbel, R., Nahrstedt, A. und Panglisch, S.: *Filtration zur Partikelabtrennung bei der Wasserreinigung*. Chemie Ingenieur Technik, **80** (1-2), 35-47 (2008)

[GORENFLO 2003]

Gorenflo, F.: *Rückhalt und Fouling von natürlichen organischen Substanzen bei der Nano- und Ultrafiltration*. Dissertation, Universität Karlsruhe (TH) (2003)

[GÜNTHERT und KRAUSE 2004]

Günther, F. W. und Krause, S.: *Ultrafiltration zur Trinkwasseraufbereitung*. Universität der Bundeswehr München - Institut für Wasserwesen (2004)

[HAGEN et al. 2006]

Hagen, K., Schmitt, A. und Dautzenberg, W.: *Ultrafiltration zur Trinkwasseraufbereitung – Partikelentfernung und Desinfektion*. (7-8), 52-54 (2006)

[HAHN 1998]

Hahn, D. W.: *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Sizing and Elemental Analysis of discrete Aerosol Particles*. Applied Physics Letters, **72** (23), 2960-2962 (1998)

[HETZER et al. 2007a]

Hetzer, B., Wagner, T. U., Köster, R., Lipp, P. und Baldauf, G.: *Untersuchungen zum Nano-Partikel-Fouling bei der Trinkwassergewinnung durch Ultrafiltration*. 73. Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemische Gesellschaft in der GDCh, Passau, 14. - 16. Mai, Kurzreferate der Vorträge und Poster, 220-225 (2007)

[HETZER et al. 2008]

Hetzer, B., Wagner, T. U., Köster, R., Lipp, P. und Müller, U.: *Laser-induzierte Breakdown-Detektion (NPA/LIBD) zum Nachweis von Nanopartikeln bei der Ultrafiltration*. 74. Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemische Gesellschaft in der GDCh, Trier, 28. - 30. April, Kurzreferate der Vorträge und Poster, 65-69 (2008)

[HEUBACH und ANGERER 2007]

Heubach, D. und Angerer, G: *INANU - Innovation durch Nanotechnologie in der Umwelttechnik als Schlüssel zur Nachhaltigkeit*. Forschungsbericht (2007)

[HOFMANN et al. 2003a]

Hofmann, T., Baumann, T., Bundschuh, T., V. D. Kammer, F., Leis, A., Schmitt, D., Schäfer, T., Thieme, J., Totsche, K.-U. und Zänker, H.: *Aquatische Kolloide I: Eine Übersichtsarbeit zur Definition, zu Systemen und zur Relevanz*. Grundwasser, **8** (4), 203-212 (2003)

[HOFMANN et al. 2003b]

Hofmann, T., Baumann, T., Bundschuh, T., V. D. Kammer, F., Leis, A., Schmitt, D., Schäfer, T., Thieme, J., Totsche, K.-U. und Zänker, H.: *Aquatische Kolloide II: Eine Übersichtsarbeit zur Probennahme, Probenaufbereitung und Charakterisierung*. Grundwasser, **8** (4), 213-223 (2003)

[HOFMANN 2004]

Hofmann, T.: *Kolloide: Die Welt der vernachlässigten Dimensionen*. Chemie in unserer Zeit, **38** (1), 24-35 (2004)

[HOWE und CLARK 2002]

Howe, K. J. und Clark, M. M.: *Fouling of microfiltration and ultrafiltration membranes by natural waters*. Environmental Science and Technology, **36** (16), 3571-3576 (2002)

[JACOBASCH et al. 1996a]

Jacobasch, H.-J., Simon, F., Werner, C. und Bellmann, C.: *Elektrokinetische Meßmethoden: Grundlagen und Anwendungen*. Technisches Messen, **63**, 439-446 (1996)

[JACOBASCH et al. 1996b]

Jacobasch, H.-J., Simon, F., Werner, C. und Bellmann, C.: *Bestimmung des Zetapotentials aus Strömungspotential- und Strömungsstrommessungen*. Technisches Messen, **63**, 447-452 (1996)

[JARUSUTTHIRAK et al. 2002]

Jarusutthirak, C., Amy, G. und Croué, J. P.: *Fouling characteristics of wastewater effluent organic matter (EfOM) isolates on NF and UF membranes*. Desalination, **145**, 247-255 (2002)

[JOHANNSEN 1997]

Johannsen, K.: *Effect of Iron and Manganese Ions on the Crystal Growth of Calcium Carbonate*. Acta Hydrochimica et Hydrobiologica, **25** (4), 202-207 (1997)

[JÖNSSON und JÖNSSON 1995]

