

Sachbericht zum Abschlussbericht

**zum Verbundvorhaben Chemikaliennachweis im Meer, CUBS Phase II,
Teilvorhaben 3**

„Entwicklung chemischer Sensoren zur Lokalisierung sinkender, schwer löslicher Substanzen
von Havaristen auf See“

FKZ: 01 RA 9603 / 1

Zuwendungsempfänger: **Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg**
Institut Sensor- und Mikrosysteme (IMOS)
Lehrstuhl für Messtechnik/Mikrosystemtechnik

Laufzeit des Vorhabens: **01.10.1996 - 30.06.2000**

Das diesem Bericht zugrundeliegende Vorhaben wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie unter dem Förderkennzeichen 01 RA 9603 /1 gefördert.

1 Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Die Zielsetzung des Projektes war es, den Prototypen eines chemischen Sensorsystem auf Basis der Quarzmikrowägung zu entwickeln, mit dem sinkende bzw. gesunkene und schwer lösliche Chemikalien, die durch Transportunfälle ins Meer gelangt sind, detektiert werden können. Der Schwerpunkt der Aufgabenstellung liegt dabei vorrangig in der Lokalisierung und Ermittlung der räumlichen Ausbreitung der Chemikalien, um einen Bergung der verunglückten Chemikalien bzw. eine Begrenzung der Folgeschäden zu ermöglichen.

Im Rahmen des Projektes sollte ein Sensorsystem entwickelt werden, die für die Detektion von Schadstoffen im Meer geeignet ist. Das Sensorsystem lässt sich in folgende Hauptkomponenten unterteilen:

- Probenaufbereitungssystem
- Durchflussmesszelle mit Sensorarray
- Elektronik-System zur Ansteuerung der Sensoren sowie Erfassung der Sensordaten.

Die Durchflussmesszelle mit Sensorarray sollte folgende Eigenschaften besitzen:

- Sensorarray aus 8 Einzelsensoren, eventuell mehrere Sensoren auf einem Quarzsubstrat zur Verringerung des Messzellenvolumens
- Beschichtung mit unterschiedlichen sensitiven Schichten, so dass ein Nachweis von halogenisierten oder nicht halogenisierten Kohlenwasserstoffen möglich ist
- Als Schichtmaterialien sollen Polymere, Käfigverbindungen (Calixarene, Cavitanden) sowie modifizierte, wasserunlösliche Cyclodextrin-Verbindungen genutzt werden
- Ausreichende Langzeitstabilität der Sensorschichten in Salzwasser

Das Elektroniksystem muss folgenden Anforderungen genügen:

- Oszillatoren müssen 10 MHz Quarze in Wasser anregen können
- Frequenzstabilität von 1 Hz sollte erreicht werden
- Erfassung der Sensorfrequenzen mit einer Auflösung von 1 Hz, Aufarbeitung der Signale für eine anschließende multivariate Datenanalyse zur Stoffklassifikation
- Miniaturisiertes, den rauen Umgebungsbedingungen angepasstes Messsystem

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Vorhaben durchgeführt wurde

Das Institut für Mikro- und Sensorsysteme der Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg umfasst die Lehrstühle Halbleitertechnologie, Mikrosystemtechnik sowie Messtechnik/Sensorik. Am Lehrstuhl Messtechnik/Sensorik bilden die Entwicklung von resonanten Sensoren für die Gas- und Flüssigkeitsanalytik sowie die Nutzung des Ultraschalls zur Charakterisierung komplexer Mehrkomponentensysteme die Forschungsschwerpunkte, die in mehreren Vorhaben der DFG, AIF, BMFT sowie des Landes Sachsen-Anhalt gefördert werden.

Die Arbeitsgruppe an der Universität Magdeburg hatte zum Zeitpunkt des Projektbeginns folgende Voraussetzungen:

- theoretische Kenntnisse und praktische Erfahrungen bei Grundlagenuntersuchungen über Resonanzsensoren,
- Erfahrungen beim Entwurf von Sensorinterfaceschaltungen für Quarzresonatoren
- breite Erfahrungen auf dem Gebiet des Ultraschalls sowie bei der Hard- und Softwareentwicklung,
- Stoffkenntnisse aus der Polymerenchemie,
- und Erfahrungen bei der Signalverarbeitung.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Die zur Realisierung der Projektziele notwendigen Arbeiten ließen sich in folgende Schwerpunkte untergliedern:

1. Konzept für Gesamtsystem
 - Entwicklung eines Konzepts für das Gesamtsystem mit dem Projektpartner (Filterung, Druckminderung, Druckausgleich, Temperierung) in Einbeziehung der wichtigsten Einflussfaktoren auf die Sensorstabilität unter Einsatzbedingungen

2. Sensor- und Messzellendesign
 - Entwicklung eines Konzepts für das Gesamtsystem mit dem Projektpartner (Filterung, Druckminderung, Druckausgleich, Temperierung)
 - Optimierung der Elektrodenkonfiguration, Untersuchung neuer Sensordesign (mehrere Resonatoren auf einem Quarzblank), Kontaktierungstechnologie
 - Messzellenkonstruktion

