

Mikrowellengeheizte Adsorber auf Basis molekular geprägter Polymere für großvolumige Anwendungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
von der KIT-Fakultät für Maschinenbau des
Karlsruher Instituts für Technologie (KIT)

angenommene
Dissertation
von

Dipl.-Chem. Moritz Heil

Tag der mündlichen Prüfung:	09. Februar 2021
Referent:	Prof. Dr.-Ing. Peter Elsner
Korreferent:	Prof. Dr.-Ing. John Jelonnek



Dieses Werk ist lizenziert unter einer Creative Commons Namensnennung -
Weitergabe unter gleichen Bedingungen 4.0 International Lizenz (CC BY-SA 4.0):
<https://creativecommons.org/licenses/by-sa/4.0/deed.de>

Kurzfassung

Ziel dieser Arbeit war die Untersuchung der Möglichkeit einer alternativen instrumentellen Sprengstoff-Detektion für die Gasphase in der Luftfrachtkontrolle. Das Anwendungsszenario war der Nachweis von TNT als Mustersprengstoff in einem Luftfrachtcontainer.

Dazu müssen sehr geringe Explosivstoffkonzentrationen in der Gasphase vor einem komplexen Hintergrund, der Luft in dem Container, detektiert werden. Dies kann zum einen durch hochempfindliche Geräte erreicht werden, die eine Identifikation einzelner Bestandteile der Gasphase ermöglichen. Eine andere Möglichkeit ist die spezifische Anreicherung. Dabei nimmt ein Adsorber bevorzugt den Explosivstoff aus der Gasphase auf und setzt ihn durch Erwärmen für den anschließenden Nachweis frei. In dieser Arbeit wurde die spezifische Anreicherung durch molekular geprägte Polymere (molecularly imprinted polymers, MIP) als Adsorber realisiert. Dazu wurden MIPs für die Anwendung in der Gasphase charakterisiert. Die selektive Adsorptionsfähigkeit der molekular geprägten Polymere in der Gasphase bleibt erhalten, wohingegen eine unspezifische Adsorption nicht auftritt. Die Adsorption von TNT an den MIP wurde mit gängigen Adsorptionsmodellen, der Langmuir- und der Freundlich-Isotherme, untersucht. Die hier erhaltenen Ergebnisse deuten darauf hin, dass molecularly imprinted polymer, Plural MIPs (MIP) in der Gasphase einem fundamental anderen Adsorptionsmechanismus folgen als in Flüssigphase. Molekular geprägte Polymere auf Basis von Acrylamid zeigten dabei die besten Eigenschaften. Um ausreichend Sprengstoff zur Anreicherung bereitzustellen, muss eine entsprechende Menge Luft aus dem Luftfrachtbehälter ($> 1 \text{ m}^3$) mit den Adsorber in Kontakt kommen. Um die dafür notwendigen hohen Volumenströme zu erreichen wurden die Adsorber als Kern-Schale-Partikel ausgelegt und hergestellt.

Für die instrumentelle Analytik ist eine schnelle und präzise Erwärmung der Adsorber zur Abgabe des Explosivstoffs notwendig. Dies ist bei den notwendigen Probengrößen nur durch ein volumetrisches Verfahren möglich. Dazu wurde eine weitere, mikrowellenabsorbierende Schicht in die Partikel eingebracht. Die Eignung kleiner Eisenpartikel für diese Zwecke wurde genauer untersucht. Als besonders geeignet haben sich Glaskugeln als inerter Kern und Carbonyleisenpulver (carbonyl iron powder, CIP) als mikrowellenabsorbierendes Material herausgestellt. In überlagerten Feldern (zum Beispiel konventioneller Mikrowellenofen) ist eine gute Erwärmung großer Partikelvolumina möglich. Die erreichbare Erwärmung steigt mit sinkendem Durchmesser der Eisenpartikel. Bei Resonatorversuchen im Rechteckhohlleiter hat sich gezeigt, dass die Erwärmung im elektrischen Feld zwar effektiver ist, aber zum „thermal runaway“ neigt. Dabei wird durch unkontrollierte, selbstverstärkende Erwärmung die MIP-Schicht zerstört. Die Erwärmung im magnetischen Feld ist weniger leistungsfähig, erlaubt aber einen sicheren Betrieb bei ausreichender Erwärmungsleistung.

Für die hier untersuchte Anwendung ist der Einsatz in einem Rechteckresonator unter Verwendung möglichst kleiner CIP (Typ HQ, $d_{50} = 2 \text{ }\mu\text{m}$) im magnetischen Feldmaximum zu bevorzugen, um gute Heizraten zu erreichen und „thermal runaways“ zu vermeiden.

Abstract

Microwave heated adsorber based on molecularly imprinted polymers for large volume application

Aim of this work was the investigation of a possible instrumental explosive gas phase detection method as an alternative for air cargo application. The scenario for this work was the detection of TNT as a reference explosive in air cargo containers.

Therefore, very low explosive vapour concentrations of explosive material have to be detected in a complex matrix, the air inside the cargo container. This can be achieved by using highly sensitive devices that allow an identification of the respective gas phase components. Another possibility is specific adsorption. In this case, adsorption of the explosive is favoured and the explosive is set free by heating for subsequent detection. Here, specific adsorption was achieved by using molecularly imprinted polymers (MIP) as adsorbent. MIPs have been characterized with respect to their gas phase application. Selective adsorption in the gas phase remains, whereas unspecific adsorption does not occur. Adsorption of TNT has been investigated by common models for adsorption, the Langmuir and Freundlich isotherm. The results obtained in this work indicate that molecularly imprinted polymers in gas phase follow a completely different adsorption mechanism than they do in liquid phase. Molecularly imprinted polymers based on acrylamide showed the best properties.

To collect enough explosive for detection, a sufficient amount of air ($> 1 \text{ m}^3$) from the air cargo container has to be sampled. To allow the necessary high volume flows, the adsorbing particles have been designed and produced as core-shell particles.

For instrumental analytics, fast and accurate heating of the adsorbent is necessary for explosive desorption. For samples of this size, this is only possible with volumetric methods. Therefore, an additional microwave absorbing layer has been inserted into the particles. It has been investigated if small iron particles are suitable for this application. Particles with an inert glass core and a microwave absorbing layer made of carbonyl iron powder (CIP) have proven to be very suitable. A good heating of large particle volumes is possible in superposed electromagnetic fields (e.g. a regular microwave oven). The maximum heating rate increases with smaller diameters of the CIP. Experiments in a rectangular resonator showed a more effective heating in the electric field maximum but also revealed a tendency to thermal runaway. In this case, a self accelerating and uncontrollable heating destroys the MIP layer. Heating in the magnetic field maximum is not as efficient but allows safe operation at sufficient efficiency.

For the application investigated in this work the combination of a rectangular resonator and small CIP (type HQ, $d_{50}=2 \text{ }\mu\text{m}$) heated in the magnetic field maximum is preferred to achieve good heating rates and avoid thermal runaways.

Danksagung

Ganz besonderen Dank möchte ich meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. Peter Elsner aussprechen. Seine Bereitschaft, eine interdisziplinäre Forschung wie diese zu unterstützen, hat diese Arbeit erst möglich gemacht. Herrn Prof. Dr.-Ing. John Jelonnek vom Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik des KIT danke ich für die Übernahme des Korreferats und die vielen Ideen und Anregungen während dieser Arbeit, sowie die Möglichkeit, am IHM Experimente durchzuführen.

Herrn Dr. rer. nat. Horst Krause danke ich besonders für die fachliche Betreuung als Produktbereichsleiter, die zahllosen Gespräche und fortwährende Unterstützung während der gesamten Zeit der Promotion.

Herrn Matthias Graf und Herrn Sascha Baumann sowie der gesamten Mikrowellen-Arbeitsgruppe danke ich für die gute Zusammenarbeit, die Simulationen und die Hilfestellungen bei den experimentellen Arbeiten am ICT. Herrn M. Sc. Vasileios Ramopoulos vom IHM gebührt mein Dank für die unkomplizierte Hilfe und die Bereitschaft, Experimente am IHM vor Ort zu betreuen. Allen Kollegen aus dem Produktbereich „Energetische Materialien“ möchte ich für die vielen kleinen Hilfen danken, die sich im Laufe einer solchen Arbeit ansammeln. Besonderer Dank gilt außerdem den Mitarbeitern meiner Arbeitsgruppe „Stabilität und Alterung“, die meine zeitliche Einschränkung durch die Promotion erdulden mussten.

Abschließend möchte ich meiner Frau für die Geduld und Unterstützung – insbesondere während der Zeit des Schreibens der Dissertation – danken, ohne die diese Arbeit so nicht möglich gewesen wäre.

Karlsbad, im Oktober 2020

Moritz Heil

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	1
1 Einleitung	3
2 Molekular geprägte Polymere	7
2.1 Zielsetzung molekular geprägter Polymere	7
2.2 Konzept und Stand der Technik	7
2.3 Anwendung von MIPs in der Gasphase im Rahmen dieser Promotion	11
2.3.1 Auswahl des Polymersystems	11
2.3.2 Auslegung für große Volumenströme	12
2.3.3 Schnelle und präzise Aufheizung durch Mikrowellenabsorption	12
2.4 Erzeugung und Messung gasförmiger Probenspuren	13
2.4.1 Aufbau der Messkette	13
2.4.2 Charakterisierung von TNT-MIPs für gasförmige Beladung	16
2.4.3 Durchführung einer Messung	18
2.5 Synthese und Charakterisierung molekular geprägter Polymere	19
2.6 Massenspektrometrische Untersuchung	20
2.6.1 Kalibrierung der Messkette Thermodesorber-GC-ToF	24
2.6.2 Kalibrierung des TNT-Ofens	24
2.6.3 Kommerzieller Tenax-Adsorber als Vergleich	25
2.6.4 Einfluss der Prägung und des Monomers auf das Adsorptionsverhalten der MIPs	25
2.6.5 Beschreibung der TNT-Adsorption	28
2.6.6 Kreuzselektivität	37
2.7 Zusammenfassung	42
3 Mikrowellenaktive Schichten	43
3.1 Grundlagen der Mikrowellenerwärmung	43
3.1.1 Einleitung	43
3.1.2 Dielektrische Erwärmung	44
3.1.3 Magnetische Erwärmung	45
3.2 Voruntersuchung planarer Schichten	47
3.3 Mikrowellenaktive Beschichtung von Kugeln	53
3.3.1 Auslegung der Adsorberpartikel und Auswahl des Kernmaterials	53

3.3.2	Herstellung	57
3.3.3	Charakterisierung der Schichtdicke	60
3.3.4	Charakterisierung der dielektrischen und magnetischen Eigenschaften	66
3.4	Mikrowellenerwärmung	71
3.4.1	Temperaturmodell	71
3.4.2	Erwärmung in einem handelsüblichen Mikrowellenofen	72
3.4.3	Rechteckhohlleiter	88
3.5	Zusammenfassung	102
4	Herstellung kombinierter Partikel als Machbarkeitsstudie	105
5	Zusammenfassung und Ausblick	107
A	Anhang	109
A.1	Synthese der MIP-Partikel	109
A.2	REM-Aufnahmen der molekular geprägten Polymere	110
A.3	Charakterisierung der molekular geprägten Polymere	117
A.3.1	Glättung und Mittelung der Kurven	117
A.3.2	Zusammengesetzte Kurven	123
A.4	Daten zu Kernmaterialien	125
A.5	Extrapolierte Erwärmung der Proben in der Industriemikrowelle	128
	Abbildungsverzeichnis	137
	Tabellenverzeichnis	143
	Symbolverzeichnis	145
	Literaturverzeichnis	149

Abkürzungsverzeichnis

AA Acrylamid

AIBN Azobis(isobutyronitril), 2,2'-azobis-(2-methylpropionitril)

ANOVA Analysis of Variance

BET Brunauer-Emmett-Teller

CIP Carbonyleisenpulver

CT Computertomographie

DMNB Dimethyldinitrobutan

DNT 2,4- bzw. 2,6-Dinitrotoluol

EGDMA Ethylenglykoldimethacrylat

EI Elektronenstoß-Ionisation

GC Gaschromatograph

HPLC Hochdruckflüssigkeitschromatographie

ICT Institut für Chemische Technologie

IHM Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik

IMS Ionenmobilitätsspektrometer

ITUC Institut für Technische Chemie und Umweltchemie

KIT Karlsruher Institut für Technologie

MAA Methacrylsäure

MAAM Methacrylamid

MIP molecularly imprinted polymer, Plural MIPs

MISPE molecularly imprinted solid phase extraction

MS Massenspektrometer

NIP Non-imprinted polymer

NIST National Institute of Standards and Technology

PE Polyethylen

PEG Polyethylenglykol

PP Polypropylen

ppb parts per billion

ppq parts per quadrillion

ppt parts per trillion

PTFE Polytetrafluorethylen, Teflon®

REM Rasterelektronenmikroskopie

REST Remote Explosive Scent Training

rpm rounds per minute

RT Retentionszeit

SAW surface accoustic wave

SPR surface plasmon resonance

TNT 2,4,6-Trinitrotoluol

ToF Time-of-Flight-Massenspektrometer

TRIM Trimethylpropantrimethacrylat

1 Einleitung

Durch den globalen Warenverkehr steigen die weltweit transportierten Gütermengen stetig an. Für das Jahr 2018 wurde in Deutschland ein Gesamtvolumen von über 4,9 Mio. t allein im Luftfrachtverkehr ermittelt¹. Die Kontrolle dieser Güter auf gefährliche Fracht wie zum Beispiel Sprengstoffe ist angesichts dieser Mengen eine große Herausforderung. Ziel dieser Arbeit ist es, die Grundlage für ein analytisches Verfahren zu legen, mit dem Luftfracht schnell und zuverlässig auf Sprengstoffe - zum Beispiel 2,4,6-Trinitrotoluol (TNT) - überprüft werden kann. In der Praxis wird diese Aufgabe bislang bevorzugt von Sprengstoff-Spürhunden übernommen. Die Vorteile von Spürhunden sind die hohe Empfindlichkeit, die es ermöglicht, geringe Sprengstoffspuren aufzuspüren sowie die Abrichtung auf mehrere verschiedene Sprengstoffe. Außerdem ist ein flexibler Einsatz - zum Beispiel Einsatz als Drogenhunde - oder eine schnelle Verlegung an andere Orte möglich. Dies ist insbesondere von Vorteil im Fall von Bombendrohungen an Orten, an denen keine Infrastruktur zur Detektion von Sprengstoffen vorhanden ist. Diesen Vorzügen stehen jedoch auch Nachteile gegenüber: Spürhunde haben nur eine begrenzte Einsatzzeit, bis sie eine Pause benötigen; die enge Bindung an den jeweiligen Hundeführer führt dazu, dass im Bedarfsfall ein Hund nicht mit einem anderen Hundeführer eingesetzt werden kann. Dazu kommen die schwankende Tagesform von Hund und Hundeführer sowie hohe laufende Kosten. Die Alternative hierzu ist ein Nachweis der Sprengstoffe mit bereits etablierter, instrumenteller Analytik. Dazu ist es notwendig, eine ausreichende Menge des Sprengstoffes zum analytischen Nachweis bereitzustellen. Grundsätzlich gibt es zwei Techniken der Probennahme für die Detektion von Sprengstoffen:

1. Die Probennahme durch Wischproben, bei denen Oberflächenanhaftungen von Sprengstoff mit einem Probenträger aufgenommen werden. Dieser Probenträger wird anschließend analysiert.
2. Die Probennahme durch Entnahme einer Gasprobe, in der anschließend möglicherweise vorhandene Sprengstoffmoleküle nachgewiesen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Möglichkeit untersucht, TNT in der Gasphase von Luftfrachtcontainern aufzuspüren. Die Probennahme aus der Gasphase wird dabei als bevorzugte Technik gewählt, da eine manuelle Inspektion jedes Containers mit Wischprobennahme sehr aufwendig und damit kostenintensiv ist. Um mit dieser Technik verlässliche Ergebnisse zu erhalten, sind drei wesentliche Problemstellungen zu bearbeiten:

1. Detektion kleiner Stoffmengen mit sehr niedrigen Dampfdrücken

Die Gleichgewichtskonzentration von TNT in der Gasphase beträgt unter Normalbedingungen 6 parts per billion (ppb). In realistischen Szenarien, bei denen der Explosivstoff verpackt ist und durch Luftbewegung (zum Beispiel Wind oder Ventilation) kein gesättigtes Gleichgewicht zustande kommt, sinkt die tatsächliche Konzentration in der Gasphase stark ab, je nach Art der Verpackung des TNT um 2-4 Größenordnungen [15] in den Bereich parts per trillion (ppt) oder parts

¹ Quelle: Statistisches Bundesamt

per quadrillion (ppq). Diese Konzentrationen können nicht mehr direkt gemessen werden, daher muss zunächst durch ein Probennahmeverfahren TNT angereichert werden, so dass eine ausreichende Menge für die Detektion bereitgestellt wird. In der instrumentellen Analytik gibt es für diesen Zweck eine Reihe verschiedener Adsorbentechniken und -materialien. Meist nehmen die hierbei eingesetzten Breitbandadsorber jedoch eine Vielzahl der in der Gasphase vorhandenen Stoffe auf, wodurch neben TNT auch andere Moleküle adsorbiert werden und diese im analytischen Nachweis TNT überlagern, wodurch eine verlässliche Analyse erschwert wird. Eine Alternative zu diesen Breitbandadsorbern bilden mit TNT molekular geprägte Polymere (molecularly imprinted polymer, Plural MIPs (MIP)). Diese nehmen bevorzugt TNT aus der Gasphase auf, während andere Substanzen sich deutlich schlechter am MIP anlagern. Durch thermische Desorption wird das TNT wieder freigesetzt und in dieser Arbeit massenspektrometrisch nachgewiesen. Das Detektionslimit des hier verwendeten Systems, bestehend aus Gaschromatograph (GC) mit nachgeschaltetem Massenspektrometer (MS), liegt bei etwa 280 ppt TNT, entsprechend 2,9 pg TNT pro ml Luft. In dieser Arbeit wird mit einer TNT-Konzentration von 126 ppb im Testgas gearbeitet. Damit werden verschiedene MIP hinsichtlich ihrer Adsorptionscharakteristik untersucht und mit Tenax als üblichem Breitbandadsorber verglichen. Das analytische Verfahren, das in dieser Arbeit verwendet wird, benötigt etwa 6 Minuten. Da die bisherige Kontrolle etwa acht bis zehn Minuten in Anspruch nimmt (siehe dazu auch Abschnitt 3.3.1), soll der gesamte Zyklus aus Probennahme und instrumentellem Nachweis nicht länger dauern. Diese zeitlichen Beschränkungen müssen in den folgenden Schritten berücksichtigt werden.

2. Durchsatz großer Volumina

Zur Detektion ist eine Mindestmasse von 1 ng TNT empfehlenswert. Um diese Menge bereitzustellen, muss eine entsprechende Menge Luft aus dem Container angesaugt und mit MIP in Kontakt gebracht werden, so dass eine Adsorption stattfinden kann. Da Probennahmezeiten von weniger als zwei Minuten notwendig sind, muss ein entsprechend großer Volumenstrom von mind. 300 l/min gewährleistet sein. Die MIP-Adsorberpartikel müssen darauf ausgelegt sein, diese Volumenströme zuzulassen. Die Schüttungen aus diesen Adsorberpartikeln müssen dann schnell und gleichmäßig erwärmt werden, um einen instrumentellen Nachweis zu ermöglichen.

3. Schnelle Aufheizung

Für die Aufheizung des Adsorbers auf 150 °C ist ein Zeitrahmen von 30 s bis 1 min gegeben. Die gleichmäßige Aufheizung der Schüttung aus Adsorberpartikeln in der vorgegebenen Zeit ist mit herkömmlichen Methoden (konduktive Heizung durch Heizmantel, konvektives Durchströmen mit Heißluft oder ähnliche Methoden) nicht oder nur mit erheblichem Aufwand zu erreichen. Hier ist volumetrisches Erhitzen, zum Beispiel durch Induktion oder Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern im Mikrowellenbereich, die Methode der Wahl. Dabei wurde die Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern im Mikrowellenbereich als bevorzugte Methode gewählt, da verschiedene Frequenzbereiche eingesetzt werden können und kommerzielle Quellen sowie entsprechende Wellenleiter günstig erhältlich sind. Die Wellenleiter erlauben es, die Mikrowellenstrahlung sicher und gebündelt an einem Ort bereitzustellen, so dass Probennahme und thermische Mikrowellen-Desorption mit nachfolgender Analyse räumlich voneinander getrennt sind. Dadurch kann die Probennahme im oder am Container erfolgen, so dass nur ein Gerät (Sauger) zum Erzeugen des Vo-

lumenstroms vor Ort notwendig ist, aber keine Mikrowellenquellen oder empfindliche analytische Ausrüstung mitgeführt werden muss.

Zielsetzung ist die Erarbeitung der Grundlagen eines Prototypen für die Detektion luftgetragener Spurenstoffe durch spezifische Anreicherung mit schneller Desorption des angereicherten Stoffes für konventionelle Analysemethoden. Diese Arbeit wird am Beispiel MIP-Partikel als Adsorber, TNT als Modellsprengstoff und Absorption von Mikrowellenstrahlung als Methode der schnellen thermischen Desorption durchgeführt.

2 Molekular geprägte Polymere

2.1 Zielsetzung molekular geprägter Polymere

Beim analytischen Nachweis von TNT in der Gasphase eines Luftfrachtcontainers sind folgende Faktoren zu berücksichtigen:

- TNT hat bei Normalbedingungen einen Dampfdruck von etwa 6 ppb in der Gasphase.
- Zahlreiche andere Moleküle liegen in wesentlich höherer Konzentration vor.
- Andere Moleküle können den instrumentellen Nachweis von TNT stören.

Um diese Probleme zu lösen, werden in dieser Arbeit molekulspezifische Adsorber in Form molekular geprägter Polymere (MIPs) eingesetzt. Diese wurden am Fraunhofer Institut für Chemische Technologie (ICT) entwickelt [10, 8] und werden in dieser Arbeit hinsichtlich ihrer Adsorptionseigenschaften in der Gasphase charakterisiert.

Üblicherweise kommen MIPs in der Flüssigphase zur Anwendung, um geringe Mengen der gesuchten Substanz anzureichern und Messungen unabhängig von der umgebenden Probenmatrix zu ermöglichen [46] und damit die Probenvorbereitung zu vereinfachen. Da die Probenvorbereitung sehr arbeitsintensiv ist, kann hier der Gesamtaufwand des Nachweises erheblich verringert werden. Eine der ersten Anwendungen von MIPs war 1997 der Nachweis von Sameridin in Blutplasma [4], bei dem MIPs zur selektiven Extraktion verwendet wurden. Von diesem Ausgangspunkt wurde die Entwicklung MIPs zur Anwendung in Flüssigphase weiter vorangetrieben, wobei derzeit die sogenannten molecularly imprinted solid phase extraction (MISPE) [45] die technisch am weitesten fortgeschrittene Anwendung ist.

2.2 Konzept und Stand der Technik

Die Idee, die Selektivität natürlicher Systeme (zum Beispiel Antikörper oder Enzyme) mit der Robustheit von Polymersystemen zu verbinden, führte Anfang der 1990er Jahre zur Entwicklung der molekular geprägten Polymere [16, 32, 41, 25]. Abbildung 2.1 zeigt schematisch den Mechanismus der MIP-Synthese.

Das Zielmolekül (*Templat*) soll vom Polymer bevorzugt adsorbiert werden. Dazu werden in Lösung das Templat, die sogenannten funktionalen Monomere, ein Quervernetzer sowie ein Starter für die Polymerisation vorgelegt. Das Templat ordnet sich in Lösung mit den *funktionalen Monomeren* zu einem Vor-Komplex, in dem Templat und Monomere in einer bestimmten räumlichen Anordnung gehalten werden. Dieser Vor-Komplex wird durch eine Polymerisationsreaktion mit dem Quervernetzer in ein polymeres Netzwerk eingebettet. Dadurch entsteht eine tragende Struktur, in der dieser Komplex eingebunden ist. Durch anschließende Extraktion des Templates aus dem Polymer bleibt ein Hohlraum (*Kavität*) zurück, der ein räumliches und chemisches Abbild des Templates darstellt. Die Wiedererkennung funktioniert

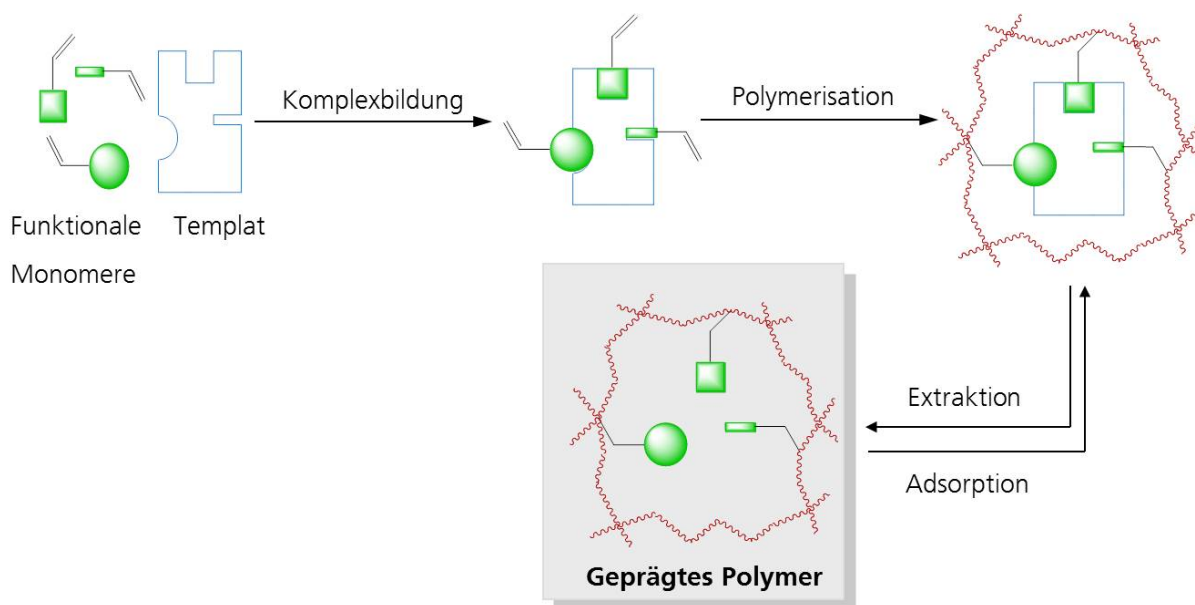


Abbildung 2.1: Schematischer Mechanismus der MIP-Synthese

nach dem Schlüssel-Schloss-Prinzip. Nur ein Molekül, das die gleiche sterische und chemische Konfiguration wie das Templat aufweist, wird adsorbiert. Grundlage hierfür ist, dass zwischen dem Templat und dem funktionalen Monomer chemische Wechselwirkungen auftreten und dass die Templatmoleküle die Kavitäten erreichen können. Dazu muss das Polymer eine poröse Struktur aufweisen, die es den Molekülen ermöglicht, sich durch das Polymer hindurch zu bewegen und in den Kavitäten adsorbiert beziehungsweise desorbiert zu werden. Daher wird die Polymerisation in Gegenwart eines sogenannten Porogens durchgeführt, das für eine offene Grundstruktur des Polymers sorgen soll. Dabei ist zu berücksichtigen, dass abhängig davon, in welchem Medium (verschiedene Lösemittel, Gasphase) das MIP schließlich eingesetzt wird, eine Volumenänderung (Schrumpfen/Aufweiten) des Polymers auftritt. Dies führt dazu, dass sich die Porosität gegenüber der Porosität bei der Synthese ändern kann und andere Diffusionskonstanten gelten.

Eine entscheidende Kenngröße des MIP ist die Selektivität, mit der das Templat gegenüber ähnlichen Molekülen bevorzugt wird. Die Selektivität wird vor allem durch die Stärke der Wechselwirkungen sowohl im Polymer als auch im Vor-Komplex beeinflusst. Je stärker die Wechselwirkungen zwischen Templat und Monomer im Vor-Komplex sind, desto stärker sind auch die Wechselwirkungen im Polymer und desto größer ist die Selektivität [59, 24]. Daraus ergeben sich Konsequenzen für die Wahl des Templates und die Art der Polymerisation:

- Die Wechselwirkung im Vor-Komplex kann geschwächt werden, indem sich zwischen den Templatmolekülen Wechselwirkungen ausbilden. Die schwächeren Wechselwirkungen im Vor-Komplex verringern die Selektivität des MIP bis dahin, dass keine Selektivität und bevorzugte Adsorption auftritt [13]. Die Wechselwirkung des Templates mit den Monomeren *muss* stärker sein als mögliche Wechselwirkungen innerhalb oder zwischen den Templatmolekülen. Templat und Monomer sind dementsprechend zu wählen. Zu hohe Templatkonzentration oder gar Templatüberschuss ist zu vermeiden, um konkurrierende Templat-Templat-Wechselwirkungen zu vermeiden.

- Das Templat und der Vor-Komplex dürfen (außer den zur Einbindung in das Polymer notwendigen der außenliegenden Doppelbindungen der Monomere) nicht durch die Polymerisationsreaktion angegriffen werden. Andernfalls werden unspezifische Komplex-Fragmente eingebunden, die - wenn überhaupt - eine sehr eingeschränkte Selektivität im Vergleich zu einem ungestört polymerisierten MIP aufweisen [24].

Für die MIP-Synthese dürfen daher nicht zu empfindliche Template und Monomere gewählt werden. Die hier untersuchten Stoffe (TNT als Templat; Acrylamid, Methacrylsäure und Methacrylamid als Monomere) sind chemisch ausreichend robust.

Daneben gibt es weitere Faktoren, durch die unterschiedliche Adsorptionsstellen im MIP entstehen können:

1. Durch den relativ geringen Gehalt an Templat und die amorphe Struktur des Polymers ist die Copolymerisation ein zufälliger Prozess, in dem sich die Polymerketten um das Templat herum anordnen [28]. Die einzelnen Kavitäten sind dadurch unterschiedlich quervernetzt, was zu unterschiedlichen Affinitäten und Adsorptionskonstanten führt.
Um diesen Effekt zu vermeiden, sollte die Templatkonzentration nicht zu gering sein. Daraus ergibt sich ein Konflikt mit der Forderung, keine zu hohen Templatkonzentrationen zu verwenden, um den Templat-Monomer-Komplex nicht abzuschwächen. Hier muss zwischen beiden Faktoren abgewogen werden.
2. Das funktionale Monomer wird im Überschuss zugegeben. Damit soll eine möglichst vollständige Verlagerung des Gleichgewichts auf die Seite des Vor-Komplexes erreicht werden. Durch (teilweisen) Zerfall der Vor-Komplexe entstehen bei der Polymerisation unterschiedliche Adsorptionsstellen.
3. Bei der selektiven Adsorption können durch Wechselwirkung von Templat-Molekülen auf benachbarten Adsorptionspositionen Templat-Cluster mit anderen Eigenschaften entstehen.
4. Durch Extraktion des Templats mit Lösemittel können die Bindungsstellen räumlich kollabieren. Durch die Polymerisation im Lösemittel, das anschließende Trocknen und den Einsatz in Flüssigphase schrumpft bzw. weitet sich das Polymer, was zu Änderungen der Morphologie führt.

MIPs werden in zwei Klassen unterteilt:

- Nicht-kovalente MIPs

Hier wird der Templat-Monomer-Komplex durch nicht-kovalente Wechselwirkungen (z. B. Wasserstoff-Brücken oder Dipol-Wechselwirkungen) gebildet. Diese Bindungen sind relativ schwach und gleichgewichtsgesteuert [46], weshalb das Gleichgewicht bei der Komplexbildung durch einen Monomerüberschuss in Richtung des Komplexes verschoben wird (Prinzip von Le Châtelier). Dies begünstigt jedoch gleichzeitig die Bildung unspezifischer Bindungsstellen. Der Vorteil dieser Methode ist die große Auswahl und Verfügbarkeit funktionaler Monomere sowie die einfache Synthese, so dass die Herstellung dieser MIPs heute die am weitesten verbreitete Methode ist.

- Kovalente MIPs

Der Templat-Monomer-Komplex wird durch kovalente Bindungen gebildet. Die Auswahl mög-

licher kovalenter MIP-Systeme ist aufgrund der Anforderungen an das chemische System sehr eingeschränkt.

Die hier untersuchten MIPs sind nicht-kovalente MIPs.

Die oben beschriebenen unterschiedlichen Adsorptionsstellen treten verstärkt bei nicht-kovalenten MIPs auf [22]. Bei verschiedenen Untersuchungen [11, 24] hat sich gezeigt, dass diese Adsorptionsstellen unterschiedliche Adsorptionsenergien und -konstanten haben [36]. Dies führt bei MIPs zu Kreuzselektivität [3] und zur unspezifischen Adsorption des Templats an ungeprägten Kontrollpolymeren [20]. Dieser Punkt wird in Kapitel 2 eingehender untersucht.

Durch das polymere Grundgerüst entsteht ein mechanisch, thermisch und chemisch über einen weiten pH-Bereich stabiles Gerüst, das nach Extraktion des Templats aus dem Polymer über eine spezifische Adsorptionsfähigkeit verfügt, mit dem das gewählte Templat von anderen Verbindungen ähnlicher chemischer Struktur unterschieden werden kann. Die Wechselwirkung zwischen Zielmolekül und Polymer ist dabei sehr komplex. Verschiedene chemische Wechselwirkungen können einzeln oder im Zusammenspiel den Vorgang beeinflussen. Die Aufnahme des Zielmoleküls wird hier unabhängig vom tatsächlichen Mechanismus als *Adsorption* bezeichnet, auch wenn dieser Begriff die tatsächlichen Vorgänge nur unzureichend und vereinfachend beschreibt. Für die Beschreibung dieses Vorgangs existieren verschiedene Modelle, von denen hier die Langmuir- sowie die Freundlich-Isotherme zur Beschreibung herangezogen werden. Die Langmuir-Isotherme ist aufgrund ihrer Annahmen (homogene Verteilung der Bindungsenergien, Wechselwirkung eines Templats mit genau einer Adsorptionsstelle) nicht für MIPs in Flüssigphase geeignet [36]. Die Erweiterung dieses Modells zum Bi-Langmuir-Modell, um mehrere Arten von Adsorptionsstellen zu beschreiben, ermöglicht aber die Beschreibung von MIPs [26]. Ein weiteres Modell, das die Heterogenität des MIP mitberücksichtigt, ist die empirische Freundlich-Isotherme [48], die ebenfalls eine mögliche Heterogenität der Adsorptionsstellen berücksichtigt. Darüber hinaus gibt es die Langmuir-Freundlich-Isotherme als Hybrid-Modell [48, 40].

Ursprünglich wurden MIPs für biologische Systeme entwickelt [41, 25, 16], um – wie oben erwähnt – strukturell sehr ähnliche Moleküle wie beispielsweise Enantiomere zu trennen, bei denen natürliche Systeme nicht verfügbar, teuer oder zu instabil sind. Durch die molekulare Prägung ist es gelungen, eine mit natürlichen Systemen vergleichbare Selektivität zu erreichen, ohne die Nachteile der biologischen Systeme zu teilen. Hervorzuheben sind hier insbesondere die chemische Stabilität (zum Beispiel der Einsatz in einem breiten pH-Bereich), die thermische Stabilität (Temperaturverträglichkeit bis 200 °C) und die mechanische Stabilität (Abriebfestigkeit oder ähnlichem). Hier sind die MIPs biologischen Systemen deutlich überlegen.

Diese spezifische Adsorption macht die MIPs potentiell geeignet zur Verwendung in der Spurendetektion, zum Beispiel in der Luftfrachtkontrolle. Sie können als Vorkonzentrator verschiedenen Techniken vorgeschaltet werden, um eine Steigerung der Selektivität und/oder der Sensitivität zu erreichen. Eine Substanz, deren Konzentration unterhalb der Detektionsgrenze der eingesetzten Analytik liegt, wird auf dem MIP angereichert. Damit ist es möglich, durch Anreicherung des Templats auf dem Adsorber ausreichend Substanz zu erhalten, um bei der Desorption das Detektionslimit zu erreichen. Die Desorption bedingt dabei eine Aufhebung der Wechselwirkungen zwischen Templat und MIP, daher sind für die thermische Desorption Dipol-Dipol-Wechselwirkungen bevorzugt, da hier die zur Überwindung der Wechselwirkung notwendige Energie leicht durch thermische Energie bereitgestellt werden kann. Kova-

lente MIP sind für diese Anwendung ungeeignet; das Aufbrechen der Bindungen wäre für diesen Fall zu aufwendig. Bislang ist in der Gasphase die Adsorption und Desorption von TNT auf MIPs nachgewiesen [10, 8, 9]. Auf dieser Grundlage wurden in dieser Arbeit die MIPs für Gasphasenanwendung charakterisiert, die Adsorptionskinetik modelliert und die Adsorber für den analytischen Einsatz modifiziert. Es existieren weitere mögliche Adsorbermaterialien, die hier jedoch nicht untersucht wurden:

- Zeolithe sind chemisch sehr robust, die Trennleistung beruht jedoch ausschließlich auf der Molekülgröße und nicht den chemischen Eigenschaften,
- Immunoassays weisen sehr hohe Spezifität auf, sind aber chemisch und mechanisch weniger stabil als MIPs.

Erforscht wurden MIPs in Kombination mit einer Vielzahl von Analysesystemen. Erwähnt seien hier einige Arbeiten, in denen MIPs in Verbindung mit elektrochemischen Sensoren zum Beispiel Cyclovoltammetrie [1, 2], optischen Methoden wie Interferenz-Spektroskopie [5], Raman-Spektroskopie [6] oder Evaneszenz-Spektroskopie [49] sowie oberflächensensitiven Sensoren wie Oberflächen-Plasmonen-Resonanz (surface plasmon resonance (SPR)) [37, 31], Rasterkraftmikroskopie [17] und akustischen Oberflächenwellen (surface acoustic wave (SAW)) [33] eingesetzt werden.

2.3 Anwendung von MIPs in der Gasphase im Rahmen dieser Promotion

Diese Arbeiten in der Literatur beziehen sich jedoch immer auf den Einsatz von MIPs in flüssigen Medien, wohingegen über Gasphasenanwendungen von molekular geprägten Polymeren nur sehr selten berichtet wird. In vorherigen Arbeiten des Fraunhofer ICT [10, 8] wurden MIPs für den Einsatz in der Gasphase entwickelt und kamen als funktionale Schichten auf Quarzmikrowaagen zum Einsatz, bei denen die Aufnahme von TNT gravimetrisch bestimmt wurde. Auf Basis dieser MIPs wurden im BMBF-Projekt „EXAKT“ partikuläre Komposit-Adsorber entwickelt, die über eine aktive MIP-Außenschicht verfügen, welche selektiv TNT aus der Gasphase aufnimmt [9].

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde die Adsorptionskinetik dieser Partikel charakterisiert und die Adsorber anschließend für den Durchsatz großer Gasmengen ausgelegt und entsprechend modifiziert (Abschnitt 3.3.1).

2.3.1 Auswahl des Polymersystems

Als chemisches Grundgerüst für das Polymersystem kommen zwei Quervernetzer in Frage: Ethylenglykoldimethacrylat (EGDMA) und Trimethylpropantrimethacrylat (TRIM). Beide Systeme dienen häufig als Grundgerüst in der MIP-Synthese. In dieser Arbeit wird EGDMA verwendet, da es nicht mit dem Templat reagiert [44]. Es existieren zahlreiche Veröffentlichungen, in denen EGDMA-Systeme in Flüssigphase verwendet wurden, zum Beispiel für 2-Aminopyridin [22]. Von besonderem Interesse ist der Einsatz eines Messsystems, das dem hier verwendeten stark ähnelt. Es handelt sich dabei um eine Messkette bestehend aus einer thermischen Desorptionseinheit, die zuvor in flüssiger Umgebung beladene MIPs erhitzt, sowie einen nachgeschalteten Gaschromatographen mit Massenspektrometer [22, 14]. Die in der vorliegenden Arbeit verwendete instrumentelle Analytik ist daher für die Aufgabe der Charakterisierung von MIPs geeignet.

2.3.2 Auslegung für große Volumenströme

Im Anwendungsfall der Luftfrachtkontrolle muss ein großes Luftvolumen ($> 1 \text{ m}^3$, $\approx 20 \%$ des Volumens eines LD3-Containers) innerhalb kurzer Zeit abgesaugt und durch eine Schüttung aus MIP-Partikeln geleitet werden, damit gasförmige TNT-Spuren adsorbiert werden können. Wie in Abschnitt 3.3.1 noch gezeigt werden wird, sind dazu Volumenströme von $300 \frac{1}{\text{min}}$ notwendig. Die im EXAKT-Projekt entwickelten MIP-Partikel lassen diese Volumenströme nicht zu. Daher wurden die Adsorberpartikel für diesen Fall neu ausgelegt.

2.3.3 Schnelle und präzise Aufheizung durch Mikrowellenabsorption

Eine mikrowellenabsorbierende Schicht wurde entwickelt und charakterisiert. Damit ist es möglich, Schüttungen entsprechend modifizierter Adsorberpartikel mit MIP innerhalb weniger Sekunden kontrolliert auf die notwendige Desorptionstemperatur von $180 \text{ }^\circ\text{C}$ zu bringen. Dabei ergibt sich ein Kern-Schale-Schale-Aufbau, bei dem ein Partikel mit inertem Kern (um die notwendige Partikelgröße sicherzustellen) mit einer mikrowellenabsorbierenden Schicht versehen ist. Diese erwärmt bei der Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern die zweite Schale, ein MIP-Schicht, die als spezifischer Adsorber dient (Abbildung 2.2).

Die beim thermischen Desorbieren entstehenden gasförmigen Substanzen werden durch den GC getrennt und im Time-of-Flight-Massenspektrometer (ToF) identifiziert und quantifiziert.

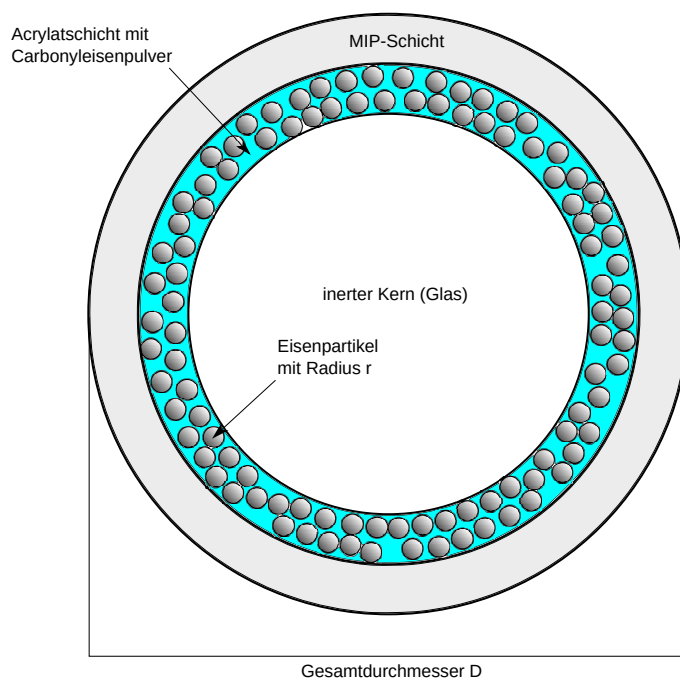


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau eines Adsorberpartikels mit Kern, mikrowellenaktiver Schicht und MIP-Schicht

Ein wesentliches Element des Adsorberpartikels ist die äußerste MIP-Schicht, deren Aufgabe die selektive Adsorption des TNT aus der Gasphase ist. Die hier untersuchten Partikel wurden im Rahmen des EXAKT-Projektes hergestellt [9] (siehe Abschnitt 2.5) und bestehen aus einem inertem Siliziumdioxid-

Kern und der MIP-Schicht. Die Selektivität und die Adsorptionskinetik der MIP-Schicht wird in diesem Kapitel untersucht.

Diese kleinen Partikel wurden in einem Thermodesorber charakterisiert. Dabei wird ein Probenvolumen von $0,05 \text{ cm}^3$ (Abbildung 2.3) zunächst einem TNT-haltigen Gasstrom ausgesetzt und anschließend mittels Heizdraht auf $180 \text{ }^\circ\text{C}$ Desorptionstemperatur gebracht. Die Erwärmung durch Heizdraht (konduktive Erwärmung) ist jedoch nur für kleine Probengrößen gut geeignet. Größere Proben (50 cm^3) können mit Heizdraht oder -mantel nur sehr langsam gleichmäßig erwärmt werden. Für diese Probengrößen, die zur Untersuchung von Luftfracht notwendig sind (Abschnitt 3.3.1), ist diese Methode daher ungeeignet. Hier wird auf Erwärmung durch Absorption elektromagnetischer Felder zurückgegriffen, um eine schnelle und gleichmäßige (also volumetrische Erwärmung) zu gewährleisten (siehe Kapitel 3).