Jönsson, C. und Jönsson, A.-S.: *Influence of the membrane material on the adsorptive fouling of ultrafiltration membranes*. Journal of Membrane Science, **108** (1-2), 79-87 (1995)

[JONSSON et al. 1996]

Jonsson, G., Pradanos, P. und Hernandez, A.: *Fouling Phenomena in Microporous Membranes - Flux Decline Kinetics and Structural Modifications*. Journal of Membrane Science, **112**, 171-183 (1996)

[KÄGI et al 2008]

Kägi, R., Wagner, T. U., Hetzer, B., Sinnet, B., Tzvetkov, G. und Boller, M.: *Size, number and chemical composition of nanosized particles in drinking water determined by analytical microscopy and LIBD*. Water Research, **42** (10-11), 2778-2786 (2008)

[KEMPKE 2005]

Kempke, S.: *Die biogene Calcitfällung im Bodensee*. Diplomarbeit, Technische Universität Dresden (2005)

[KEMPKE et al. 2006]

Kempke, S., Schick, R. und Uhl, W.: *Zu Mechanismen der biogenen Calcitfällung im Bodensee*. 72. Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemische Gesellschaft in der GDCh, Celle, 22. - 24. Mai, Kurzreferate der Vorträge und Poster, 78-82 (2006)

[KEMPKE et al. 2008]

Kempke, S., Hetzer, B., Wagner, T. U., Schick, R., Rinke, K. und Rothaupt, K.-O.: *Einfluss von Kolloiden auf die Bildung von Calcitkristallen*. 74. Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemische Gesellschaft in der GDCh, Trier, Kurzreferate der Vorträge und Poster, 124-128 (2008)

[KHOUCRAF und VERSTRAETE 2002]

Khouchaf, L. und Verstraete, J.: *X-ray microanalysis in the environmental scanning electron microscope (ESEM): Small size particles analysis limits*. Journal de Physique IV France, **12**, Pr6-341-346 (2002)

[KIM 1991]

Kim, J. I.: *Actinide Colloid Generation in Groundwater*. Radiochimica Acta, **52-53**, 71-81 (1991)

[KIM et al. 1992]

Kim, J. I., Zeh, P., Delakowitz, B.: *Chemical Interaction of Actinide Ions with Groundwater Colloids in Gorleben Aquifers*. Radiochimica Acta, **57-58**, 147 (1992)

[KIM 1994]

Kim, J. I.: *Actinide Colloids in Natural Aquifer Systems*. MRS Bulletin, **19** (12), 47-53 (1994)

[KIMURA et al. 2004]

Kimura, K., Hane, Y., Watanabe, Y., Amy, G. und Ohkuma, N.: *Irreversible membrane fouling during ultrafiltration of surface water*. Water Research, **38** (14-15), 3431-3441 (2004)

[KITAMORI et al. 1989]

Kitamori, T., Yokose, K., Sakagami, M. und Sawada, T.: *Detection and Counting of Ultrafine Particles in Ultrapure Water Using Laser Breakdown Acoustic Method*. Japanese Journal of Applied Physics, **28**, 1195-1198 (1989)

[KLEIN und HÜRZELER 1999]

Klein, T. und Hürzeler, C.: *Charakterisierung von Biopolymeren, Proteinen, Partikeln und Kolloiden mit Feldflussfraktionierung*. GIT Labor-Fachzeitschrift, **11**, 1224-1228 (1999)

[KÖSTER und BUCHHEISTER 2001]

Köster, R. und Buchheister, F.: *Untersuchung von Fouling / Scaling durch Kolloide bei Membranverfahren in der Wassertechnologie*. Projektantrag beim BMBF-Projektträger „Wasser- und Schlammtechnologie“ (2001)

[KÖSTER et al. 2007]

Köster, R., Wagner, T. U., Delay, M. und Frimmel, F. H.: *Release of Contaminants from Bottom Ashes - Colloid Facilitated Transport and Colloid Trace Analysis by Means of Laser-Induced Breakdown Detection (LIBD) in Colloidal Transport in Porous Media*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 251-270 (2007)

[KRETZSCHMAR et al. 1999]

Kretzschmar, R., Borkovec, M., Grolimund, D. und Elimelech, M.: *Mobile subsurface colloids and their role in contaminant transport*. Advances in Agronomy, **66**, 121-195 (1999)

[KÜCHLER-KRISCHUN 1990]

Küchler-Krischun, J.: *Nukleierung der Calcitfällung durch Phytoplanktonalgen*. Dissertation, Universität Konstanz (1990)