3. Elektronische Komponenten

- Optimierung einer Oszillatorschaltung für den Einsatz des Resonators in Flüssigkeiten
- Entwurf eines Messdatenerfassungssystem zur Auswertung der Sensorfrequenzen sowie der Temperatur des Messmediums

4. Schichtentwicklung und Schichtpräparation

- Synthese von sensitiven und selektiven Schichtmaterialien für die Detektion der relevanten Substanzklassen
- Schichtpräparation und Schichtfixierung, Untersuchung neuer Beschichtungstechnologien

5. Prototyperprobung

- Auswertungsmethoden für Sensordaten
- experimentelle Untersuchungen zu typischen Sensorcharakteristika wie Selektivität, Sensitivität, Ansprechverhalten, Stabilität, Druckabhängigkeiten etc.

1.4 Wissenschaftlicher und technischer Stand, an den angeknüpft wurde

In der Arbeitsgruppe von Prof. Hauptmann am Institut für Mikro- und Sensorsysteme existieren eine fundierte Wissensbasis und die notwendigen experimentellen Voraussetzungen für die Entwicklung massensensitiver Sensoren, die aus einer langjährigen Forschungsarbeit auf diesem Gebiet herrühren.

Im Rahmen des vom BMFT geförderten Projektes "Massensensitive Sensoren für die Umwelt- und Prozeßanalytik" (Projektabschluß 08/94) wurde ein Sensorsystem zur Gas- und Flüssigkeitsanalytik auf der Basis von Quarzmikrobalancesensoren für die Anwendung in der chemischen Industrie geschaffen. Weiterhin wurde im vom BMFT geförderten Projekt „Entwicklung chemischer Sensoren zur Lokalisierung sinkender, schwer löslicher Substanzen von Havaristen auf See – CUBS Phase I“ (Projektabschluss 06/96) die prinzipielle Nutzbarkeit eines Sensorsystems auf Basis der Quarzmikrowägung zur Detektion von Kohlenwasserstoffen im Meerwasser nachgewiesen. Hier wurden Voruntersuchungen zur Eignung verschiedener sensitiven Schichten durchgeführt.

Diese Arbeiten stellen die Grundlage für das beantragte Projekt dar. Es konnte die Eignung des Sensorprinzips für die Gas- und Flüssigkeitsanalytik unter definierten Randbedingungen bewiesen wird und zeigte Möglichkeiten der Zustandsüberwachung offener Systeme auf.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Die mit den für den Einsatzfall im Meer verbundenen besonderen konstruktiven Anforderungen (Druckreduktion, Filterung,...) werden in Zusammenarbeit mit dem Projektpartner RST Rostock GmbH gelöst. Die Multikomponentenanalyse war ebenfalls Bestandteil des Projektantrages von RST.

Das Institut für Automation und Kommunikation e.V. Magdeburg übernahm als Unterauftragnehmer Teilgebiete der Entwicklung sensitiver Beschichtungen.

Mit der Universität Bonn, FB Landtechnik erfolgte ein Erfahrungsaustausch zu Elektro-Spray-Beschichtungsmethode.

Von Prof. E. Dalcanale, Department of Organic and Industrial Chemistry, an der University of Parma wurden einige, im Rahmen dieses Projektes untersuchte Schichtmaterialien bezogen.

2 Erzielte Ergebnisse

2.1 Systemkonzept für das chemische Sensorsystem

Die Übertragung eines auf Laborebene funktionierenden Messsystems auf die harten Einsatzbedingungen an Bord eines Schiffes bzw. Tauchfahrzeuges stellen eine große Herausforderung dar. Dabei lassen sich die anstehenden Aufgaben in zwei Bereiche unterteilen, einerseits die Anpassung des eigentlichen Sensorsystems (Sensorarray) an die stark korrosiven Umgebungsbedingungen im Meerwasser, andererseits der Entwurf einer geeigneten Flüssigkeitsaufbereitung (Temperatur, Druck) um möglichst stabile Sensorsignale zu erhalten.

Um schon geringste Sensorreaktionen als Messsignal deuten zu können, ist eine gute Temperaturstabilisierung des Messmediums erforderlich. Diese Forderung kann durch den von Kanazawa und Gordon theoretisch berechneten und mit Hilfe von Experimenten bestätigten Zusammenhang erklärt werden[1,2]:

$$\Delta f_{fl} = - \sqrt{f_0^3 \cdot \frac{\eta_{fl} \cdot \rho_{fl}}{\pi \cdot \mu_q \cdot \rho_q}} \quad (1.1)$$

In dieser Gleichung wird der Einfluss der Flüssigkeitseigenschaften Dichte und Viskosität auf die Resonanzfrequenz eines einseitig benetzten Quarzes beschrieben. Da jedoch die Viskosität