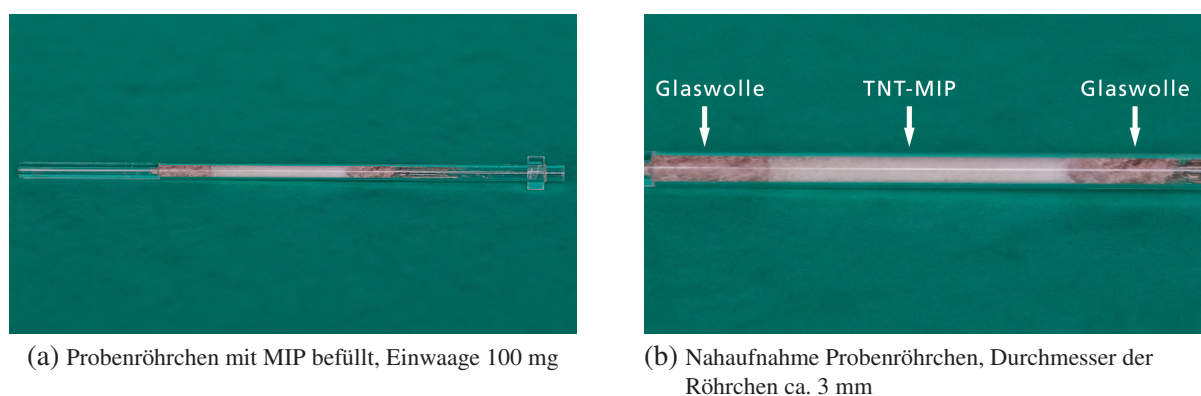


Abbildung 2.3: MIP-gefüllte Probenröhrchen für den Thermodesorber

2.4 Erzeugung und Messung gasförmiger Probenspuren

2.4.1 Aufbau der Messkette

Die Messkette, mit der der Nachweis der molekularen Prägung dieser Partikel erbracht wurde, ist in Abbildung 2.4, Detailaufnahmen des Thermodesorbers sind in Abbildung 2.5 zu sehen. Sie zeigen die Probenröhrchen oder sogenannten Fallen („coldtraps“ oder „traps“) (Abbildung 2.3), in denen sich die zu untersuchenden molekular geprägten Polymere befinden. Diese Fallen werden im Messbetrieb abwechselnd mit Gas durchströmt und gemessen, wodurch ein kontinuierlicher Messbetrieb möglich wird.

Die Messkette selbst besteht aus einem beheizten TNT-Generator zur Bereitstellung eines Gasstroms mit definierter TNT-Konzentration, einem Thermodesorber zur Ad- und Desorption des TNT auf den MIPs, einem GC zur Trennung der beim Erhitzen aus den MIPs austretenden Substanzen sowie einem Flugzeit-Massenspektrometer zur Identifikation und Quantifizierung der einzelnen Substanzen.

- Als Quelle für gasförmige TNT-Spuren dient ein GC-Ofen (Agilent 5890 Series). Als TNT-Reservoir dienen Glaskugeln, auf die TNT in Lösung aufgebracht und das Lösemittel anschließend verdampft wird. Dadurch entsteht eine TNT-Schicht auf den Glaskugeln. Die TNT-beschichteten Kugeln werden in einem Rohrstück an die Zuleitung angeschlossen. Das Rohrstück wird bei konstant $45 \text{ }^\circ\text{C}$ mit Stickstoff durchströmt, der durch einen Massenflussregler bei $30 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$ gehalten wird, so dass eine gleichbleibende TNT-Konzentration im Stickstoff erreicht wird. Dieses Referenz-

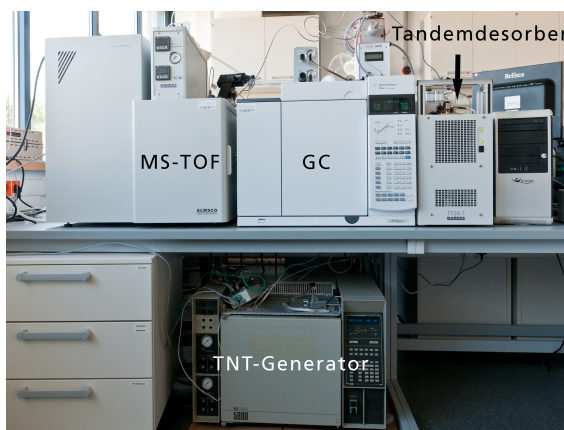
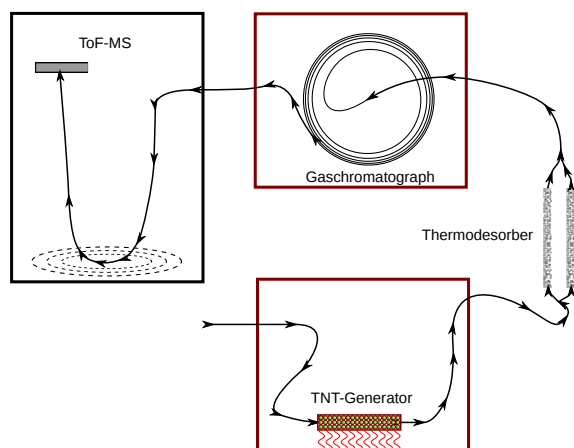
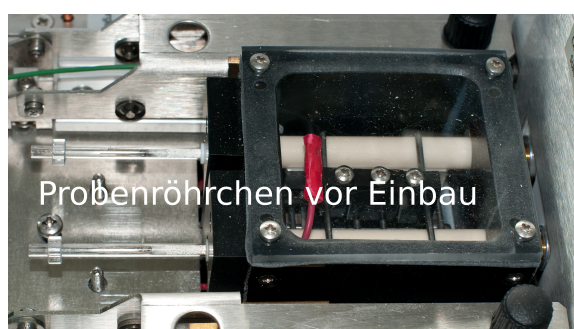
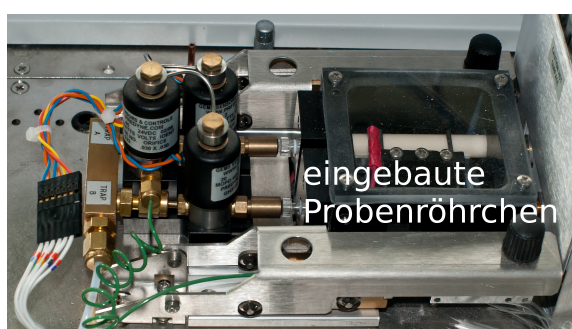


Abbildung 2.4: Aufbau der Messkette, schematisch und apparativ



(a) Einbau der Traps



(b) Traps eingebaut

Abbildung 2.5: Einbau der MIP-Probenröhrchen in den Thermodesorber

renzgas wird durch regelmäßige Kontrollmessungen (Adsorption auf Tenax als Referenzmaterial und nachfolgende Analyse mit Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC)) analysiert und zeigt einen TNT-Gehalt von $55,4 \frac{\mu\text{g TNT}}{24\text{h}}$, entsprechend $1,28 \frac{\text{ng TNT}}{\text{ml N}_2}$ oder 126 ppb. Tenax ist ein in der Gaschromatographie häufig verwendeter, unspezifischer Adsorber mit sehr guten Adsorptions- und thermischen Eigenschaften aus 2,6-Diphenyl-p-phenylenoxid.

- In einem Thermodesorber des Typs TT24/7 der Firma Markes International durchströmt der TNT-beladene Stickstoff zwei Probenröhrchen, die mit einem Adsorber (zum Beispiel Tenax oder MIP) gefüllt sind. Jeweils eines der beiden Probenröhrchen wird vom Stickstoff durchströmt ("beladen"), während das andere aufgeheizt wird und das gesamte Adsorbat an den GC zur Analyse abgibt. Sobald ein Analysezyklus beendet ist, wird das neu beladene Probenröhrchen geheizt und das eben ausgeheizte Probenröhrchen frisch beladen. Durch diesen Tandembetrieb ist die unterbrechungsfreie Analyse eines Gasflusses möglich. Es ergeben sich zwei Messserien, jeweils eine pro Probenröhrchen. Abbildung 2.6 zeigt schematisch die Gasströme im Thermodesorber während einer Messung. In dieser Abbildung wird Probe A gerade zur Probenahme von Gas beladen, während aus der beheizten Probe B das Gas zur Analyse an den GC überführt wird. Nach Beenden der GC-Messung werden die Ventile automatisch umgeschaltet, so dass Probe A ausgeheizt und Probe B beladen wird. Dadurch entsteht eine Messserie, bei der abwechselnd die Proben A und

B gemessen werden, so dass jede zweite Messung einem spezifischen Probenröhrchen zugeordnet werden kann.

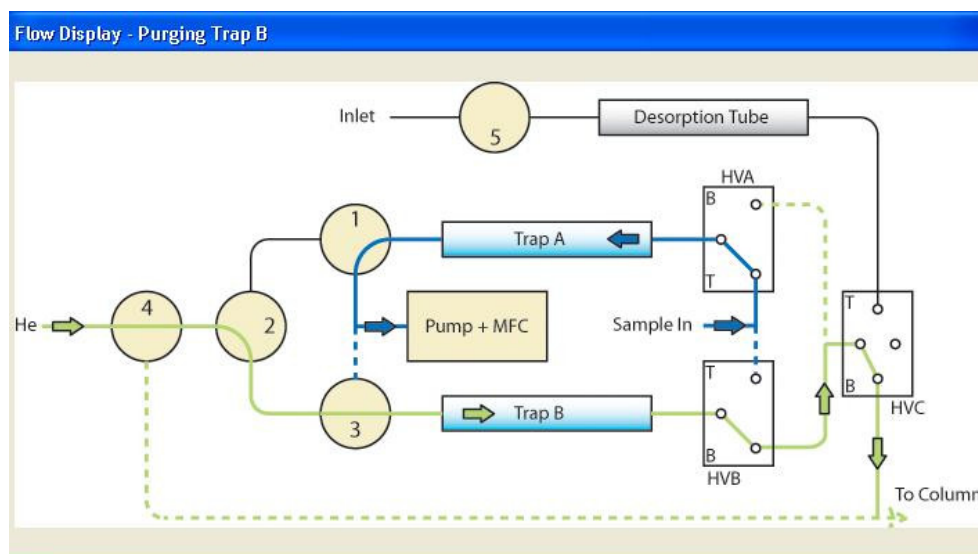


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung des Gasflusses im Thermodesorber während des Messbetriebs

- Der Gaschromatograph dient der Trennung der einzelnen Komponenten, die beim Erwärmen des MIP freigesetzt werden, wie TNT, anderen Substanzen aus der MIP-Synthese oder anderen Hintergrundsubstanzen. Hier kam ein Agilent 7890A Series GC mit einer Rxi-5ms-Säule (3 m Länge, 0,25 mm Innendurchmesser, 0,25 μm Beschichtung aus 5 % Diphenyl- sowie 95 % Dimethylpolysiloxan) zum Einsatz.
- Die Identifikation und Quantifizierung wurde mit einem Flugzeit-Massenspektrometer Bench-ToF von ALMSCO durchgeführt. Die Moleküle werden durch Elektronenstoß-Ionisation (EI) mit 70 eV ionisiert. Die weitere Auswertung der Massenspektren erfolgte mit MZMine in der Version 2.21 (Tabelle 2.2). Für die quantitative Auswertung wurde mittels einer Kalibrierung sowie Referenzmessungen mit einem kommerziellen Referenzadsorber (Tenax) die Retentionszeit (RT) für TNT für die gewählten GC-Bedingungen zur Zuordnung bestimmt. Anschließend wurde aus dem Vergleich mit der Datenbank für MS-Daten des National Institute of Standards and Technology (NIST) eine Datenbank mit charakteristischen Fragmenten und den jeweiligen Retentionszeiten aufgebaut, die die Grundlage für die weitere Auswertung bildet.

Die genauen Einstellungen sämtlicher Messgeräte (Thermodesorber, GC und ToF) sind in Tabelle 2.1 aufgelistet.

Die untersuchten Partikel wurden als Kern-Schale-Partikel („Core-Shell“) aufgebaut. Dabei wird ein inerter Kern („Core“), hier SiO_2 , mit einer dünnen MIP-Schicht („Shell“) überzogen (Abbildung 2.7).

Diese dünne Schicht hat gegenüber einem reinen MIP-Partikel den Nachteil einer geringeren Adsorptionskapazität, jedoch wird die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtes zwischen Adsorption und Desorption erheblich verringert. Dadurch kann die Kinetik besser bestimmt werden und die nachträgliche Abgabe des noch im MIP vorhandenen TNT wird vermieden. Auf diese Weise werden bessere und reproduzierbarere Ergebnisse erzielt.

Tabelle 2.1: Einstellungen der in der Messkette verwendeten Geräte

Gerät	Parameter	Wert
TT24/7	$t_{\text{Sampling}} / \text{min}$	7
	$V_{\text{Sampling}} / \text{ml}$	265
	$t_{\text{purge}} / \text{min}$	1
	$T_{\text{desorb}} / ^\circ\text{C}$	280 (Tenax)
		200 (MIP)
	$t_{\text{desorb}} / \text{min}$	1 min
	$V_{\text{split}} / \text{ml}$	15 gesamt
GC	$T_{\text{init}} / ^\circ\text{C}$	100
	$t_{\text{init}} / \text{min}$	1
	$\dot{T}_{\text{ramp}} / \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$	100
	$T_{\text{final}} / \frac{^\circ\text{C}}{\text{min}}$	250
	$t_{\text{final}} / \text{min}$	3
ToF	$I_{\text{Filament}} / \text{A}$	3,5
	$U_{\text{Detektor}} / \text{V}$	-2389

2.4.2 Charakterisierung von TNT-MIPs für gasförmige Beladung

Die Besonderheit dieser Arbeit liegt in der Gasphasenanwendung der molekular geprägten Polymere. Üblicherweise werden MIPs in Flüssigphase zur selektiven Adsorption eingesetzt. Beim Einsatz von MIPs in der Gasphase sind folgende Punkte zu beachten:

- Schwierige Herstellung definierter TNT-Konzentrationen

Bei Anwendungen in der Flüssigphase ist eine definierte Konzentration durch Lösen einer bestimmten Templatmenge in einem gegebenen Lösungsmittelvolumen einfach zu erreichen. In der Gasphase ist jedoch die definierte Templat-Konzentration nicht durch Verdampfen einer bestimmten Menge TNT in einem festen Gasvolumen zu erreichen. Beim Verdampfen von TNT spielt die Verdampfungskinetik eine entscheidende Rolle. Hier wird im Stickstoffstrom gearbeitet, der als Transportmedium für das TNT vom Generator zum MIP dient. Dabei strömt der Stickstoff bei erhöhter Temperatur (45 $^\circ\text{C}$) über TNT-beschichtete Glaskugeln. Ein gewisser Teil des TNT verdampft und wird vom Stickstoff mitgeführt. Die tatsächliche TNT-Konzentration wird experimentell bestimmt, indem der Gasstrom durch ein Teströhrchen geleitet wird, welches TNT quantitativ adsorbiert. Dieses Teströhrchen wird anschließend mit Lösemittel extrahiert und der TNT-Gehalt mit HPLC bestimmt.

- Adsorption von TNT an Wandungen

In Gasströmungen tritt Adsorption der TNT-Moleküle an den Wandungen auf, die sowohl material- als auch temperaturabhängig ist. Alle Leitungen bestehen daher aus Edelstahlkapillaren, die innen-

Tabelle 2.2: Einstellungen zur Auswertung der Chromatogramme (mittels MZMine 2.21)

Prozess	Methode	Parameter	Wert
Data set filtering	Crop filter	Retention time / min	3,5 - 6
		m/z range / m/z	45 - 230
Baseline correction	Rolling Ball	wm	5
		ws	5
		Use m/z bin	yes
		bin width	1
Mass detection	Centroid	Noise level	10
Chromatogram builder	–	Min time span / min	0,01
		Min height	100
		m/z tolerance / m/z	0,1
Peak smoothing	–	Filter width/ Pts	9
Peak deconvolution	Local minimum	Threshold	50 %
		Min. RT range / min	0,05
		Min. rel. height / %	45
		Min. absolute height	100
		Ratio top / edge	0,1
		Peak duration / min	0,1 - 1
Peak alignment	Join aligner	m/z tolerance / m/z	0,1
		Weight for m/z	800
		RT tolerance / min	0,2
		Weight for RT	20
		Require same charge state	no
		Require same ID	no
		Compare isotope pattern	no

seitig mit einer speziellen Inertisierungsschicht (SilcoNert ®) versehen sind, um die Adsorption von TNT an Wandungen zu minimieren. Im Thermodesorber selbst werden ebenfalls inertisierte Edelstahlkapillaren sowie Quarzglas kapillaren als Leitung verwendet. Alle Leitungen sind beheizt, um eine Adsorption möglichst zu unterdrücken.

- Lange Equilibrierzeiten

Da alle Vorgänge im Gleichgewicht stattfinden müssen, um identische Ausgangsbedingungen für jede Messung zu haben, hängt die Veränderbarkeit der Parameter von der Equilibrierzeit des Ge-

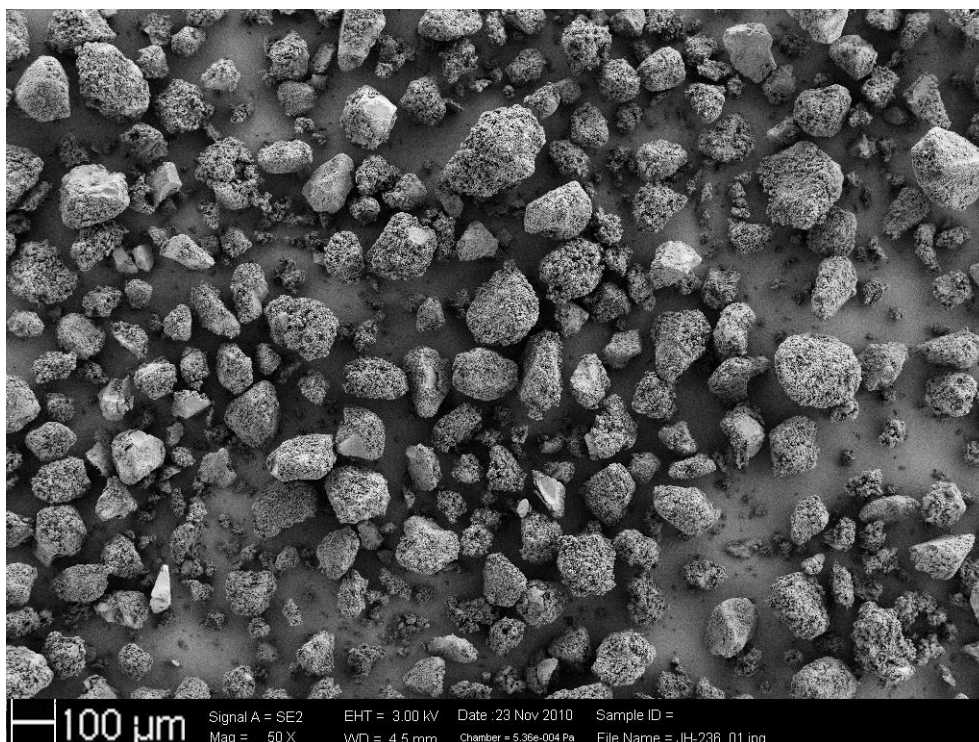


Abbildung 2.7: Rasterelektronenmikroskopie (REM)-Aufnahme eines Core-Shell-MIP. Der inerte Kern aus Siliziumdioxid gibt die Partikelform vor.

samtsystems ab. Die Zeit bis zum Erreichen des Gleichgewichtes ist sehr lang und kann mehrere Wochen betragen. Das Erreichen eines Adsorptions-Desorptions-Gleichgewichtes bei einer Core-Shell-Probe kann mehrere Tage dauern. Für einen Wechsel des Analyten in der Gasphase zur Untersuchung von Kreuzselektivität sind mehrere Wochen bis zum Erreichen des Gleichgewichts notwendig.

Um diese Probleme möglichst zu minimieren, empfehlen sich

- möglichst seltene Wechsel des Analyten,
- konsequente Beheizung aller gasführenden Teile,
- Beschichtung mit nicht oder nur wenig adsorbierenden Materialien und
- möglichst kurze und einfache Leitungswege.

2.4.3 Durchführung einer Messung

Das zu untersuchende Material (MIP oder Referenzadsorber) wird in einem Proberöhrchen in die Messkette eingebracht und anschließend durch Erhitzen alle auf dem Material adsorbierten Substanzen in das GC-MS überführt. Zunächst findet die Messung unter reinem Stickstoff statt, um die Hintergrundsubstanzen zu identifizieren. Anschließend wird die Gasversorgung auf TNT-haltigen Stickstoff umgestellt und der Verlauf des zugehörigen Massensignals verfolgt. Daher gibt es von Adsorbentien mehrere Messkurven, Stickstoffgabe *vor* Bedampfung mit TNT, Bedampfung mit TNT sowie gegebenenfalls eine an-

schließende Reinigung des Adsorbers durch erneute Stickstoffgabe. Eine vollständige Darstellung aller Messkurven befindet sich im Anhang (Abbildung A.9 bis Abbildung A.25).

2.5 Synthese und Charakterisierung molekular geprägter Polymere

Die siliziumgebundenen MIP-Partikel wurden von Dr. Jürgen Hürtten im BMBF-Projekt EXAKT entwickelt (zur Synthese siehe Anhang A.1). Nach der Synthese wird das Templat durch eine Extraktion mit überkritischem CO₂ (Dionex SFE 703, 15 MPa, 50 °C, 3 h, 6 kg/h) entfernt. Die Wirksamkeit dieser Methode wurde bereits veröffentlicht [10]. Hochempfindliche massenspektrometrische Messungen in dieser Arbeit zeigen allerdings noch TNT-Rückstände, die erst durch die thermische Desorption vollständig entfernt werden. Tabelle 2.3 erläutert die Probenbezeichnungen der geprägten MIP- und der ungeprägten Kontrollproben sowie die jeweiligen spezifischen Oberflächen. Von jedem MIP wurde eine Probe mit und eine ohne Templatzugabe synthetisiert. Damit kann der Einfluss der Prägung untersucht werden. Die ungeprägte Kontrollprobe soll im Idealfall keine Adsorption des Templats aufweisen. Diese Kontrollprobe wird als Non-imprinted polymer (NIP) bezeichnet und soll sicherstellen, dass die beobachtete Adsorption des Templats tatsächlich auf die spezifischen Bindungsstellen und keine unspezifische Adsorption zurückzuführen ist.

Tabelle 2.3: Zuordnung der Probennummern zu den jeweiligen funktionalen Monomeren (Methacrylamid (MAAM), Acrylamid (AA), Methacrylsäure (MAA)), Templaten und spezifischen Oberflächen

Probennummer	Monomer	Prägung	spez. Oberfläche / m ² /g
JH 223	MAAM	ja	237
JH 225	MAAM	nein	236
JH 227	AA	nein	255
JH 228	MAA	ja	256
JH 229	MAA	nein	277
JH 230	AA	ja	237
JH 232	MAA	ja (2,4- bzw. 2,6-Dinitrotoluol (DNT))	273
JH 236	MAA	ja (Dimethyldinitrobutan (DMNB))	290

Die MIP-Partikel wurden mit REM und Brunauer-Emmett-Teller (BET)-Isotherme charakterisiert. Die spezifische Oberfläche beträgt im Mittel $258 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ und ist damit deutlich höher als die von Tenax als Referenzadsorber ($35 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$). Abbildung A.2 bis Abbildung A.8 im Anhang zeigen REM-Aufnahmen der verschiedenen MIPs. Der inerte Siliziumdioxid-Kern ist teilweise erkennbar, während das aufgebrachte MIP eine Schwammstruktur aufweist. Die poröse Oberfläche ist notwendig, um die Diffusion der TNT-Moleküle zu den Kavitäten zu ermöglichen. Abbildung 2.8 zeigt ein geprägtes und ein ungeprägtes Polymer im Vergleich.

Beide Proben zeigen teilweise beschichtete Siliziumdioxidkerne, auf denen Polymer abgeschieden ist. Die Morphologie ist bei beiden Proben ein glatter Kern und eine schwammartige Polymerschicht mit

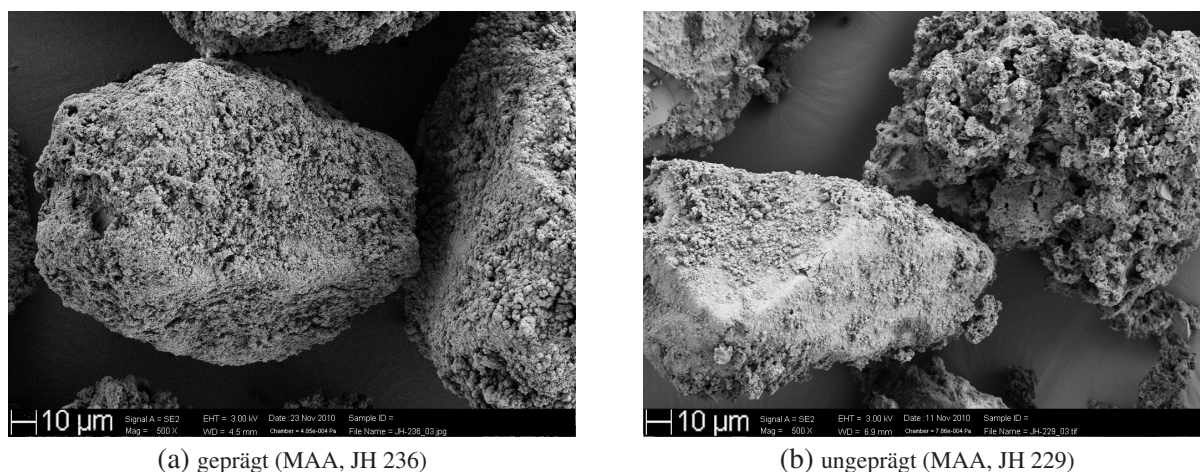


Abbildung 2.8: REM-Aufnahme eines geprägten und ungeprägten MIP-Partikels im Vergleich. Signifikante Unterschiede sind nicht erkennbar.

einer großen Oberfläche (Tabelle 2.3). Optische Unterschiede sind nicht erkennbar, eine bevorzugte Adsorption auf dem geprägten Polymer wegen direkt erkennbarer unterschiedlicher Oberflächenbeschaffenheiten ist nicht anzunehmen.

2.6 Massenspektrometrische Untersuchung

Zentrales Element der Messkette ist das Massenspektrometer zur Identifizierung und Quantifizierung der desorbierten Substanzen. Hier kommt ein Flugzeit-Massenspektrometer BenchToF von ALMSCO zum Einsatz. Grundlage für die Auswertung ist das charakteristische Massenfragment $210 \frac{m}{z}$, das das Hauptfragment von TNT bei einer 70 eV-EI ist. Die vollständige Charakterisierung eines MIP ergibt ein Chromatogramm (Abbildung 2.9) mit zwei Hauptpeaks, bei 4,5 min mit der Masse 69 und bei 5,9 min mit Masse 194 als Hauptbestandteil. Beim ersten Peak handelt es sich um EGDMA, das als Quervernetzer eingesetzt ist. Dieses Signal ist in allen Messungen präsent und deutet darauf hin, dass EGDMA nicht vollständig in das MIP eingebunden ist und während der thermischen Desorption langsam aus dem MIP herausdiffundiert.

Dieses sogenannte „Ausbluten“ von EGDMA wurde zwar auch von anderen Wissenschaftlern berichtet, die EGDMA-MIPs mit einer ähnlichen Messkette untersucht haben [14], dort nahm das Ausbluten jedoch mit zunehmender Anzahl Desorptionszyklen ab. Dieses Verhalten kann in dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Ein Grund könnte darin liegen, dass die in [14] verwendeten Proben als Adsorber in Flüssigphase eingesetzt werden, wodurch das Polymer stärker quillt und nicht abreagiertes EGDMA effektiver entfernt wird. Der zweite im Chromatogramm zu erkennende Peak ist Dibutylphthalat, das zwar nicht in der MIP-Synthese eingesetzt wird, als Weichmacher jedoch in Dichtungs-O-Ringen des Thermodesorbers zu finden ist und so zum Hintergrund beiträgt. Der TNT-Peak ist zu klein, um in dieser Messung aufzufallen, daher werden die Chromatogramme gesondert ausgewertet, um TNT zu isolieren und zu quantifizieren. In Abbildung 2.10 und 2.11 sind die Ionenspur für die Masse 210 sowie das vollständige Massenspektrum von TNT aus einer TNT-Kalibrierung mit 42 ng TNT zu sehen. Ein Peak wird dann als TNT erkannt, wenn das richtige Massenfragment zur richtigen Retentionszeit im Chromatogramm

auftaucht (für die genauen Werte der Methode siehe Tabelle 2.2). Die gemessene Peakfläche wird dann zur Quantifizierung verwendet.

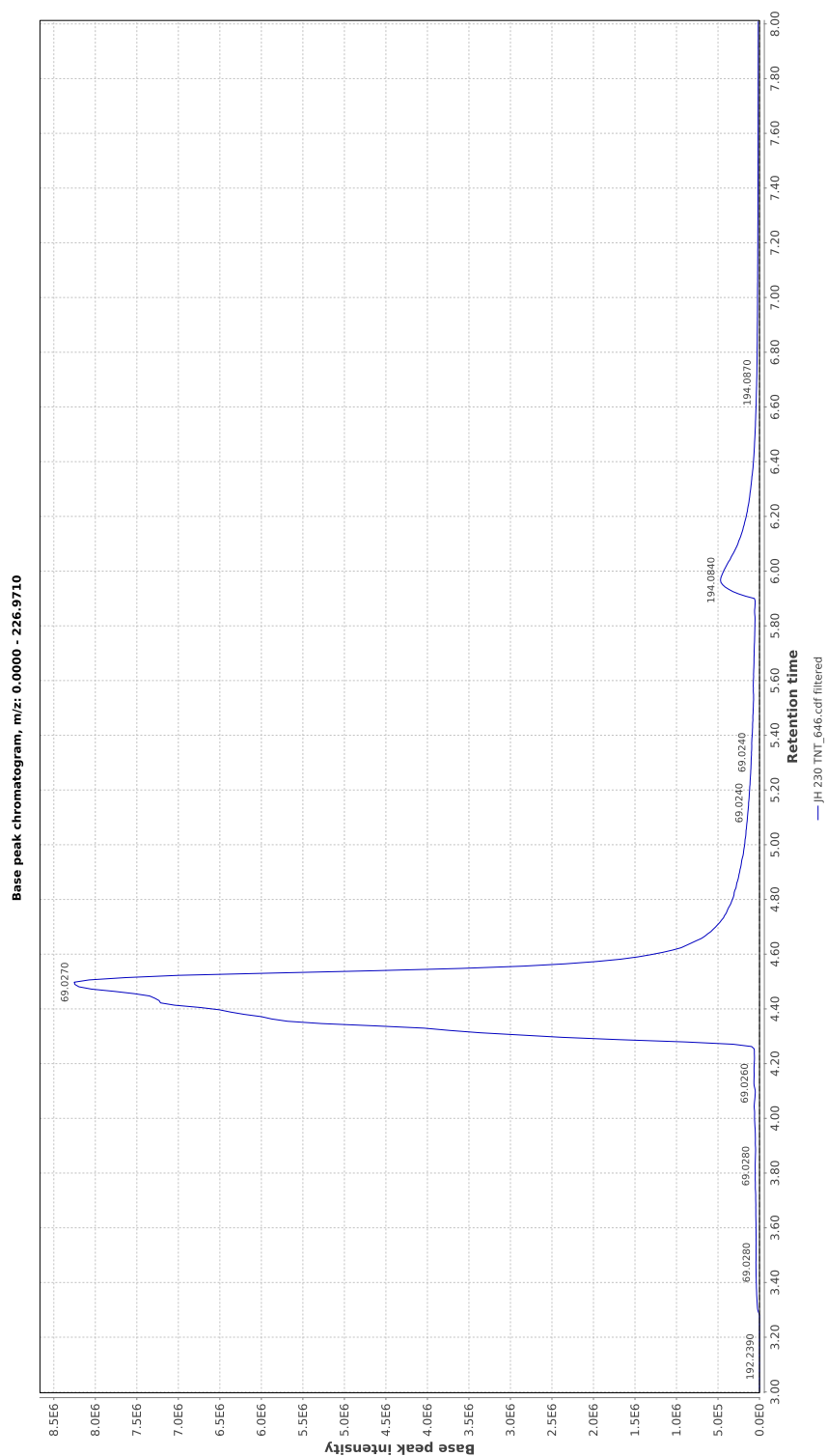
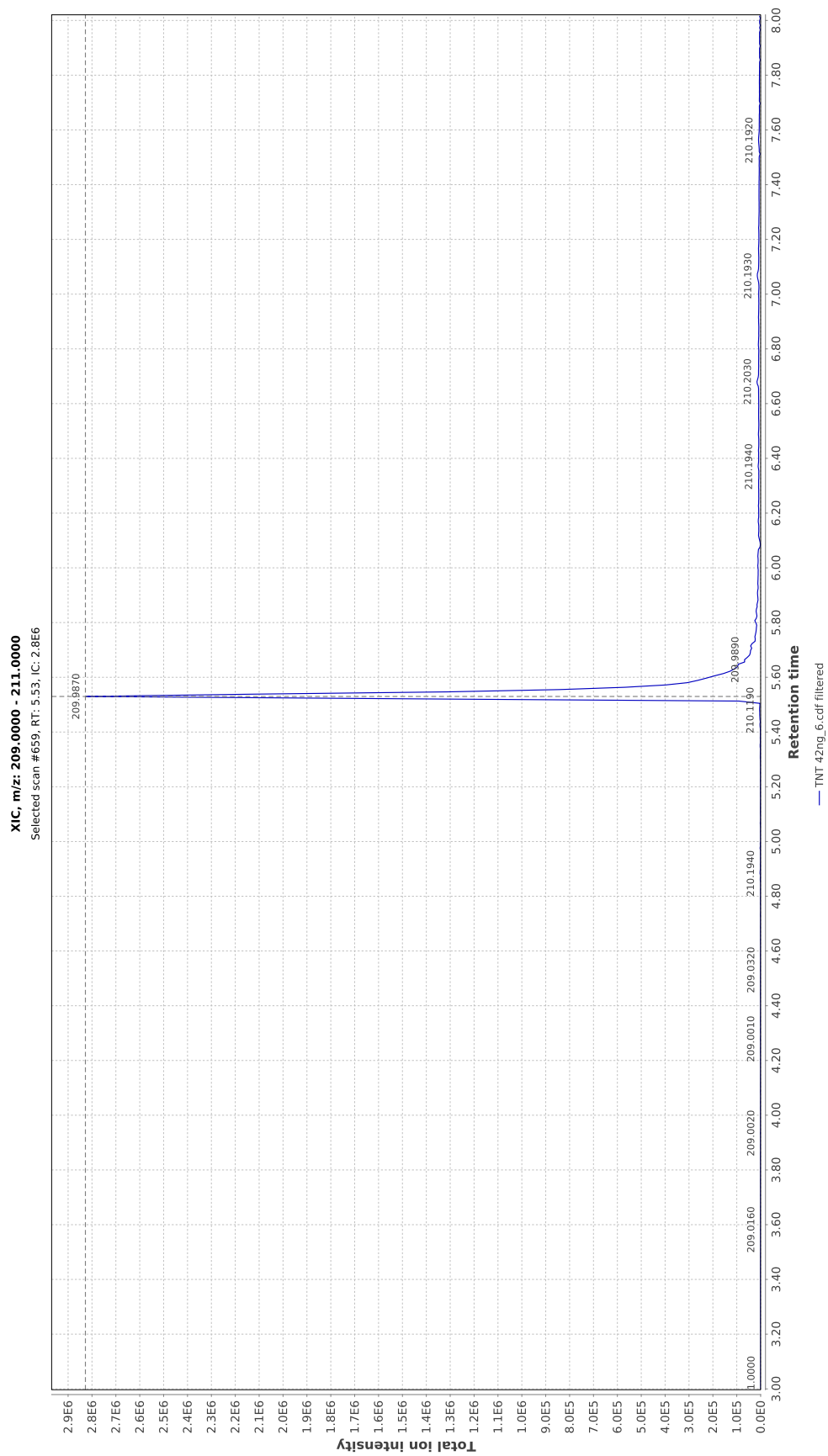


Abbildung 2.9: Vollständiges Chromatogramm einer Messung von MIP. Die Peaks sind EGDMA und Dibutylphthalat.

Abbildung 2.10: Chromatogramm des Massenfragments $210 \frac{m}{z}$ von TNT

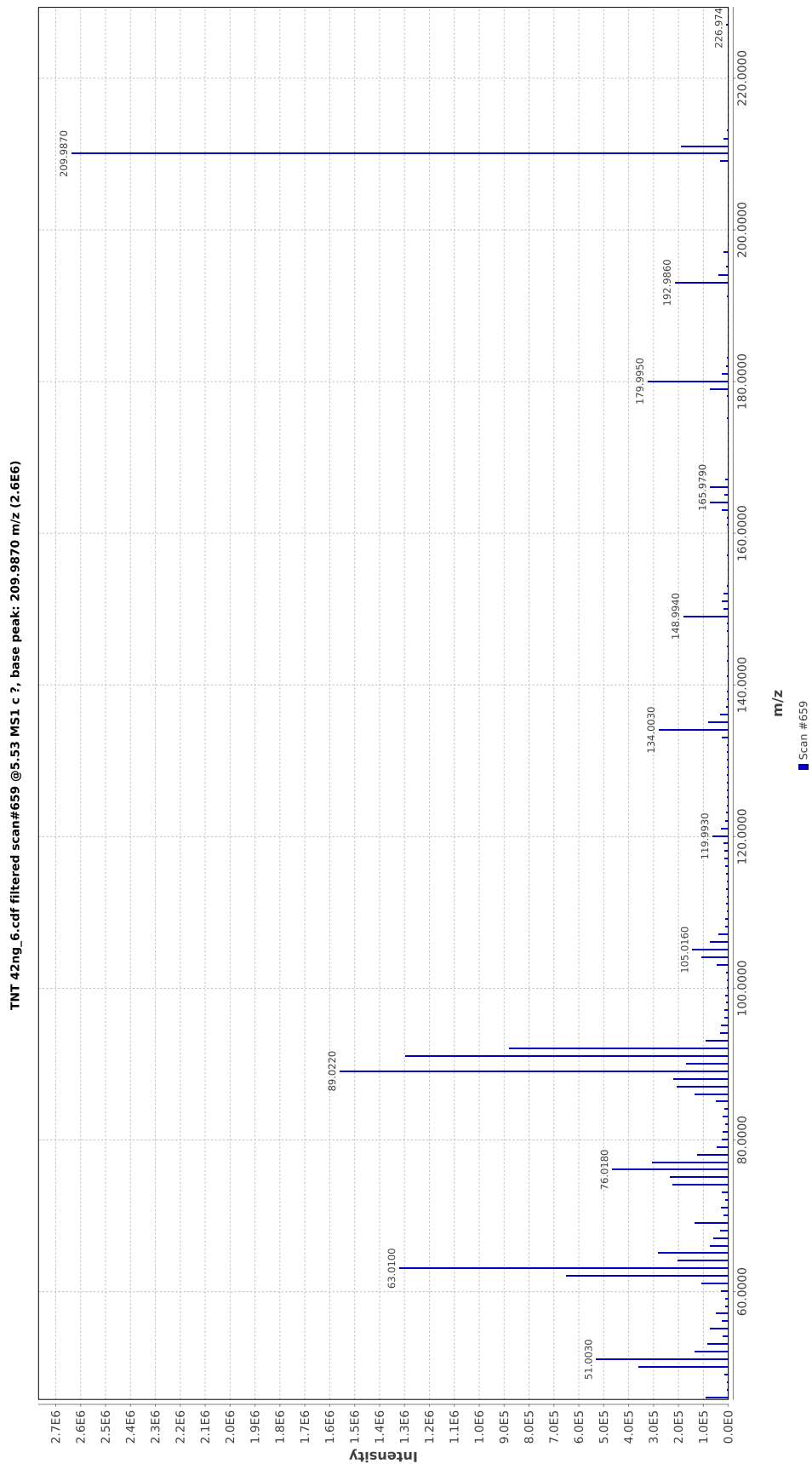


Abbildung 2.11: Hochaufgelöstes Massenspektrum von TNT

2.6.1 Kalibrierung der Messkette Thermodesorber-GC-ToF

Dazu wurden am Thermodesorber neun Kalibrierungen mit 42 ng TNT auf Tenax durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2.12 dargestellt. Bei den Referenzmessungen ist zu beobachten, dass die gemessene Peakfläche im Laufe der Messungen ansteigt, was nahelegt, dass sich TNT im Gasleitungssystem zwischen der Falle und dem MS-Detektor abscheidet und daher die Werte der ersten Messungen zu niedrig sind. Diese Drift ist auch bei den späteren Messungen der MIPs zu beobachten, was auf eine durch die getroffenen Maßnahmen nicht unterdrckbare Adsorption von TNT im Gasleitungssystem hinweist. Diese Adsorption verringert die Empfindlichkeit des Gesamtsystems, da nur ein Teil des TNT den Detektor erreicht. Deshalb werden für die Kalibrierung die letzten Messungen herangezogen, es ergibt sich ein Wert von etwa $1,43 \cdot 10^5 \frac{\text{a.u.}}{\text{ng TNT}}$.

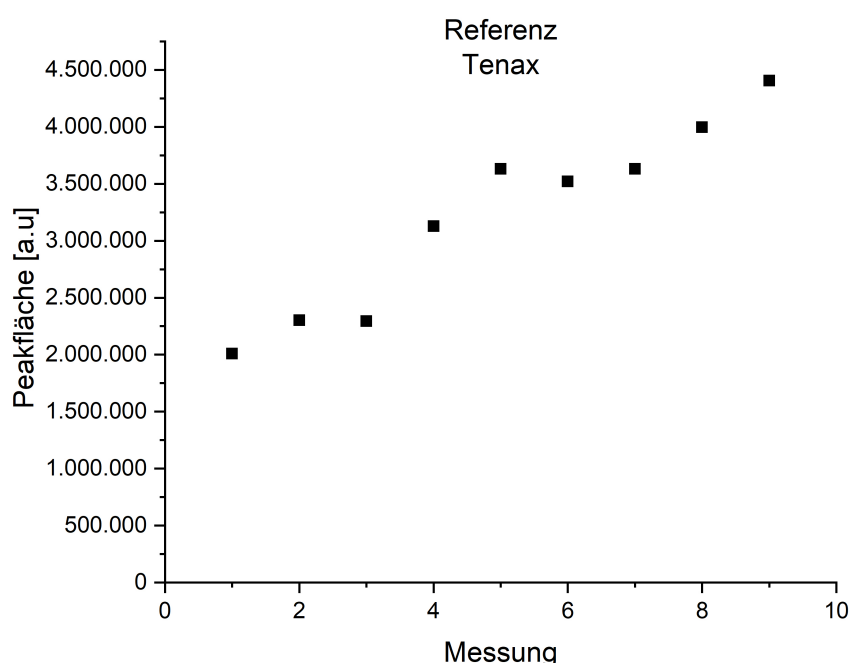


Abbildung 2.12: Kalibrierung der Messkette mit 42 ng TNT auf Tenax; eine Kontrollmessung mit reinem Tenax ergibt eine korrespondierende Peakfläche von 0 a.u., gleichbedeutend damit, dass kein TNT detektiert wird.

2.6.2 Kalibrierung des TNT-Ofens

Nach der Kalibrierung wurde die tatsächliche TNT-Konzentration des Gasstroms aus dem TNT-Generator ermittelt, indem unmittelbar nach der TNT-Quelle ein mit Tenax geflltes Kontrollrhrchen installiert und 24 h vom Testgas durchströmt wurde. Das Röhrchen besteht aus einer Sammelschicht sowie einer durch Glaswolle abgetrennten Kontrollschicht. Beide Schichten werden separat untersucht. Da die Kontrollschicht kein nachweisbares TNT enthielt, gab es keinen Adsorberdurchbruch, so dass eine quantitative Aufnahme des TNT in der Sammelschicht angenommen werden kann. Auf der Sammelschicht wurden insgesamt 55,4 μg TNT absolut nachgewiesen, was bei diesen Untersuchungsbedingungen (Sammelzeit 24 h, Volumenstrom $30 \frac{\text{ml}}{\text{min}}$) einer Konzentration von $1,28 \frac{\text{ng TNT}}{\text{ml N}_2}$ oder 126 ppb entspricht.

2.6.3 Kommerzieller Tenax-Adsorber als Vergleich

Als Vergleichsmaterial wurde Tenax als kommerzieller Breitbandadsorber gewählt und mit TNT be-dampft. Abbildung 2.13 zeigt die Aufnahme von TNT auf Tenax. Die Messung besteht aus zwei Si-gnalen, die jeweils einem Probenröhrchen zugeordnet sind. Anhand der Kurve zeigt sich, dass eine Sät-tigung nach 60 Messungen je Probenröhrchen (120 Messungen insgesamt), noch nicht eingetreten ist. Allerdings ist die aufgenommene Menge bereits zu diesem Zeitpunkt höher als bei den molekular ge-prägten Polymeren bei Erreichen der Sättigung. Trotz der niedrigeren spezifischen Oberfläche ($35 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ für Tenax gegenüber $\sim 230 \frac{\text{m}^2}{\text{g}}$ für die geprägten Polymere) nimmt Tenax deutlich mehr TNT auf als die geprägten Polymere. Die theoretische Maximalmenge TNT ist $1,28 \frac{\text{ng TNT}}{\text{ml N}_2} \cdot 30 \frac{\text{ml}}{\text{min}} \cdot 8 \text{ min} = 307 \text{ ng TNT}$ entsprechend einer Peakfläche von $4,39 \cdot 10^7 \text{ a.u.}$

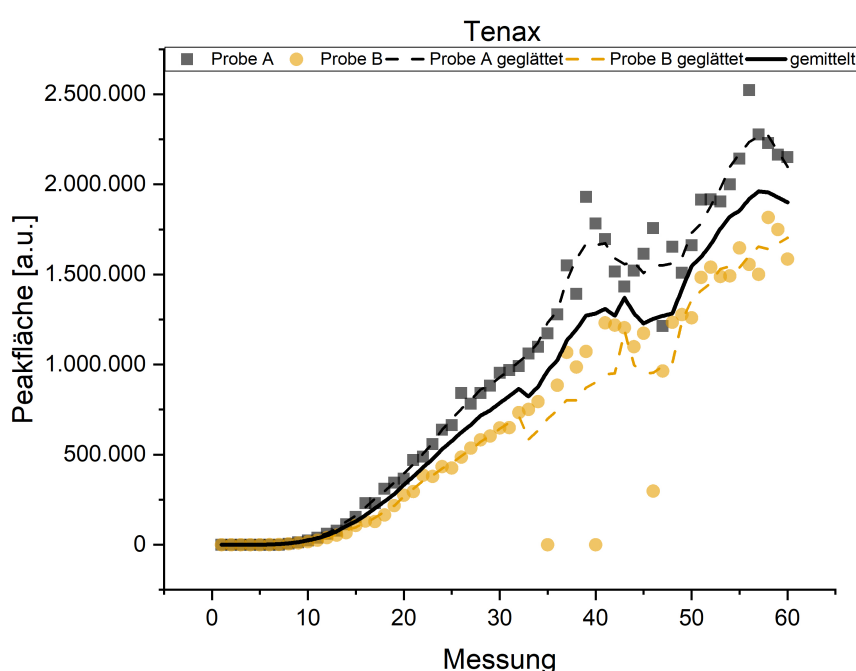


Abbildung 2.13: Referenzmessung von TNT auf Tenax als Adsorber, getrennt nach den beiden Probenröhrchen

2.6.4 Einfluss der Prägung und des Monomers auf das Adsorptionsverhalten der MIPs

Als funktionale Monomere wurden AA, MAA und MAAM in der MIP-Synthese eingesetzt. Von jedem Monomer wurde sowohl eine geprägte (MIP) als auch eine ungeprägte Kontrollprobe (NIP) hergestellt, die im Thermodesorber mit TNT-haltigem Testgas durchströmt und anschließend massenspektrometrisch ausgewertet wurden.