[KWEON und LAWLER 2003]

Kweon, J. H. und Lawler, D. F.: *Investigation of membrane fouling by synthetic and natural particles*. Water Science and Technology, **50** (12), 279-285 (2004)

[LANGE 1995]

Lange, H.: *Comparative Test of Methods to Determine Particle Size and Particle Size Distribution in the Submicron Range*. Particle & Particle Systems Characterization, **12** (3), 148-157 (1995)

[LEDIN et al. 1993]

Ledin, A., Karlsson, S., Duker, A. und Allard, B.: *Applicability of Photon-Correlation Spectroscopy for Measurement of Concentration and Size Distribution of Colloids in Natural-Waters*. Analytica Chimica Acta, **281** (2), 421-428 (1993)

[LEE und LEE 2000]

Lee, S. und Lee, C. H.: *Effect of operating conditions on CaSO₄ scale formation mechanism in nanofiltration for water softening*. Water Research, **34** (15), 3854-3866 (2000)

[LEE et al. 2007]

Lee, S.-W., Park, S.-E. und Park, S.-J.: *Effect of electrostatic force on surface charges of colloidal particles and retardation of membrane fouling*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, **13** (3), 395-399 (2007)

[LE GOUELLEC und ELIMELECH 2002]

Le Gouellec, Y. A. und Elimelech, M.: *Calcium sulfate (gypsum) scaling in nanofiltration of agricultural drainage water*. Journal of Membrane Science, **205** (1-2), 279-291 (2002)

[LIESER und HILL 1992]

Lieser, K. H. und Hill, R.: *Hydrolysis and Colloid Formation of Thorium in Water and Consequences for its Migration Behaviour – comparison with Uranium*. Radiochimica Acta, **56**, 37 (1992)

[LIPP et al. 1999]

Lipp, P., Baldauf, G., Schmitt, A. und Theis, B.: *Trinkwasser aus Talsperren - Erste Erfahrung zum Betrieb der großtechnischen UF-Anlage der Verbandsgemeinde Hermeskeil*, Mühlheim, Berichte aus dem Rheinisch-Westfälischen Institut für Wasserforschung gemeinnützige GmbH (IWW), 43-57 (1999)

[LIPP et al. 2005]

Lipp, P., Baldauf, G. und Kühn, W.: *Membranfiltrationsverfahren in der Trinkwasseraufbereitung - Leistung und Grenzen*. Gas- und Wasserfach, Wasser Abwasser, **146** (13), S50-S61 (2005)

[LIPP 2007]

Lipp, P.: *Membrananlagen in Deutschland - derzeitiger Stand*. DVGW-Forum, 23. Oktober, Mühlheim/Ruhr (2007)

[LIPP et al. 2008]

Lipp, P., Müller, U., Hetzer, B. und Wagner, T. U.: *Characterization of particulate fouling potential of waters intended for treatment by Ultrafiltration*. Eingereicht zur Publikation in: Desalination (2008)

[MCCARTHY und ZACHARA 1989]

McCarthy, J. F. und Zachara, J. M.: *Subsurface Transport of Contaminants – Mobile Colloids in the Subsurface Environment may alter the Transport of Contaminants*. Environmental Science & Technology, **23** (5), 496-502 (1989)

[MELIN und RAUTENBACH 2004]

Melin, T. und Rautenbach, R.: *Membranverfahren: Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2004)

[MIE 1908]

Mie, G.: *Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen*. Annalen der Physik, **25** (4), 377-445 (1908)

[Müller und Schuhmann 1996]

Müller, R. H. und Schuhmann, R.: *Teilchengrößenmessung in der Laborpraxis*. Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH, Stuttgart (1996)

[MÜLLER 2006]

Müller, U.: *Notiz LIBD-Messung – Ultrafiltration – Marxzell*. Gesprächsnotiz (2006)

[MÜLLER et al. 2007]

Müller, U., Witte, M. und Baldauf, G.: *Partikelentfernung in Kleinanlagen*. Veröffentlichungen aus dem Technologiezentrum Wasser, **32** (2007)

[MÜLLER 2008]

Müller, U.: *Einsatzmöglichkeiten keramischer Membranen in der Trinkwasseraufbereitung*. TZW aktuell (Newsletter), **24**, 2 (2008)

[NEWBURY 2002]

Newbury, D. E.: *X-Ray Microanalysis in the Variable Pressure (Environmental) Scanning Electron Microscope*. Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology, **107** (6), 567-603 (2002)