Daher kann der Funktionsnachweis durch Vergleich der jeweiligen Proben erbracht und die Wirksamkeit des Prägeeffektes bewertet werden. Die Massenspektren der verschiedenen Proben wurden auf das Fragment $\frac{m}{z} = 210 \frac{\text{amu}}{\text{e}^-}$ hin untersucht und dessen Peakfläche ausgewertet. Zu Beginn wurden sämtliche Proben von Stickstoff durchströmt, anschließend ausgeheizt und das Desorbat auf TNT hin untersucht. Nach erfolgter Blindmessung wurde von Stickstoff auf TNT-Durchströmung umgestellt. Die Adsorpti-

onskurven der geprägten Polymere sind in Abbildung 2.14 bis Abbildung 2.16 zu sehen. Abbildung 2.15 zeigt im Bereich der Messung 210 bis 260 einen Signaleinbruch. Dieses Problem tauchte im Verlauf der Messung häufiger in nicht reproduzierbarer Weise auf. Dabei bricht das Massensignal ohne erkennbaren Grund ein und kann im Verlauf der weiteren Messung wieder zurückkehren. Der wahrscheinlichste Grund für dieses Verhalten ist eine Störung oder ein Fehler in der Ionenoptik des Massenspektrometers, da die Aufzeichnungen des Gerätes keinen Hinweis auf mögliche Probleme enthielten. Die Ionenoptik ist für die Fokussierung und die korrekt ausgerichtete Einstrahlung der ionisierten Moleküle und Molekülfragmente in die Flugkammer des MS zuständig. Durch schwankende oder vorübergehend unpräzise Einstrahlung ändern sich die Flugbahnen und -zeiten der Teilchen, was die Zuordnung der Intensitäten zu den Massenzahlen verschiebt und damit zu Fehlern in der Auswertung und in der Folge zu Signaleinbrüchen führt. Wenn der Teilchenstrahl anschließend wieder korrekt ausgerichtet ist, wird das Messsignal wieder richtig aufgezeichnet.

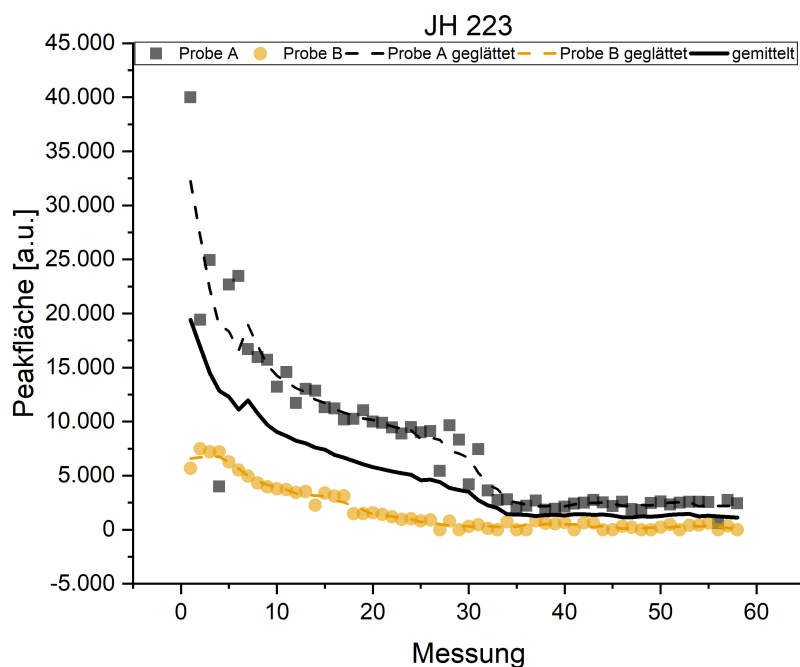


Abbildung 2.14: Adsorptionsmessung von TNT auf JH 223 (MAAM); das MIP zeigt atypisches Verhalten, indem die durch thermische Desorption freigesetzte TNT-Menge im Laufe der Messungen abnimmt

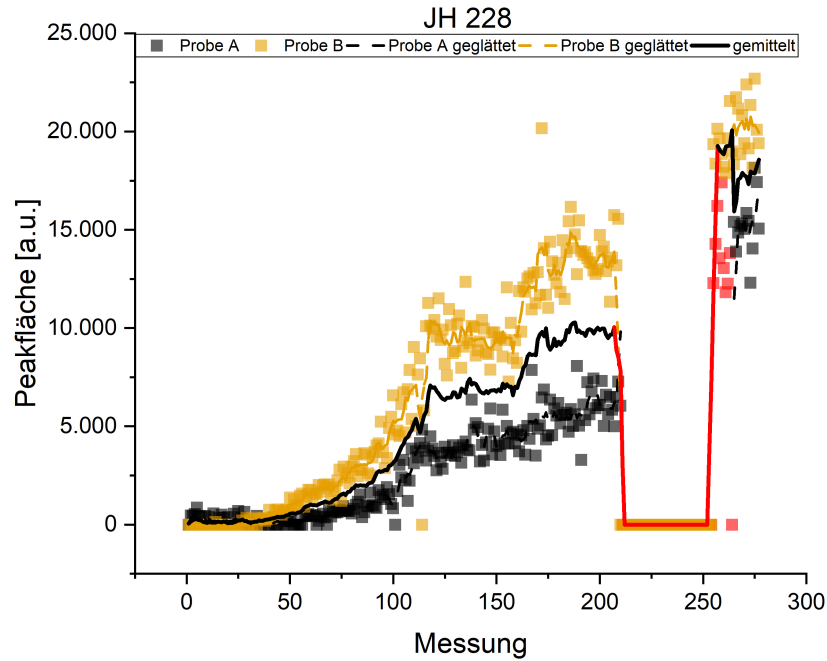


Abbildung 2.15: Adsorptionsmessung von TNT auf JH 228 (MAA); eine Sättigung wird auch nach 300 Messungen je Probe nicht erreicht (orange markierte Werte sind auf einen Gerätefehler zurückzuführen und wurden nicht berücksichtigt)

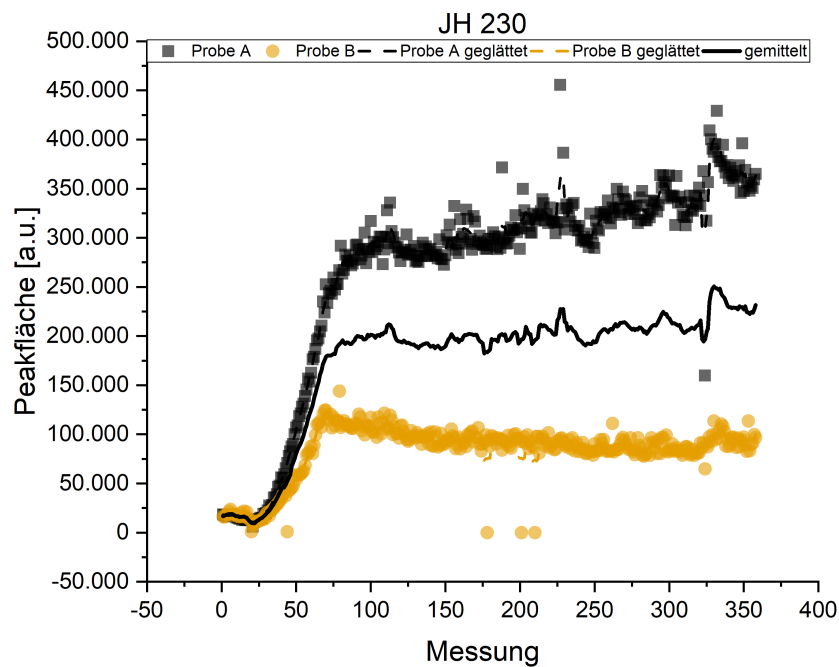


Abbildung 2.16: Adsorptionsmessung von TNT auf JH 230 (AA), eine Sättigung tritt nach etwa 100 Messungen je Probe ein

Die Adsorptionsmessungen der nicht-geprägten Polymere sind nicht abgebildet, da an keinem Kontrollpolymer eine TNT-Adsorption nachgewiesen werden konnte. Auffällig bei den MIPs sind die großen Unterschiede zwischen den einzelnen, nominell identisch befüllten Probenröhrchen. Da in jedem Probenröhrchen unterschiedliche MIP-Schüttungen und damit unterschiedliche Strömungsverhältnisse und -geschwindigkeiten beim Durchströmen mit TNT-haltigem Stickstoff und daher unterschiedliche Adsorptionsbedingungen vorliegen, kann sich dies auf den jeweiligen Gleichgewichtswert auswirken. Eine einfache Auswertung ist nicht möglich, da zum Beispiel JH 230 bereits nach etwa 75 Messungen die Sättigung erreicht hat, während JH 228 auch nach 300 Messungen weiterhin steigt. JH 223 zeigt ein völlig abweichendes Verhalten. Um die Kurven vergleichbarer zu machen, soll versucht werden, das Adsorptionsverhalten zu modellieren und zu quantifizieren.

2.6.5 Beschreibung der TNT-Adsorption

Obwohl bereits eine Durchströmung mit TNT-beladenem Stickstoff stattfindet, zeigen die Adsorptionsmessungen (Abbildung 2.13, Abbildung 2.15 und Abbildung 2.16) zunächst kein TNT-Signal. Eine Erklärung hierfür ist die unspezifische Adsorption von TNT in der Gasleitung zwischen TNT-Quelle und MIP, die trotz inerter Beschichtung nicht vollstandig unterbunden werden kann. Daher steht den geprägten Polymeren zunächst kein TNT zur Verfügung und die TNT-Konzentration steigt erst nach Sättigung der Gasleitung an. Um dieses Verhalten nachzubilden, wird die Adsorption von TNT in der Zuleitung angenommen. Das von der TNT-Quelle kommende Gas hat eine konstante TNT-Konzentration von $C_0 = 1,28 \frac{\text{ng TNT}}{\text{ml N}_2}$, das durch die adsorbierende Leitung fließt. Als Kinetik wird eine Adsorption erster Ordnung $N_{\text{Wand}}(n) = N_{\text{Wand,max}} \cdot \exp(-k_{\text{Wand}} \cdot n)$ mit der Anzahl möglicher Adsorptionsstellen N_{Wand} , der Geschwindigkeitskonstante k_{Wand} und der Nummer der Messung n angenommen. Die Adsorptionsstellen werden als gleichwertig betrachtet und nehmen maximal ein TNT-Molekül auf. Die dem MIP zur Verfügung stehende TNT-Konzentration ist dann $C(n) = C_0 - B(n)$, wobei $B(n)$ der Konzentrationsänderung durch das *in dieser Messung zusätzlich adsorbierte* TNT entspricht. Da für $B(n)$ eine Langmuir-Adsorption mit der Affinitätskonstante K_{Wand} angenommen wird, gilt:

$$\begin{aligned} B(n) &= \frac{N_{\text{Wand}}(n) \cdot K_{\text{Wand}} \cdot C_0}{1 + K_{\text{Wand}} C_0} \\ &= \frac{N_{\text{Wand,max}} \cdot \exp(-k_{\text{Wand}} \cdot n) \cdot K_{\text{Wand}} \cdot C_0}{1 + K_{\text{Wand}} \cdot C_0} \end{aligned} \quad (2.1)$$

$$\begin{aligned} C(n) &= C_0 - B(n) \\ &= \begin{cases} 0 & B(n) \geq C_0 \\ C_0 \left(1 - \frac{(N_{\text{Wand,max}} \cdot \exp(-k_{\text{Wand}} \cdot n) \cdot K_{\text{Wand}})}{1 + K_{\text{Wand}} \cdot C_0} \right) & B(n) < C_0 \end{cases} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Die Adsorber wurden auf Grundlage dieses TNT-Zustroms ($C(n)$, Gl. 2.2) mit zwei verschiedenen Modellen beschrieben:

1. Langmuir-Isotherme [20]

Die Langmuir-Isotherme gilt als ungeeignet zur Beschreibung von MIPs in Flüssigphase, da die spezifische nicht von der unspezifischen Adsorption getrennt werden kann. Erweiterungen wie die Bi-Langmuir sollen diese Effekte kompensieren [20]. Da die ungeprägten Kontrollpolymere

re jedoch keine TNT-Adsorption zeigen, findet *keine* unspezifische Adsorption statt, weshalb die Adsorption von TNT als Adsorption an homogenen Bindungsstellen betrachtet werden kann. Messungen, bei denen MIPs sowohl spezifische wie auch unspezifische Adsorption zeigen, wurden alle in Flüssigphase durchgeführt. Für die Gasphase bestätigen sich diese Annahmen experimentell hier jedoch ausdrücklich *nicht*. Daher wird die Langmuir-Isotherme als mögliches Modell zur Beschreibung in Betracht gezogen, wobei N_{MIP} die Anzahl der Adsorptionsstellen für das Templat im MIP und K_{MIP} die Affinitätskonstante des MIP zum Templat darstellt:

$$B(n) = \frac{N_{\text{MIP}} \cdot K_{\text{MIP}} \cdot C(n)}{1 + K_{\text{MIP}} \cdot C(n)} \quad (2.3)$$

2. Freundlich-Isotherme [47]

Die Freundlich-Isotherme ist ein empirisches Modell, bei dem die Heterogenität von Bindungsstellen berücksichtigt wird. Dabei wird nicht von diskreten Arten von Bindungsstellen ausgegangen, sondern von einer kontinuierlichen Verteilung der Adsorptionsenergien:

$$B(n) = a \cdot [C(n)]^m \quad (2.4)$$

Der Heterogenitätsindex m ($0 \leq m \leq 1$) gibt dabei die Homogenität der Adsorptionsstellen an, wobei $m = 1$ homogene Bindungsstellen bedeutet und m mit wachsender Heterogenität sinkt [20]. Der Faktor a wird sowohl von der Anzahl der Adsorptionsstellen wie auch der durchschnittlichen Affinität beeinflusst. Der Einfluss der einzelnen Größen lässt sich ohne weitere Daten nicht bestimmen.

Da das Modell der TNT-Verfügbarkeit gleichartig für alle untersuchten Proben gelten muss, können sämtliche Messungen (alle Monomere sowie Tenax) zur Beschreibung der Adsorption von TNT in der Zuleitung herangezogen werden. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2.4 aufgelistet. Dabei wird auf die Möglichkeit einer gleichzeitigen, allgemeinen Anpassung aller Kurven zurückgegriffen. Bei dem Verfahren einer allgemeinen Anpassung werden mehrere Kurven gleichzeitig unter Zuhilfenahme eines Modells beschrieben. Bei einer unabhängigen Anpassung wird für jede Kurve einzeln der optimale Parametersatz durch ein Iterationsverfahren berechnet. Bei einer allgemeinen Anpassung werden einzelne oder mehrere Parameter als allgemein deklariert, so dass für alle anzupassenden Kurven diese allgemeinen Parameter denselben Wert haben müssen. Mit diesen Randbedingungen wird anschließend mit dem Iterationsverfahren der optimale Parametersatz für jede Kurve aus den individuellen und den allgemeinen Parametern gebildet. In diesem sind die materialspezifischen Parameter jedes Adsorbers frei, während die Parameter, die den TNT-Zustrom beschreiben, allgemein sind. Da der TNT-Zustrom probenunabhängig ist, müssen diese Parameter für alle Messungen gleich sein und werden daher als allgemeine Parameter im Sinne einer allgemeinen Anpassung behandelt.

Tabelle 2.4: Beschreibung der Adsorptionseigenschaften der Zuleitung mit Langmuir- und Freundlich-Isotherme

Parameter	Langmuir-Isotherme	Freundlich-Isotherme
Adsorptionsvermögen $N_{\text{Wand,max}} / \text{a.u.}$	$4,79 \cdot 10^7$	$5,4 \cdot 10^7$
Affinitätskonstante $K_{\text{Wand}} / \frac{1}{\text{a.u.}}$	$3,1 \cdot 10^{44}$	$1,4 \cdot 10^{45}$
Rate k	0,0062	0,015

Der nach Gl. 2.2 simulierte Verlauf der TNT-Konzentration im Verlauf der Messungen ist in Abbildung 2.17 dargestellt. Dabei werden folgende Größen angenommen:

Tabelle 2.5: Parametrisierung des TNT-Zustroms aus den berechneten Adsorptionseigenschaften der Zuleitung

Größe	Wert
Startkonzentration $C_0 / \text{a.u.}$	$4,39 \cdot 10^7$
Adsorptionsvermögen $N_{\text{Wand,max}} / \text{a.u.}$	$5 \cdot 10^7$
Affinitätskonstante $K_{\text{Wand}} / \frac{1}{\text{a.u.}}$	$8 \cdot 10^{44}$
Rate k	0,01

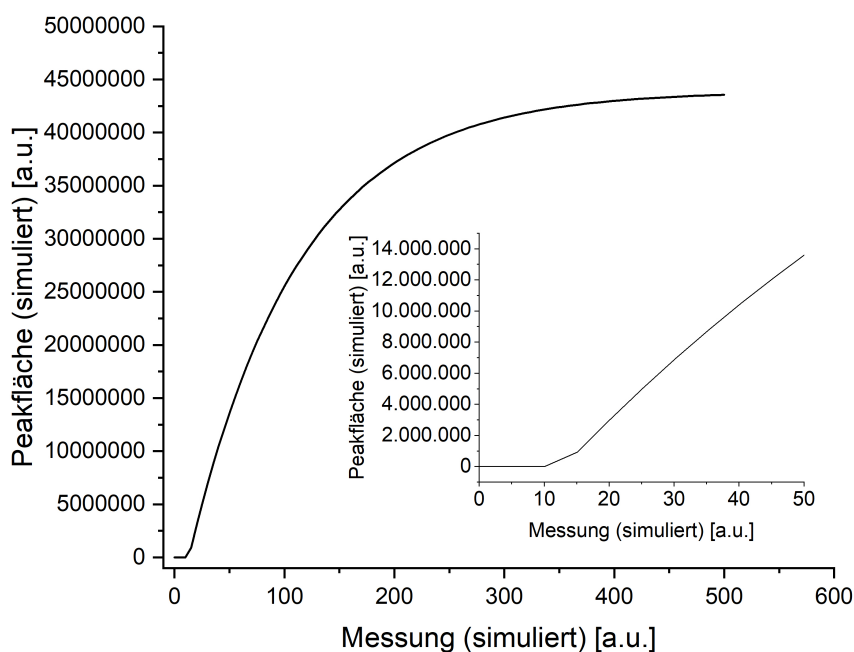


Abbildung 2.17: Simulierter Verlauf des während einer Messserie zur Adsorption verfügbaren TNTs

Es ist deutlich zu erkennen, dass eine Sättigung erst nach etwa 500 Messungen eintritt, also mindestens 250 Messungen pro Probenröhrchen durchgeführt werden müssen, bevor eine konstante TNT-Konzentration angenommen werden kann. Falls die insgesamt vorhandenen Adsorptionsplätze einer Adsorberprobe geringer sind als die finale Anzahl von TNT-Molekülen, so erreicht die adsorbierte TNT-Menge für dieses MIP bereits vorher den Sättigungswert. Dieser ist bei Probe JH 230 bereits nach etwa 75 Messungen zu beobachten.

Die Adsorptionsmessungen der verschiedenen funktionalen Monomere und Tenax als Referenz werden mit den beiden Modellen (Langmuir- und Freundlich-Isotherme) nachgebildet. Bei JH 223, das eine abnehmende TNT-Adsorption zeigt, wird eine exponentielle Abnahme zugrunde gelegt. Es werden bei allen Adsorptionsmessungen immer die gemittelten Kurven ausgewertet. Die Abbildung 2.18 bis 2.21 zeigen die gemessenen Daten als Punkte und die beiden Modellen als Linie zum Vergleich.

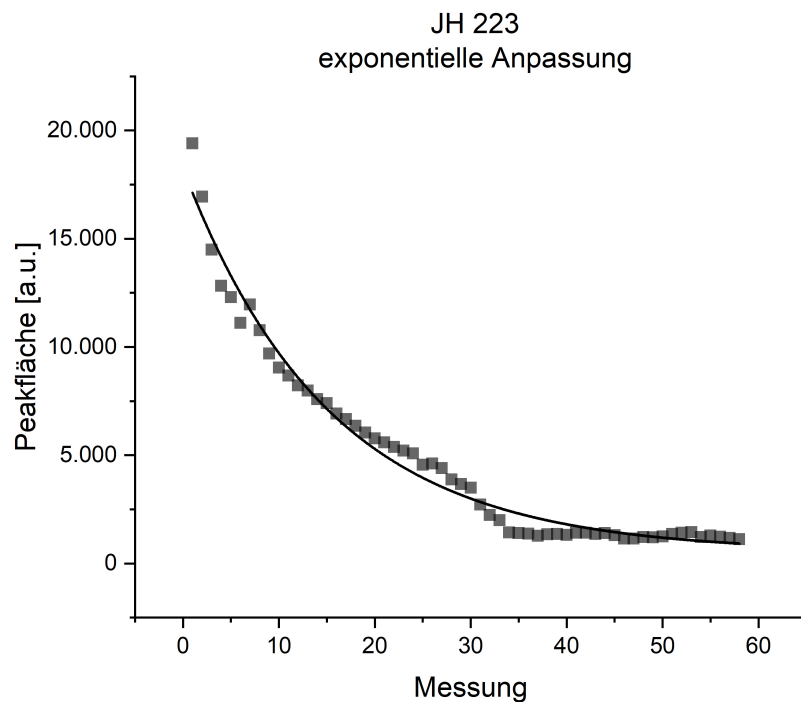


Abbildung 2.18: Adsorptionsmessung (Mittelwert) von TNT auf JH 223, mit Anpassung durch Langmuir- und Freundlich-Isotherme

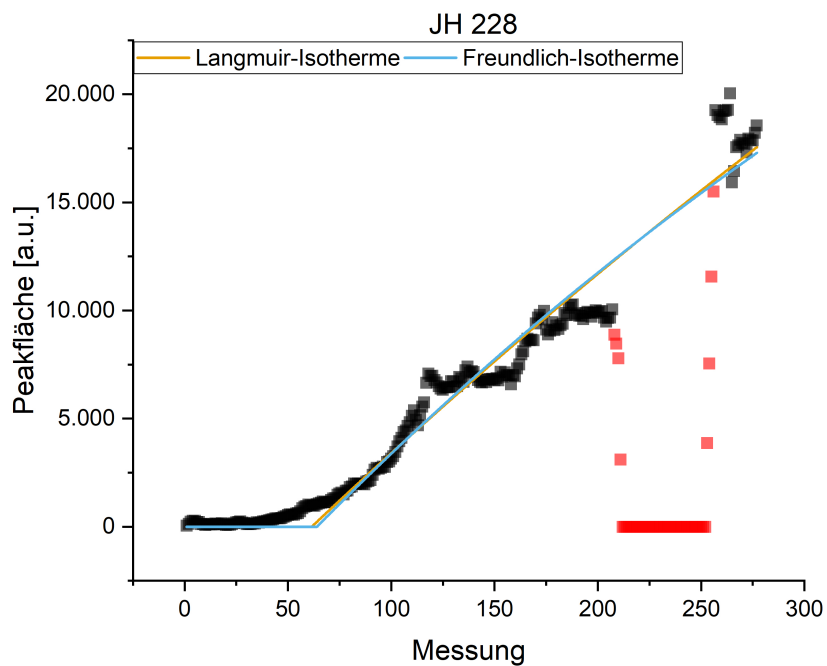


Abbildung 2.19: Adsorptionsmessung (Mittelwert) von TNT auf JH 228, mit Anpassung durch Langmuir- und Freundlich-Isotherme (in rot dargestellte Punkte wurden nicht beruckichtigt)

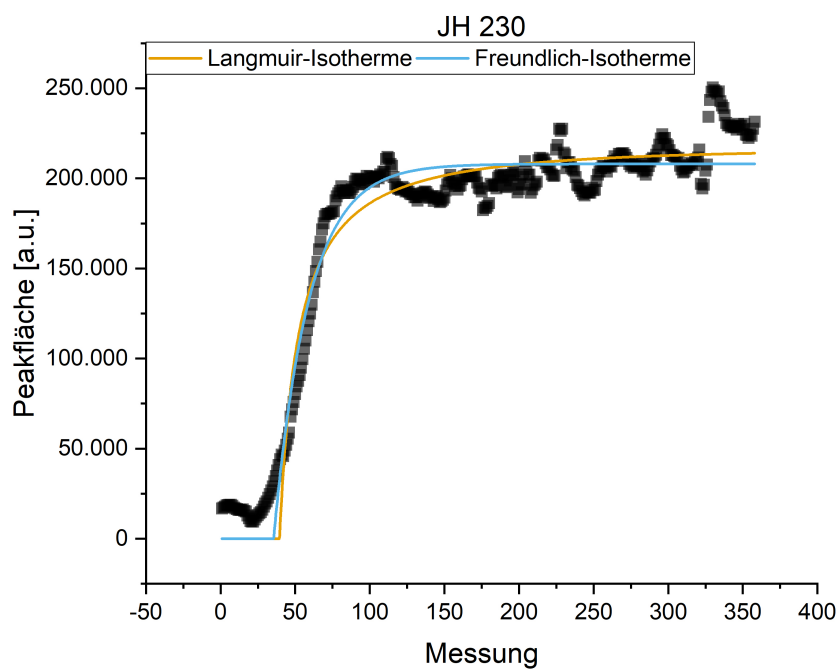


Abbildung 2.20: Adsorptionsmessung (Mittelwert) von TNT auf JH 230, mit Anpassung durch Langmuir- und Freundlich-Isotherme

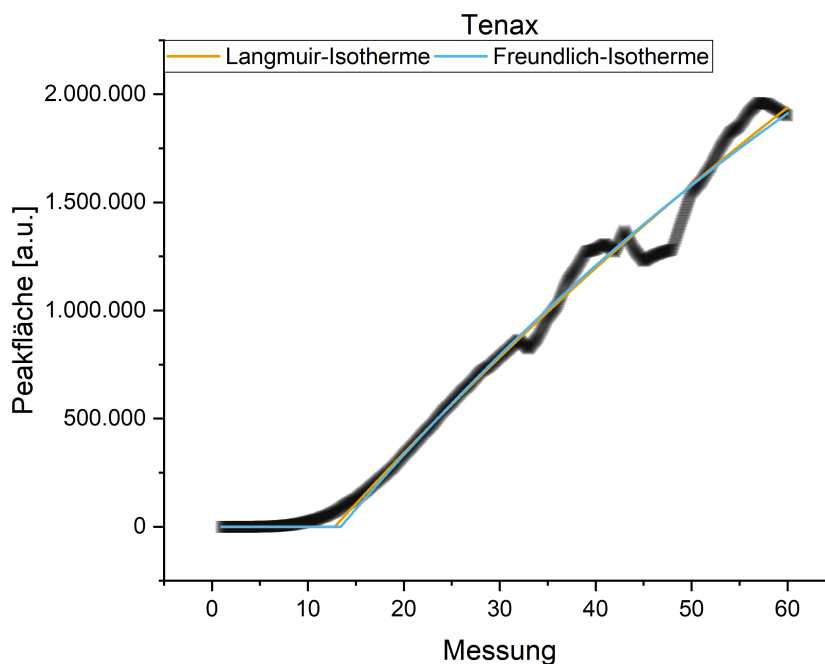
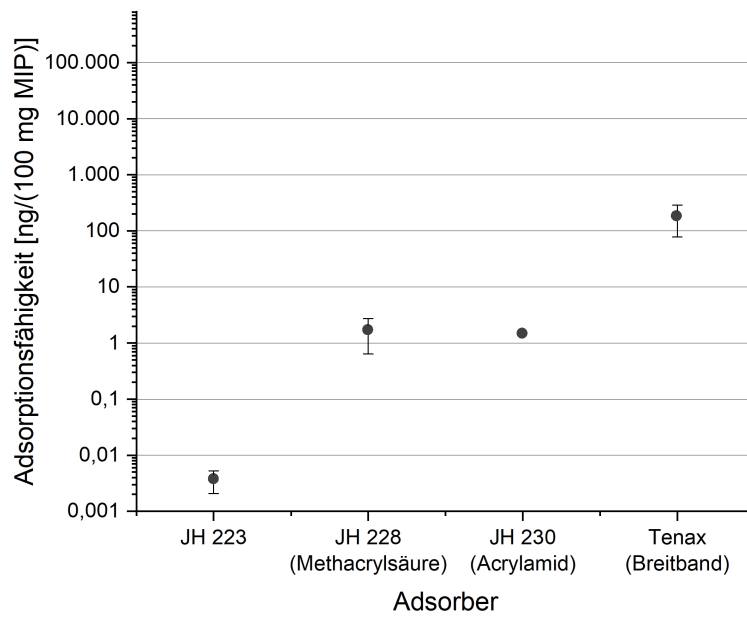


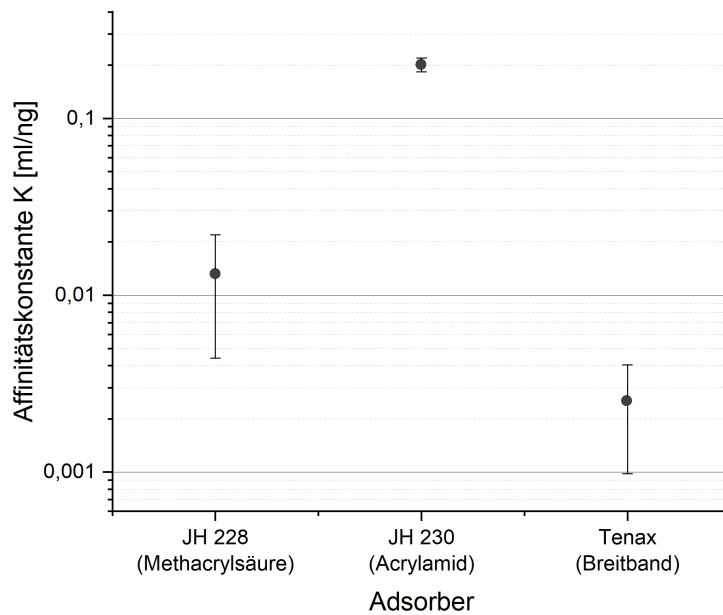
Abbildung 2.21: Adsorptionsmessung (Mittelwert) von TNT auf Tenax, mit Anpassung durch Langmuir- und Freundlich-Isotherme

Beide Modelle liegen jeweils sehr nahe beieinander und beschreiben den Adsorptionsverlauf ähnlich. JH 223 zeigt ein atypisches Verhalten mit abnehmendem TNT-Signal und lässt sich nicht mit diesen Modellen beschreiben. JH 228 steigt sehr langsam an, während JH 230 deutlich schneller die Sättigung erreicht. Die Langmuir-Isotherme (Gl. 2.3) liefert zwei wichtige Größen zur Beschreibung der Adsorber: Die Kapazität, also die maximale Menge TNT, das der Adsorber im Gleichgewicht aufnehmen kann, sowie die Affinitätskonstante, die aussagt, wie gut TNT adsorbiert wird. Abbildung 2.22 zeigt die Ergebnisse.

Die Adsorptionsfähigkeit ist hier bereits umgerechnet in $\frac{\text{ng}}{100\text{mg}}$ und gibt die maximal adsorbierte TNT-Menge pro Probenröhrchen (gefüllt mit je 100 mg MIP) an. JH 223 zeigt eine Aufnahmekapazität nahe 0 und damit keine Adsorptionsfähigkeit für TNT. JH 228 und JH 230 weisen ähnliche Adsorptionsfähigkeiten auf. Tenax besitzt wie erwartet eine deutlich höhere Adsorptionsfähigkeit, da es als Breitbandadsorber konzipiert ist. Für die Affinitätskonstanten ergibt sich ein anderes Bild: Hier liefert die MIPs höhere Werte als Tenax, wobei JH 230 die höchsten Werte und JH 228 geringere Werte zeigen. Die geringere Affinität erklärt den Verlauf der Adsorptionskurve von JH 228 (Abbildung 2.15), bei der nach 250 Messungen pro Probenröhrchen keine Sättigung erreicht wird. JH 230 verfügt zwar nur über ein etwas geringeres Adsorptionsvermögen, erreicht jedoch wesentlich schneller nennenswerte TNT-Aufnahmen und ist daher von den untersuchten MIPs am besten für die selektive Detektion geeignet.



(a) Adsorptionsfähigkeit



(b) Affinitätskonstante

Abbildung 2.22: Adsorptionsfähigkeit und Affinitätskonstante verschiedener Adsorber, berechnet mit der Langmuir-Isotherme (logarithmische Skalierung). Der Fehlerbalken von JH 230 ist so klein, dass er in der Darstellung nicht zu sehen ist.

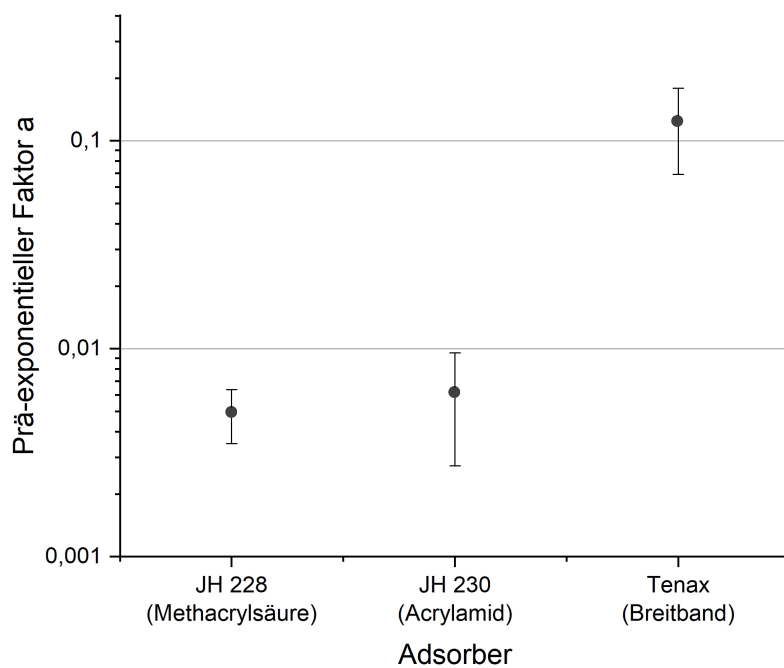
Während die Langmuir-Isotherme von exakt gleichen Adsorptionsstellen mit jeweils identischer Affinität und Adsorptionsenergie ausgeht, nimmt die Freundlich-Isotherme (Gl. 2.4) eine kontinuierliche Verteilung dieser Größen an. Damit können heterogene Adsorptionsstellen modelliert werden. Wie bereits

beschrieben, wird hier angenommen, dass nur eine Art Adsorptionsstelle vorliegt, da die ungeprägten Polymere kein TNT aufnehmen. Für die Freundlich-Isotherme wird daher ein Heterogenitätsindex nahe 1 erwartet. Abbildung 2.23 zeigt die erhaltenen angepassten Werte für die Parameter.

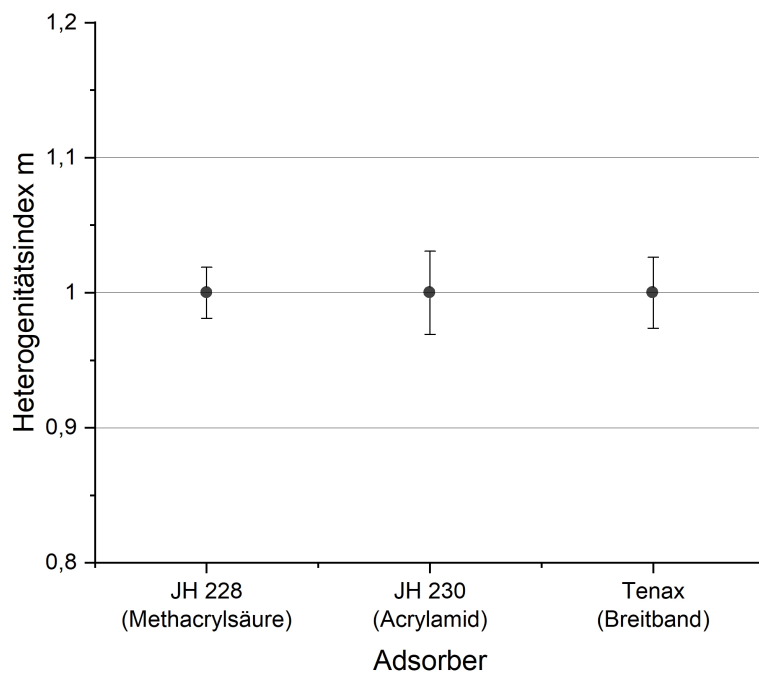
Der prä-exponentielle Faktor kann mit den hier durchgeführten Experimenten nicht weiter auf die Größen Adsorptionsfähigkeit und Affinität aufgeteilt werden. Insgesamt gilt: ein hoher prä-exponentieller Faktor bedeutet eine bessere Adsorption. Die bereits aus der Langmuir-Isotherme gezogene Schlussfolgerung, dass JH 230 besser als JH 228 geeignet ist, wird hier bestätigt. Die Erwartung, hohe Heterogenitätsindizes nahe 1 (entspricht nahezu homogenen Bindungsstellen) für alle Adsorber zu erhalten, wird erfüllt. Auch dieses Modell legt damit eine enge Verteilung der Affinitätskonstanten und Adsorptionsenergien nahe, was auf sehr gleichmäßige Bindungsstellen schließen lässt. Tabelle 2.6 fasst die Ergebnisse noch einmal zusammen.

Tabelle 2.6: Ergebnisse der Isothermen-Anpassung Aufgeführt sind die angepassten Werte sowie die Standardfehler der Anpassungen.

Langmuir-Isotherme		
Probe	Adsorptionsfähigkeit / $\frac{\text{ng TNT}}{100\text{mg MIP}}$	Affinitätskonstante / $\frac{\text{ml}}{\text{ng TNT}}$
JH 223	$0,004 \pm 0,002$	–
JH 228	$1,69 \pm 1,05$	$1,32 \cdot 10^{-2} \pm 8,76 \cdot 10^{-3}$
JH 230	$1,46 \pm 0,00$	$2,01 \cdot 10^{-1} \pm 1,82 \cdot 10^{-2}$
Tenax	$182,60 \pm 104,88$	$2,51 \cdot 10^{-3} \pm 1,53 \cdot 10^{-3}$
Freundlich-Isotherme		
Probe	Prä-exponentieller Faktor	Heterogenitätsindex
JH 228	$4,93 \cdot 10^{-3} \pm 1,42 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \pm 0,02$
JH 230	$6,14 \cdot 10^{-3} \pm 3,41 \cdot 10^{-3}$	$1,00 \pm 0,03$
Tenax	$1,24 \cdot 10^{-1} \pm 5,52 \cdot 10^{-2}$	$1,00 \pm 0,03$



(a) Prä-exponentieller Faktor



(b) Heterogenitätsindex

Abbildung 2.23: Prä-exponentieller Faktor (logarithmische Skalierung) und Heterogenitätsindex verschiedener Adsorber, berechnet mit der Freundlich-Isotherme

2.6.6 Kreuzselektivität

Eine weitere Frage ist die Selektivität der Prägung, also wie groß die Affinität eines DNT-geprägten Polymers zu TNT ist. Daher wurde ein weiteres DNT-geprägtes Polymer (JH 232, funktionelles Monomer MAA) hinsichtlich seiner TNT-Adsorption charakterisiert. Abbildung 2.24 zeigt die zugehörige Adsorptionsmessung.

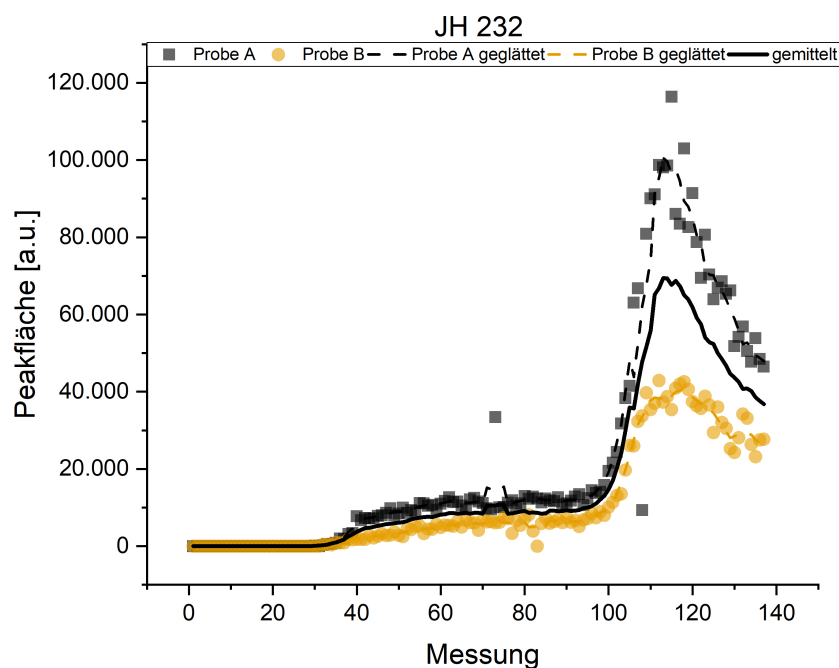


Abbildung 2.24: Adsorptionsmessung von TNT auf JH 232, einem mit DNT-geprägten MAA-MIP

Auffällig ist der abrupte Anstieg ab Messung 100 mit nachfolgendem Maximum. Eine mögliche Erklärung ist eine Multisorption, bei der eine Templat-Templat-Wechselwirkung auftritt, so dass weiteres TNT an bereits adsorbiertem TNT angelagert wird. Hierbei bilden sich Templat-Cluster aus, die über eine wesentlich höhere Anzahl freier Adsorptionsstellen verfügen, als das eigentliche MIP. Da die Anbindung an die Adsorptionsstellen im MIP energetisch begünstigt ist, werden zunächst die MIP-Adsorptionsstellen aufgefüllt (bis Messung 100) und erst anschließend findet die Clusterbildung statt. Dabei wachsen die Cluster weiter an, bis zu einem theoretischen Gleichgewichtswert. Da das Adsorptionsverhalten von TNT auf TNT nicht bekannt ist und entsprechende Cluster nicht untersucht wurden, kann über das Adsorptionsverhalten hier keine Aussage gemacht werden. Die zu beobachtende Spitze in der Adsorptionsmessung kann nicht erklärt werden. Möglicherweise handelt es sich um ein Ablösungsphänomen eines Templat-Clusters oder der Ablösung von adsorbiertem TNT innerhalb des Gasleitungssystems. Für die kinetische Beschreibung der Adsorption von TNT am MIP wird daher nur der erste Teil der Messung berücksichtigt. Um den Bereich der Monolage zu beschreiben, wird für die Modellierung mit Langmuir- und Freundlich-Isotherme nur Bereich bis Messung 90 betrachtet. Abbildung 2.25 zeigt die Anpassung dieses Bereichs.

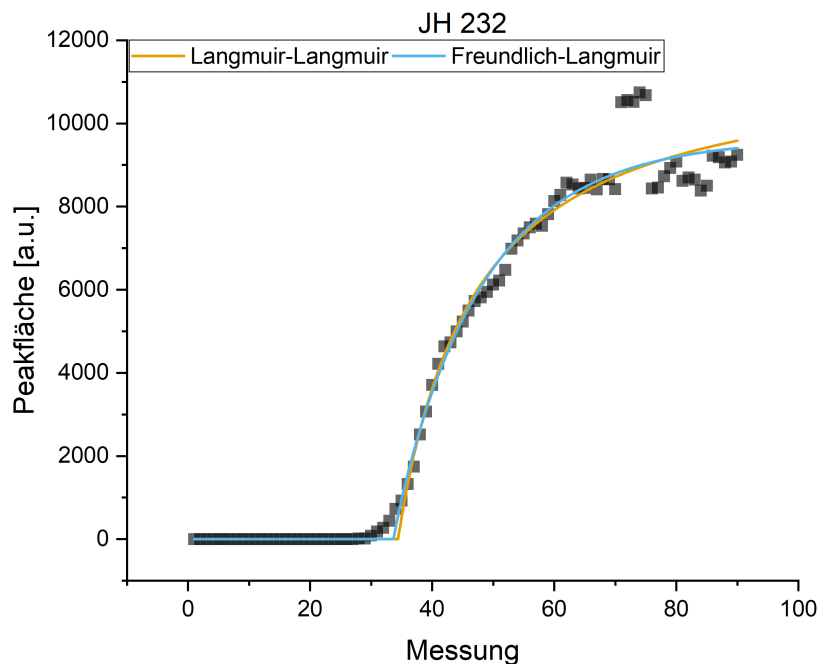
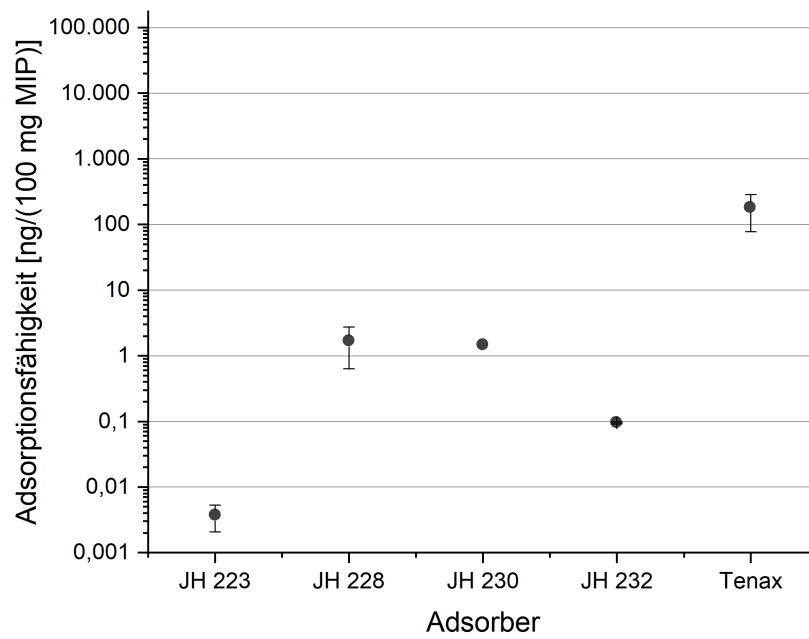


Abbildung 2.25: Anpassung der TNT-Adsorption von JH 232 mit Langmuir- und Freundlich-Isotherme unter Annahme einer TNT-Monolage. Die gemessene Peakfläche ist, verglichen mit den anderen MIPs, gering.

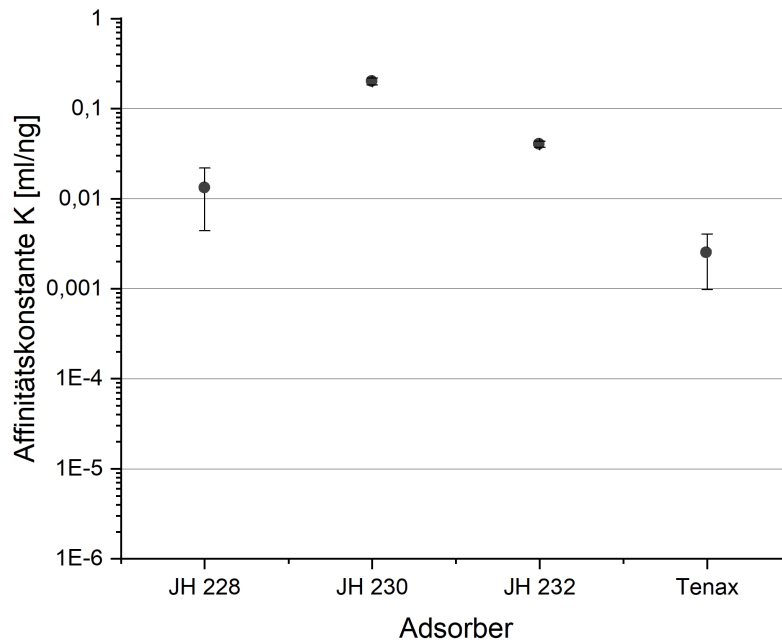
Auch hier liegen beide Modelle eng beieinander. Die erhaltenen Anpassungsparameter werden mit den bereits erhaltenen Daten verglichen (Abbildung 2.26 und Abbildung 2.27).

JH 232 weist im Vergleich zu den anderen MIPs eine geringere Adsorptionsfähigkeit auf, weniger als JH 230 und als JH 228, ein MIP mit gleichem funktionalem Monomer aber anderem Templat (TNT). Gleichzeitig zeigt JH 232 eine höhere Affinität als JH 228 oder Tenax.

Im Vergleich der Anpassungsparameter der Freundlich-Isotherme zeigt JH 232 einen prä-exponentiellen Faktor, in den die Adsorptionsfähigkeit und die Affinität einfließen, der den niedrigsten Wert aller untersuchten MIPs aufweist. Der Heterogenitätsindex liegt ebenfalls unter den Werten der anderen MIPs, so dass für JH 232 eine weniger enge Verteilung der Adsorptionsenergie und damit weniger gleichartige Bindungsstellen angenommen werden können. Die beobachtete Ausformung einer möglichen Mehrschicht kann durch das Vorhandensein anderer Bindungsstellen erklärt werden, die das strikte Wechselwirkungsverbot zwischen adsorbierten und freien Templatmolekülen verletzen und so eine weitere Adsorption an bereits adsorbiertem TNT und damit die Bildung von Templatclustern ermöglichen.

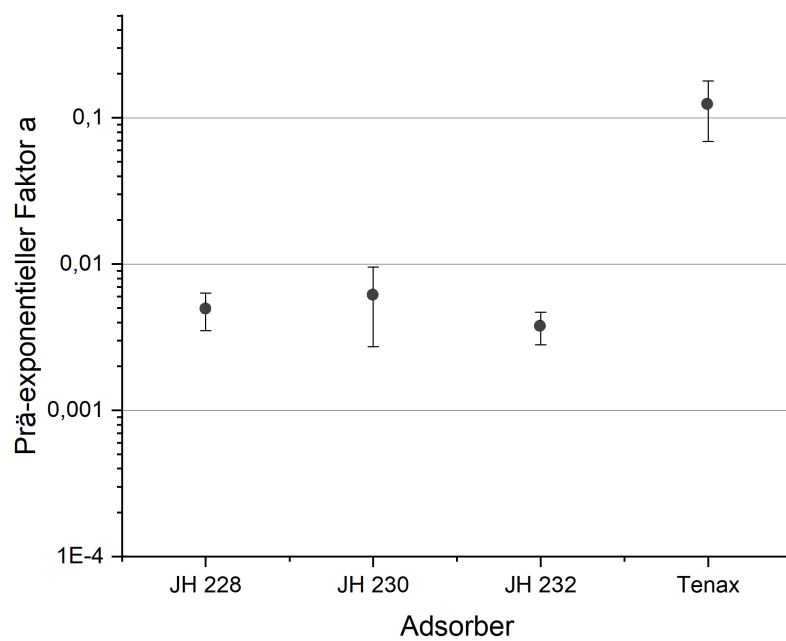


(a) Kapazität

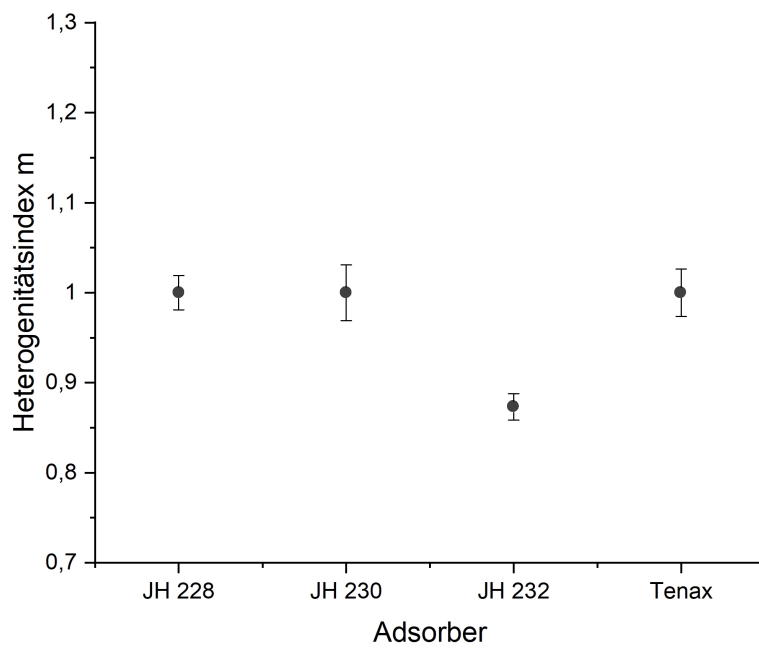


(b) Affinitätskonstante

Abbildung 2.26: Adsorptionsfähigkeit und Affinitätskonstante verschiedener Adsorber, berechnet mit der Langmuir-Isotherme (logarithmische Skalierung). Die Fehlerbalken von JH 230 und JH 232 sind so klein, dass er in der Darstellung nicht zu sehen ist.



(a) Prä-exponentieller Faktor



(b) Heterogenitätsindex

Abbildung 2.27: Prä-exponentieller Faktor und Heterogenitätsindex verschiedener Adsorber, berechnet mit der Freundlich-Isotherme (teilweise logarithmische Skalierung)

Zusätzlich wurde die Querempfindlichkeit von JH 230 als bestem TNT-geprägten Polymer auf chemisch und strukturell ähnliche Moleküle (hier DNT) untersucht und mit JH 232 als DNT-geprägtem MIP verglichen (Abbildung 2.28, JH 232 rot, JH 230 schwarz).

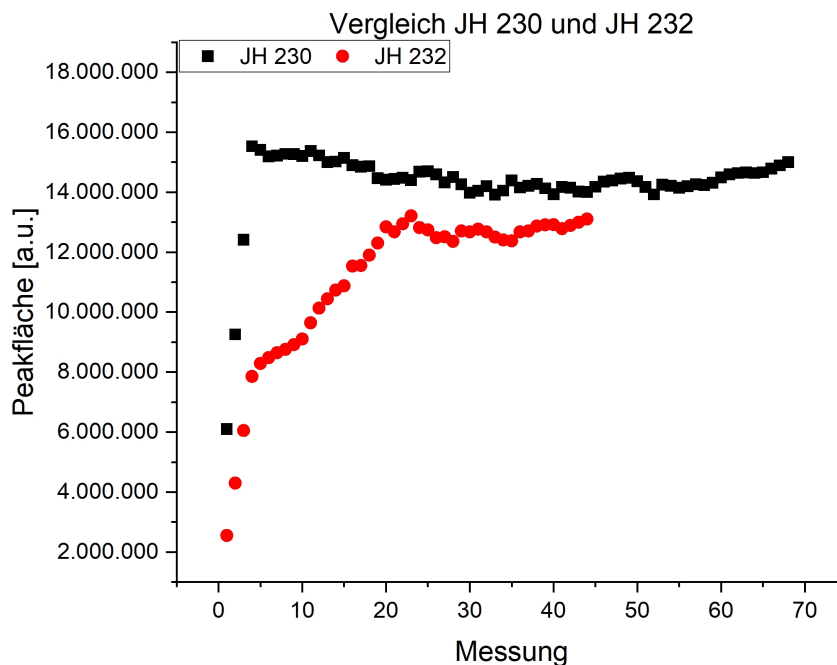


Abbildung 2.28: Vergleich der DNT-Adsorption von JH 230 und JH 232, eines TNT- und eines DNT-geprägten MIP

Eine Auswertung mit dem Langmuir- und dem Freundlich-Modell ist nicht möglich, da das Leitungssystem nicht auf seine DNT-Adsorptionseigenschaften hin untersucht wurde. Beide MIPs nähern sich in etwa dem gleichen Grenzwert an, nehmen also gleich viel DNT auf. Auffällig ist allerdings die deutlich höhere Affinität des TNT-MIP, das wesentlich schneller den Gleichgewichtszustand erreicht.

Der Anteil von DNT in TNT ist ein wesentlicher Faktor bei der Betrachtung der Querempfindlichkeit. TNT enthält produktionsbedingt immer einen gewissen Anteil DNT ($< 2\%$). Zwei wesentliche Schlussfolgerungen sind:

1. Das TNT-MIP adsorbiert TNT. Das TNT-geprägte MIP (JH 230) enthält immer auch einen Anteil DNT-Adsorptionsstellen, in denen DNT später adsorbiert werden kann.

Der gemessene Anteil ist jedoch deutlich höher als der im TNT intrinsisch vorhandene Anteil und kann daher nicht das gesamte DNT-Signal erklären. Eine weitere Erklärung ist die strukturelle Teil-Gleichheit von TNT und DNT (Abbildung 2.29). Während MIPs in der Flüssigphase hochselektiv adsorbieren und zur Trennung von Enantiomeren in der Lage sind, handelt es sich bei DNT um ein Teilmolekül von TNT. Dieses Teilmolekül passt in die vorhandenen Kavitäten und kann dort adsorbiert werden.

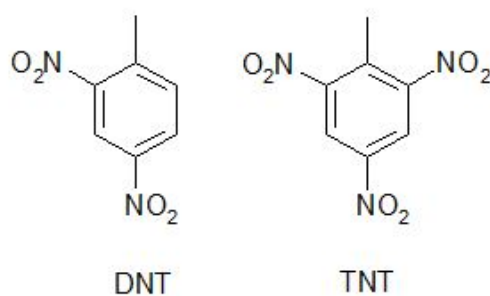


Abbildung 2.29: Strukturformeln der von DNT und TNT

2. Das DNT-MIP adsorbiert TNT und kein DNT. Das DNT-geprägte MIP kann DNT, das im TNT-haltigen Gasstrom stets vorhanden ist, adsorbieren.

Durch die Trennung im GC und die massenspektrometrische Untersuchung mit der Masse $210 \frac{\text{amu}}{\text{e}}$ wird ausschließlich TNT gemessen. Das vom DNT-MIP JH 232 adsorbierte TNT ist damit tatsächlich TNT. Eine mögliche Erklärung für die Adsorption ist die aus der Flüssigphase bekannte unvollständige Bildung von Kavitäten [20] im MIP durch Monomerüberschuss. Dadurch können offene Teil-Kavitäten entstehen, die eine schwächere Adsorption von TNT ermöglichen. Die Annahme einer schwächeren Adsorption von TNT in JH 232 wird durch die Affinitätskonstante und den prä-exponentiellen Faktoren, die geringer ist als bei JH 230, gestützt.

2.7 Zusammenfassung

Molekular geprägte Polymere sind in der Lage, das Templat aus der Gasphase zu adsorbieren. Die Erweiterung von der Anwendung in Flüssigkeiten hin zu Polymeren, die Template aus der Gasphase aufnehmen können, ist damit möglich und wurde in der vorliegenden Arbeit erfolgreich durchgeführt und kinetisch charakterisiert. Wesentliche Erkenntnisse dieser Arbeit sind:

- Die aus der Flüssigphase bekannte Heterogenität von Bindungsstellen, die eine Templat-Adsorption an ungeprägten Polymeren und eine gemischte Adsorption an geprägten Polymeren verursacht, scheint in der Gasphase nicht zum Tragen zu kommen.
- Ungeprägte Polymere nehmen kein Templat auf.
- Die Adsorption lässt sich sowohl mit der Langmuir- als auch der Freundlich-Isotherme beschreiben. Beide Modelle bestätigen die Annahme homogener Adsorptionsstellen.
- Verschiedene Monomere zeigen unterschiedliche Adsorptionseigenschaften. Teilweise erfolgt überhaupt keine Prägung (JH 223), teilweise erfolgen Prägungen mit sehr unterschiedlichen Affinitäten (JH 228 und JH 230). Das am besten geeignete Monomer ist Acrylamid, das im Polymer JH 230 verwendet wird.
- Kreuzselektivitäten mit DNT werden beobachtet und rühren einerseits vom intrinsischen DNT her, andererseits könnten unvollständige Kavitäten dafür verantwortlich sein.

MIPs stellen eine gute Möglichkeit zur selektiven Adsorption dar. MIPs mit Acrylamid als funktionalem Monomer erzielen die beste Leistung. Daher wird dieses MIP als selektive Schicht ausgewählt.

3 Mikrowellenaktive Schichten

3.1 Grundlagen der Mikrowellenerwärmung

3.1.1 Einleitung

Die Schüttungen der Adsorberpartikel müssen zur thermischen Desorption schnell und gleichmäßig erwärmt werden. Bei herkömmlichen Heizmethoden wird Wärmeenergie zum Beispiel durch Konvektion, Konduktion oder Schwarzkörperstrahlung in die Probe eingebracht. Die Erwärmung der Probe erfolgt von außen nach innen, abhängig von Wärmekapazität und -leitfähigkeit der Probe. Dadurch entsteht ein Temperaturgradient innerhalb der Probe, so dass für große Proben eine homogene Aufheizung nicht und eine schnelle Aufheizung nur eingeschränkt möglich ist. Gegenüber diesen Methoden hat die Erwärmung durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern den Vorteil, dass eine volumetrische Erwärmung vorliegt, bei der idealerweise das gesamte Probenvolumen gleichmäßig erwärmt wird. Die Energie zur Erwärmung wird berührungslos durch Strahlung übertragen, wodurch diese Methode deutlich vielseitiger anwendbar ist. Da nur Material erwärmt wird, das einen dielektrischen oder magnetischen Verlustanteil aufweist, ist es möglich, bestimmte Bereiche einer Probe selektiv zu erwärmen. In diesem Fall wird die absorbierende Schicht auf dem Kernsubstrat gezielt erwärmt und bringt die darüberliegende MIP-Schicht auf die zur thermischen Desorption notwendige Temperatur. Voraussetzung dafür ist einerseits eine möglichst gute Einkopplung der Welle in die absorbierende Schicht sowie eine möglichst vollständige Abschwächung der eingekoppelten Welle [58]. Neben der dielektrischen Erwärmung wird in letzter Zeit auch verstärkt mit ferromagnetischen (Fe_3O_4 [50], FeCo [42, 55], Fe_2O_3 [12], Ni [Yoshikawa2006], FeSi [30]), anti-ferromagnetischen (NiO [57]) Materialien oder Kompositen (Metallpartikeln in SiC [27]) gearbeitet, um eine bessere Absorption zu erreichen. Zusätzlich wird Eisen (als sogenanntes Carbonyleisenpulver (CIP) oder in Form von Nanowires und Flakes) alleine [52, 57, 29] oder in Kompositen untersucht [21, 19], um die Absorption zu verbessern oder um den Mechanismus der Mikrowellenabsorption in metallischen magnetischen Partikeln zu untersuchen.

Untersucht werden diese Materialien für ein Vielzahl von Anwendungen wie zum Beispiel beim Sintern durch Mikrowellenbestrahlung [18, 12], der Erwärmung von Asphalt [51], der Entwicklung von Absorbern für die Anwendung in der Kommunikationselektronik [58, 19] oder zur Krebsbehandlung mittels Hyperthermie [42, 23, 50].

Grundlegende Eigenschaften für die Wechselwirkung der Materialien mit Mikrowellen sind die komplexe Permittivität $\epsilon_r = \epsilon' - i\epsilon''$ und Permeabilität $\mu_r = \mu' - i\mu''$. Der Realteil (ϵ' , μ') bezeichnet den Anteil des elektrischen beziehungsweise magnetischen Feldes, der in der bestrahlten Materie gespeichert wird, der Imaginärteil (ϵ'' , μ'') den Anteil, der in der bestrahlten Materie umgewandelt wird und verloren geht. Mit diesen Größen lässt sich die Absorption von Mikrowellen und die daraus resultierende, dielektrische oder magnetische Erwärmung beschreiben.

3.1.2 Dielektrische Erwärmung

Bei der dielektrischen Erwärmung spielen zwei Effekte eine wesentliche Rolle:

1. Das verlustbehaftete Dielektrikum besitzt einen endlichen Verlustfaktor, der im Wesentlichen konstant über der Frequenz bleibt.
2. Moleküle mit Dipolmoment versuchen, sich entlang des elektrischen Feldvektors auszurichten. Dabei drehen sich die Moleküle wegen des sich zeitlich ändernden elektrischen Feldes ständig. Intermolekulare Reibungskräfte sorgen für eine interne Erwärmung durch diese Molekülrotation. Neben der dielektrischen Erwärmung wird dieser Effekt zusätzlich in der Mikrowellenspektroskopie zur Bestimmung von Rotationsspektren genutzt.

Für reine Dielektrika (zum Beispiel Kunststoffe (Polytetrafluorethylen, Teflon® (PTFE), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP)), Quarz) hängt die Absorption vom frequenzabhängigen Verlustanteil ϵ'' ab. Hier gilt die *dielektrische Erwärmungsgleichung*

$$p = \frac{P}{V} = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \vec{E}^2 \quad (3.1)$$

mit der volumenbezogenen Leistung p , der Leistung P , dem Volumen V , der Kreisfrequenz ω , der dielektrischen Konstante ϵ_0 und der elektrischen Feldstärke \vec{E} . Für metallische Partikel kommen zu den dielektrischen Verlusten noch Leitungsverluste hinzu. Nach [12] erweitert sich Gl. 3.1 damit um die elektrische Leitfähigkeit σ zu

$$p_E = \frac{P}{V} = (\omega \epsilon_0 \epsilon'' + \sigma) \vec{E}^2 \quad (3.2)$$

Die elektrische Leitfähigkeit σ der Partikel ist maßgeblich dafür, welcher Effekt für die Erwärmung dominant ist. Bei guten elektrischen Leitern ist die dielektrische Erwärmung der Erwärmung durch Leitungsverluste untergeordnet, bei schlechten elektrischen Leitern ist die dielektrische Erwärmung jedoch dominant. Die maximale Absorption leitfähiger Partikel tritt bei $\sigma = 3\omega\epsilon_0 \approx 0,4 \frac{\text{S}}{\text{m}}$ auf, unabhängig von der Partikelgröße [34]. Im Spezialfall einer kugelförmigen Probe mit Radius r wird Gl. 3.1 nach [34] zu

$$p_E = -\frac{3}{4} \omega \epsilon_0 \vec{E}_{\text{max}}^2 \text{Im} \left(\frac{(2\epsilon + 1)(1 - kr \cot kr) - (kr)^2}{(\epsilon - 1)(1 - kr \cot kr) + (kr)^2} \right) \quad (3.3)$$

Dabei dringt die Welle in ein verlustbehaftetes Material ($\epsilon'' > 0$) nur begrenzt ein. Die Eindringtiefe δ („skin depth“) beschreibt die Strecke, nach der eine eingedrungene Welle auf $\frac{1}{e}$ abgeklungen ist.

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega \mu \sigma}} \quad (3.4)$$

Je größer die Leitfähigkeit, desto geringer die Eindringtiefe. Für gute Leiter, wie zum Beispiel Kupfer, Silber oder Gold, liegt die Eindringtiefe bei etwa 0,6 μm bei 2,45 GHz. Das Innere des Partikels ist vom \vec{E} -Feld abgeschirmt und trägt somit nicht zur Absorption bei. Daher kann Gl. 3.3 unter Berücksichtigung der Eindringtiefe für zwei Grenzfälle betrachtet werden, für sehr große ($\frac{r}{\delta} \rightarrow 0$) und sehr kleine relative Eindringtiefen ($\frac{r}{\delta} \rightarrow \infty$). Ausgegangen wird dabei von kugelförmigen, leitfähigen, nicht-magnetischen Partikeln.

$$\begin{aligned}\lim_{\frac{r}{\delta} \rightarrow 0} p_E &= \frac{3}{2} \omega \varepsilon_0 \vec{E}_{\max}^2 \operatorname{Im} \left(\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} \right) \\ \lim_{\frac{r}{\delta} \rightarrow \infty} p_E &= \frac{9 \omega^2 \varepsilon_0^2}{4 \sigma} \frac{r}{\delta} \vec{E}_{\max}^2\end{aligned}\quad (3.5)$$

Die Untersuchung, wie gut sich verschiedene Materialien – abhängig von ihrer Leitfähigkeit, Probengröße und Position in einem stehenden Mikrowellenfeld – durch Mikrowellen erwärmen lassen, hat gezeigt, dass elektrisch leitfähige Proben, die nicht viel kleiner als die Eindringtiefe sind, effizient magnetisch erwärmt werden können. Dielektrische Erwärmung bietet sich für sehr kleine Proben (deren Größe deutlich unterhalb der Eindringtiefe liegt) und solche mit niedrigen bis mittleren dielektrischen Verlusten an [39]. Die Leitfähigkeit σ metallischer Leiter hängt nicht nur vom Material der Partikel, sondern auch von der Oberflächenbeschaffenheit ab [12]. Raue Oberflächen führen zu erhöhtem elektrischem Widerstand und geringerer Leitfähigkeit und damit zu größerer Eindringtiefe δ .

3.1.3 Magnetische Erwärmung

Erwärmung durch das magnetische Feld tritt bei metallischen Proben, sowohl ferromagnetischen wie auch nicht-ferromagnetischen auf. Elektrisch leitfähige Proben werden durch Wirbelströme (Induktion) erwärmt, dazu bedarf es keines magnetischen Verlustanteils μ'' . Insgesamt kommen bei der magnetischen Erwärmung mehrere mögliche Mechanismen in Frage:

1. Néel- und Brown-Relaxation [50]
2. Hystereseverluste [30]
3. Domain wall resonance [55, 30]
4. Gryomagnetische Spin-Resonanz [30]
5. Wirbelstromverluste [55, 30]

Néel- und Brown-Relaxation sind nur für Nanopartikel von Bedeutung und werden daher vernachlässigt [50]. Manche Arbeiten [7] gehen von einem unklaren Mechanismus der Erwärmung metallischer Pulver aus, wohingegen nach anderen Quellen magnetische Absorber über Hystereseverluste arbeiten [27] und nicht-magnetische Absorber über Wirbelströme [39]. Domain wall resonance und gryomagnetische Spin-Resonanz sind an einem Peak im $\mu - f$ -Diagramm zu erkennen; die in dieser Arbeit untersuchten Proben zeigen dieses Verhalten jedoch nicht [52]. Allgemein lässt sich in Anlehnung an Gl. 3.1 mit der magnetischen Feldkonstante μ_0 und der magnetischen Feldstärke \vec{H} die *magnetische Erwärmungsgleichung*

$$p_M = \frac{P}{V} = \omega \mu_0 \mu'' \vec{H}^2 \quad (3.6)$$

aufstellen. Analog zu Gl. 3.3 gilt nach [34] für ein sphärisches Partikel im Magnetfeld

$$p_M = \frac{3}{4} \omega \mu_0 \vec{H}_{\max}^2 \operatorname{Im} \left(\frac{(\mu + 2)(1 - kr \cot kr) - \mu (kr)^2}{(\mu - 1)(1 - kr \cot kr) - \mu (kr)^2} \right) \quad (3.7)$$

Für nicht-magnetische Materialien ($\mu' = 1$ und $\mu'' = 0$) ergeben sich entsprechend Gl. 3.5 die Formen

$$\begin{aligned} \lim_{\frac{r}{\delta} \rightarrow 0} p_M &= \frac{1}{20} \omega^2 \mu_0^2 r^2 \vec{H}_{\max}^2 \\ \lim_{\frac{r}{\delta} \rightarrow \infty} p_M &= \frac{9}{4} \frac{\sqrt{\frac{\omega \mu_0}{2\sigma}}}{r} \vec{H}_{\max}^2 \end{aligned} \quad (3.8)$$

Diese Verluste entstehen durch Induktionsströme aus dem magnetischen Wechselfeld. Gl. 3.8 muss für die Verwendung magnetischer Partikel (wie der in dieser Arbeit verwendeten Partikel aus Carbonyl-Eisen) noch modifiziert werden, um $\mu'' > 0$ zu berücksichtigen. Daraus entsteht nach [34]

$$\lim_{\frac{r}{\delta} \rightarrow 0} p_M = \frac{3}{4} \omega \mu_0 \vec{H}_{\max}^2 \operatorname{Im} \left(\frac{\mu - 1}{2\mu + 1} \right) \approx \frac{9 \omega \mu'' \mu_0 \vec{H}_{\max}^2}{2 (2\mu' + 1)^2} \quad (3.9)$$

Während für die meisten Materialien $\mu_r = \mu' - i\mu'' = 1 - 0i$ gilt, haben magnetische Materialien stark erhöhte magnetische Dipol-Verluste [34]. Ebenso werden gute elektrische Leiter im Magnetfeld stärker erwärmt als im elektrischen Feld, da die magnetische Absorption gegenüber der dielektrischen dominant ist [34]. Die magnetische Erwärmung spielt daher für Metalle eine wesentliche Rolle und ist für gut leitende Partikel geeignet, die nicht wesentlich kleiner als die Eindringtiefe sind [39]. Neben der Oberflächenbeschaffenheit [12] spielt außerdem die Bildung von Clustern oder Agglomeraten eine große Rolle. Durch Agglomerate kleiner, magnetischer Absorber entstehen größere leitende Verbünde, die aufgrund ihrer Größe stärker zur Ausbildung von Wirbelströmen neigen, was die Permeabilität senkt [29, 58] und daher vermieden werden sollte, um die Absorption und damit die Erwärmbarkeit nicht abzuschwächen. Allerdings können sich durch Kontakt mit Luftsauerstoff Oxidschichten auf den Partikeln bilden, die die einzelnen Partikel des Clusters elektrisch isolieren, damit diesen Effekt abschwächen und die Absorption verbessern [39].

Die Größe der bestrahlten Partikel hat einen erheblichen Einfluss auf die Absorption. Nanopartikel weisen völlig andere Absorptionsmechanismen auf [50, 38, 23], als Partikel, deren Größe im Bereich eines oder mehrerer Weißscher Bezirke liegt [42]. Die Bildung von Agglomeraten muss, wie oben erwähnt, in der Betrachtung der Partikelgröße jedoch immer mitberücksichtigt werden, da dann die Größe des Agglomerats und nicht der einzelnen Partikel maßgeblich ist. Es existieren verschiedene praktische Untersuchungen, inwieweit sich der Partikeldurchmesser auf die Erwärmbarkeit auswirkt. Die Ergebnisse sind dabei nicht konsistent, allerdings beziehen sich die Untersuchungen auf unterschiedliche Materialien. So zeigt sich bei Nickelpartikeln eine verbesserte Heizung mit kleinerem Durchmesser [57] ebenso bei Eisenoxid-Partikeln [12], während Aluminiumpartikel sich mit steigender Größe besser erwärmen lassen [12]. Dieses Ergebnis wird durch theoretische Untersuchungen gestützt [39, 34]. Für nicht-magnetische Partikel wird die dielektrische Absorption größenunabhängig bei einem Wert der elektrischen Leitfähigkeit von $\sigma = 3\omega\epsilon_0$ maximal, während für die magnetische Erwärmung optimale Absorption bei einem Partikelradius von $r = 2,41\delta$ gegeben ist [34, 12]. Es ist auffällig, dass die Partikel, deren Erwärmbarkeit mit kleineren Durchmessern steigt, magnetisch sind (zum Beispiel Nickel, Eisenoxid), während für nicht-magnetische Metalle der umgekehrte Effekt auftritt. Für magnetische Partikel steigt die Absorption mit sinkendem Radius. Während bei nicht-magnetischen Materialien die Absorption unterhalb der opti-

Tabelle 3.2: Schichtdicken der Lackschicht abhängig von der bei der Herstellung eingestellten Drehzahl

Drehzahl / rpm	Schichtdicke / μm
400	370
500	260
600	180
700	120

malen Größe ($r = 2,41\delta$) sinkt, bleibt sie bei magnetischen Partikeln konstant auf hohen Werten [34]. Durch Wahl möglichst kleiner Partikel (im unteren μm -Bereich) lässt sich die Absorption – abhängig von der Leitfähigkeit – sehr gut einstellen. Für diesen Effekt spielt μ'' eine größere Rolle als ε'' , weshalb ferromagnetische Materialien im unteren μm -Bereich besser als elektromagnetische Absorber geeignet sind [56, 57, 29, 21]. Insbesondere bei kleinen Partikelgrößen, die im Bereich der Eindringtiefen liegen, spielt also die Frage, ob es sich um magnetische Partikel handelt, eine große Rolle.

Da magnetischen und metallischen Partikeln sehr gute Mikrowellenabsorption zugeschrieben werden, wurden für diese Arbeit magnetische Metallpulver (Carbonyleisenpulver) mit verschiedenen Partikeldurchmessern als Partikel für die absorbierende Schicht ausgewählt.

3.2 Voruntersuchung planarer Schichten

In einer Voruntersuchung wurden verschiedene metallpartikelhaltige Lacke getestet, um ein geeignetes Metall auszuwählen (Tabelle 3.1). Die einzelnen Lacke wurden mit einem Spincoater auf Glasplatten aufgebracht, mit Mikrowellen der Frequenz 2,45 GHz bestrahlt und mit einer Thermokamera beobachtet (Abbildung 3.1). Die Lacke wurden unverdünnt und ohne weitere Aufbereitung direkt auf die Glasplatten aufgebracht und unter Luft bei vier verschiedenen Drehzahlen (400, 500, 600 und 700 rounds per minute (rpm)) aufgebracht und zehn Minuten bei dieser Drehzahl gehalten. Die Lackschichten wurden anschließend über Nacht vollständig ausgehärtet. Die resultierenden Schichtdicken sind in Tabelle 3.2 aufgelistet.

Tabelle 3.1: Zusammensetzung der untersuchten Metallic-Lacke

Lack	enthaltene Metallpartikel
Tamiya Color X-13 metallic blue	Aluminium
Marabu Buntlack Gold	Messing
Golden Acrylics Iridescent Stainless Steel	Eisen, Chrom, Nickel

Die stärkste Erwärmung wurde mit dem Lack *Golden Acrylics Iridescent Stainless Steel (Fine)* erreicht (Abbildung 3.1c), der Eisen, Chrom und Nickel als Metallpartikel enthält. Dies ist in Einklang mit der Literatur, in der kleine ferromagnetische Partikel als sehr gute Mikrowellenabsorber beschrieben werden (Abschnitt 3.1.3). In der Folge wurde dieser Lack in verschiedenen Schichtdicken auf eine Glas-

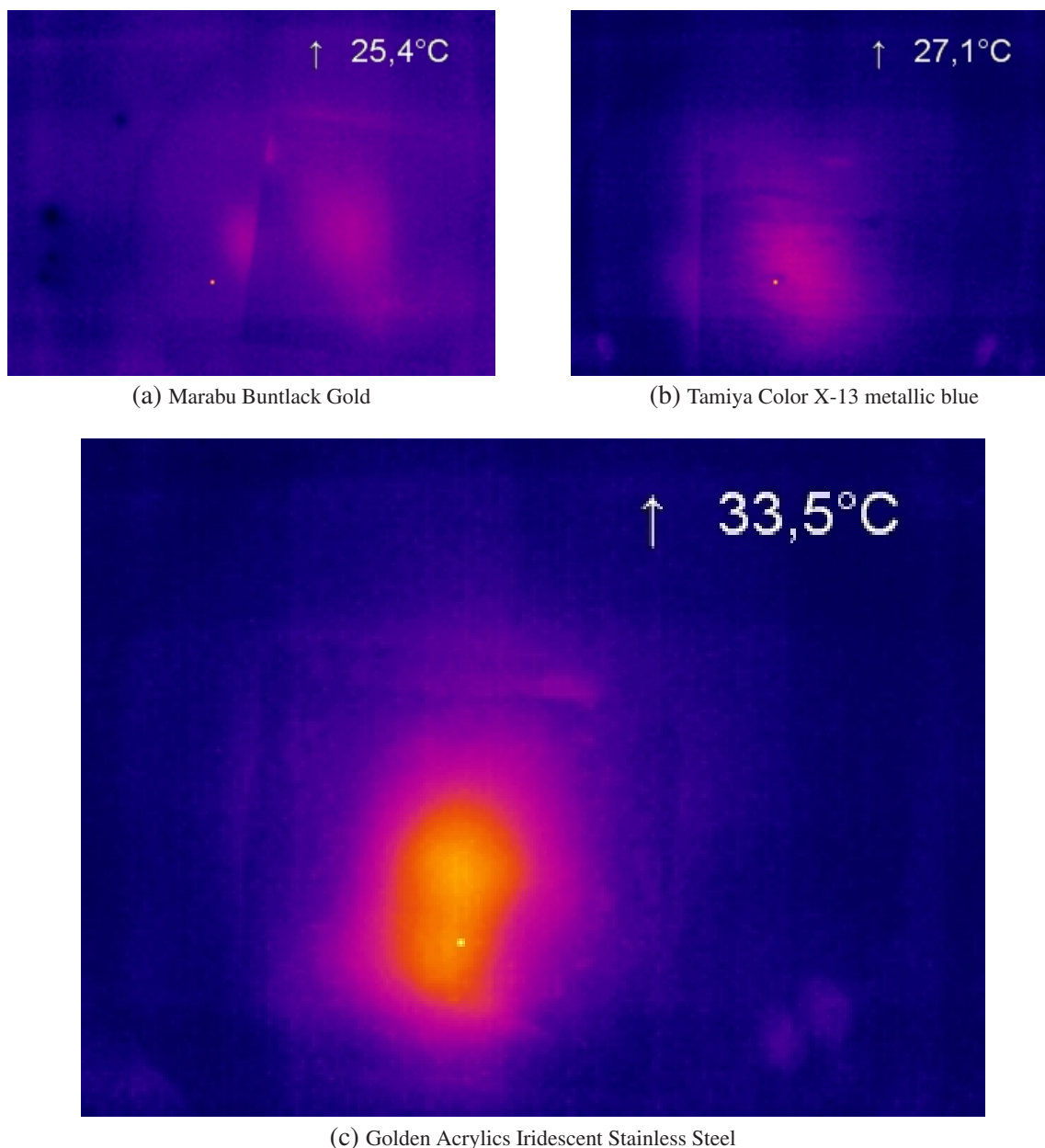


Abbildung 3.1: Aufnahmen der Temperaturverteilung beschichteter Glasplatten während der Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern mit einer Frequenz von 2,45 GHz

platte aufgetragen und anschließend mit Mikrowellen bestrahlt. Abbildung 3.2 erläutert den Aufbau. Zur Temperaturmessung wurde bei allen Mikrowellenmessungen ein faseroptisches System verwendet (Vierkanal-Messsystem FOTemp4 von Polytec mit Temperatursonde TS2/2), bei dem ein Galliumarsenidkristall am Ende einer Glasfaser sitzt. Galliumarsenid besitzt eine Absorptionskante, also die Eigenschaft, für Licht erst ab einer bestimmten Wellenlänge durchlässig zu sein. Diese Grenzwellenlänge ist temperaturabhängig und das optische Verhalten sehr scharf ausgeprägt; es eignet sich daher für präzise Temperaturmessungen. Die Lage der Absorptionskante wird zeitaufgelöst erfasst und so der zeitliche Temperaturverlauf bestimmt. Die Methode ist unempfindlich gegenüber elektromagnetischen Feldern, da sich keinerlei metallische oder elektronische Teile innerhalb des Feldes befinden. Die beschichte-

te Probenplatte liegt dabei auf mehreren faseroptischen Sonden auf, wobei die Glasseite oben und die beschichtete Seite unten direkt auf den Sonden zu liegen kommt. Dadurch werden Messfehler durch thermische Leitfähigkeitsphänomene durch die Glasplatte hindurch möglichst klein gehalten.

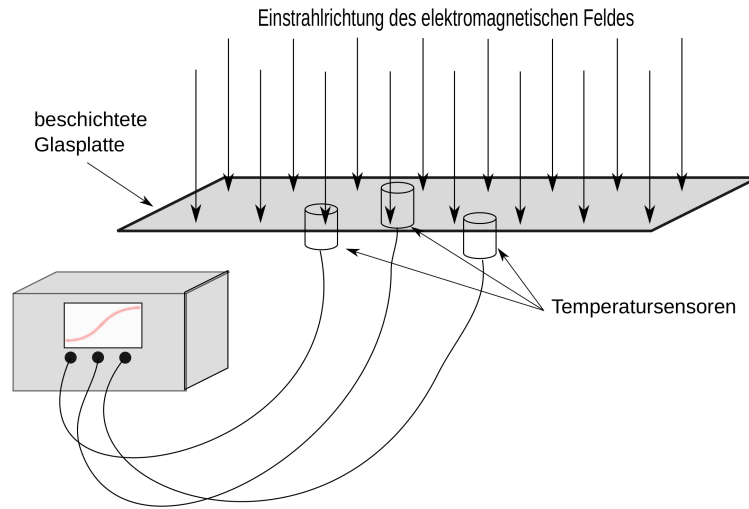


Abbildung 3.2: Aufbau zur Messung der Temperatur beschichteter Glasplatten während der Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern

Die Messungen wurden an Schichtdicken zwischen 120 μm und 370 μm und Einstrahlleistungen von 250 W bis 2000 W in Schritten von 250 W durchgeführt. Bei zu großen Leistungen und Schichtdicken werden zu schnell zu hohe Temperaturen erreicht, wodurch der Lack zu brennen beginnt. Daher wurden die Bestrahlungen beim Erreichen von 200 $^{\circ}\text{C}$ abgebrochen. Bestrahlungen mit 2000 W wurden nur bei Proben mit 120 μm durchgeführt, da sich die Proben bei dieser Leistung und größeren Schichtdicken zu schnell erwärmten und eine sichere Experimentführung nicht mehr möglich war.

Da bei 250 W nur eine sehr langsame Erwärmung stattfindet, sind die entsprechenden Temperaturverläufe aufgespreizt in Abbildung 3.4 bis 3.7 abgebildet. Innerhalb der einzelnen Versuche ist deutlich zu sehen, dass die Heizrate mit zunehmender Leistung stark ansteigt, darüber hinaus zeigt ein Vergleich der unterschiedlichen Schichtdicken bei konstanter Einstrahlleistung eine Zunahme der Heizrate mit steigender Schichtdicke. Die Temperaturkurven weisen einen s-förmigen Verlauf auf und werden daher mit sigmoidalen Funktionen nachgebildet. Damit kann aus dem gemessenen Temperaturverlauf die Anstiegsrate und die Endtemperatur bei unendlich langer Bestrahlung durch Mikrowellen extrapoliert werden. Der zeitliche Temperaturverlauf lässt sich in guter Näherung mit einer Sigmoid-Funktion beschreiben, die als logistisches Wachstum durch Lösung der Bernoulli-Differentialgleichung bekannt ist:

$$T_{\text{gemessen}}(t) = T_0 + \frac{\Delta T}{1 + b \exp(-k_{\text{empirisch}} \cdot t)} \quad (3.10)$$

wobei $T_{\text{empirisch}}$ die experimentell gemessene Temperatur, T_0 die Umgebungstemperatur, ΔT die erreichbare Temperaturdifferenz, b der Bernoulli-Koeffizient und $k_{\text{empirisch}}$ die Geschwindigkeitskonstante der gemessenen Temperaturerhöhung ist. Daraus können für verschiedene Bedingungen (Einstrahlleistung, Schichtdicke) die erreichbaren Endtemperaturen als Grenzwerte für unendlich lange Bestrahlung extrapoliert werden. In Abbildung 3.8 sind die entsprechenden Werte aufgetragen. Es zeigt sich, dass die

Zieltemperatur von 180 °C nahezu immer erreicht wird, solange ausreichend Leistung und Absorbermaterial vorhanden sind. Die hier untersuchten Schichtdicken zeigen keinen Grenzwert für Schichtdicken, ab dem keine Zunahme der Erwärmung mehr stattfindet. Die gesamte Schicht wird damit von der Mikrowelle durchdrungen und erwärmt, eine nennenswerte Abschirmung findet nicht statt. Für Schichtdicken über 180 µm wird die notwendige Temperatur immer erreicht.