- [OCHOA et al. 2001]
Ochoa, N., Pradanos, P., Palacio, L., Pagliero, C., Marchese, J. und Hernandez, A.: *Pore size distributions based on AFM imaging and retention of multidisperse polymer solutes - Characterisation of polyethersulfone UF membranes with dopes containing different PVP*. Journal of Membrane Science, **187** (1-2), 227-237 (2001)
- [OHLROGGE und EBERT 2006]
Ohlrogge, K. und Ebert, K.: *Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen*. Wiley VCH Verlag GmbH, Weinheim (2006)
- [OPEL 2006]
Opel, K.: *Kolloid- und Löslichkeitsuntersuchungen an Uran(IV) mittels laserinduzierter Breakdown-Detektion*. Dissertation, Technische Universität Dresden (2006)
- [OSMANN-SIGG und STUMM 1982]
Osman-Sigg, G. K. und Stumm, W.: *Partikelgrößenverteilung und Koagulation im Zürichsee*. Schweizerische Zeitschrift für Hydrologie, **44** (2), 405-422 (1982)
- [PANGLISCH et al. 1998]
Panglisch, S., Deinert, U., Dautzenberg, W., Kiepke, O. und Gimbel, R.: *Monitoring the integrity of capillary membranes by particle counters*. Desalination, **119**, 65-75 (1998)
- [PANGLISCH et al. 2007]
Panglisch, S., Loi-Brügger, A. und Gimbel, R.: *Particle removal with membranes in water treatment in Germany - state of the art and further developments*. Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua, **56** (6-7), 375-383 (2007)
- [RAYLEIGH 1899]
Rayleigh, J. W.: *On the Transmission of Light through an Atmosphere Containing Small Particles in Suspensions, and on the Origin of the Blue of the Sky*. Philosophical Magazine, **48**, 357-384 (1899)
- [PERRET et al. 1994]
Perret, D., Newman, M. E., Nègre, J.-C., Chen, Y. und Buffle, J.: *Submicron particles in the Rhine river – I. Physico-chemical characterization*. Water Research, **28** (1), 91-106 (1994)
- [PETERS und KRAUME 2005]
Peters, T. und Kraume, M.: *Entwicklungen und Perspektiven druckgetriebener Membranverfahren*. Chemie Ingenieur Technik, **77** (5), 473-485 (2005)
- [RADZIEMSKI und CREMERS 1989]
Radziemski, L. J. und Cremers, D. A.: *Laser-induced Plasmas and Applications*. Marcel Dekker Inc., New York (1989)
- [REDDY und NANCOLLAS 1971]
Reddy, M. M. und Nancollas, G. H.: *The crystallization of calcium carbonate: I. Isotopic exchange and kinetics*. Journal of Colloid Interface Science, **36**, 166-172 (1971)
- [RÖSLER 2005]
Rösler, H.-W.: *Membrantechnologie in der Prozessindustrie - Polymere Membranwerkstoffe*. Chemie Ingenieur Technik, **77** (5), 487-503 (2005)
- [ROORDA und VAN DER GRAAF 2001]
Roorda, J. H. und Van Der Graaf, J. H. J. M.: *New parameter for monitoring fouling during ultrafiltration of WWTP effluent*. Water Science and Technology, **43** (10), 241-248 (2001)

[ROSSÉ und LOIZEAU 2003]

Rossé, P. und Loizeau, J. L.: *Use of single particle counters for the determination of the number and size distribution of colloids in natural surface waters*. Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects, **217** (1-3), 109-120 (2003)

[RYAN und ELIMELECH 1996]

Ryan, J. N. und Elimelech, M.: *Colloid mobilization and transport in groundwater*. Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects, **107**, 1-56 (1996)

[SCHARNAGL und SCHOSSIG 2005]

Scharnagl, N. und Schossig, M.: *Charakterisierung von Membranen*. Chemie Ingenieur Technik, **77** (5), 517-526 (2005)

[SCHERBAUM et al. 1996]

Scherbaum, F. J., Knopp, R. und Kim, J. I.: *Counting of Particles in Aqueous Solutions by Laser-Induced Photoacoustic Breakdown Detection*. Applied Physics B: Lasers and Optics, **63** (3), 299-306 (1996)

[SCHICK 2000]

Schick, R.: *Untersuchungen zum Einfluss der Ozonung auf die Änderung der Grenzflächeneigenschaften von Partikeln und die damit verbundenen Auswirkungen bei der Aufbereitung von feststoffarmen Oberflächenwässern*. Dissertation, Technische Universität Berlin (2000)

[SCHIMPF et al 2000]

Schimpf, M., Caldwell, K. und Giddings, J. C.: *Field-Flow Fractionation Handbook*. John Wiley & Sons Inc., New York, 4-47, 507-519 (2000)