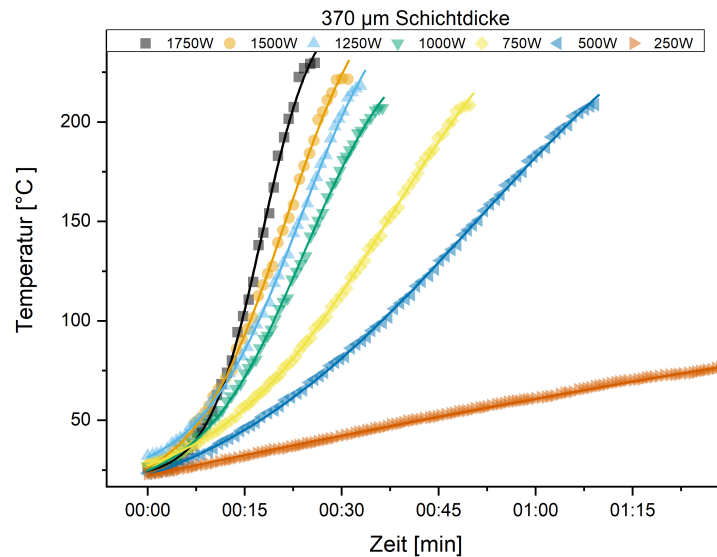


Abbildung 3.4: Zeitlicher Temperaturverlauf einer 370 µm dicken Lackschicht bei der Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern

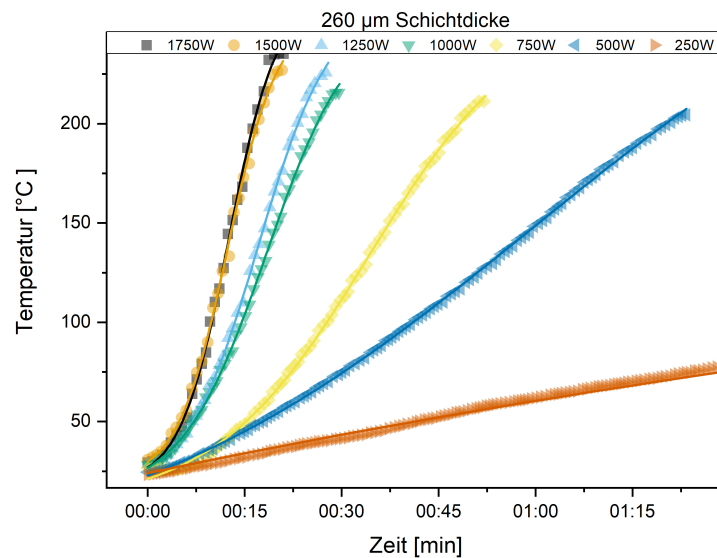


Abbildung 3.5: Zeitlicher Temperaturverlauf einer 260 µm dicken Lackschicht bei der Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern

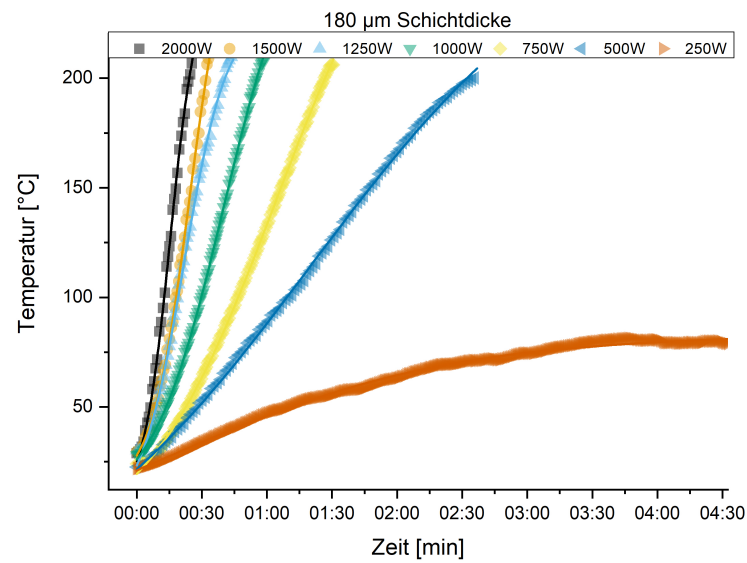


Abbildung 3.6: Zeitlicher Temperaturverlauf einer 180 µm dicken Lackschicht bei der Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern

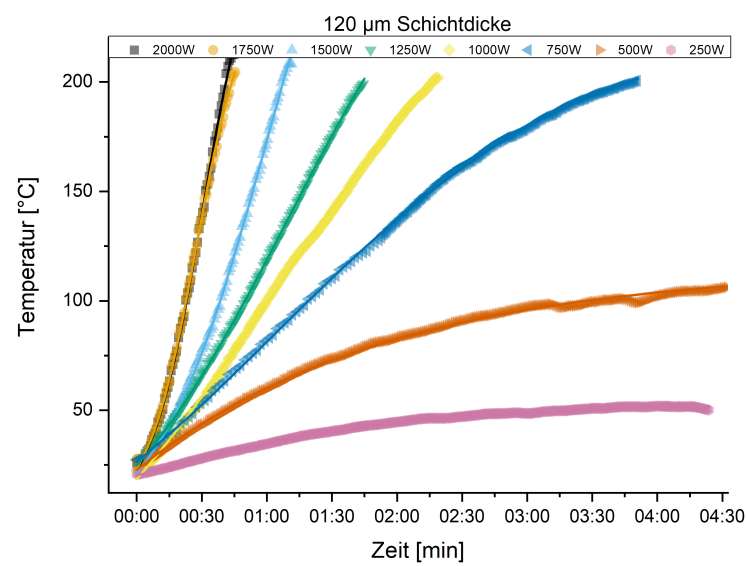
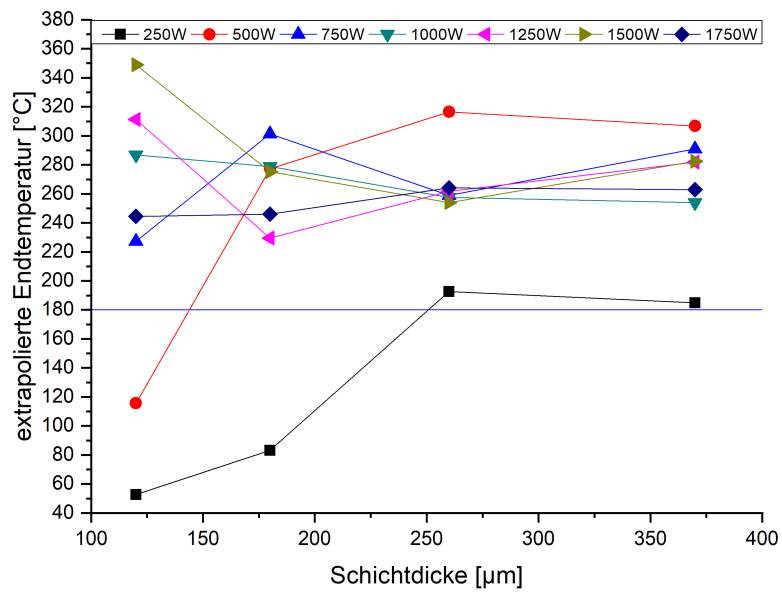
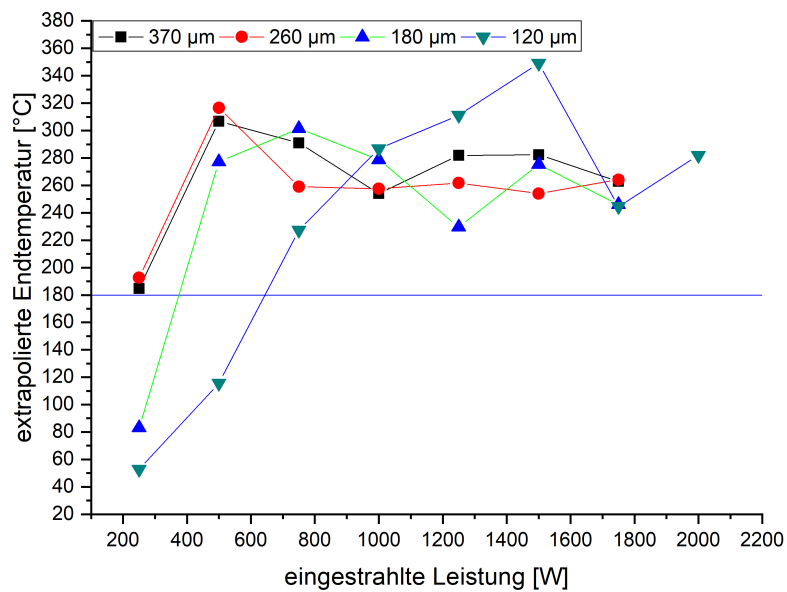


Abbildung 3.7: Zeitlicher Temperaturverlauf einer 120 µm dicken Lackschicht bei der Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern



(a) Schichtdicke



(b) Leistung

Abbildung 3.8: Extrapolierte Endtemperaturen der aufgetragenen Schichten unter Mikrowellenbestrahlung abhängig von verschiedenen Parametern. Die für die thermische Desorption notwendige Temperatur von 180 °C ist als Referenzlinie eingezeichnet.

(Ferro-)Magnetische Partikel (Eisen, Chrom, Nickel als im Lack enthaltene Metallpartikel) haben sich damit als geeignete Grundlage für eine mikrowellenaktive Schicht herausgestellt und werden als mikrowellenaktives Element weiter untersucht.

3.3 Mikrowellenaktive Beschichtung von Kugeln

Die Ergebnisse der Voruntersuchungen haben die Eignung von Eisenpartikeln als Mikrowellenabsorber bestätigt, die im Folgenden genauer untersucht werden. Das in Abschnitt 3.2 untersuchte Polymer Golden Acrylics war für eine Übertragung auf die großskaligen Beschichtungsversuche mit Glaskugeln nicht geeignet, da die Metallpartikel in diesem Polymer zu groß waren, um im Wirbelschichtcoater verarbeitet zu werden. Daher wurden auf Grundlage der aus dem Lack bekannten Metallpartikel und aktueller Literatur [51, 18, 58, 35] Eisenpartikel als ferromagnetische Metallpartikel für die mikrowellenaktive Beschichtung ausgewählt. Dazu wurde zuerst ein geeignetes Kernmaterial ermittelt und anschließend verschiedene Carbonyleisenpulver aufgebracht. Bei Carbonyleisenpulver handelt es sich entgegen dem Namen nicht um eine Verbindung, sondern um hochreines Eisen, das aus Eisenpentacarbonyl ($\text{Fe}(\text{CO})_5$) gewonnen wird. Näher untersucht wurden verschiedene Carbonyleisenpulver der Firma BASF (Typ HQ, CM, SM, EW, EW i und ES, siehe Tabelle 3.3). Die Bemerkungen stammen aus dem Datenblatt der BASF. Genauere Informationen zu den dort gemachten Angaben „hart“ oder „weich“ sowie „isolierende Beschichtung“ sind nicht quantitativ, sondern müssen qualitativ betrachtet werden.

Tabelle 3.3: Eigenschaften der Carbonyleisenpulver (nach Datenblatt); die

Typ	mittl. Durchmesser / μm	Bemerkungen
HQ	2	hart
EW	3 - 4	hart
ES	3,4 - 4,5	hart
EW i	3 - 4	hart, isolierende Beschichtung
SM	3,5	weich
CM	7 - 9,5	weich

3.3.1 Auslegung der Adsorberpartikel und Auswahl des Kernmaterials

Damit ein Substrat als Kernmaterial geeignet ist, muss es verschiedene Bedingungen erfüllen. Einerseits muss es in Größe und Form aus strömungsmechanischer Sicht geeignet sein, um die aus analytischer Sicht notwendigen Volumenströme zu ermöglichen. Andererseits müssen die dielektrischen Eigenschaften einen Einsatz in einem elektromagnetischen Feld erlauben, ohne mit der mikrowellenabsorbierenden Schicht in Konkurrenz zu treten. Die in Kapitel 2 untersuchten MIP-Proben haben einen Partikeldurchmesser von $50 \mu\text{m}$ und erlauben einen Volumenstrom von maximal 500 ml/min . Diese Proben können durch externe Heizung wie zum Beispiel Heizdrähte schnell und einfach auf die benötigte Desorptionstemperatur von 150°C bis 180°C gebracht werden, da es sich um kleine Proben mit einer Masse von 100 mg handelt. Die Erweiterung für großvolumige Anwendungen, wie zum Beispiel die Luftfrachtkontrolle, setzt jedoch einen deutlich höheren Volumenstrom voraus. Dort treten größere Strömungsquerschnitte auf, die Adsorberschüttungen mit einer Gesamtmasse von 50 g und mehr erfordern, die homogen und schnell zu erwärmen sind.

Um die Adsorberpartikel entsprechend diesen Anforderungen auslegen zu können, ist eine strömungsmechanische Betrachtung notwendig. Im Luftfrachttransport werden verschiedene genormte Container verwendet. Eine sehr häufig gebrauchte Einheit ist der LD3-Container (Abbildung 3.9 [54]).

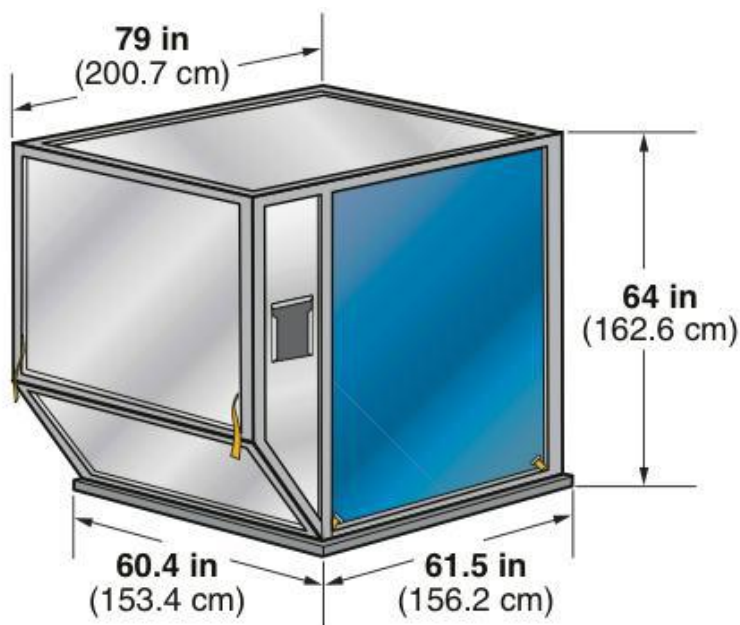


Abbildung 3.9: LD3-Container (Quelle: <https://searates.com/references/ld3>)

Dieser hat ein Innenvolumen von $4,3 \text{ m}^3$ und wird in einem aktuellen Verfahren (Remote Explosive Scent Training (REST)-Verfahren [53]) in etwa acht bis zehn Minuten überprüft. Das Konzept der vorliegenden Arbeit geht von folgender Anordnung für eine Probennahme und -analyse aus: Luft aus einem LD3-Container wird über ein Rohr abgesaugt und durch eine Schüttung TNT-adsorbierender MIP-Partikel geleitet, die eventuell vorhandene TNT-Moleküle aus der Luft adsorbiert. Diese Schüttung wird anschließend an ein Messsystem bestehend aus Erwärmungseinheit und Analysesystem, zum Beispiel GC/MS oder Ionenmobilitätsspektrometer (IMS), angeschlossen, dort schnell und gleichmäßig auf Desorptionstemperatur von $150 \text{ }^\circ\text{C}$ gebracht, die adsorbierten Stoffe in einen Gasstrom abgegeben und dem Messsystem zugeführt. Aus den massenspektrometrischen Untersuchungen hat sich gezeigt, dass die instrumentelle Analyse etwa fünf Minuten benötigt. Der Großteil der Zeit wird dabei für die gaschromatographische Trennung benötigt. Eine mögliche Zeitersparnis kann der Wechsel des Analysesystems vom GC-ToF hin zu einem IMS bringen. Um eine ausreichende Menge Luft aus dem Container als Probe zu entnehmen, soll die Probennahme von $0,6 \text{ m}^3$ in maximal zwei Minuten erfolgen. Damit der Einsatz handelsüblicher, industrieller Sauger möglich ist, soll der Druckverlust beim Durchströmen der Adsorberschüttung bei einem Volumenstrom von mind. $0,3 \frac{\text{m}^3}{\text{min}}$ kleiner 200 mbar sein, da der typische maximale Unterdruck handelsüblicher Sauger etwa 240 mbar beträgt.

Um die Adsorberschüttung dimensionieren zu können, wird die Strömungsmechanik im Rohr mit der Adsorberschüttung betrachtet. Die Luft aus dem Container wird durch eine Leitung mit zylindrischem Querschnitt (Rohrstück oder Schlauch) abgesaugt und passiert dabei eine Schüttung aus Adsorberpartikeln. Diese Partikel müssen groß genug sein, um einen entsprechenden Volumenstrom zuzulassen. Um Adsorberpartikel dieser Größe synthetisieren zu können, müssen die bisherigen Core-Shell-Partikel mit größeren Kernen versehen werden. Damit eine spätere Erwärmung durch elektromagnetische Felder

möglich ist, wird zusätzlich eine weitere, mikrowellenabsorbierende Schicht aufgebracht. Diese Partikel können als Core-Shell-Shell-Partikel bezeichnet werden, da der inerte Kern von einer dünnen, mikrowellenabsorbierenden Schicht und einer weiteren spezifischen Adsorberschicht umhüllt ist (siehe auch Unterabschnitt 2.3.2 und Abbildung 2.2).

Dabei wird die Mikrowellenstrahlung von der CIP-Schicht absorbiert und erwärmt dadurch die direkt benachbarte, außenliegende MIP-Schicht auf die zur thermischen Desorption notwendige Temperatur. Das inerte Kernmaterial legt die Größe der Adsorberpartikel fest und soll das eingestrahlte Mikrowellenfeld nicht absorbieren.

Verschiedene, geeignet erscheinende Substrate (Glas, Keramik, Stahl, Kunststoff), die kommerziell erhältlich sind, wurden mit einem Mastersizer 2000 von Malvern Instruments Ltd. untersucht. Tabelle 3.4 zeigt die wichtigsten Daten der Größenverteilungen (siehe Abbildung A.26 bis Abbildung A.29 für die entsprechenden Verteilungen). Die Momentgrößen $D[4;3]$ und $D[3;2]$ aus Tabelle 3.4 sind die sog. volumen- bzw. oberflächenbezogenen Sauterdurchmesser. Sie geben für eine Schüttung aus Kugeln mit verteilten Durchmessern an, welchen Durchmesser eine Schüttung aus monomodalen Kugeln haben muss, damit das Gesamtvolumen bzw. -oberfläche dieser Schüttung dem der Originalschüttung entspricht.

Tabelle 3.4: Übersicht über die Größenverteilungen als logarithmische Normalverteilung der als Kernmaterialien in Frage kommenden Substrate mit Mittelwert μ , Standardabweichung σ und Anpassungsgüte R^2

Material	$D[4;3] / \mu\text{m}$	$D[3;2] / \mu\text{m}$	Bemerkungen
Glas	602	570	$\mu = 313 \mu\text{m}$ $\sigma = 39,2 \mu\text{m}$ $R^2 = 0,99767$
Keramik	740	698	$\mu = 382 \mu\text{m}$ $\sigma = 47,9 \mu\text{m}$ $R^2 = 0,99781$
Stahl	791	743	$\mu = 408 \mu\text{m}$ $\sigma = 52,9 \mu\text{m}$ $R^2 = 0,99739$
Kunststoff	999	282	$\mu = 651 \mu\text{m}$ $\sigma = 72 \mu\text{m}$ $R^2 = 0,98875$

Für die strömungsmechanische Berechnung werden die Werte $D[4;3]$ als mittlere Durchmesser der Partikel von 600 μm bis 800 μm angenommen. Die aus der Strömungsmechanik bekannte modifizierte Ergun-Gleichung für kompressible Medien (Gl. 3.11) kann zur Berechnung des Druckverlustes an einer gasdurchströmten Packung aus Partikeln verwendet werden:

$$p_{\text{aus}}^* = \sqrt{p_{\text{ein}}^2 - 2S_V \Delta L \rho \bar{V}^2 p_{\text{ein}} \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon^3} \left(\frac{4,16}{R^*} + 0,292 \right)} \quad (3.11)$$

mit dem Druck p_{aus}^* am Ende der durchströmten Packung, dem Druck p_{ein} am Anfang der Packung, der spezifischen Oberfläche S_V , der Packungslänge ΔL , der Gasdichte ρ , dem flächenbezogenen Volumenstrom \bar{V} , der Porosität ε der Packung sowie der modifizierten Reynoldszahl R^* . Für 200 mbar als akzeptablen Druckverlust ergeben sich bei einem Volumenstrom von 0,33 m³/min ein Rohrdurchmesser von 4 cm und eine Länge von 4 cm für Partikel mit 670 µm Durchmesser. Diese Größe sollten inerte Kerne aufweisen, um für diese Anwendung in Betracht gezogen zu werden. Das Kunststoffsubstrat liefert aufgrund seiner nicht-sphärischen Form schlechte Ergebnisse, erwies sich als thermisch nicht stabil und kam daher nicht für eine weitere Verwendung in Frage. Die Stahl- und Keramikugeln sind gut geeignet, die Glaskugeln können gerade noch verwendet werden. Diese Kernmaterialien sind aus strömungstechnischer Sicht für diese Anwendung geeignet und werden in die nähere Betrachtung einbezogen.

Das zweite Kriterium, welches Substrat als Kernmaterial eingesetzt wird, sind die dielektrischen Eigenschaften des jeweiligen Materials. Die Abbildungen 3.10 bis 3.13 zeigen die dielektrischen Größen sowie den dazugehörigen Verlusttangens.

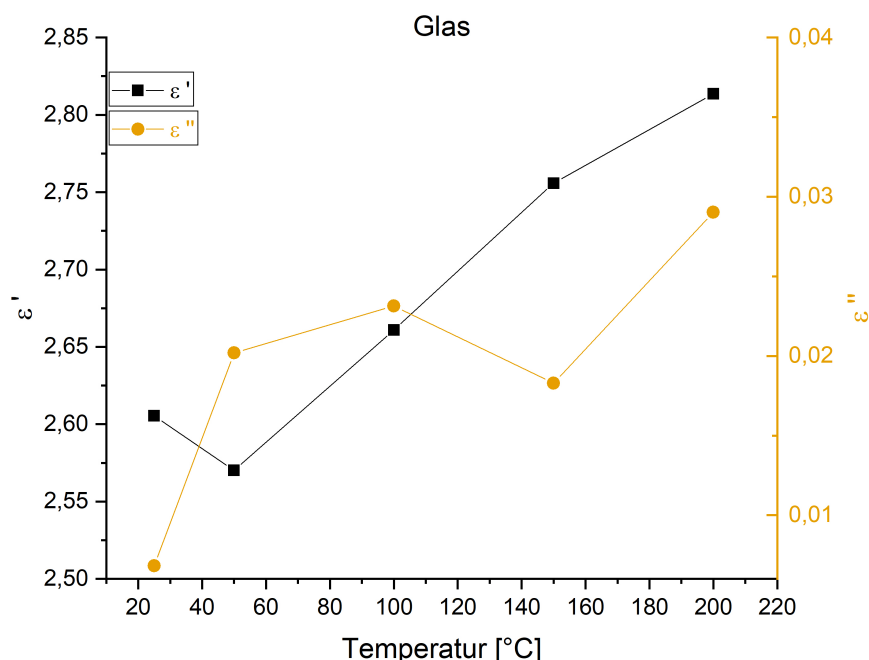


Abbildung 3.10: Dielektrische Eigenschaften von Glas als Substrat bei 2,45 GHz

Da die Wärme möglichst vollständig in die MIP-Schicht und nicht den Kern fließen soll, ist ein Kern gewünscht, der möglichst nicht oder nur wenig mit einem elektromagnetischen Feld in Wechselwirkung tritt. Kunststoff weist erhöhte Verluste auf und ist im Temperaturbereich von 150 °C bis 180 °C thermisch nicht mehr stabil. Stahlkugeln reflektieren die Mikrowellen und erhöhen damit die Gefahr einer elektrischen Entladung, was zu Beschädigung der Proben und/oder der Mikrowellenquelle führen kann. Zusätzlich haben die Stahlkugeln als Substrat sowohl eine deutlich höhere Wärmekapazität als auch -leitfähigkeit, was nachteilig ist, da die Wärme aus der absorbierenden Schicht in die umliegende MIP-Schicht und nicht in den Kern fließen soll. Die Keramik- und Glaskugeln sind von ihren dielektrischen

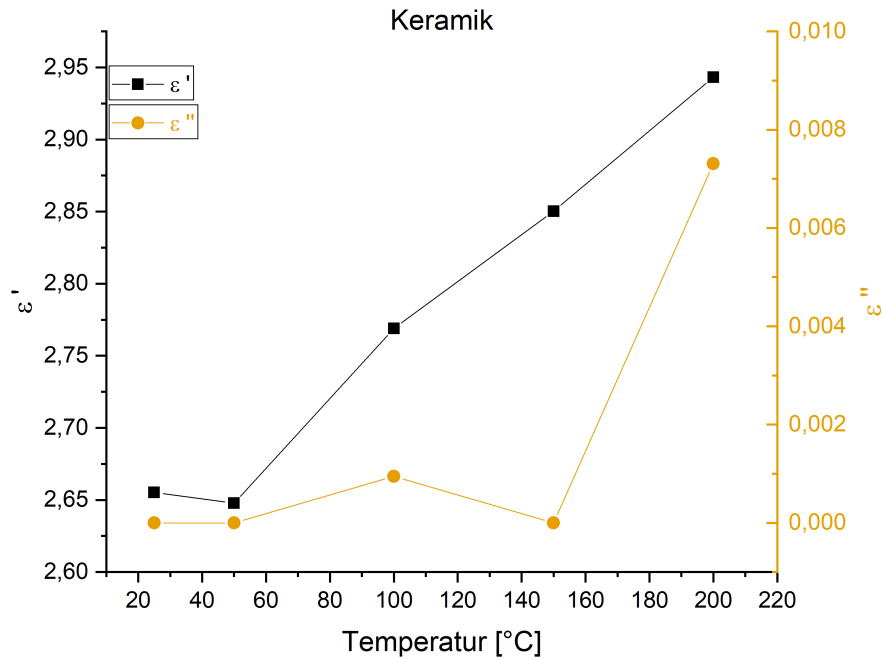


Abbildung 3.11: Dielektrische Eigenschaften von Keramik als Substrat bei 2,45 GHz

Eigenschaften her beide geeignet, allerdings sind die Glaskugeln aufgrund ihrer geringeren Dichte besser im Wirbelschichtcoater verarbeitbar und wurden daher als Substrat ausgewählt.

3.3.2 Herstellung

Die Beschichtung der Partikel erfolgte in einem Wirbelschichtcoater des Typs Kugelcoater© HKC-05 der Firma Hüttlin (Abbildung 3.14).

Das Gerät hat ein Fixvolumen von 5 l für das zu beschichtende Substrat. Die aus den Glaskugeln bestehende Schüttung wird im Luftstrom fluidisiert, während aus bis zu drei Düsen Reaktionslösung zudosiert werden kann. Diese Reaktionslösung ist eine Suspension aus einem Polymer und dem CIP mit Ethylacetat als Lösungsmittel. Ethylacetat dient dabei dazu, die Viskosität der Suspension so gering zu halten, dass eine Einbringung in den Wirbelschichtcoater durch die Förderpumpen möglich ist. Durch entsprechende Temperierung des Coaters und der Schüttung wird ein schnelles Aushärten der eingesprützten Reaktionslösung erreicht, so dass Adhäsions- und Wandreibungskräfte größer sind als die Restklebrigkeit des Polymers und damit eine Agglomeration der beschichteten Glaskugeln vermieden wird. Das Polymer wird beim Einsprühen durch einen Luftkegel (sogenanntes Mikroklima) solange von den Partikeln getrennt, bis die Reaktionslösung ausreichend fein vernebelt ist, so dass ein Verstopfen der Düse verhindert wird. Die genauen Parameter können der Tabelle 3.5 entnommen werden.

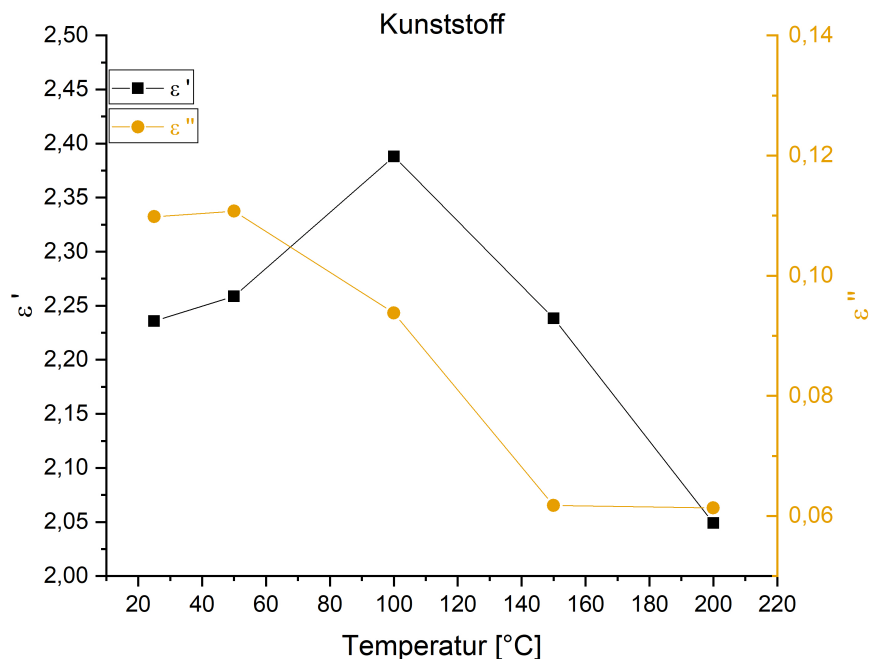
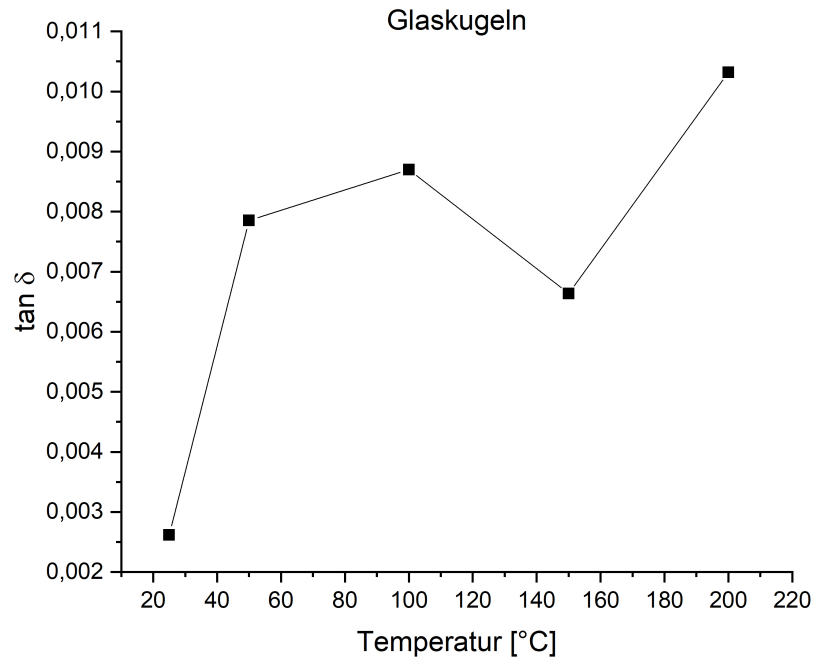


Abbildung 3.12: Dielektrische Eigenschaften von Kunststoff als Substrat bei 2,45 GHz

Tabelle 3.5: Parameter für die Herstellung der CIP-Beschichtung im Wirbelschichtcoater

Parameter	Wert
Solltemperatur / °C	60
Volumenstrom / m³/h	280
Sprühluft / bar	1
Mikroklima / bar	0,8
Anzahl Pumpen	HQ, CM, SM: 1 EW, EW i, ES: 2
Dosierate / %	100

Um das CIP an die Oberfläche der Glaskugeln zu binden, kommt ein Polymer auf Acrylbasis zum Einsatz (Zapon Spray Cristal der Firma Dupli-Color bzw. Synthalat A-TS 1400 der Firma Synthopol). Alle Materialien (CIP und Acrylat-Polymere) wurden ohne weitere Vorbereitung oder Aufreinigung eingesetzt. Angesetzte Mengen sind 5 l Glaskugeln, 185,5 g Acrylat sowie 1000 g CIP. Die Acrylat-CIP-Suspension wurde mit Ethylacetat soweit verdünnt, dass eine Förderung durch die Pumpe in den Reaktorraum möglich war. Die tatsächlich verwendeten Mengen finden sich in Tabelle 3.6. Ethylacetat wurde während der Beschichtung nach Bedarf zugegeben. Sämtliche Kugeln wurden mit Zapon Spray Cristal als Polymer beschichtet, zwei zusätzliche Proben wurden mit einem anderen Polymer, Synthalat A-TS 1400, hergestellt. Dieses weist jedoch eine sehr viel schlechtere Abriebfestigkeit auf, was bereits während der Be-



Dielektrischer Verlusttangens					
Temperatur / °C	25	50	100	150	200
Glas	0	0,01	0,01	0,01	0,01
Stahl	0,01	0	0	0	0
Keramik	0	0	0	0	0
Kunststoff	0,05	0,05	0,04	0,03	0,03

Abbildung 3.13: Dielektrischer Verlusttangens verschiedener Kernmaterialien

schichtung im Wirbelschichtcoater zu hohem Abrieb und damit zu starker Verschmutzung der Filter mit nachfolgendem Abfall des Luftdurchsatzes sowie geringerer und schlecht reproduzierbarer Schichtdicke durch unkontrollierbar hohen Abrieb. Auf weitere Proben mit diesem Polymer wurde daher verzichtet und lediglich diese beiden Proben als Vergleich weiter mit untersucht.



Abbildung 3.14: Wirbelschichtcoater HKC-05

Tabelle 3.6: Eingesetzte Mengen der einzelnen Komponenten zur Herstellung CIP-beschichteter Partikel

Versuch	Glaskugeln / l	Acrylat / g	CIP / g
HQ	5	189,1	1000,0
CM	5	189,7	1000,1
SM	5	188,6	999,9
EW i	5	188,7	1000,4
ES	5	187,1	1000,1
EW	5	187,0	1000,0
ES (Synthalat)	5	192,3	1000,4
EW (Synthalat)	5	189,3	1000,2

3.3.3 Charakterisierung der Schichtdicke

Zur Untersuchung der Schichtdicke der auf den Glaskugeln aufgetragenen Polymer/CIP-Schichten wurden zunächst beschichtete Kugeln in Harz eingegossen, Schliffe angefertigt und anschließend im Licht- beziehungsweise Rasterelektronenmikroskop untersucht (Abbildung 3.15 bis 3.18 sowie Abbildung 3.19 bis 3.22). Die dabei bestimmte Schichtdicke beträgt im Schnitt 27 μm . Da die Schichtdicke durch die Lage der Schliffebene jedoch verfälscht werden kann, wurde zusätzlich in der Röntgen-

Computertomographie (CT) eine komplette Schüttung analysiert. Durch die Dichteunterschiede zwischen dem Glaskern und der Eisenbeschichtung kann die Schichtdicke an einer statistisch signifikanten Anzahl von Kugeln gemessen und bestimmt werden (Abbildung 3.23). Die damit ermittelte Schichtdicke beträgt $21,9 \pm 9,6 \mu\text{m}$ für Zapon Spray Cristal bzw. $17,5 \pm 7,1 \mu\text{m}$ für Synthalat A-TS 1400 und liegen damit in der gleichen Größenordnung wie die mikroskopisch bestimmten (Tabelle 3.7).

In den lichtmikroskopischen Aufnahmen sind die Glaskugeln als runde bis ovale, zum Teil auch hantelförmige Flächen zu erkennen, die im umgebenden Harz eingebettet sind. An den Grenzen zwischen Glaskugel und Harz sind helle, teils durchgängige, teils unvollständige Schichten zu sehen. Diese Schichten bestehen aus dem CIP und dem Acrylat, das zur Anbindung an die Glaskugeln eingesetzt wurde. Aus diesen optischen Aufnahmen wurde die Schichtdicke der aufgetragenen CIP-Schicht vermessen und eingezeichnet.

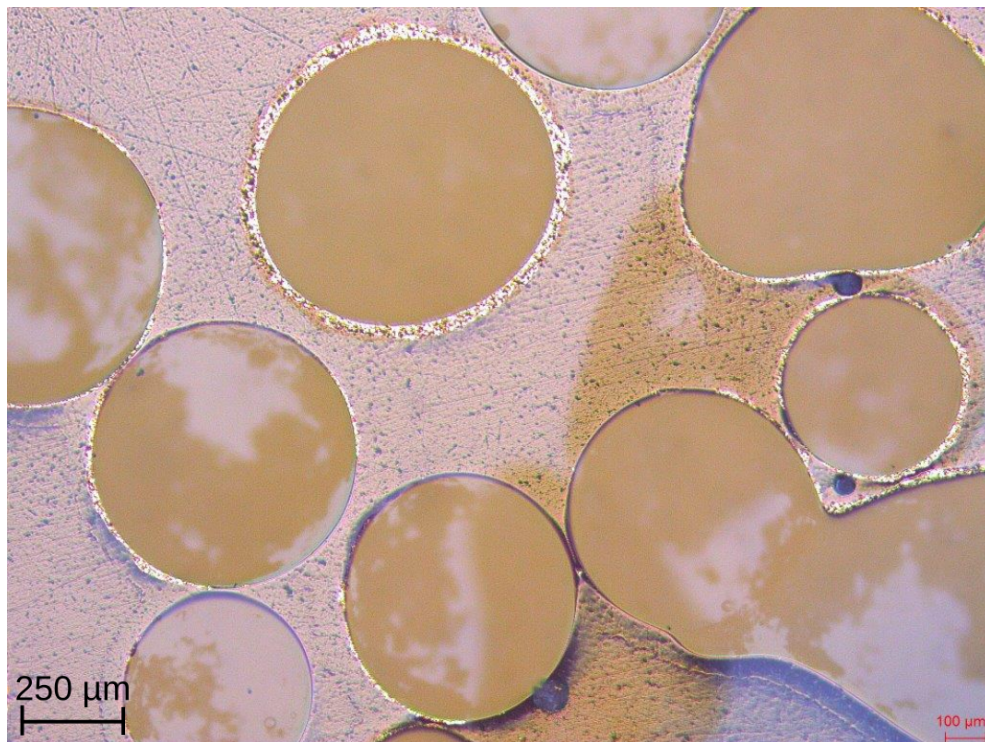


Abbildung 3.15: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Schliffs der CIP-beschichteten Partikel

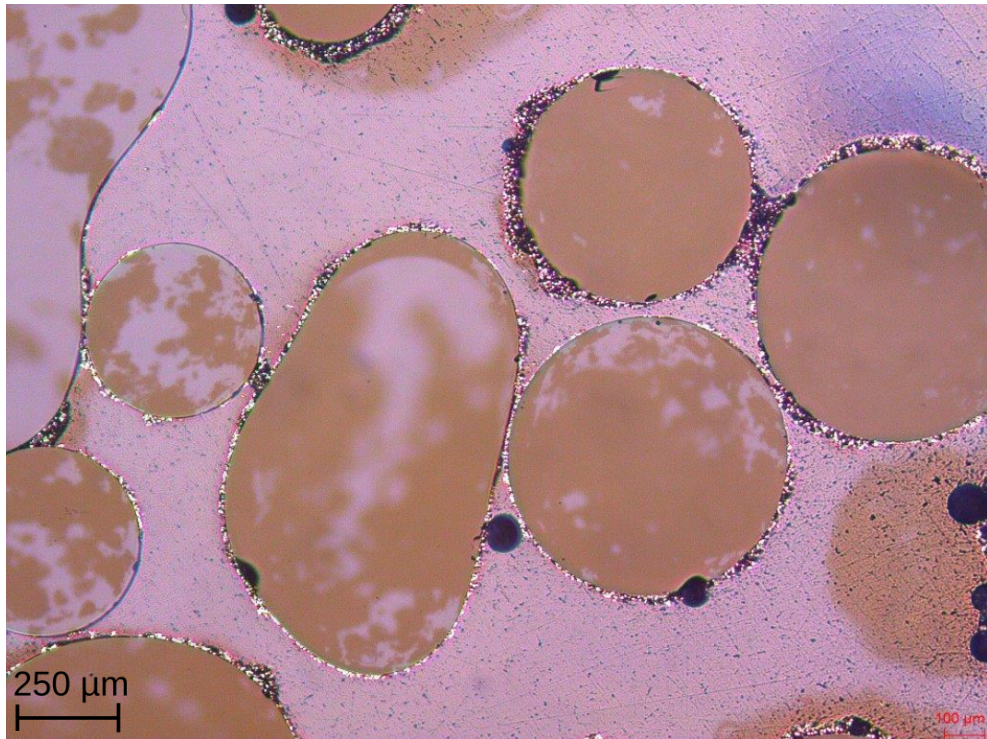


Abbildung 3.16: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Schliffs der CIP-beschichteten Partikel

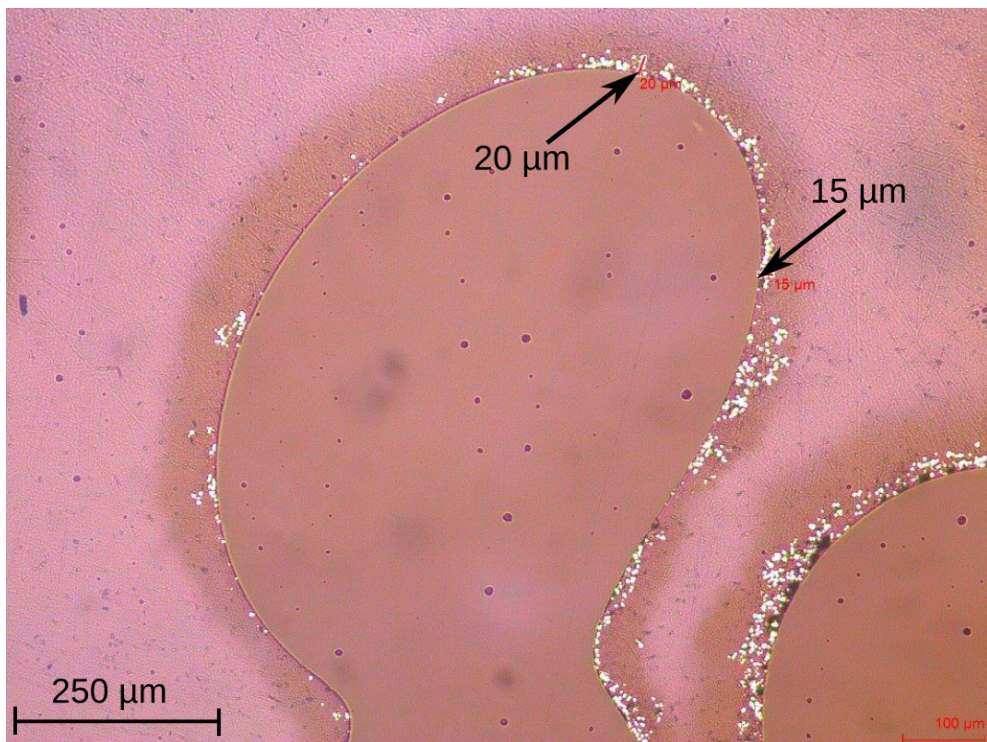


Abbildung 3.17: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Schliffs der CIP-beschichteten Partikel

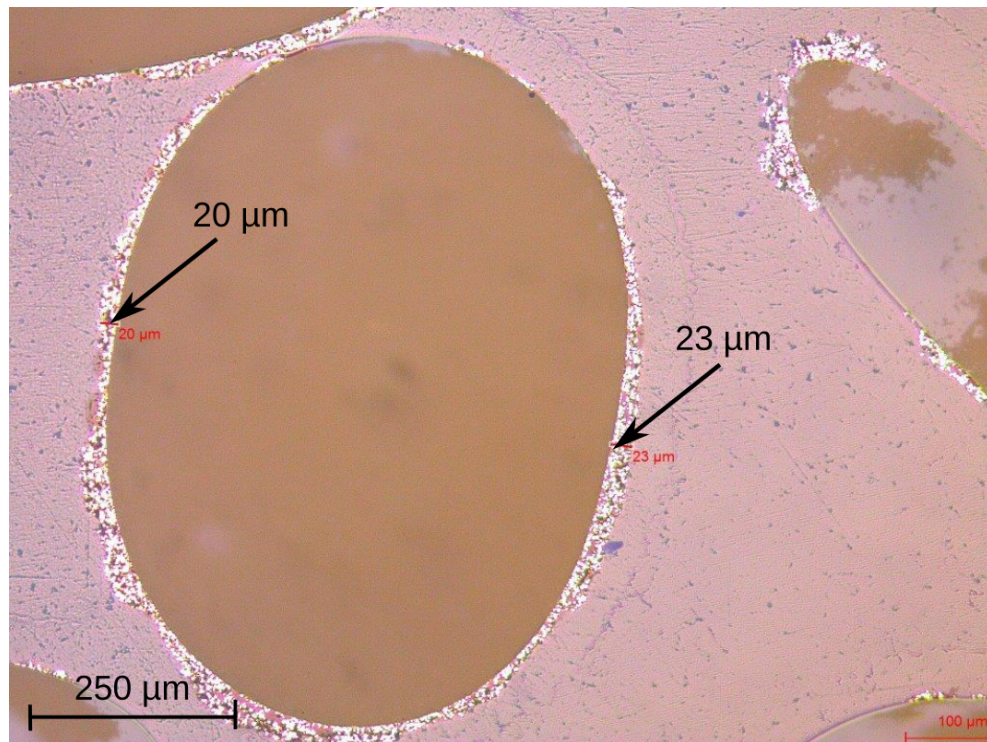


Abbildung 3.18: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Schliffs der CIP-beschichteten Partikel

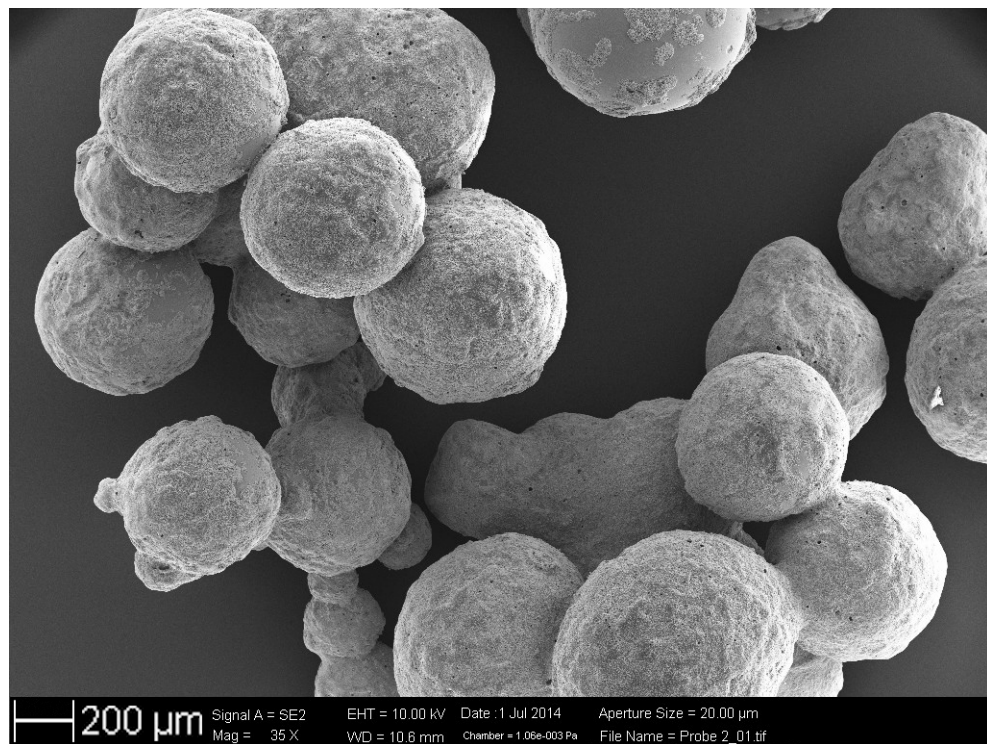


Abbildung 3.19: Elektronenmikroskopische Aufnahme der CIP-beschichteten Partikel

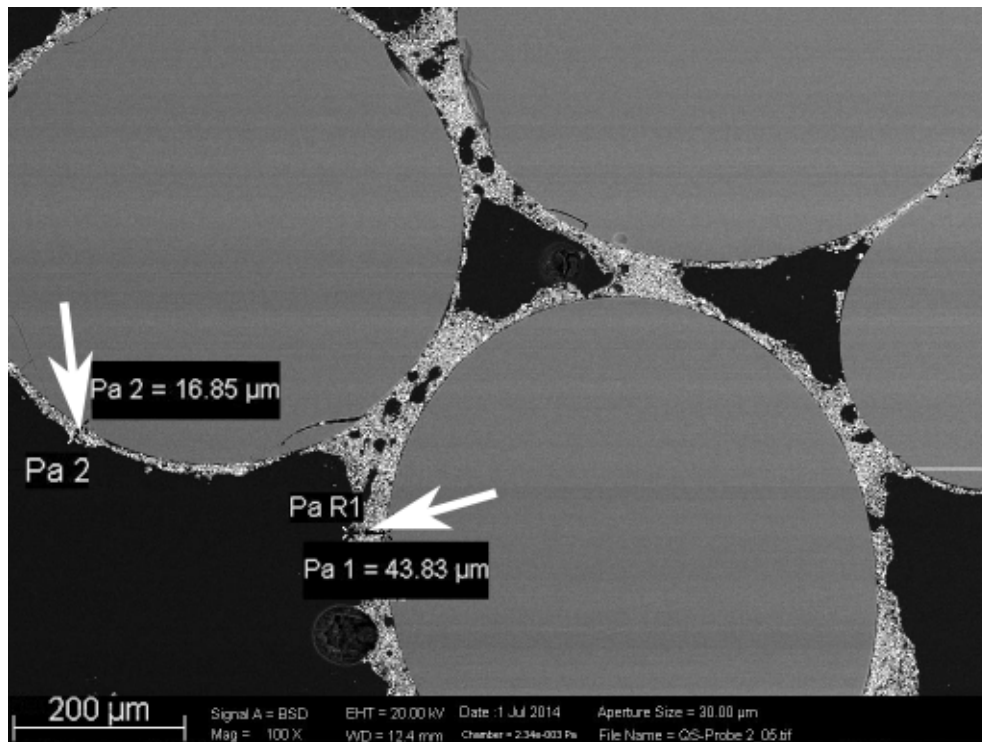


Abbildung 3.20: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Schliffs der CIP-beschichteten Partikel

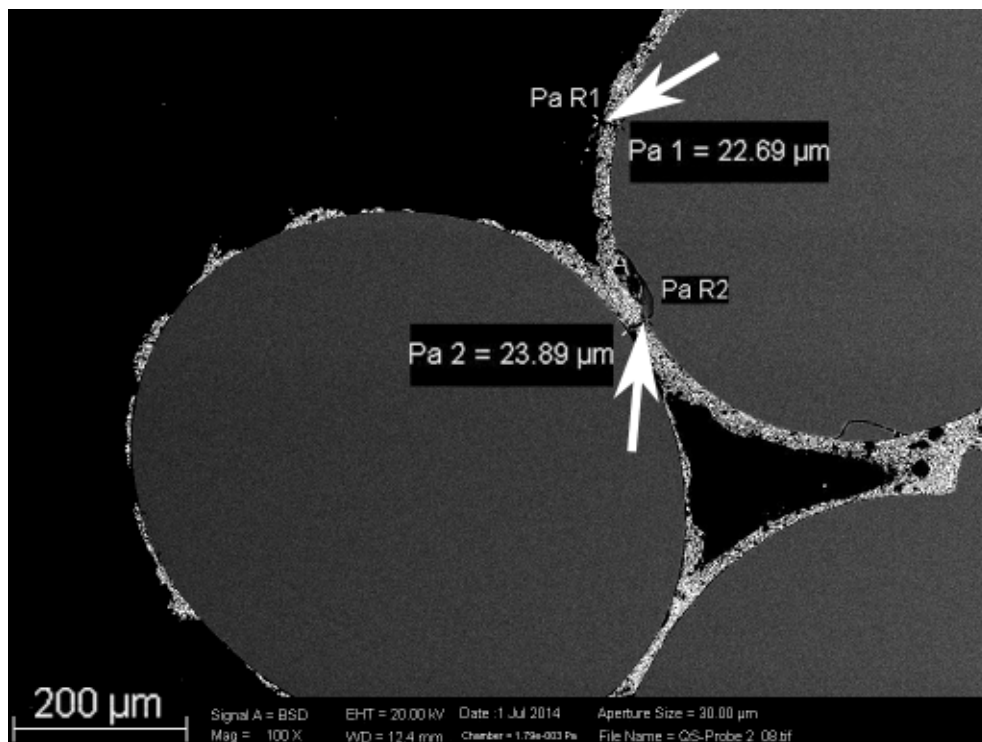


Abbildung 3.21: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Schliffs der CIP-beschichteten Partikel

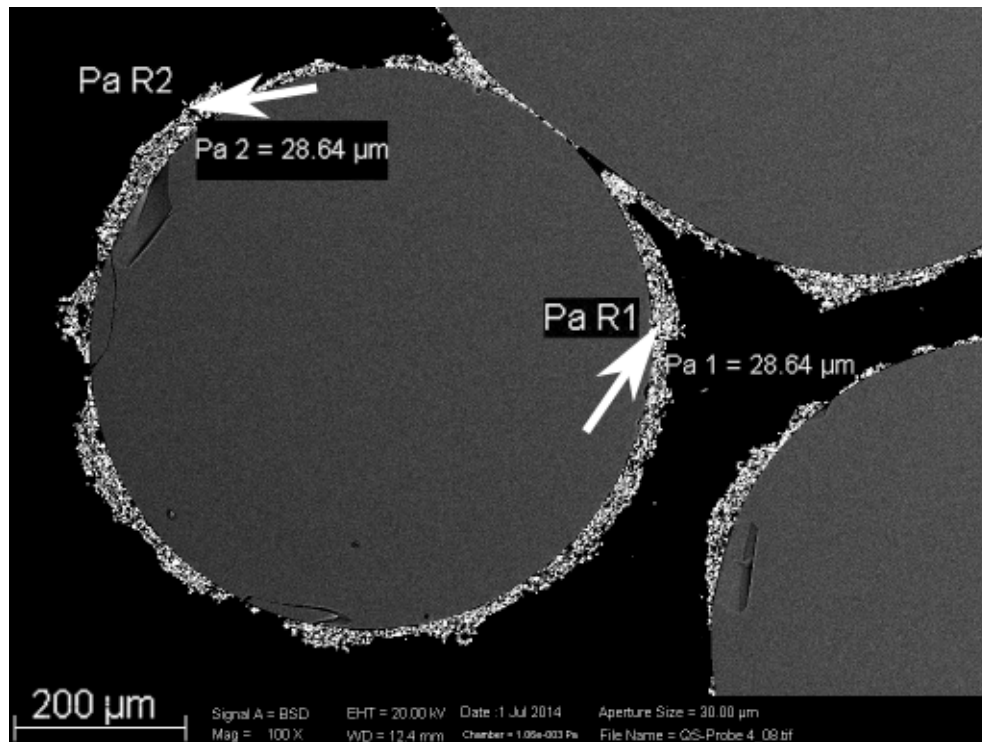


Abbildung 3.22: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Schliffs der CIP-beschichteten Partikel

Abbildung 3.19 gibt einen Überblick über mehrere CIP-beschichtete Partikel. Es ist gut zu erkennen, dass die CIP-Schicht eine homogene und meist geschlossene Außenschicht bildet. Agglomeratbildung mehrerer Partikel ist zwar erkennbar, bildet jedoch die Ausnahme. Abbildungen 3.20 bis 3.22 zeigen Aufnahmen von Schliffen analog zu den lichtmikroskopischen Aufnahmen. Die Glaskerne sind als graue Flächen erkennbar, die durch die helle CIP-Schicht vom schwarzen Einbettungsharz getrennt sind. Die CIP-Schicht ist in den Aufnahmen mehrfach vermessen. Die durchschnittliche Schichtdicke beträgt etwa 27 µm.

Tabelle 3.7: Mittelwert und Standardabweichung der im Röntgen-CT ermittelten Dicke der CIP-Schicht

Polymer	Schichtdicke / µm	Std. Abw. / µm
Synthalat A-TS 1400	21,9	9,6
Zapon Spray Cristal	17,5	7,1

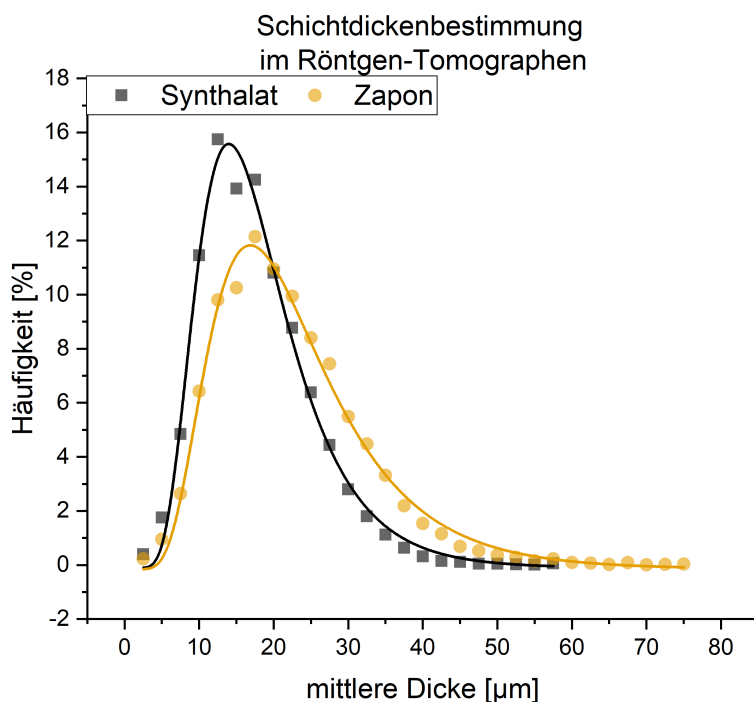


Abbildung 3.23: Bestimmung der Dicke der CIP-Beschichtung mittels Röntgen-CT. Gemessene Werte sind als Punkte eingezeichnet, die Anpassung mit einer logarithmischen Normalverteilung ist als Linie dargestellt.

3.3.4 Charakterisierung der dielektrischen und magnetischen Eigenschaften

Neben der Dicke der CIP-Schicht wurden die dielektrischen und magnetischen Eigenschaften der Partikel von Dr. Peter Scholz am Institut für Technische Chemie und Umweltchemie (ITUC) der Friedrich-Schiller-Universität in Jena bestimmt. In einen Rechteckhohlleiter wird Mikrowellenstrahlung der Frequenz 2,45 GHz eingekoppelt und aus der Verschiebung der Resonanzfrequenz und der Dämpfung werden ϵ' , ϵ'' , μ' und μ'' bei 34 °C und 2,45 GHz bestimmt. Messaufbau und Ergebnisse finden sich in Abbildung 3.24 beziehungsweise Tabelle 3.8.

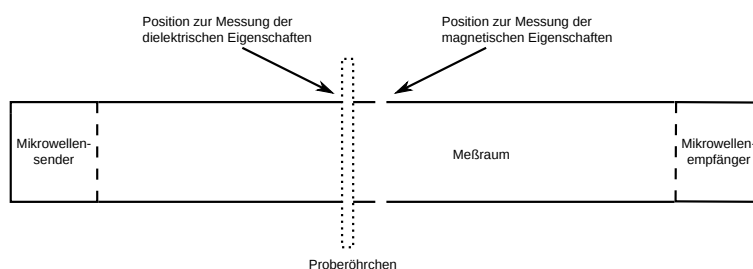


Abbildung 3.24: Schematischer Messaufbau zur Bestimmung der dielektrischen und magnetischen Eigenschaften

Tabelle 3.8: Dielektrische und magnetische Eigenschaften der CIP-beschichteten Partikel (Untersuchung am ITUC)

Probe	ε'	ε''	μ'	μ''	$\tan \delta_\varepsilon$	$\tan \delta_\mu$
HQ	2,8300	0,0417	1,0654	0,0257	0,0147	0,0241
SM	2,7200	0,0168	1,0038	0,0225	0,0062	0,0224
CM	2,7550	0,0015	1,0145	0,0158	0,0005	0,0156
EW i	2,8970	0,0223	1,0640	0,0269	0,0077	0,0253
EW Zapon	2,7469	0,0224	1,0491	0,0080	0,0082	0,0076
ES Zapon	2,6055	0,0241	1,0316	0,0299	0,0092	0,0290
EW Syn	2,7800	0,0170	1,0830	0,0222	0,0061	0,0205
ES Syn	2,9069	0,0463	1,1357	0,0217	0,0159	0,0191

Zusätzlich wurden die dielektrischen Eigenschaften der beschichteten Kugeln am Institut für Hochleistungsimpuls- und Mikrowellentechnik (IHM) des Karlsruher Institut für Technologie (KIT) temperaturabhängig in einem Rundhohlleiter mit einer TM_{010} -Mode vermessen. Abbildung 3.25 zeigt die Ergebnisse. Der Realteil von ε_r verläuft im Wesentlichen linear über der Temperatur. Die Proben HQ und SM sind nicht bis zum Ende abgebildet, da bei diesen Proben eine starke Temperaturabhängigkeit auftritt. Dabei steigen ε' und ε'' stark an, was auch im Verlusttangens $\tan \delta_\varepsilon$ sichtbar wird.

Der Verlusttangens ist in Abbildung 3.27 über der Temperatur aufgetragen. In Abbildung 3.25 ist bei den Proben HQ und SM ein sogenannter „thermal runaway“ zu beobachten. Dabei steigt der Verlusttangens mit steigender Temperatur stark an, so dass eine sprunghafte Zunahme der Erwärmung stattfindet, die sich mit weiterer Aufheizung selbst verstärkt. Dieses Phänomen ist hier unerwünscht, da eine zu hohe Temperatur die Adsorberpartikel zerstört. Andere Partikel zeigen diesen Effekt gerade am Ende des betrachteten Temperaturbereichs (zum Beispiel ES Zapon und ES Syn).

Anhand des Verlusttangens werden weitere Einflüsse wie der des Polymers, mit dem die Eisenpartikel auf die Glaskugeln aufgebracht werden, sowie die Anwesenheit einer isolierenden Schicht auf den Eisenpartikeln untersucht (Abbildung 3.26). Vergleicht man Abbildung 3.26a und Abbildung 3.26b, so ist zu erkennen, dass die mit Synthalat hergestellten Proben einen höheren Verlusttangens aufweisen, obwohl die Schichtdicke der Carbonyleisenschicht auf diesen Proben geringer ist. Das Polymer Synthalat A-TS 1400 ist wahrscheinlich für diesen höheren Verlusttangens verantwortlich. Der Unterschied zwischen den Proben EW Zapon und EW i ist minimal, so dass ein Einfluss der isolierenden Schicht der CIP-Partikel auf das dielektrische Verhalten der Gesamtprobe unwahrscheinlich ist.

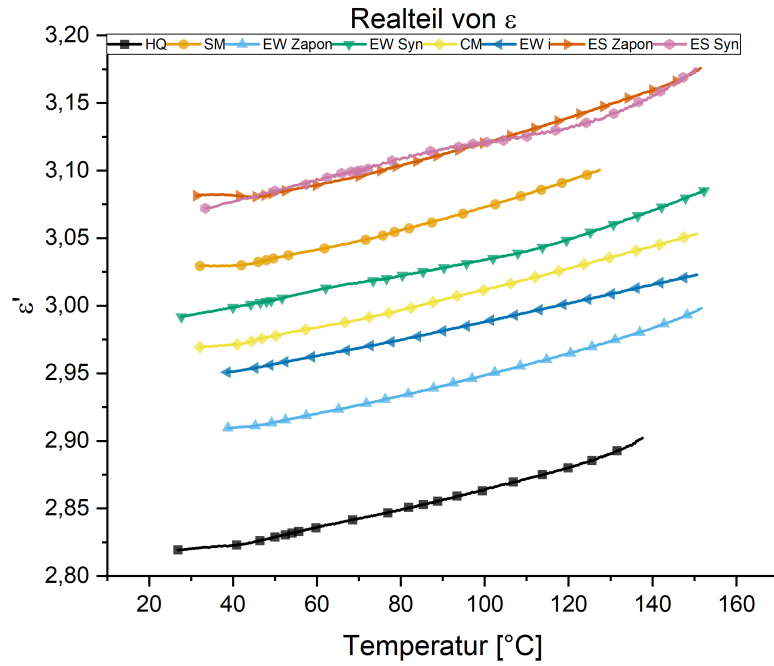
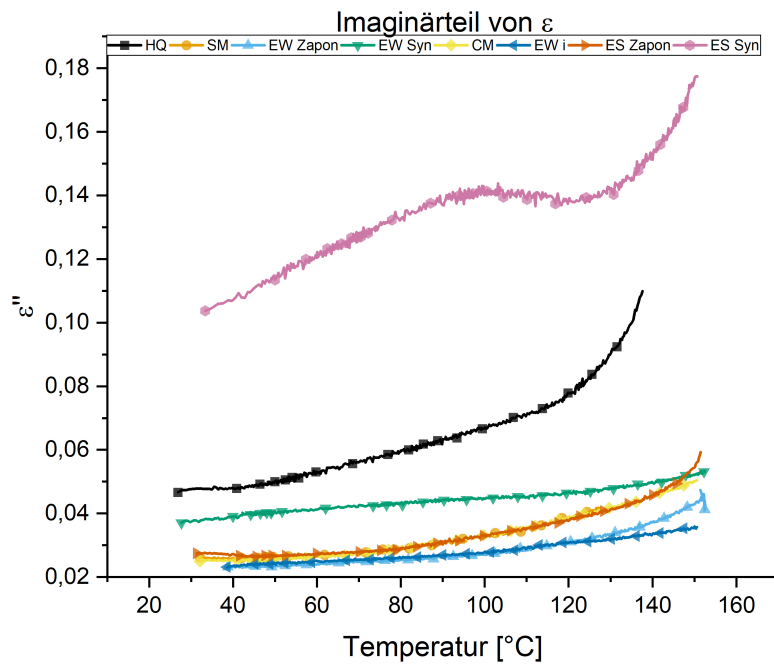
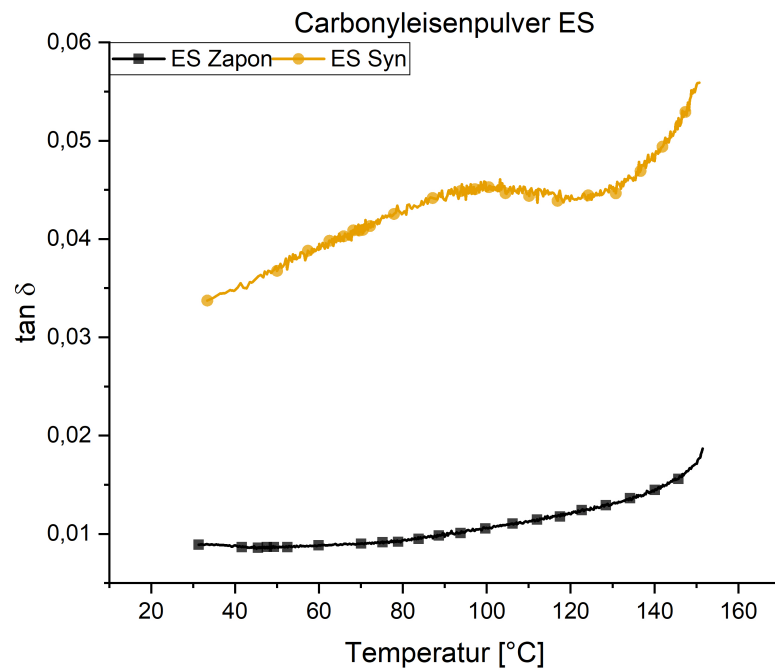
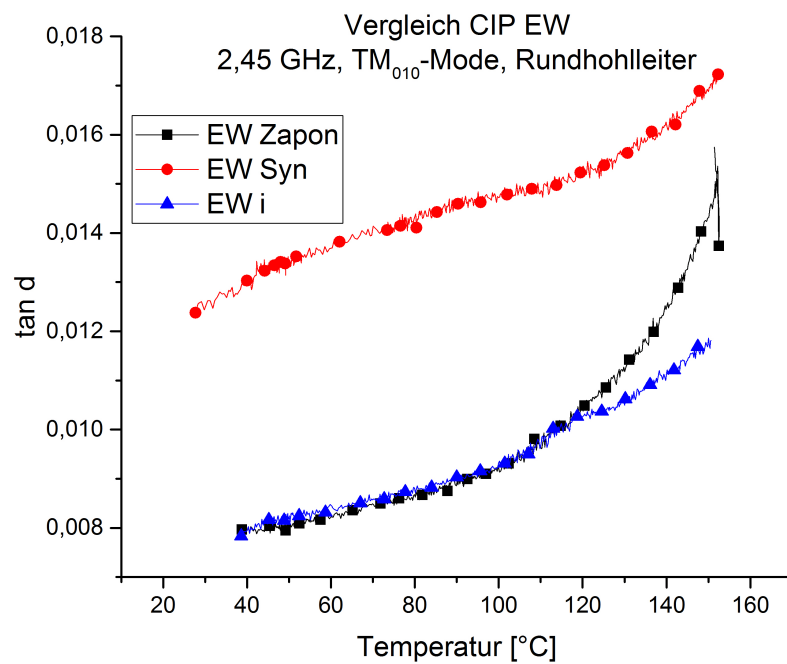
(a) ε' (b) ε''

Abbildung 3.25: Real- und Imaginärteil von ε_r verschiedener CIP-beschichteter Partikel bei 2,45 GHz im Rundhohlresonator bei einer TM_{010} -Mode



(a) ES



(b) EW

Abbildung 3.26: Vergleich des dielektrischen Verlusttangens der CIP ES und EW mit verschiedenen Polymeren zur Anbindung sowie einer isolierenden Beschichtung für das CIP EW

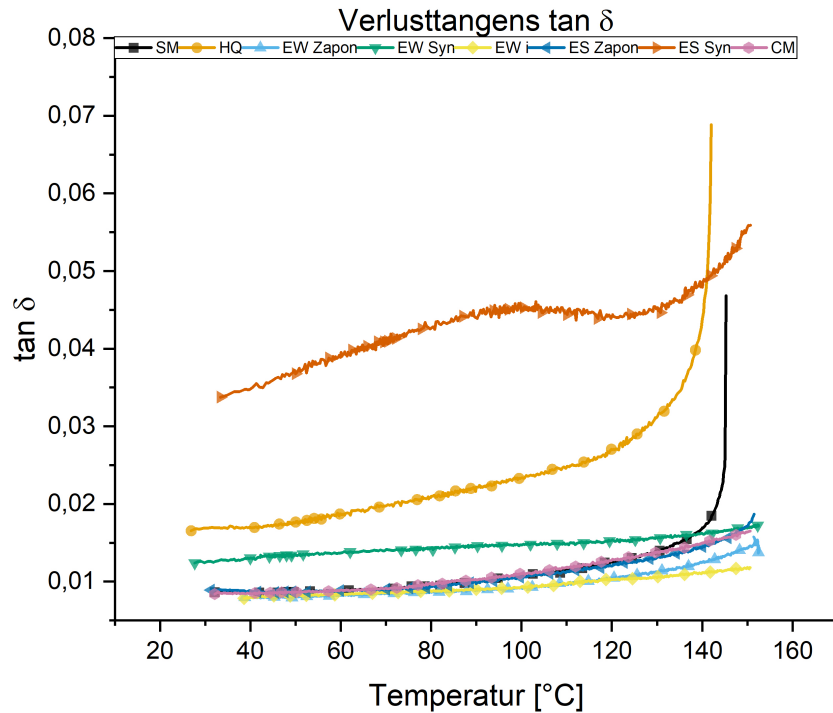


Abbildung 3.27: Dielektrischer Verlusttangens verschiedener CIP-beschichteter Partikel bei 2,45 GHz im Rundhohlleiter bei einer TM_{010} -Mode

Ein Vergleich der dielektrischen Werte bei 34 °C ist in Tabelle 3.9 zu sehen. Die am IHM erhaltenen Werte sind höher als die am ITUC gemessenen Werte, wobei vor allem die Proben CM, EW Syn und ES Syn differieren. Der magnetische Verlusttangens ist mit Ausnahme von ES Syn und EW Zapon höher als der dielektrische. Der niedrige Wert für $\tan \delta_\mu$ bei EW Zapon ist möglicherweise ein Ausreißer.

Tabelle 3.9: Vergleich des dielektrischen und magnetischen Verlusttags der verschiedenen CIP bei 34 °C

Probe	$\tan \delta_\epsilon$ (IHM)	$\tan \delta_\epsilon$ (ITUC)	$\tan \delta_\mu$
HQ	0,0165	0,0147	0,0241
SM	0,0086	0,0062	0,0224
CM	0,0084	0,0005	0,0156
EW i	0,0078	0,0077	0,0253
EW Zapon	0,0080	0,0082	0,0076
ES Zapon	0,0089	0,0092	0,0290
EW Syn	0,0124	0,0061	0,0205
ES Syn	0,0338	0,0159	0,0191

Für die Erwärmung durch elektromagnetische Felder ist daher anzunehmen, dass die magnetische Erwärmung die dominante Rolle spielt, was den Aussagen der Literatur entspricht. Dies wird nachfolgend an den Systemen eines industriellen Mikrowellenofens und der Messung in einem Rechteckhohlleiter näher untersucht.

3.4 Mikrowellenerwärmung

3.4.1 Temperaturmodell

Zur Beschreibung des Temperaturverlaufs wird davon ausgegangen, dass die absorbierte Mikrowellenleistung vollständig in die Erwärmung der Probe und in den Wärmeverlust der Probe an die isotherme Umgebung fließt:

$$\begin{aligned} P_{\text{abs}} &= P_{\text{Erwärmung}} + P_{\text{Verlust}} \\ &= c_p m \frac{\partial T}{\partial t} + h(T - T_0) \\ 0 &= c_p m \frac{\partial T}{\partial t} + h(T - T_0) - P_{\text{abs}} \end{aligned} \quad (3.12)$$

mit der Wärmekapazität c_p der Masse m , der Umgebungstemperatur T_0 und dem Wärmeübergangskoeffizienten h . Gl. 3.12 wird gelöst von

$$\begin{aligned} T(t) &= \frac{\left((hT_0 + P_{\text{abs}}) \exp\left(\frac{h}{c_p \cdot m} t\right) - P_{\text{abs}} \right) \exp\left(-\frac{h}{c_p \cdot m} t\right)}{h} \\ &= T_0 + \frac{P_{\text{abs}}}{h} (1 - \exp(-k_{\text{modell}} \cdot t)) \end{aligned} \quad (3.13)$$

mit $k_{\text{modell}} = \frac{h}{c_p \cdot m}$ unter der Randbedingung $T(0) = T_0$.

Dieses Modell geht von einer konstanten Leistungsaufnahme über die gesamte Messzeit aus und berücksichtigt nur Konduktion als Wärmeverlust, wobei die Umgebung als isotherm angenommen wird. Strahlungsverluste werden dabei zunächst vernachlässigt. Um zu prüfen, ob dies zulässig ist, wird eine Grenzwertbetrachtung durchgeführt. Durch die Erweiterung um Strahlungsverluste nach dem Stefan-Boltzmann-Gesetz wird Gl. 3.12 zu

$$c_p m \frac{\partial T}{\partial t} + h(T - T_0) + \gamma A \sigma_{SB} (T^4 - T_0^4) - P_{\text{abs}} = 0, \quad (3.14)$$

die analytisch nicht mehr lösbar ist.

Vergleicht man die beiden Verlustterme $h(T - T_0)$ und $\gamma A \sigma_{SB} (T^4 - T_0^4)$ für $T_{\text{max}} = 150^\circ\text{C}$, so ergibt sich für eine angenommene Emissivität $\gamma = 0,5$, einer abstrahlenden Fläche A und der Stefan-Boltzmann-Konstante σ_{SB} .

$$\begin{aligned}
P_{\text{Konduktion}} &= h (T_{\text{max}} - T_0) \\
&= k_{\text{modell}} \cdot c_p \cdot m \cdot (T_{\text{max}} - T_0) \\
&\approx 0,05 \frac{1}{\text{s}} \cdot 0,8 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot 2,42 \text{ g} \cdot 120 \text{ K} \\
&= 11,6 \text{ W} \\
P_{\text{Strahlung}} &= \gamma A \sigma_{\text{SB}} (T_{\text{max}}^4 - T_0^4) \\
&= 0,5 \cdot 0,001 \text{ m}^2 \cdot 5,67 \cdot 10^{-8} \frac{\text{W}}{\text{m}^2 \cdot \text{K}^4} \cdot ((150 \text{ K})^4 - (30 \text{ K})^4) \\
&\approx 0,01 \text{ W} \ll P_{\text{Konduktion}}
\end{aligned}$$

Der Anteil der Strahlungsverluste am Gesamtverlust $P_{\text{Verlust}} = P_{\text{Konduktion}} + P_{\text{Strahlung}}$ ist $\frac{P_{\text{Strahlung}}}{P_{\text{Verlust}}} \approx 0,0009$ ist vernachlässigbar gering. Die Kurven werden deshalb mit Gl. 3.13 beschrieben. Als Parameter der Anpassung sind als Größen die erreichbare Temperaturdifferenz $\Delta T = \frac{P_{\text{abs}}}{h}$, die angibt, ob die Zieltemperatur von 150 °C überhaupt erreicht werden kann, sowie die Heizrate k_{modell} zugänglich. Bei den Anpassungen zeigt sich jedoch, dass ΔT und k eine starke Abhängigkeit voneinander aufweisen, so dass eine genaue Bestimmung nicht möglich ist. Um dieses Problem zu umgehen, wird als Anpassungsparameter der anfängliche Temperaturanstieg $IHR = \Delta T \cdot k_{\text{modell}} = \left. \frac{dT(t)}{dt} \right|_{t=0}$ (Initial Heat Rise, entnommen aus [23]) verwendet. Der Einfachheit halber wird diese Größe nachfolgend als „**Erwärmung**“ bezeichnet. Die Erwärmung als Produkt beider Parameter ist jedoch deutlich robuster und weist sehr viel geringere Standardfehler auf, weshalb sie sich für eine Anpassung wesentlich besser eignet. Daher wird im Folgenden ausschließlich diese Größe betrachtet.

3.4.2 Erwärmung in einem handelsüblichen Mikrowellenofen

Um die Tauglichkeit einer preisgünstigen und gut verfügbaren Möglichkeit der Erwärmung mit elektromagnetischen Feldern zu untersuchen, wurden Versuche in einem handelsüblichen Mikrowellenofen durchgeführt. Die genaue Feldverteilung im Ofen ist nicht bekannt, dementsprechend kann bei der Messung die Erwärmung nicht der magnetischen oder dielektrischen Komponente der Partikel zugeschrieben werden, sondern immer einem überlagerten Effekt, wobei die einzelnen Anteile nicht bekannt sind. Das Experiment soll einerseits untersuchen, wie sich die Partikel im elektromagnetischen Feld verhalten, andererseits die Eignung einer solchen Quelle als Alternative zu Halbleiterverstärkern mit Hohlleitern prüfen.

Bei diesen Messungen wurde ein Probenvolumen ($\sim 90 \text{ cm}^3$) verwendet, um die Erwärmbarkeit einer größeren Schüttung zu untersuchen. In der Probe (Zylinder, $\sim 40 \text{ mm}$ Durchmesser, $\sim 80 \text{ mm}$ Höhe) wurden vier Sensoren an unterschiedlichen Positionen angebracht (mittig über der Grundfläche in den Höhen 15, 30, 45 und 60 mm, entsprechend 5, 10, 20 und 25 mm Abstand von der Probenmitte, Abbildung 3.28), um Abweichungen in der Temperatur zu erfassen. Beispielhaft ist eine solche Messung in Abbildung 3.29 gezeigt. Alle Messungen wurden als Doppelmessung durchgeführt, außerdem wurde eine weitere Doppelmessung mit umgekehrter Kanalzuordnung vorgenommen (Tabelle 3.10). Zwei Leistungen (mittel und hoch) wurden untersucht mit festgelegten Bestrahlungszeiten von 30 s bzw. 20 s.

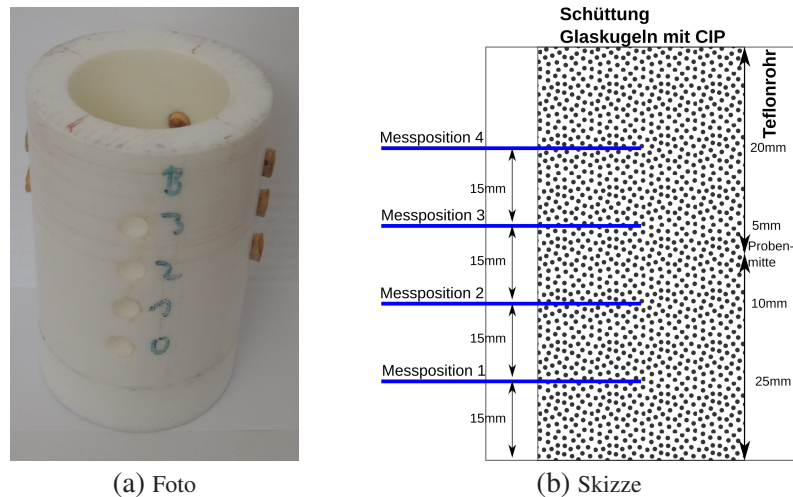


Abbildung 3.28: Aufbau des Probenkörpers für die Experimente in einem industriellen Mikrowellenofen

Tabelle 3.10: Zuordnung Messposition \leftrightarrow Messkanal für die Versuche in einem industriellen Mikrowellenofen

Anordnung 1		Anordnung 2	
Messposition	Kanal	Messposition	Kanal
1	1	1	4
2	2	2	3
3	3	3	2
4	4	4	1

Durch die Mehrkanalmessung in unterschiedlichen Konfigurationen soll überprüft werden, ob eine Abschirmung der Probenmitte auftritt und eine inhomogene Erwärmung stattfindet. Dazu werden die Erwärmungen (d.h. die Temperaturänderungen bei $t = 0$, dem Beginn der Bestrahlung) abhängig von der Messposition aufgetragen. Abbildung 3.30 zeigt diese messpositionsabhängige Erwärmung am Beispiel der Probe EW i anhand der vier durchgeführten Messungen. Die Messungen auf den Positionen 2 und 3 zeigen im Schnitt höhere Werte als die Messungen auf den Positionen 1 und 4. Dieser Trend bestätigt sich auch für die anderen Messungen (siehe Abbildung A.30 bis Abbildung A.37 im Anhang). Die Temperatursensoren, die näher an der Probenmitte liegen, zeigen eine stärkere Erwärmung als die randständigen Positionen. Um diesen Effekt weiter zu untersuchen, wurde die Erwärmung aus den vier Messungen für die einzelnen Positionen gemittelt und abhängig vom Abstand zur Probenmitte aufgetragen. Die Erwärmung in der Probenmitte kann aus den Mittelwerten unter Zuhilfenahme eines Modells interpoliert werden.

Da die aufgetragene Erwärmung $IHR = \Delta T \cdot k_{modell} = \left. \frac{dT(t)}{dt} \right|_{t=0}$ der Temperaturanstieg zum Zeitpunkt des Beginns der Erwärmung ist, spielen Wärmeverluste durch Konduktion oder Konvektion noch keine Rolle, da kein Temperaturgradient vorliegt. Außerdem beträgt die Wärmeleitfähigkeit der Schüttung et-

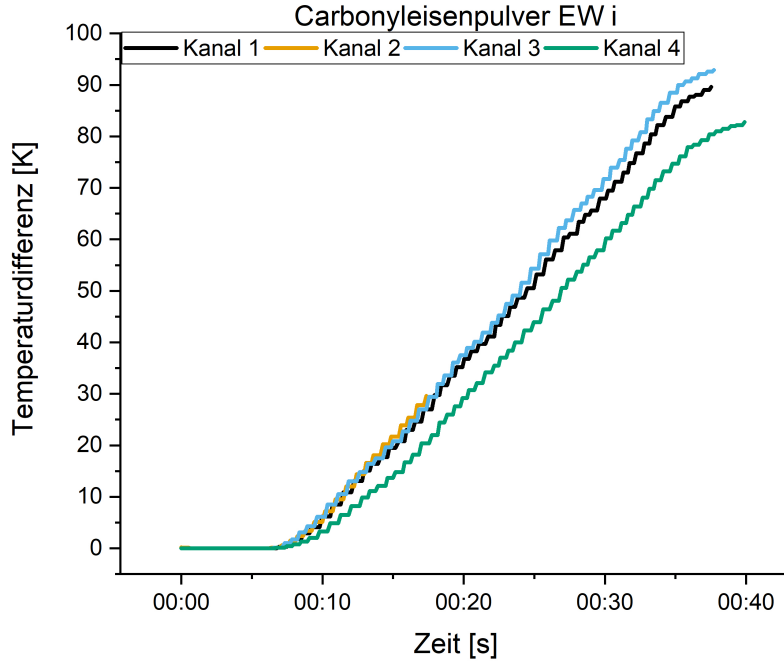


Abbildung 3.29: Zeitlicher Verlauf der Temperaturdifferenz während einer Messung im industriellen Mikrowellenofen

wa $0,15 \frac{W}{m \cdot K}$ und liegt damit im Bereich von Kunststoffen. Die randständigen Messpositionen sind 20 mm von der Luft bzw. 15 mm von der nach unten begrenzenden Glasplatte entfernt, daher ist ein erhöhter konduktiver Wärmeverlust über diesen Weg zu diesem Zeitpunkt unwahrscheinlich, da die Schüttung selbst gut isolierend wirkt. Konvektion ist zu diesem Zeitpunkt wegen des fehlenden Temperaturgradienten noch nicht vorhanden. Eine mögliche Erklärung ist, dass sich in der Probe eine stehende Welle ausbildet. Für die Erwärmung durch dielektrische und magnetische Erwärmung wird angenommen, dass Gleichung 3.1 und Gleichung 3.6 gelten. Die Erwärmung als einfache Überlagerung beider Effekte ist dann mit der Wellenzahl $\tilde{\nu}$ und der Ortskoordinate x mit $x = 0$ in der Probenmitte

$$IHR(x) = IHR_1 \cdot \cos^2(\tilde{\nu}x) + IHR_2 \cdot \sin^2(\tilde{\nu}x) \quad (3.15)$$

wobei eine Zuordnung zu den magnetischen und dielektrischen Anteilen nicht möglich ist.

Unter den Annahmen $IHR_1 \geq IHR_2$ und $\Delta IHR = IHR_1 - IHR_2$ wird Gleichung 3.15 zu

$$\begin{aligned} IHR(x) &= (IHR_2 + \Delta IHR) \cos^2(\tilde{\nu}x) + IHR_2 \sin^2(\tilde{\nu}x) \\ &= IHR_2 (\cos^2(\tilde{\nu}x) + \sin^2(\tilde{\nu}x)) + \Delta IHR \cos^2(\tilde{\nu}x) \\ &= IHR_2 + \Delta IHR \cos^2(\tilde{\nu}x) \end{aligned} \quad (3.16)$$

Die Erwärmung wird dargestellt als eine „Grunderwärmung“ IHR_2 mit einem aufmodulierten Anteil $\Delta IHR \cos^2(\tilde{\nu}x)$. Damit wurde die Erwärmung unter Anpassung von $\tilde{\nu}$ nachgebildet (Abbildung 3.38). $\tilde{\nu}$ wird als allgemeiner Parameter aus allen Kurven durch eine allgemeine Anpassung ermittelt und hat

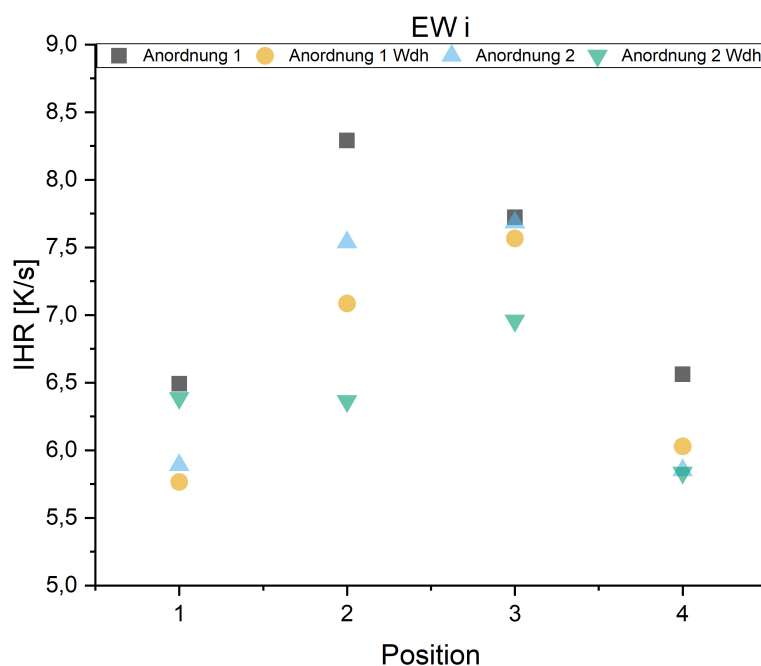


Abbildung 3.30: Einfluss der Messposition auf die anfängliche Erwärmung (IHR) einer Probe in einem industriellen Mikrowellenofen bei hoher Leistung

einen Wert von $\tilde{\nu} = 0,06313 \frac{1}{\text{mm}}$. Die Erwärmung bei $x = 0$ wird interpoliert und ist in Tabelle 3.11 aufgelistet.

Tabelle 3.11: Übersicht der Erwärmungen verschiedener CIP in der Probenmitte

Probe	IHR / $\frac{\text{K}}{\text{s}}$ bei mittlerer Leistung	IHR / $\frac{\text{K}}{\text{s}}$ bei hoher Leistung
HQ	4,18	8,57
SM	3,81	8,42
EW Zapon	3,71	7,58
EW Syn	3,02	6,09
EW i	3,54	7,66
ES Zapon	4,08	8,56
ES Syn	3,66	7,29
CM	3,29	7,45

Mit diesen Daten können die einzelnen Proben miteinander verglichen werden. Dabei soll zunächst der Einfluss des zur Anbindung verwendeten Polymers betrachtet werden:

Bei der Herstellung wurde bei zwei Proben ein anderes Polymer zur Anbindung der CIP-Partikel an die Glaskugeln benutzt; die Carbonyleisenpulver EW und ES, die sowohl mit dem Standardpolymer Zapon Spray Cristal als auch mit Synthalat A TS 1400 aufgebracht wurden. Beim Vergleich zeigt sich unab-

hängig von verwendetem CIP und eingestrahelter Leistung eine geringere Erwärmung der mit Synthalat beschichteten Kugeln (Abbildung 3.31 bis 3.34).

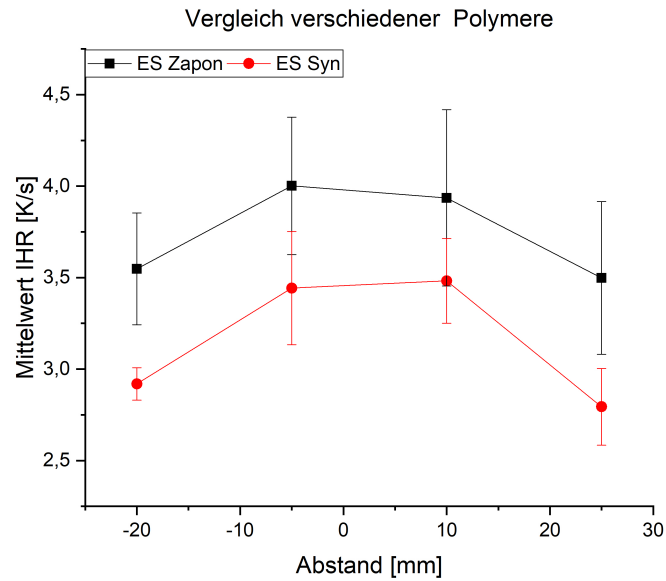


Abbildung 3.31: Vergleich der Erwärmung der Probe ES mit zwei unterschiedlichen Polymeren zur Anbindung bei mittlerer Leistung

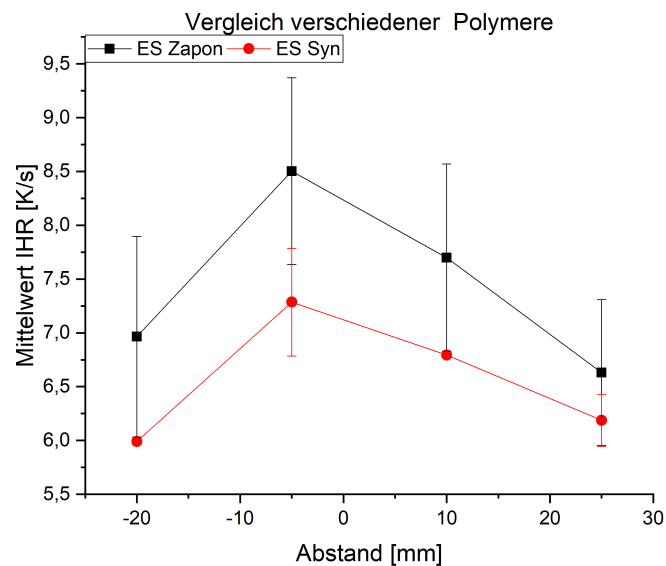


Abbildung 3.32: Vergleich der Erwärmung der Probe ES mit zwei unterschiedlichen Polymeren zur Anbindung bei hoher Leistung

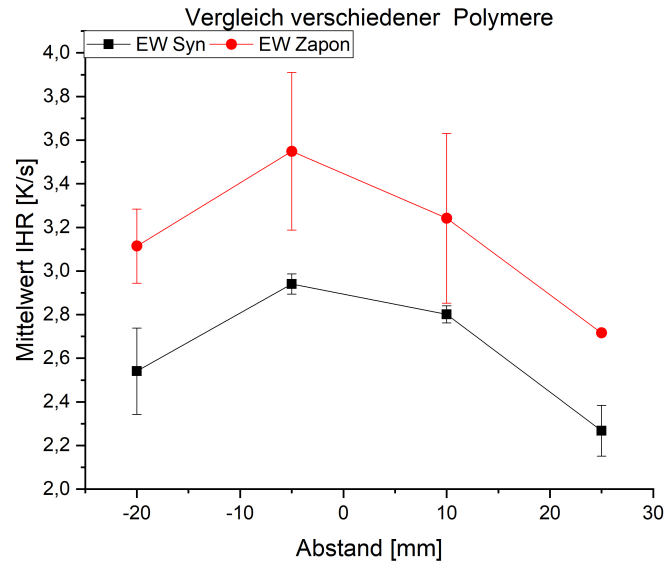


Abbildung 3.33: Vergleich der Erwärmung der Probe EW mit zwei unterschiedlichen Polymeren zur Anbindung bei mittlerer Leistung

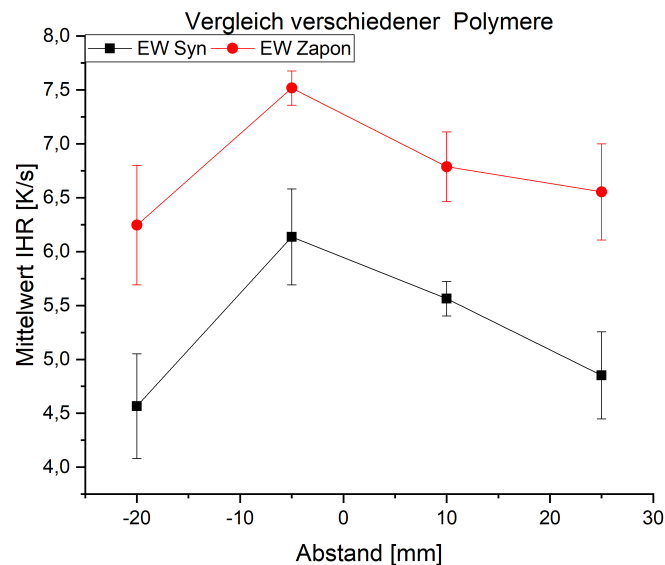


Abbildung 3.34: Vergleich der Erwärmung der Probe EW mit zwei unterschiedlichen Polymeren zur Anbindung bei hoher Leistung

Aus den entsprechenden Voruntersuchungen (Abschnitt 3.2) ist bekannt, dass die Erwärmung ferromagnetischer Beschichtungen mit der Schichtdicke zunimmt. Um die beiden Proben miteinander zu vergleichen, wird die Erwärmung der einzelnen Proben auf die jeweilige Schichtdicke normiert (Tabelle 3.12). Berücksichtigt man die Schwankungen der einzelnen Faktoren, so sind die Erwärmungen für die beiden unterschiedlichen Polymere gleich.