[SCHLICHTER et al. 2000]

Schlichter, B., Mavrov, V., und Chmiel, H.: *Comparative characterisation of different commercial UF membranes for drinking water production*. Journal of Water Supply: Research and Technology - Aqua, **49** (6), 321-328 (2000)

[SOFFER et al. 2002]

Soffer, Y., Gilron, J. und Adin, A.: *Streaming potential and SEM-EDX study of UF membranes fouled by colloidal iron*. Desalination, **146**, 115-121 (2002)

[STIESS 1991]

Stiess, M.: *Systematische Vergleichsversuche mit dem Partikelgrößenanalysengerät CIS 1*. GIT Labor-Fachzeitschrift, **35**, 105 (1991)

[STUMM und MORGAN 1996]

Stumm, W. und Morgan, J. J.: *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. John Wiley & Sons Inc., New York (1996)

[SZYMCZYK et al. 2001]

Szymczyk, A., Labbez, C. und Fievet, P.: *Streaming Potential through Multilayer Membranes*. American Institute of Chemical Engineers Journal, **47** (10), 2349-2358 (2001)

[TRINKWV-NOVELLIERUNG 2001]

Verordnung zur Novellierung der Trinkwasserverordnung (TrinkwV) vom 21. Mai 2001. Bundesgesetzblatt Teil 1, **24**, 959-980 (2001)

[UMWELTBUNDESAMT 2007]

Umweltbundesamt: *Umweltdaten Deutschland Online*, Berlin (2007)
<http://www.env-it.de/umweltdaten>

- [UMWELTMINISTERIUM BADEN-WÜRTTEMBERG 2004]
Umweltministerium Baden-Württemberg: Studie zum Thema „Zukunftspotenziale der Mikro- und Nanotechnologie als Schlüsseltechnologie für die Umwelttechnik in Baden-Württemberg“ (2004)
- [VRIJENHOEK et al. 2001]
Vrijenhoek, E. M., Hong, S. und Elimelech, M.: *Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes*. Journal of Membrane Science, **188** (1), 115-128 (2001)
- [WAGNER 2005a]
Wagner, T. U.: *Kolloidchemie in aquatischen Systemen - Technische und methodische Weiterentwicklung der Laser-induzierten Breakdown-Detektion (LIBD) von Nano-Teilchen*. Dissertation, Universität Regensburg (2005)
- [WAGNER et al. 2005b]
Wagner, T. U., Delay, M., Köster, R. und Frimmel, F. H.: *Kopplung einer Säulenelutions-Einheit mit Laser-induzierter Breakdown Detektion (LIBD) zur empfindlichen Detektion von Kolloiden*. 71. Jahrestagung der Fachgruppe Wasserchemische Gesellschaft in der GDCh, Bad Mergentheim, 02.-04. Mai, Kurzreferate der Vorträge und Poster, 103 ff. (2005)
- [WAGNER 2008]
Wagner, T. U.: *Verfahren zum Nachweis der Veränderung einer Population von Partikeln in einer Lösung*. Deutsches Patentamt, Patentschrift DE 10 2006 051 227 bzw. Europäische Patentanmeldung EP 1 918 694 (2008)
- [WALTHER 2003]
Walther, C.: *Comparison of colloid investigations by single particle analytical techniques - a case study on thorium-oxyhydroxides*. Colloids and Surfaces A - Physicochemical and Engineering Aspects, **217** (1-3), 81-92 (2003)
- [WALTHER et al. 2004]
Walther, C., Cho, T. R. und Fanghänel, T.: *Measuring multimodal size distributions of aquatic colloids at trace concentrations*. Applied Physics Letters, **85** (26), 6329-6331 (2004)
- [WALTHER et al. 2006]
Walther, C., Büchner, S., Filella, M. und Chanudet, V.: *Probing particle size distributions in natural surface waters from 15 nm to 2 µm by a combination of LIBD and single-particle counting*. Journal of Colloid and Interface Science, **301** (2), 532-537 (2006)
- [WINZENBACHER et al. 1999]
Winzenbacher, R., Schick, R. und Stabel, H. H.: *Zum Mechanismus der durch Fe(III)-Zugabe unterstützten Filtration bei der Aufbereitung von Bodenseewasser*. Vom Wasser, **93**, 215-238 (1999)
- [WRICKE 2006]
Wricke, B.: *Effizienz von Aufbereitungsverfahren zur Entfernung mikrobiologischer Belastungen*. Gas- und Wasserfach, Wasser Abwasser, **147** (13), S2-S6 (2006)