Tabelle 3.12: Vergleich der schichtdickennormierten Erwärmung für beide verwendeten Polymere

Messgröße	EW		ES	
	Synthalat	Zapon	Synthalat	Zapon
IHR / $\frac{\text{K}}{\text{s}}$	3,02	3,70	3,66	4,08
Schichtdicke / μm	17,5	21,9	17,5	21,9
norm. IHR / $\frac{\text{K}}{\text{s} \cdot \mu\text{m}}$	0,17	0,17	0,21	0,19
(a) mittlere Leistung				
Messgröße	EW		ES	
	Synthalat	Zapon	Synthalat	Zapon
IHR / $\frac{\text{K}}{\text{s}}$	6,09	7,58	7,29	8,56
Schichtdicke / μm	17,5	21,9	17,5	21,9
norm. IHR / $\frac{\text{K}}{\text{s} \cdot \mu\text{m}}$	0,35	0,35	0,42	0,39
(b) hohe Leistung				

Als weitere Variante kommt ein Carbonyleisenpulver zum Einsatz, das mit einer isolierenden Beschichtung versehen ist (EW i). Das entsprechende CIP ohne isolierende Beschichtung ist EW und wurde mit zwei verschiedenen Polymeren auf der Oberfläche der Glaskugeln angebunden (EW Zapon/EW Syn). Der Einfluss dieser Beschichtung ist in Abbildung 3.35 und 3.36 zu sehen. Das CIP EW i ist mit Zapon Spray Cristal als Polymer an die Oberfläche der Glaskugel angebunden ist, daher wird als Referenz das entsprechende nicht-isolierte CIP EW Zapon untersucht. Eine Umrechnung in schichtdickennormierte Erwärmung entfällt dadurch. Tabelle 3.13 enthält die maximalen Erwärmungen nach Gleichung 3.16. Unter Berücksichtigung der Fehler ist kein signifikanter Einfluss der Beschichtung erkennbar. Dies wird zusätzlich durch die temperaturabhängigen ε -Messungen gestützt, die keinen Unterschied zwischen EW i und EW erkennen lassen. Laut Theorie [29, 58, 39] sollte die Absorption metallischer magnetischer Partikel, die als Agglomerate oder Cluster vorliegen, schlechter sein als die kleiner voneinander isolierter Partikel. Dass sich dieses Phänomen hier nicht zeigt, könnte auf eine Oxidschicht auf den Eisenpartikeln der Probe EW Zapon zurückzuführen sein. Diese Oxidschicht würde effektiv die Aufgabe der Beschichtung übernehmen und für eine elektrische Isolation der einzelnen Partikel sorgen. Eine weitere Möglichkeit ist die Umhüllung der einzelnen Eisenpartikel mit dem zur Anbindung auf den Glaskugeln eingesetzten Polymer, die dann für die elektrische Isolation verantwortlich wären.

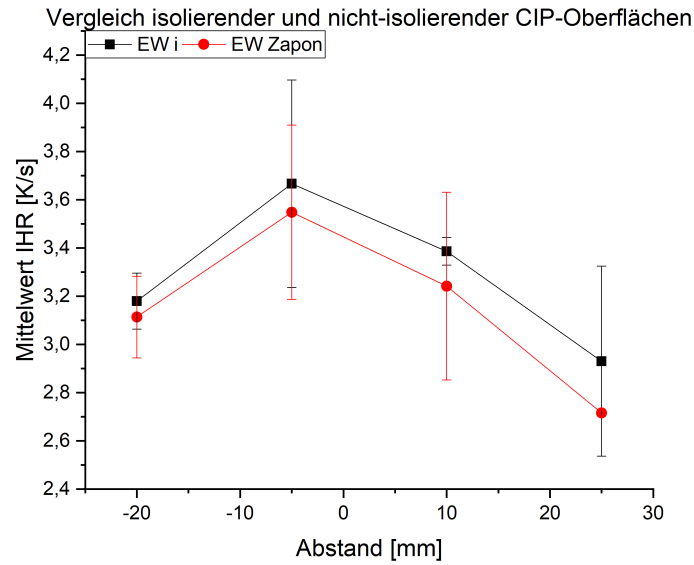


Abbildung 3.35: Einfluss der isolierenden Beschichtung von CIP EW bei mittlerer Leistung

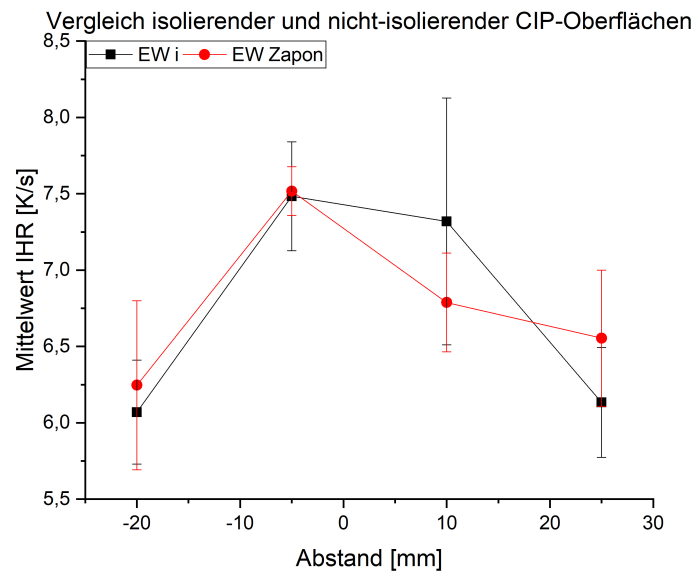


Abbildung 3.36: Einfluss der isolierenden Beschichtung von CIP EW bei hoher Leistung

Tabelle 3.13: Erwärmung der Probenmitte mit und ohne isolierende Beschichtung

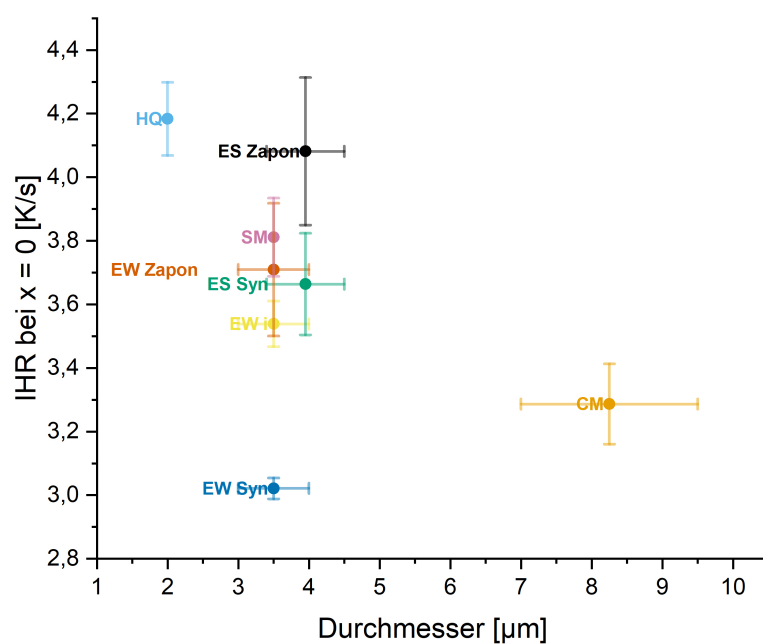
Probe	mittlere Leistung		hohe Leistung	
	IHR / $\frac{K}{s}$	Standardfehler / $\frac{K}{s}$	IHR / $\frac{K}{s}$	Standardfehler / $\frac{K}{s}$
EW i	3,54	0,07	7,66	0,24
EW Zapon	3,71	0,21	7,58	0,11

Weitere mögliche Einflussfaktoren auf die Erwärmung sind der Radius der Eisenpartikel sowie die Unterscheidung zwischen „hart“ und „weich“ nach Spezifikation im Datenblatt (Tabelle 3.3). Die auf den Probenmittelpunkt interpolierten Erwärmungen sind daher über dem Partikelradius für alle Proben aufgetragen (Abbildung 3.37). Die Proben SM und CM sind vom Typ „weich“, alle anderen vom Typ „hart“. Trotz einiger Streuung im Bereich 3-4 μm (insbesondere der geringeren Werte für die mit Synthalat beschichteten Proben, siehe oben), ist eine Reduzierung der Erwärmung für alle Proben über dem Partikelradius erkennbar, unabhängig von „hart“ oder „weich“. Da die Oberflächenbeschaffenheit „hart“ und „weich“ eine reine Typologisierung nach Datenblatt des Herstellers ist, lässt sich keine physikalische Größe unmittelbar mit diesen beiden Bezeichnungen korrelieren. Ein Einfluss der genannten Oberflächenbeschaffenheit auf die tatsächliche Morphologie der Partikel ist jedoch unwahrscheinlich. Aus der Literatur ist bekannt, dass eine geänderte Morphologie eine unterschiedliche Oberflächenrauigkeit einschließt, die wiederum die Leitfähigkeit der Oberfläche beeinflusst. Die Leitfähigkeit ist jedoch wesentlich für die Ausbreitung von Wirbelströmen und damit für die Erwärmung der Partikel durch magnetische Felder. Eine unterschiedliche Morphologie bewirkt also ein unterschiedliches Erwärmungsverhalten. Da dies hier nicht beobachtet wird, ist anzunehmen, dass die Einteilung in „harte“ und „weiche“ Oberfläche keinen Einfluss auf die Morphologie hat.

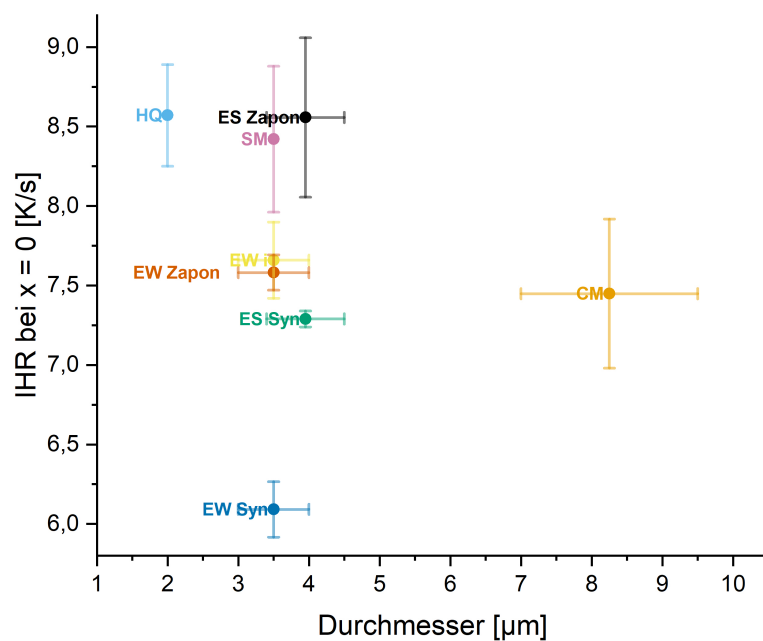
Die Mikrowellenabsorption magnetischer metallischer Partikel ist stark größenabhängig und die maximale Absorption wird für die Bedingung $r = 2,41 \cdot \delta$ mit $\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu_i\sigma}} = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu_0\mu'\sigma}}$ vorhergesagt [34]. Für Eisen mit einer Leitfähigkeit von $\sigma = 1 \cdot 10^7 \frac{\text{S}}{\text{m}}$ ergibt sich mit $\mu' = 27$ [52] eine Eindringtiefe von $\delta = 0,6 \mu\text{m}$ und damit ein idealer Durchmesser $d \approx 2,89 \mu\text{m}$ der Eisenpartikel. Diese theoretische Vorhersage wird durch die steigende Absorption bei sinkendem Partikeldurchmesser (Abbildung 3.37) bis etwa $2 \mu\text{m}$ bestätigt.

Um dieses Ergebnis statistisch zu belegen und den Einfluss der anderen Einflussgrößen (Partikeldurchmesser, Schichtdicke (abhängig vom verwendeten Polymer), Mikrowellenleistung, Härte und isolierende Beschichtung) zu bestimmen, wurde eine Varianzanalyse (Analysis of Variance (ANOVA)) durchgeführt (Design Expert 9.0.6.2 von Stat-Ease Inc.). Dazu wurde die x-Position nach Gleichung 3.16 umgerechnet und unter der Bezeichnung „Abstandsfaktor“ ausgewertet. Die Ergebnisse der ANOVA sind in Tabelle 3.14 zusammengefasst. Entscheidend für die Einstufung der Einflussgrößen sind die dort aufgeführten p-Werte. Ein p-Wert unter 0,05 zeigt an, dass eine Einflussgröße mit einer Wahrscheinlichkeit von 95 % statistisch signifikant ist. Die Härte als Eigenschaft erweist sich dabei als statistisch nicht signifikant und wird daher nicht weiter berücksichtigt. Die Einflussgrößen CIP-Durchmesser, Abstandsfaktor, Schichtdicke und Leistung sind signifikant; der Einfluss der isolierenden Beschichtung kann nicht zweifelsfrei angegeben werden, da ein p-Wert zwischen 0,05 und 0,1 üblicherweise als Zweifelsfall eingestuft wird. Die Ergebnisse aus der dielektrischen Charakterisierung und der Versuche in der Industriemikrowelle deuten darauf hin, dass die isolierende Beschichtung keinen signifikanten Einfluss hat. Eine weitere wesentliche Erkenntnis ist, dass ein lineares Modell bevorzugt wird, also keine Wechselwirkungen der einzelnen Einflussgrößen untereinander oder quadratische Effekte auftreten. Alle Einflussgrößen können daher als linear unabhängig betrachtet werden.

Die maximale Erwärmung als Funktion des Durchmessers der CIP-Partikel und der Position in der Probe sind in Abbildung 3.39 für Partikel ohne isolierende Beschichtung und Abbildung 3.40 für Partikel ohne isolierende Beschichtung aufgetragen.

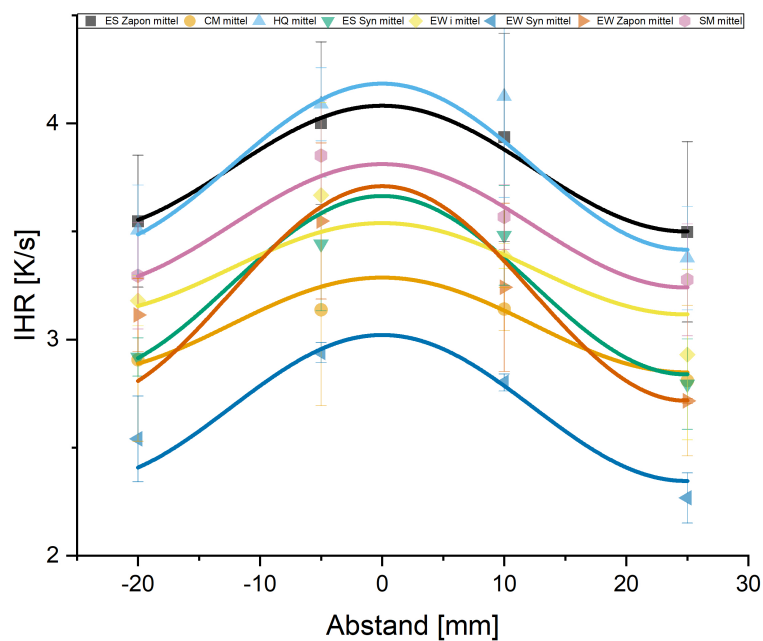


(a) mittlere Leistung

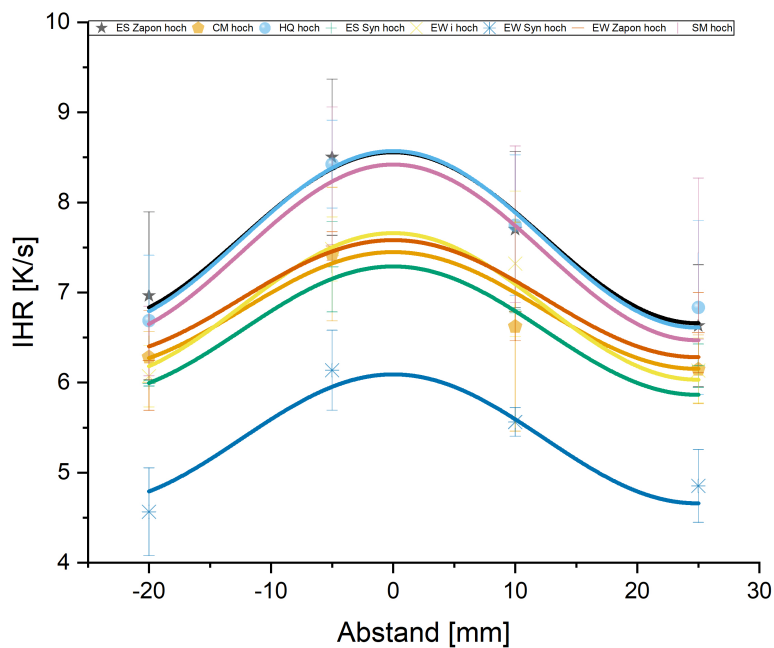


(b) hohe Leistung

Abbildung 3.37: Übersicht über die Erwärmung in der Probenmitte für verschiedene CIP abhängig von Partikeldurchmesser und eingestrahelter Leistung



(a) mittlere Leistung



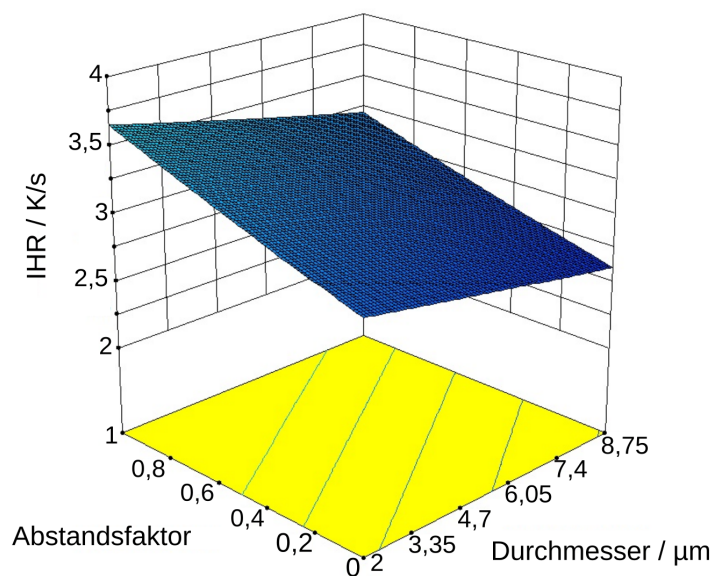
(b) hohe Leistung

Abbildung 3.38: Gemessene und nach Gl. 3.16 berechnete Erwärmung verschiedener CIP-beschichteter Glaskugeln in der Probenmitte

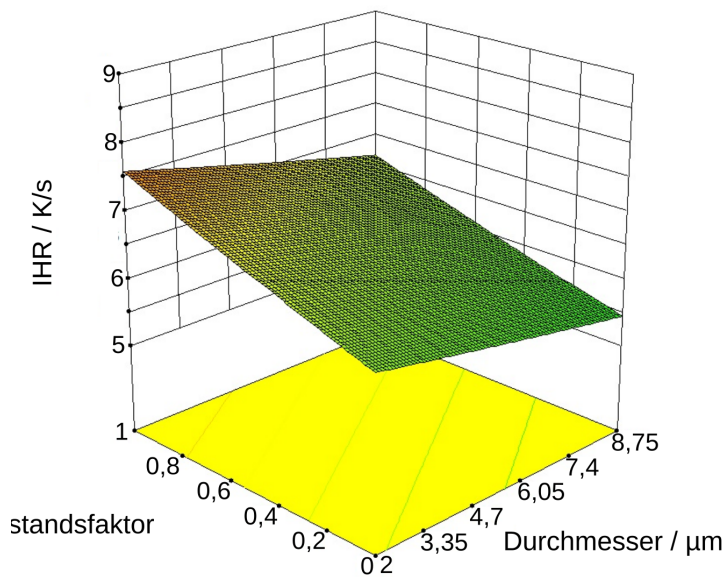
Tabelle 3.14: Varianzanalyse des Modells zur Berechnung der Erwärmung CIP-beschichteter Glaskugeln

Varianzanalyse [Partielle Quadratsumme]					
	Quadratsumme	Freiheitsgrad	F-Wert	p-Wert	
Term					Prob > F
Modell	1,76	5	282,75	< 0,0001	sign.
A-Durchmesser	0,015	1	11,78	0,0011	
B-Abstandsfaktor	0,073	1	58,38	< 0,0001	
C-Schichtdicke	0,076	1	61,21	< 0,0001	
D-Leistung	1,62	1	1301,7	< 0,0001	
F-Isolation	4,338E-003	1	3,49	0,0669	
Residuum	0,072	58			
Fehlanpassung	0,060	49	0,87	0,6541	nicht sign.
Fehler	0,013	9			
Cor Total	1,83	63			

Korrelationskoeffizienten			
Std. Abw.	0,035	R ²	0,9606
Mittelwert	0,67	angep. R ²	0,9572
Variationskoeffizient %	5,26	vorausges. R ²	0,9529
vorausges. Residuenquadratsumme	0,086	adäquat. Genauigkeit	46,066

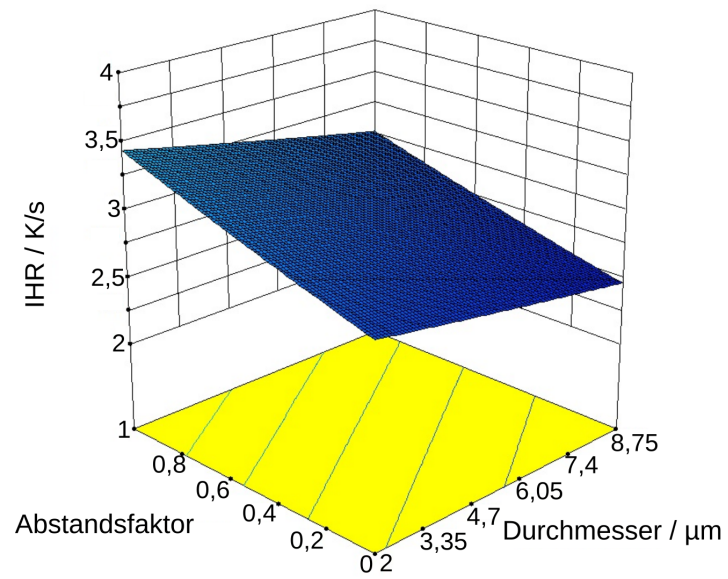


(a) mittlere Leistung

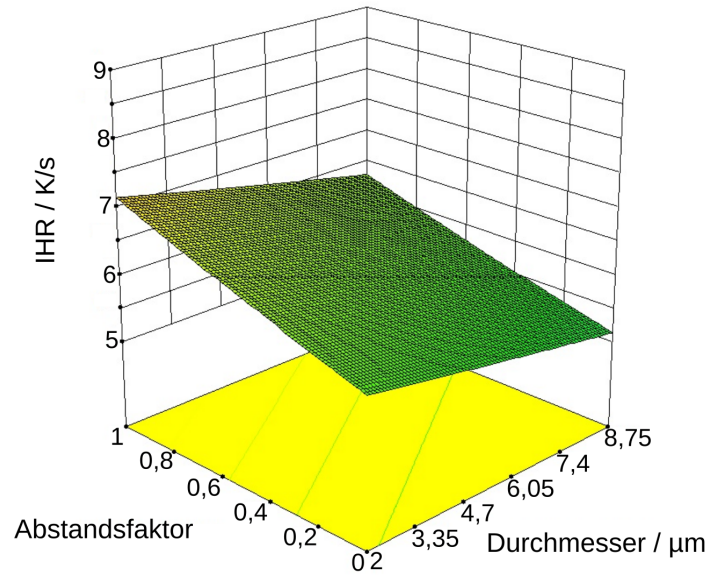


(b) hohe Leistung

Abbildung 3.39: Interpolation der Erwärmung für CIP-Partikel ohne isolierende Beschichtung und einer Schichtdicke von $19,7\ \mu\text{m}$ über den gesamten Durchmesserbereich der CIP, der apparativ gewählten Leistungsstufe und der Messposition innerhalb der Probe



(a) mittlere Leistung



(b) hohe Leistung

Abbildung 3.40: Interpolation der Erwärmung für CIP-Partikel mit isolierender Beschichtung sowie einer Schichtdicke von $19,7 \mu\text{m}$ über den gesamten Durchmesserbereich der CIP, der apparativ gewählten Leistungsstufe und der Messposition innerhalb der Probe

Da die Varianzanalyse zeigt, dass nur Variablen ohne Wechselwirkungsterme vorliegen, kann der Einfluss der einzelnen Variablen direkt dargestellt werden. In jeder Unterabbildung von Abbildung 3.41 werden alle Variablen konstant gehalten und lediglich die auf der x-Achse aufgetragene Variable als Einzelfaktor („One Factor“) variiert. Die entsprechende Erwärmung ist auf der y-Achse aufgetragen. Der Einfluss der Mikrowellenleistung ist dabei dominant, Dicke der CIP-Schicht, CIP-Partikeldurchmesser und Position in der Probe spielen eine geringere Rolle.

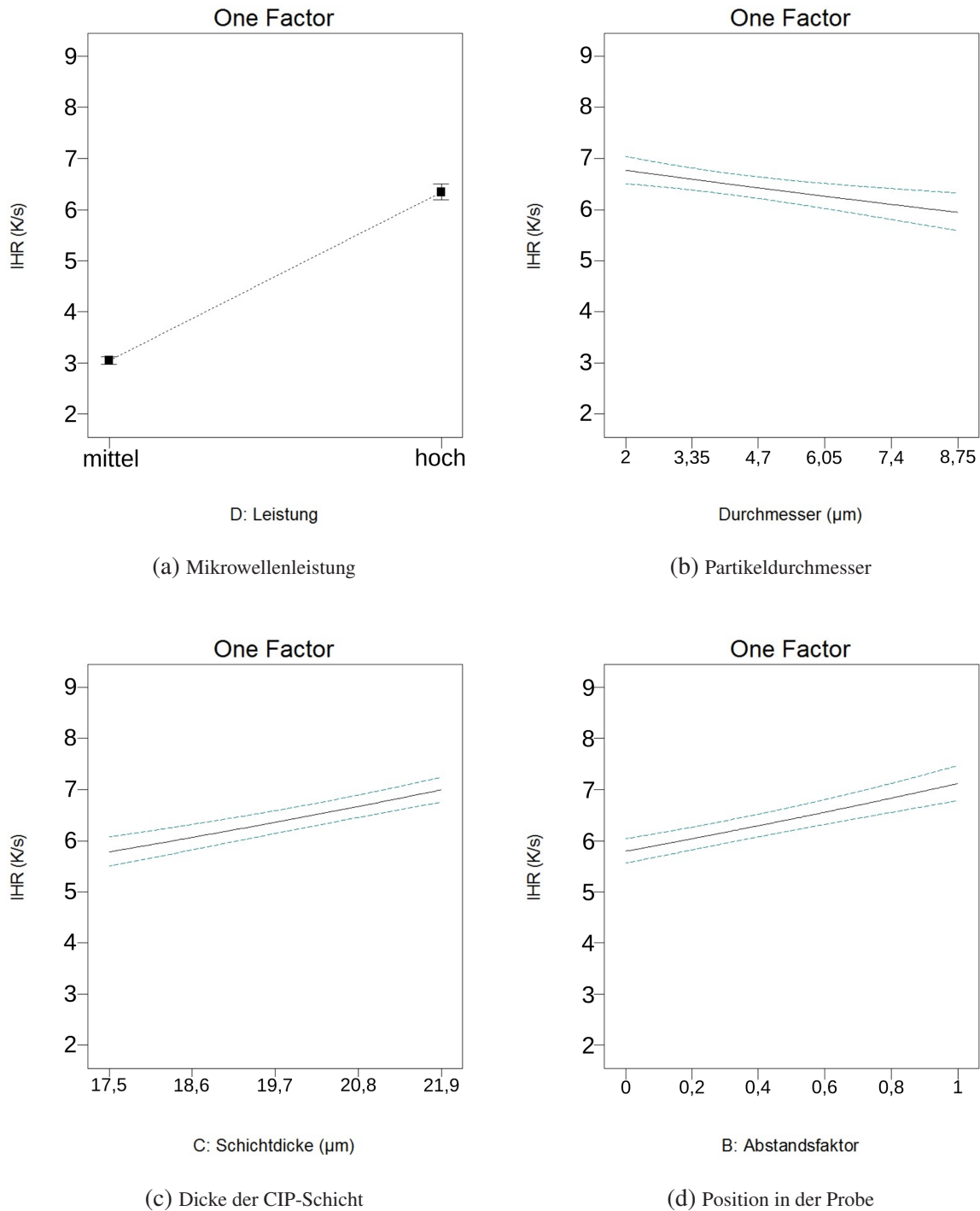


Abbildung 3.41: Einfluss der verschiedenen Variablen auf die Erwärmung. Da ein rein lineares Modell ohne Wechselwirkungsterme vorliegt, kann der Einfluss jeder Einflussgröße einzeln dargestellt werden. Nicht aufgeführte Einflussgrößen haben die Werte Durchmesser der Eisenpartikel = $5,4 \mu\text{m}$, Abstandsfaktor = $0,44$, Schichtdicke = $19,64 \mu\text{m}$, Leistung = hoch, Isolation = nein. Die y-Achsen sind in allen Abbildungen gleich skaliert, es fällt auf, dass die Leistung den stärksten Einfluss auf die Erwärmung hat. Abstandsfaktor und Schichtdicke haben einen leicht positiven, der Durchmesser der CIP-Partikel einen leicht negativen Einfluss.

Die Bedeutung der isolierenden Beschichtung ist in Abbildung 3.42 dargestellt. Wie bereits erwähnt, absorbieren leitende Verbünde [50, 59, 21, 30, 27, 39]. Durch die isolierende Beschichtung soll die Bildung elektrisch leitender Agglomerate vermieden werden. Da der Effekt in der ANOVA jedoch nur schwach - wenn überhaupt - erkennbar ist, sind andere Möglichkeiten in Betracht zu ziehen, wie zum Beispiel die Anwesenheit einer Oxidschicht, die die Carbonyleisenpartikel voneinander isoliert [39] oder die Isolierung der Partikel voneinander durch das verwendete Polymer bei der Beschichtung im Wirbelschichtcoater.

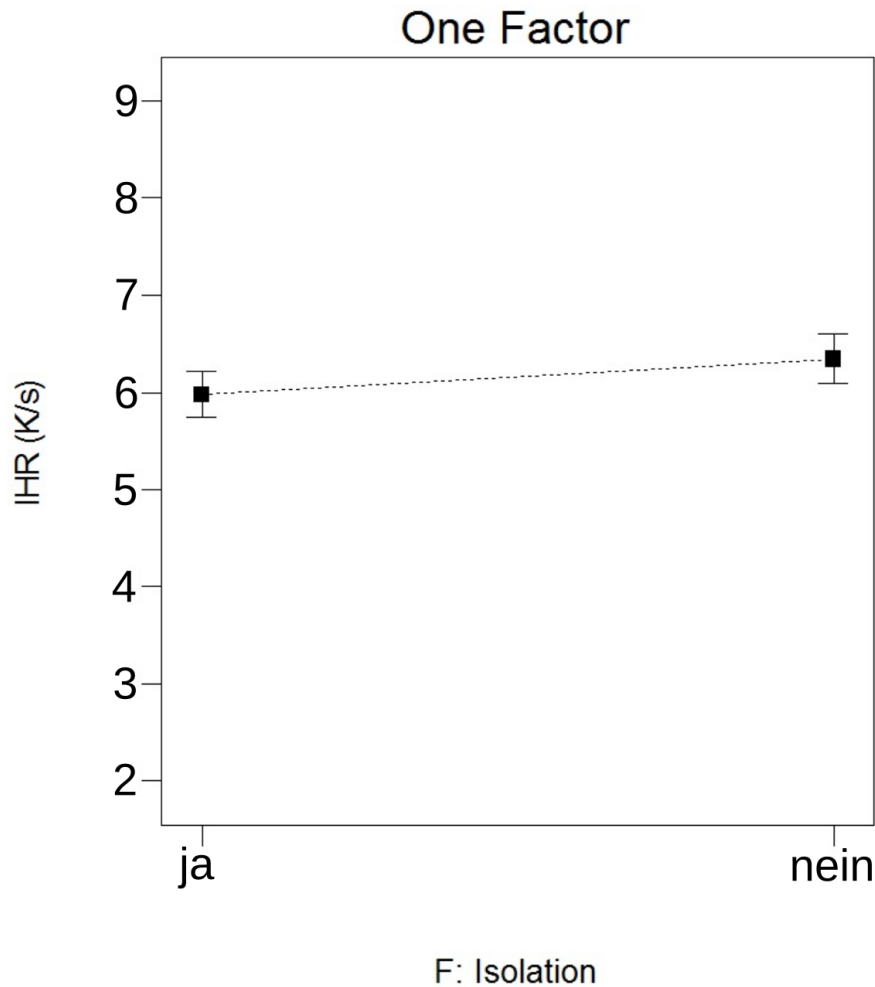


Abbildung 3.42: Einfluss der isolierenden Beschichtung auf die Erwärmung unter folgenden Annahmen: Durchmesser der Eisenpartikel = 5,4 μm , Abstandsfaktor = 0,44, Schichtdicke = 19,64 μm , Leistung = hoch. Ein signifikanter Einfluss kann weder bestätigt noch ausgeschlossen werden.

3.4.3 Rechteckhohlleiter

Um den Unterschied zwischen dielektrischer und magnetischer Erwärmung näher zu untersuchen, wurde eine Rechteck-Hohlleiterstrecke für eine TE_{108} -Mode aufgebaut. Abbildung 3.44a zeigt schematisch den Aufbau des Hohlleiters mit Lochblende als Eingang, zwei Probenpositionen im Abstand $d = \frac{\lambda}{4} = 43 \text{ mm}$

und einer Kurzschlussstrecke als Abschluss. Der Aufbau ähnelt anderen Aufbauten dieser Art, um magnetische von dielektrischer Erwärmung zu unterscheiden [57]. Mikrowellenseitig vor der Lochblende ist der Leistungsmesser vorgeschaltet, die Mikrowellenquelle ist ein 3 kW-Magnetron der Firma Mügge. Trotz der niedrigen Betriebsleistung (5 % - 30 % der Maximalleistung) wird eine gute Linearität erreicht (Abbildung 3.44b). Die beiden Messpositionen im Hohlleiter entsprechen den Positionen von \vec{E}_{\max} bzw. \vec{H}_{\max} im ungestörten Zustand. Die Probe besteht aus einem Quarzglasrohr, in das die zu untersuchende Schüttung CIP-beschichteter Glaskugeln eingefüllt wird. Die Schüttung ragt oben und unten aus dem Hohlleiter heraus, so dass im Bereich des Mikrowellenfeldes eine homogene Probe vorhanden ist. Die faseroptische Messsonde ist in der Mitte der Schüttung platziert und nimmt die Temperatur auf (Abbildung 3.43).

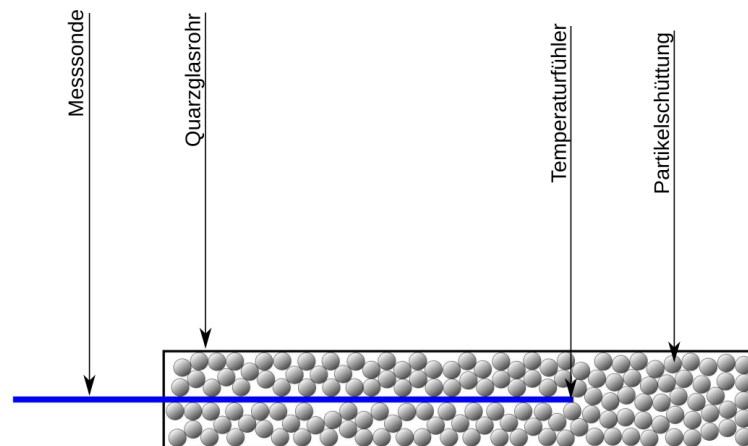
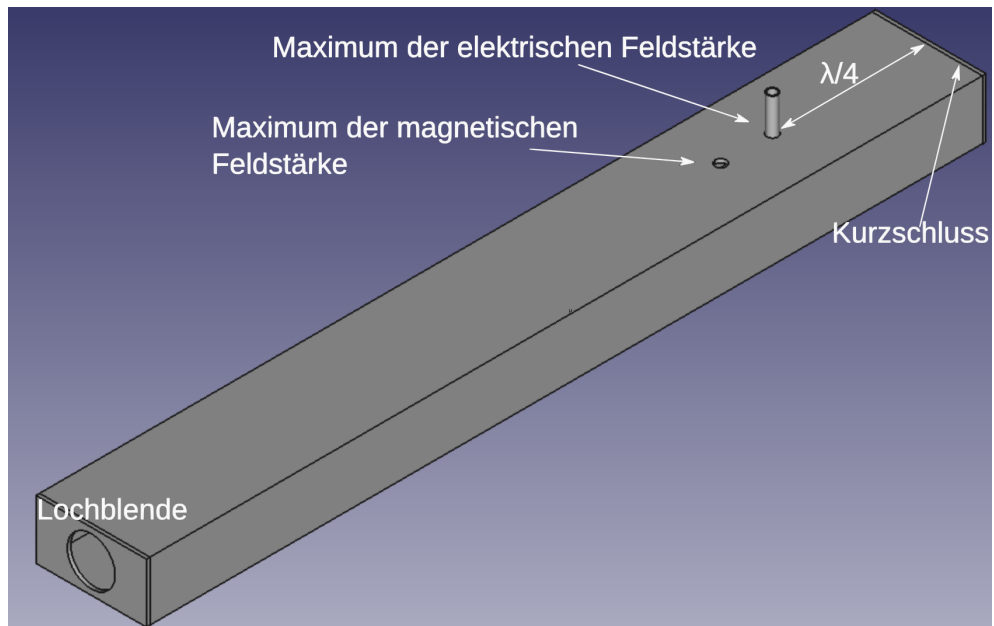


Abbildung 3.43: Schematischer Aufbau einer Probe für eine Hohlleitermessung

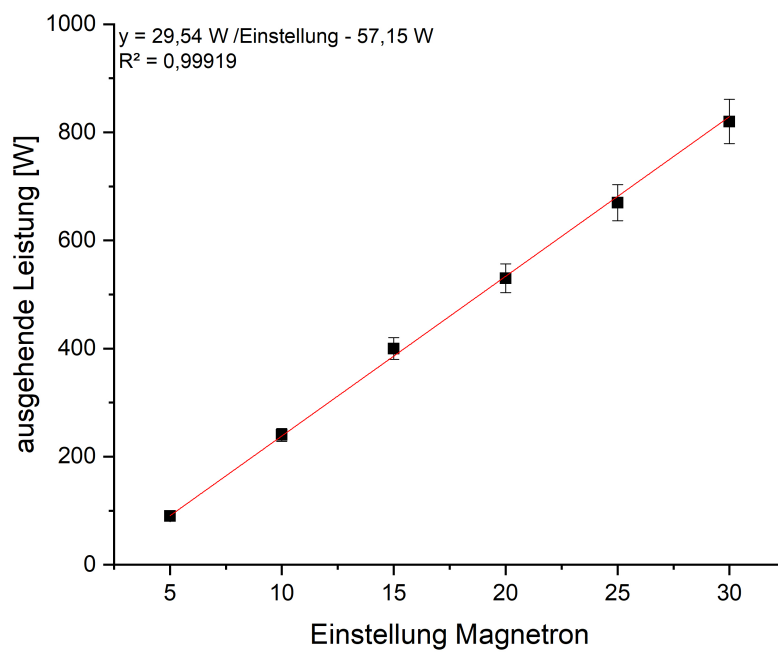
Leer-Referenzmessungen zeigen keine Temperaturzunahme bei luftgefülltem Röhrchen auf beiden Positionen, so dass ein inertes Messsystem vorliegt. Mit diesem Messaufbau wurden sämtliche Proben sowohl im \vec{E} -Feld wie auch im \vec{H} -Feld mit 5 %, 10 %, 15 %, 20 %, 25 % und 30 % der Maximalleistung bestrahlt und die Temperatur entsprechend aufgezeichnet. Jede Messung wurde dreifach durchgeführt. Die Anpassung der Temperaturkurven nach Gleichung 3.13 wurde als wieder allgemeiner Fit durchgeführt, bei dem die Parameter ΔT und k für alle Kurven identisch sind.

Messungen der Probe im Maximum des magnetischen Feldes zeigen eine deutlich stärkere Erwärmung der Proben als im elektrischen Feld. Aus den Messungen der dielektrischen und magnetischen Eigenschaften der Partikel ist dieses Ergebnis zu erwarten. Allerdings zeigt eine Simulation (durchgeführt von M. Sc. Vasilis Ramopoulos am IHM), die nicht vom ungestörten Hohlleiter, sondern vom Hohlleiter mit Probe ausgeht, eine starke Verzerrung des Feldes. Dadurch wird auf der Position des \vec{H} -Feld-Maximums das Feld so verzerrt, dass in der Probenrückseite ein starkes elektrisches Feld auftritt, das die Probe zusätzlich erwärmt.

Basierend auf diesen Simulationsergebnissen wurde das Experiment modifiziert, indem eine Schlitzblende so angepasst wurde, dass auf den beiden Positionen die Felder möglichst getrennt sind. Dazu wurde eine entsprechende Blende angefertigt und anschließend Messungen an diesem System durchgeführt. Abbildung 3.45 zeigt die simulierte Feldverteilung für die beiden Messpositionen im Hohlleiter mit Probe.

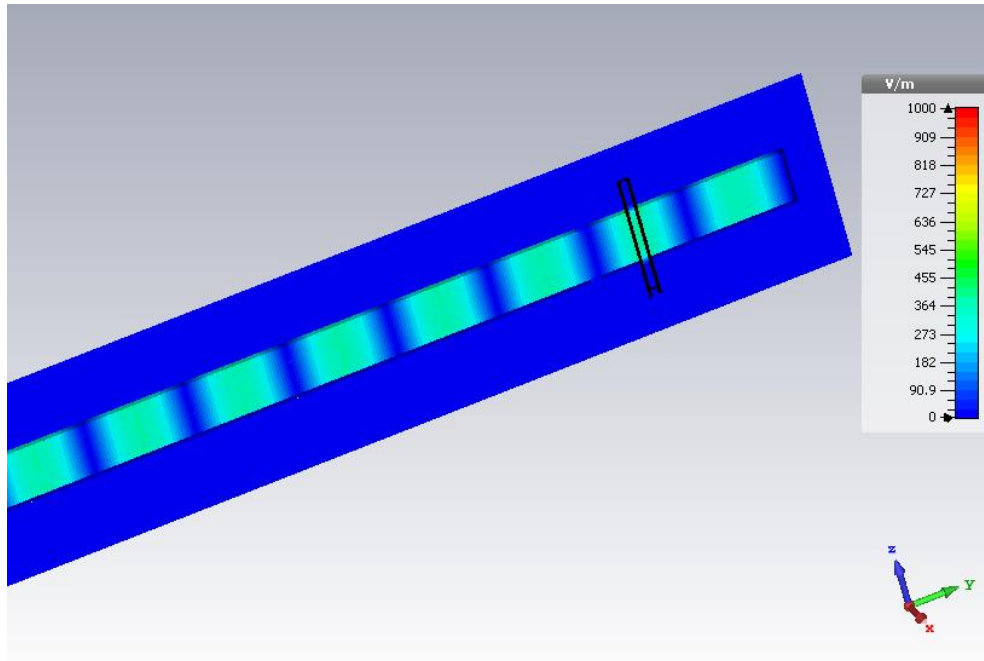
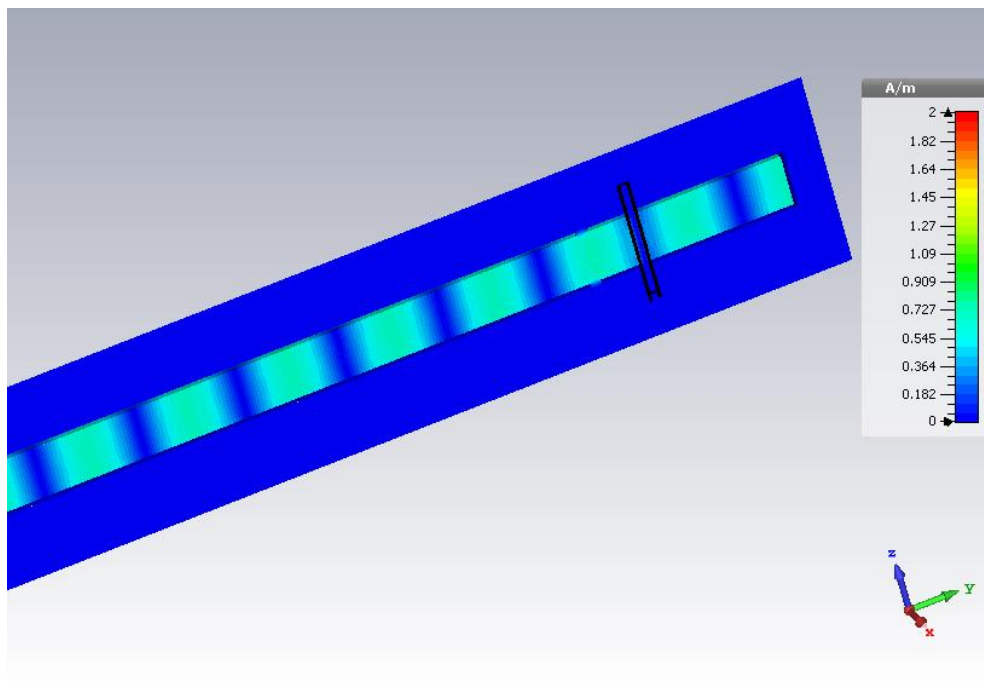


(a) Aufbau



(b) Linearität

Abbildung 3.44: Schematischer Messaufbau in der Hohlleiterstrecke und Kalibrierung des Magnetrons

(a) \vec{E} -Feld bei Messposition \vec{E}_{\max} (b) \vec{H} -Feld bei Messposition \vec{E}_{\max}

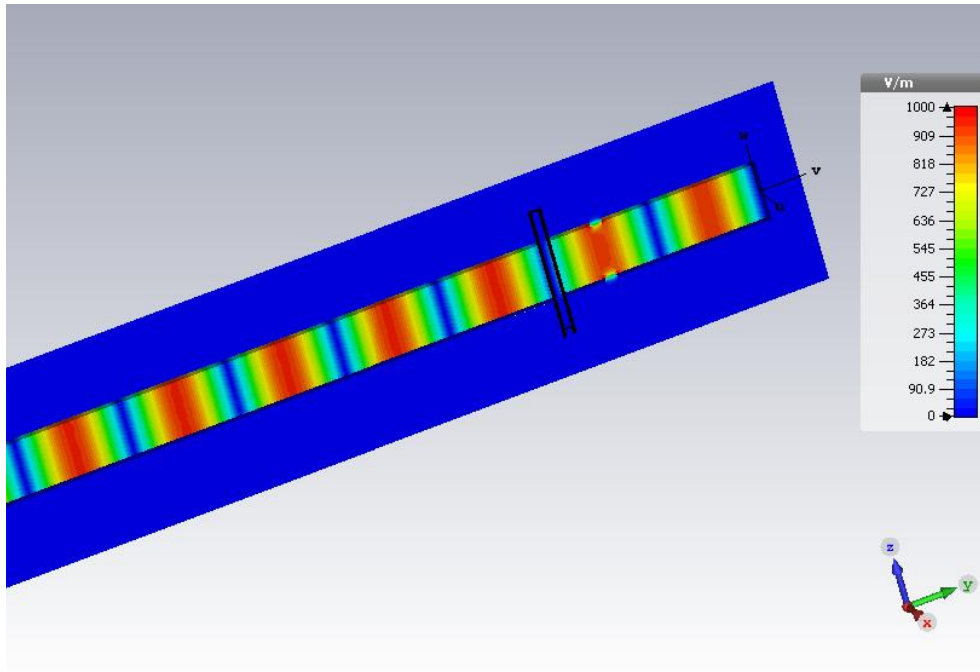
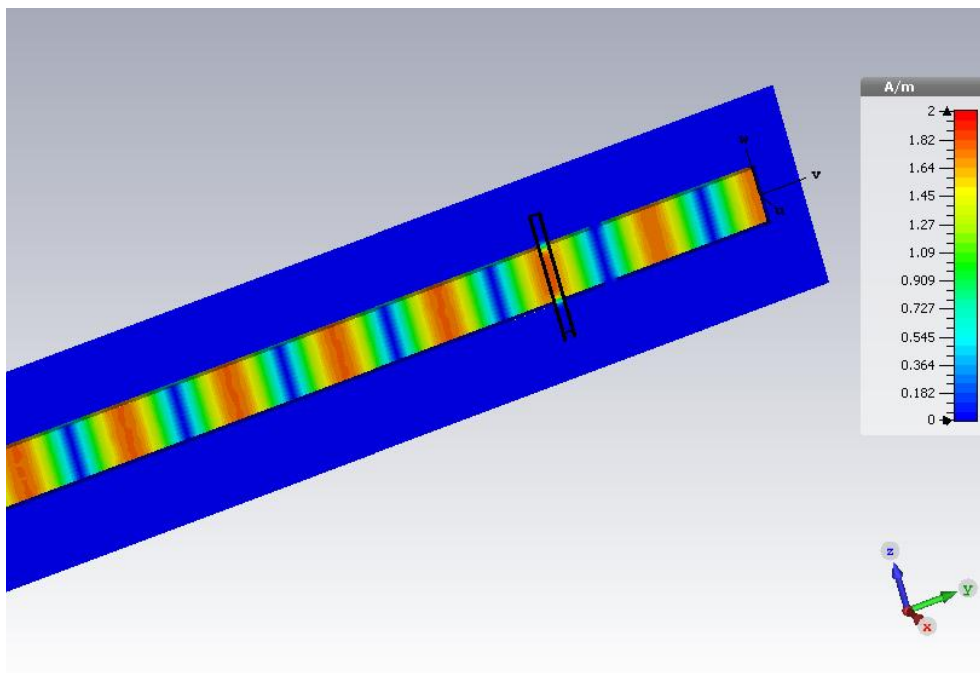
(c) \vec{E} -Feld bei Messposition \vec{H}_{\max} (d) \vec{H} -Feld bei Messposition \vec{H}_{\max}

Abbildung 3.45: Simulierte Feldverteilung für Schlitzblende. Kalte Farben implizieren niedrige, warme Farben hohe Feldstärken

Trotz der Simulationsergebnisse, die eine weitgehende Trennung der beiden Felder vorhersagen, konnte eine Erwärmung der reinen Glaskugeln auf der Position \vec{H}_{\max} beobachtet werden. Da reines Glas im Magnetfeld keine Erwärmung zeigen darf, ist auch in dieser Anordnung von einem nicht quantifizierbaren Anteil des \vec{E} -Feldes an der Position \vec{H}_{\max} auszugehen. Daher wurde dieser Aufbau samt Ergebnissen

ebenfalls verworfen und ein Kurzresonator für eine TE_{101} -Mode aufgebaut. Dieser besteht aus einem 100 mm langen Rechteckhohlleiter mit der im vorherigen Aufbau verwendeten Blende auf der Seite der Mikrowellenantenne sowie einem Kurzschluss mit einem kleinen Schlitz zum Auskoppeln eines kleinen Teils der Leistung, um die Mikrowellenfrequenz so anzupassen, dass der Aufbau stets in Resonanz bei $\approx 2,2\text{ GHz}$ arbeitet (Abbildung 3.46). Dieser Aufbau besitzt eine Resonanzfrequenz von 2,2 GHz und unterscheidet sich damit von der Anwendungsfrequenz von 2,45 GHz. Dies begründet sich durch bauliche Eigenschaften des vorhandenen Resonators und kann nur geändert werden, indem ein anderer Resonator mit entsprechender Geometrie verwendet wird. Daher wurde an dieser Stelle mit der vorhandenen Ausrüstung gearbeitet und die Versuche bei einer gegenüber der Anwendungsfrequenz leicht verschobenen Frequenz durchgeführt. Die Messpositionen sitzen dabei nicht symmetrisch entlang der Mittelachse, sondern die Position für die \vec{E} -Feld-Messung sitzt mittig, während die Messposition für die \vec{H} -Feld-Messung auf gleicher Höhe randständig sitzt. Da direkt am metallischen Hohlleiter das elektrische Feld minimal ist, befindet sich dort ein Magnetfeld-Maximum.

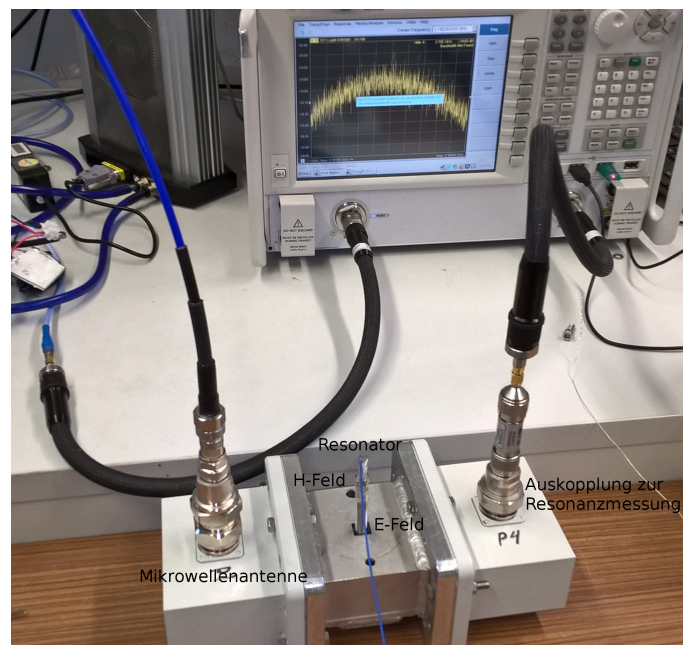


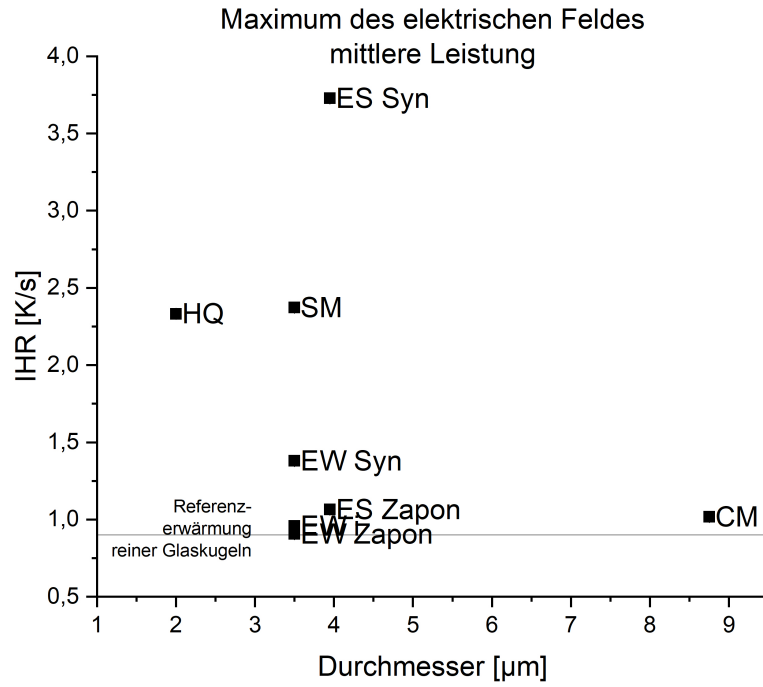
Abbildung 3.46: Versuchsaufbau zur getrennten Untersuchung der Erwärmung durch das elektrische und magnetische Feld in einem Kurzresonator mit den entsprechenden Messpositionen

Während der Charakterisierung des Aufbaus wurde die Dämpfung von der Mikrowellenquelle bis zur Antenne gemessen, so dass die an der Antenne abgestrahlte Leistung während jeder Messung bestimmt werden konnte. Aus dem S_{11} -Streuparameter des mit EW i (als Probe mit mittleren dielektrischen Verlusten) bestückten Resonators wurde die Dämpfungen abhängig von der Probenposition bestimmt: -3,5 dB im \vec{E} -Feld-Maximum und -4,4 dB im \vec{H} -Feld-Maximum, entsprechend 56 % bzw. 64 % der eingestrahelten Leistung verbleiben im Resonator zur Erwärmung der Probe oder als Verluste in Wänden. Daraus wird die im Resonator zur Verfügung stehende Leistung berechnet. Es wurden zwei Versuchsreihen mit zwei unterschiedlichen Leistungen von ungefähr 8 W und 26 W an der Antenne (entsprechend etwa 4,5 W beziehungsweise 15 W im Resonator) durchgeführt, die im Folgenden als „mittel“ und „hoch“ bezeichnet werden.

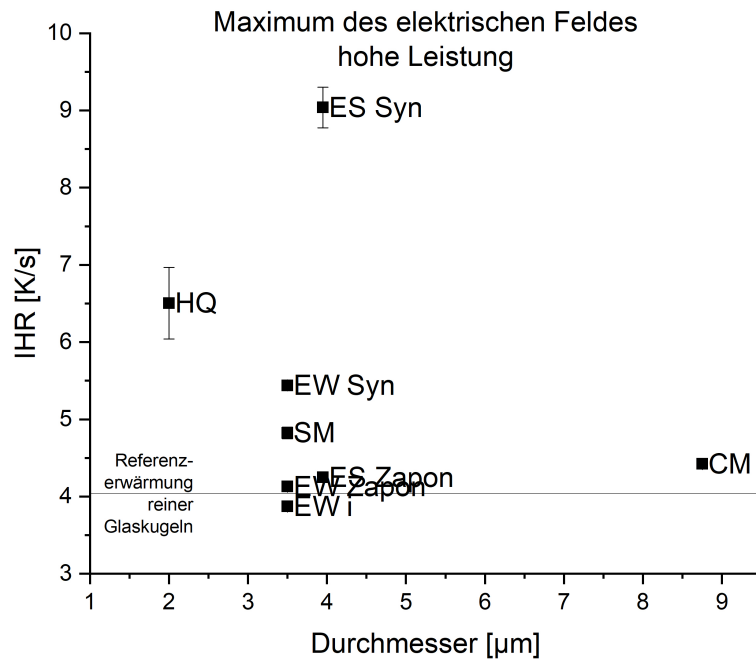
Die Temperaturverläufe aller Proben (einschließlich Glas als Referenzprobe) wurden bei zwei unterschiedlichen Leistungen gemessen und anschließend mit Gl. 3.13 ausgewertet. Die Erwärmungen sind in den Abbildungen 3.47 und 3.48 für alle Proben über dem Durchmesser der CIP-Partikel aufgetragen und in Tabelle 3.15 zusammengefasst.

Tabelle 3.15: Erwärmung verschiedener Proben im Kurzresonator bei unterschiedlicher Leistung auf unterschiedlichen Messpositionen. Die Position \vec{E} -Feld liegt in der Mitte des Rechteckhohlleiters, während die Position des \vec{H} -Feldes unmittelbar an der Wandung liegt. Die Erwärmung von Glas im Magnetfeld ist auf die endliche räumliche Ausdehnung der Probe zurückzuführen. Dadurch liegt ein Teil der Probe im Bereich eines schwachen, aber vorhandenen elektrischen Feldes, wodurch dielektrische Erwärmung auftritt.

Probe	\vec{E} -Feld			
	mittlere Leistung		hohe Leistung	
	IHR / $\frac{K}{s}$	Std.Abw. / $\frac{K}{s}$	IHR / $\frac{K}{s}$	Std.Abw. / $\frac{K}{s}$
HQ	2,33	0,01	6,50	0,46
ES Zapon	1,06	0,00	4,25	0,05
ES Syn	3,73	0,02	9,04	0,26
EW Zapon	0,91	0,00	4,13	0,02
EW Syn	1,38	0,00	5,44	0,08
EW i	0,96	0,00	3,87	0,03
CM	1,02	0,00	4,42	0,06
SM	1,37	0,01	4,83	0,08
Glas	0,90	0,00	4,04	0,03
	\vec{H} -Feld			
	mittlere Leistung		hohe Leistung	
	IHR / $\frac{K}{s}$	Std.Abw. / $\frac{K}{s}$	IHR / $\frac{K}{s}$	Std.Abw. / $\frac{K}{s}$
HQ	0,96	0,00	3,89	0,04
ES Zapon	0,97	0,00	2,87	0,02
ES Syn	0,65	0,00	3,4	0,02
EW Zapon	0,85	0,00	3,72	0,03
EW Syn	0,57	0,00	2,55	0,01
EW i	0,75	0,00	2,86	0,01
CM	0,66	0,00	3,46	0,02
SM	0,88	0,00	3,41	0,03
Glas	0,07	0,00	0,13	0,00

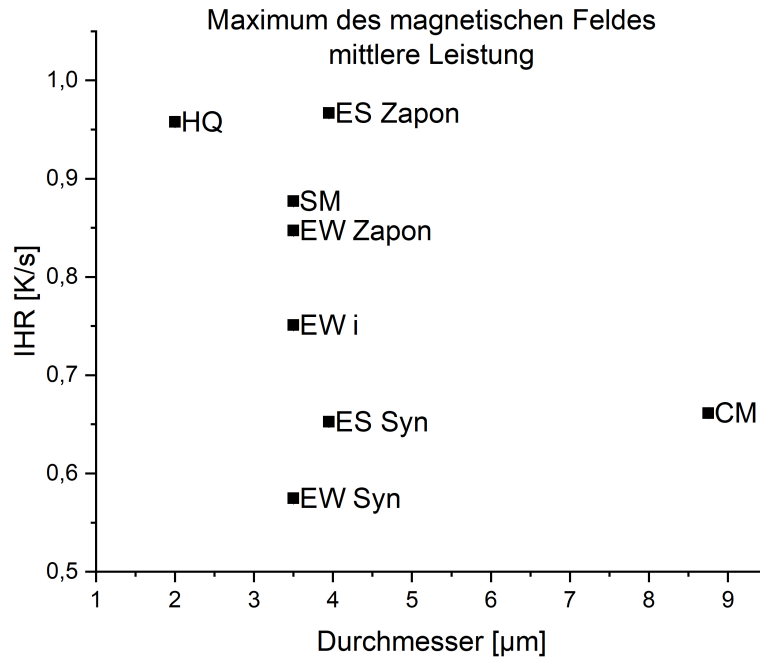


(a) mittlere Leistung

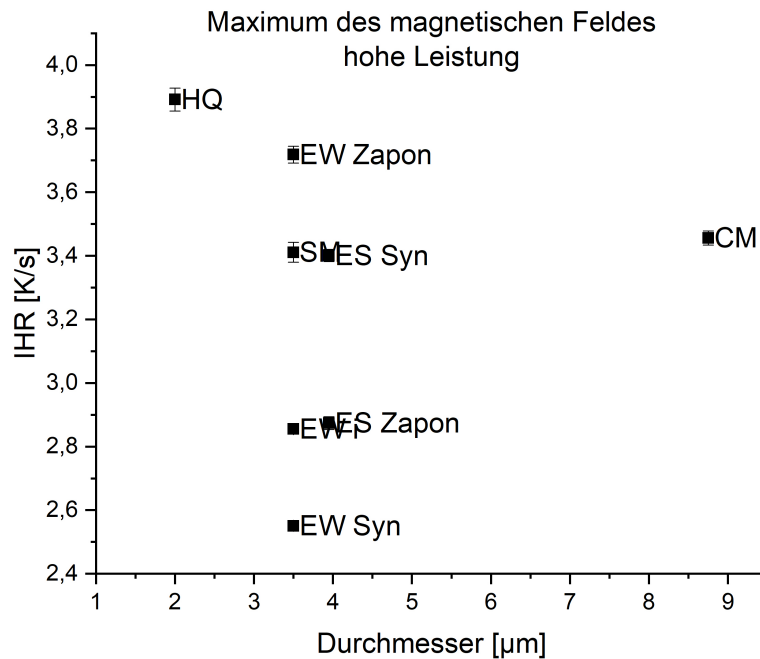


(b) hohe Leistung

Abbildung 3.47: Einfluss der Partikelgröße und eingestrahlen Leistung auf die Erwärmung im \vec{E} -Feld



(a) mittlere Leistung



(b) hohe Leistung

Abbildung 3.48: Einfluss der Partikelgröße und eingestrahlt Leistung auf die Erwärmung im \vec{H} -Feld

Im Gegensatz zu den Ergebnissen bei Verwendung der Industriemikrowelle lassen sich die Erwärmungen nicht ohne weiteres mit der Partikelgröße der CIP korrelieren, was insbesondere an den Messungen im

\vec{E} -Feld deutlich wird. Zwar zeigt die Probe HQ eine stärkere Erwärmung als die Probe CM, die Proben mit einem CIP-Partikel-Durchmesser zwischen 3 μm und 4 μm streuen jedoch zu stark für eine eindeutige Aussage. Bei der Untersuchung der dielektrischen Erwärmung zeigen insbesondere die beiden mit Synthalat beschichteten Proben im Kurzresonator eine deutlich erhöhte Erwärmung. Insbesondere die Probe ES Syn, die bei vorhergehenden Versuchen im industriellen Mikrowellenofen unauffällig war, weist stark erhöhte Werte für die Erwärmung auf. Eine grundsätzliche Erklärung sind die unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften, die bereits in Abbildung 3.26a zu sehen sind, bei denen die Synthalat-Probe einen 4-5 mal höheren Verlusttangens aufweist. Für die magnetische Erwärmung ist das Bild ebenfalls nicht eindeutig. Bei mittlerer Leistung ist die Erwärmung der mit Synthalat hergestellten Proben geringer als die der analog mit Zapon hergestellten, was sich mit der geringeren Schichtdicke und damit der geringeren Menge ferromagnetischer Partikel erklären lässt. Bei hoher Leistung gilt dies nur für die Probe EW, die Probe ES zeigt eine umgekehrte Reihenfolge. Da nur Einfachmessungen vorgenommen werden konnten, ist hier eine Wiederholung mit Mehrfachmessung zur Bestätigung angeraten. In der Literatur wird für kleine ferromagnetische Partikel die magnetische Erwärmung als dominant betrachtet [34], insbesondere bei kleinen Radien (Abbildung 3.49). Diese Annahme wird mit den im Kurzresonator erhaltenen Ergebnissen verglichen.

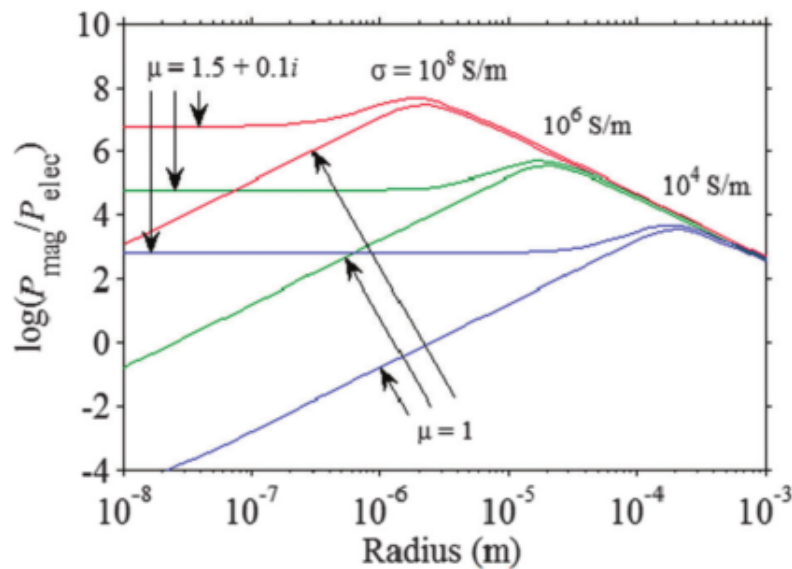


Abbildung 3.49: Logarithmus des Verhältnisses der absorbierten magnetischen und dielektrischen Leistung ferromagnetischer Partikel abhängig vom Partikelradius und den Werten von μ , (entnommen aus [34])

Die aufgetragene Größe ist $\log\left(\frac{P_{\text{mag}}}{P_{\text{el}}}\right)$, die jeweiligen Leistungen werden gemessen und können nach Gl. 3.13 als

$$\begin{aligned} P_{\text{abs}} &= c_p \cdot m \cdot \left. \frac{dT(t)}{dt} \right|_{t=0} \\ &= c_p \cdot m \cdot \text{IHR} \end{aligned}$$

geschrieben werden. Damit gilt

$$\log\left(\frac{P_{\text{mag}}}{P_{\text{el}}}\right) = \log\left(\frac{c_p \cdot m \cdot \text{IHR}_{\text{mag}}}{c_p \cdot m \cdot \text{IHR}_{\text{el}}}\right) = \log\left(\frac{\text{IHR}_{\text{mag}}}{\text{IHR}_{\text{el}}}\right) \quad (3.17)$$

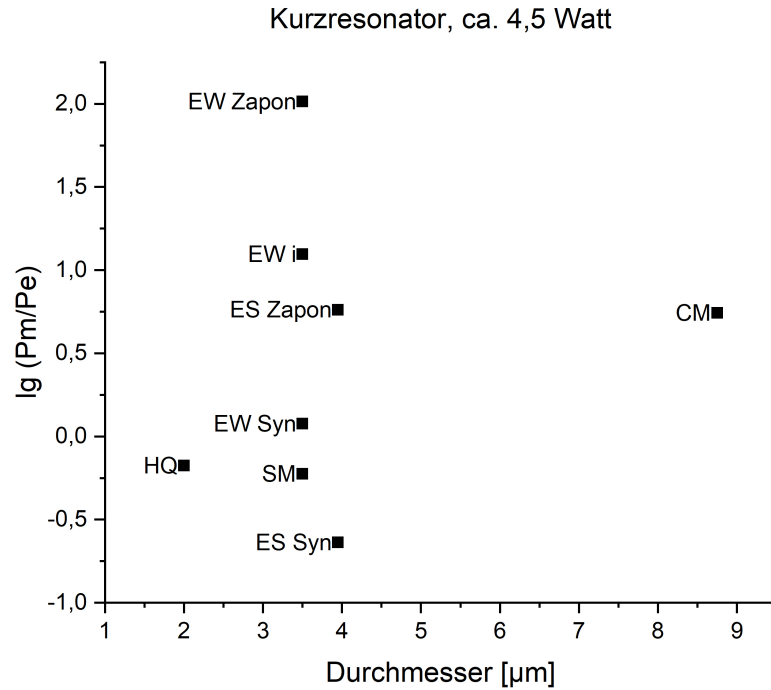
Da die unbeschichteten Glaskugeln ebenfalls eine Erwärmung im \vec{E} -Feld zeigen, muss dieser Effekt berücksichtigt werden (Tabelle 3.15). Aus Gl. 3.17 wird dadurch

$$\log\left(\frac{P_{\text{mag}}}{P_{\text{el}}}\right) = \log\left(\frac{\text{IHR}_{\text{mag}}}{\text{IHR}_{\text{el}} - \text{IHR}_{\text{Glas}}}\right) \quad (3.18)$$

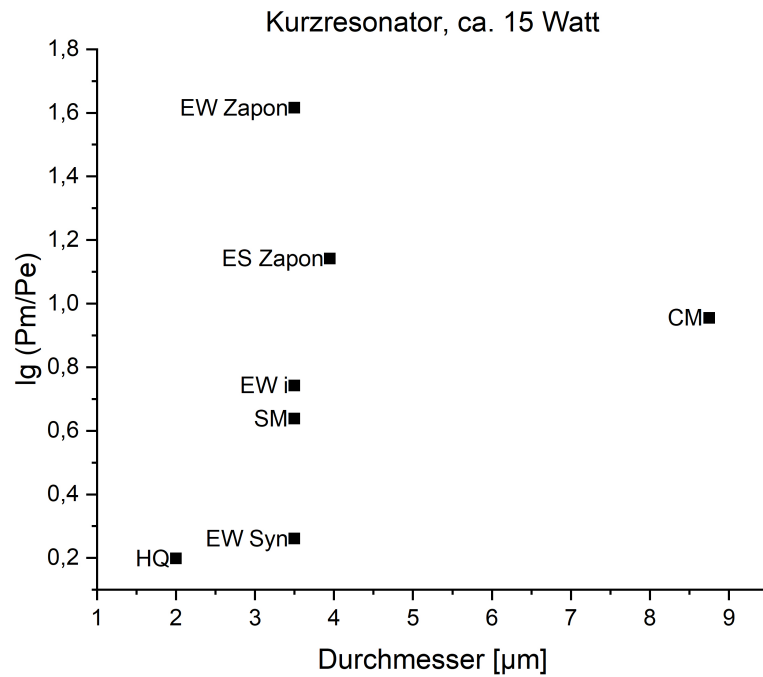
Die Ergebnisse für dieses Modell sind in Abbildung 3.50 und Tabelle 3.16 aufgeführt. Für Eisenpartikel mit einer Größe zwischen 2 und 10 μm Größe und einer Leitfähigkeit von $\sigma = 10^7 \frac{\text{S}}{\text{m}}$ werden Werte für $\log\left(\frac{P_{\text{mag}}}{P_{\text{el}}}\right)$ von etwa 6 erwartet. Diese werden jedoch deutlich unterschritten. Allerdings wurden die in Abbildung 3.49 dargestellten Ergebnisse aus Rechnungen reiner, ferromagnetischer Partikel erhalten. Abbildung 3.50 und Tabelle 3.16 beziehen sich jedoch auf CIP-Partikel, die mit einem Dielektrikum (Polymer) angebunden sind. Dies ist ein möglicher Grund für die beobachtete Abweichung.

Tabelle 3.16: Verhältnis der magnetischen zur dielektrischen Erwärmung. Der Nominalwert für Glas ist 0 beziehungsweise $-\infty$ für den Logarithmus. Die Abweichung erklärt sich durch Wechselwirkung mit einem schwachen elektrischen Feld (siehe Tabelle 3.15)

Probe	mittlere Leistung		hohe Leistung	
	$\frac{P_{\text{mag}}}{P_{\text{el}}}$	$\log\left(\frac{P_{\text{mag}}}{P_{\text{el}}}\right)$	$\frac{P_{\text{mag}}}{P_{\text{el}}}$	$\log\left(\frac{P_{\text{mag}}}{P_{\text{el}}}\right)$
HQ	0,67	-0,18	1,58	0,20
ES Zapon	5,78	0,76	13,86	1,14
ES Syn	0,23	-0,64	0,68	-0,17
EW Zapon	103,09	2,01	41,28	1,62
EW Syn	1,19	0,08	1,82	0,26
EW i	12,46	1,10	5,52	0,74
CM	5,53	0,74	9,02	0,96
SM	0,59	-0,23	4,34	0,64
Glas	0,08	-1,11	0,03	-1,48



(a) mittlere Leistung



(b) hohe Leistung

Abbildung 3.50: Logarithmus des Verhältnisses der absorbierten magnetischen und dielektrischen Leistung im Kurzresonator abhängig von Partikeldurchmesser und eingestrahelter Leistung

Um ein möglichst geeignetes System zur Aufheizung der CIP-beschichteten Partikel zu entwickeln, sind sowohl eine möglichst gute Erwärmbarkeit als auch eine gute Effizienz des Gesamtsystems erwünscht.

Magnetrons als Quelle elektromagnetischer Strahlung sind wegen der benötigten Infrastruktur (hohe Versorgungsspannung sowie Wasserkühlung) und ihrer Größe als mobile Geräte nicht einsetzbar. Halbleiter-Verstärker bilden hier eine gute und mobile Alternative, da lediglich ein Wechselstromanschluss benötigt wird. Voraussetzung dafür ist eine benötigte Leistung unter 500 W, um auf Halbleiterverstärker zurückgreifen zu können. Aus Tabelle 3.15 sind die Erwärmungen der einzelnen Proben bekannt; die korrespondierende Leistung entspricht

$$\begin{aligned}
 P_{\text{abs}} &= c_p \cdot m \cdot \left. \frac{dT(t)}{dt} \right|_{t=0} = c_p \cdot m \cdot \text{IHR} \\
 &= 0,87 \frac{\text{J}}{\text{g} \cdot \text{K}} \cdot 1,46 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \cdot 1,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{IHR} \\
 &\approx 2,10 \frac{\text{J}}{\text{K}} \cdot \text{IHR}
 \end{aligned}$$

Die von der Antenne abgestrahlte Leistung wurde für jede einzelne Messung bestimmt und die im Resonator verbleibende Leistung für beide Messpositionen für eine Probe exemplarisch bestimmt (56 % für das \vec{E} -Feld bzw. 64 % für das \vec{H} -Feld). Der Wirkungsgrad beträgt

$$\eta = \frac{P_{\text{abs}}}{P_{\text{in}}}$$

und ist in Tabelle 3.17 aufgelistet. Die Eigenerwärmung der Glaskugeln wurde hierbei nicht herausgerechnet.

Tabelle 3.17: Wirkungsgrad η [%] der verschiedenen CIP im Kurzresonator. Die markierten Werte weisen einen Wirkungsgrad von über 100 % auf und werden im Text besprochen. Zum Wirkungsgrad von Glas im Magnetfeld siehe Tabelle 3.15.

Probe	mittlere Leistung		hohe Leistung	
	\vec{E} -Feld	\vec{H} -Feld	\vec{E} -Feld	\vec{H} -Feld
HQ	111	44	79	52
ES Zapon	51	45	48	38
ES Syn	182	30	109	45
EW Zapon	49	39	51	49
EW Syn	68	27	67	34
EW i	46	32	47	38
CM	48	28	55	46
SM	115	40	62	45
Glas	42	3	49	2

Die Werte >100 % für HQ, ES Syn und SM im \vec{E} -Feld sind natürlich physikalisch unsinnig. Hier ist die Verallgemeinerung der Resonatorverluste (56 % / 64 %) auf diese Proben unzulässig. Insgesamt ist auffällig, dass die dielektrische Erwärmung deutlich effektiver ist als die magnetische, wobei beide Me-

thoden gute Wirkungsgrade ($>30\%$) liefern. Für die in Abschnitt 3.3.1 ausgelegten Partikelschüttungen mit einem Volumen von 54 cm^3 und einer entsprechenden Wärmekapazität von $69\frac{\text{J}}{\text{K}}$ ergeben sich für Erwärmungen von $10\frac{\text{K}}{\text{s}}$ Einstrahlleistungen von etwa $1,2\text{ kW}$, je nach Wirkungsgrad. Dies liegt über den Leistungen derzeit verfügbarer Halbleiterverstärker, allerdings ist der hier getestete Aufbau nicht auf optimale Absorption ausgelegt. Durch entsprechende Anpassungen der Geometrie besteht hier entsprechendes Verbesserungspotential. Dass Glas einen Wirkungsgrad > 0 im magnetischen Maximum aufweist, liegt daran, dass die Probe zum Teil in das \vec{E} -Feld hineinragt und dort geringfügig wechselwirkt. Eine vollständige Trennung der dielektrischen und magnetischen Effekte ist in diesem Hohlleiter zwar nicht vollständig, aber doch weitgehend möglich.

Die schnellere Erwärmung im \vec{E} -Feld lässt die Auslegung eines Resonators für dielektrische Heizung als bevorzugte Variante erscheinen. Bei dieser Erwärmung besteht jedoch die Gefahr eines „thermal runaway“, bei dem $\tan \delta_\epsilon$ mit der Temperatur so stark zunimmt, dass die Temperatur unkontrollierbar ansteigt. Dieser Fall war während Messungen im \vec{E} -Feld in allen Resonatoren, sowohl dem langen Resonator mit der TE_{108} -Mode als auch beim Kurzresonator mit der TE_{101} -Mode, beobachtbar. Abbildung 3.51 zeigt den Temperaturverlauf eines solchen Experiments. Insbesondere der Übergang von der normalen Erwärmung hin zum „thermal runaway“ bei etwa 50 s ist gut zu erkennen. Dieser Übergang ist durch einen sprunghaften Anstieg der Temperaturerhöhung gekennzeichnet. Die Steigerung der Temperaturerhöhung ist dabei verbunden mit einer weiteren ϵ'' -Zunahme, so dass auch eine elektronische Regelung (zum Beispiel PID-Regelung) hier keine Möglichkeit hat einzugreifen und diesen Effekt zu verhindern. Da dieser Effekt erst ab 140 °C auftritt, hilft eine geringere Einstrahlleistung nur begrenzt, da die sprunghafte Zunahme erst später spontan auftritt. Nur eine Absenkung der Leistung auf sehr kleine Werte lässt der Regelung genug Zeit gegenzusteuern. Dies widerspricht jedoch der Anforderung einer schnellen und kontrollierten Erwärmung.

Magnetische Erwärmung ist eine mögliche Alternative. Der Wirkungsgrad ist dabei geringer als bei der dielektrischen Erwärmung, allerdings können keine thermal runaways auftreten, da nur die ferromagnetischen Partikel für die Erwärmung verantwortlich sind. Mit steigender Temperatur nimmt diese Erwärmbarkeit ab und endet mit Erreichen der Curie-Temperatur [43]; ein magnetisch geheiztes System ist damit wesentlich besser regelbar. Als mikrowellenaktive Beschichtung eignet sich das Carbonyleisenpulver HQ am besten, es erreicht sowohl den besten Wirkungsgrad im Magnetfeld (bis zu 50%) als auch die größte Erwärmung absolut.

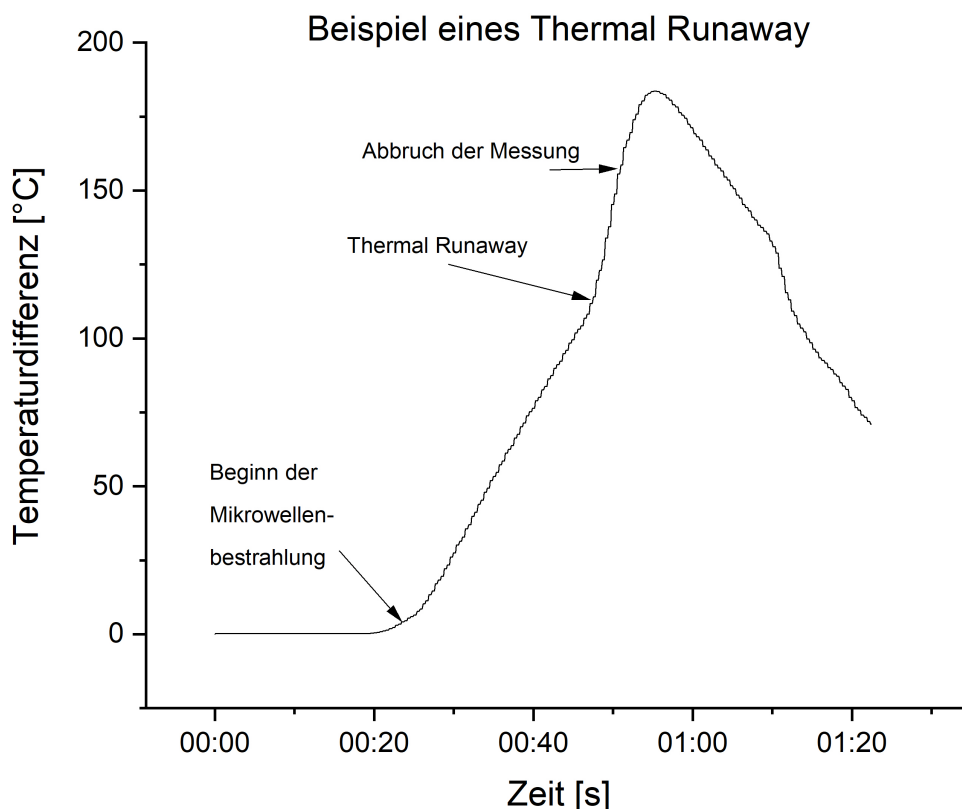


Abbildung 3.51: Zeitliche Änderung der Temperaturdifferenz einer mit elektromagnetischen Feldern bestrahlten Probe. Bei 50 s ist der Übergang von einer kontrollierten Erwärmung in einen „thermal runaway“ zu beobachten. Die Temperaturdifferenz steigt hier abrupt sehr viel schneller an.

3.5 Zusammenfassung

Polymere mit ferromagnetischen Metallpartikeln sind als mikrowellenabsorbierende Schichten geeignet und sind bereits in geringen Schichtdicken (20 µm) dazu in der Lage, nennenswerte Erwärmung bei Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern zu erzeugen. Die CIP-beschichteten Partikel lassen sich in einer konventionellen Mikrowelle erwärmen. Es war möglich, Partikelschüttungen mit einem Volumen von 100 cm³ innerhalb von 20 sec um 100 °C zu erwärmen. Bei einem Abstand von 20 mm der zylindrischen Probe vom Rand der Mikrowelle entsteht bei mittiger Positionierung der Probe innerhalb der Mikrowelle die stärkste Erwärmung in der Probenmitte. Eine Abschirmung der Probenmitte und damit verbundene verzögerte Erwärmung, die die Detektionsleistung beeinflussen könnte, tritt nicht auf. Der Verlauf der Erwärmung innerhalb der Probe kann in guter Näherung ($R^2 = 0,974$ beziehungsweise $R^2 = 0,952$) durch die Funktion

$$\text{IHR}(x) = \text{IHR}_2 + \Delta\text{IHR} \cos^2(kx)$$

mit $x = 0$ in der Probenmitte beschrieben werden. Eine ANOVA zeigt als wesentliche Einflussgrößen

- den Durchmesser der verwendeten Carbonyleisenpulver,
- die Dicke der CIP-Schicht sowie
- die Leistung der Mikrowelle.

Als nicht-signifikant hat sich die Härte der CIP-Partikel erweisen, der Einfluss des isolierenden Coatings kann nicht abschließend beurteilt werden, ist in der Zusammenstellung aller Ergebnisse aber als unwahrscheinlich einzuschätzen. Die untersuchten CIP-Schichtdicken von 17-22 μm reichen aus, um die oben erwähnten Erwärmungen von 100 °C in 20 s zu ermöglichen. Die Erwärmung der CIP sinkt, wie theoretisch in der Literatur vorausgesagt, mit steigendem Durchmesser. Die maximale Erwärmung wird für einen Radius $r = 2,41 \cdot \delta$ angenommen. Für Eisen bei 2,45 GHz gilt $\delta = 0,6 \mu\text{m}$, woraus ein idealer Radius von 1,5 μm folgt. Die CIP mit Durchmesser von 2 bzw. 3 μm zeigen bessere Absorption und Erwärmung als die Partikel mit 8 μm Durchmesser. Für dünne CIP-Schichten (etwa 20 μm) ist die Erwärmung etwa proportional zur aufgetragenen CIP-Schicht.

Um die Einflüsse von dielektrischer und magnetischer Erwärmung der CIP-beschichteten Partikel zu trennen, hat sich der Aufbau eines Rechteckhohlleiters mit einer TE_{101} -Mode und Messpositionen in der Mitte (\vec{E} -Feld) sowie direkt an der Seitenwand des Hohlleiters (\vec{H} -Feld) als am besten geeignet erwiesen. Aufgrund der Verluste im Glaskern ist die dielektrische Erwärmung stärker als die magnetische Erwärmung der Partikel, allerdings ist die dielektrische Erwärmung mit der Gefahr eines thermal runaway verbunden. Die Erwärmung scheint - wie in der konventionellen Mikrowellenquelle beobachtet - mit steigendem Partikeldurchmesser abzunehmen. Die erreichten Wirkungsgrade bei der magnetischen Absorption können bis zu 50 % betragen. Durch Optimierung des Resonators besteht hier noch Verbesserungspotential. Das Carbonyleisenpulver HQ mit einem Durchmesser von ungefähr 2 μm hat sich auch hier als am besten geeignet erwiesen.

4 Herstellung kombinierter Partikel als Machbarkeitsstudie

Aus den gewonnenen Erkenntnissen über Glaskugeln als geeignetes Kernsubstrat (Abschnitt 3.3.1), HQ als bestes CIP zur Erwärmung im magnetischen Feld (Abschnitt 3.5) und einem MIP mit AA als funktionalem Monomer (Kapitel 2) sollte ein kombinierter Adsorberpartikel hergestellt werden. An diesen Partikeln soll die Machbarkeit des Ansatzes der molekularen Prägung zur spezifischen Adsorption in Kombination mit thermischer Desorption durch volumetrische Erwärmung mit elektromagnetischen Feldern gezeigt werden.

Als Ausgangspunkt dienten die bereits vorhandenen und charakterisierten, mit CIP HQ-beschichteten Glaskugeln. Die Synthese einer entsprechenden MIP-Schicht auf diesen Glaskugeln schlug jedoch fehl, da das zur Anbindung des CIP verwendete Polymer Zapon Spray Cristal mit dem in der Synthese eingesetzten Chloroform unverträglich ist. Die CIP-Polymerschicht löst sich während der Synthese von der Glaskugel ab und als Ergebnis der Synthese liegen unbeschichtete Glaskugeln vor sowie ein feinkörniger Anteil, der aus CIP mit Polymer und MIP besteht. Vermutlich wird das CIP-Polymer auf- beziehungsweise angelöst oder durch Schrumpfungs- beziehungsweise Quellvorgänge so beansprucht, dass keine ausreichende Haftung während der Synthese mehr gegeben ist. Um die mechanische Belastung der beschichteten Glaskugeln während der Synthese zu reduzieren, wurden verschiedene Rührergeometrien und Rührgeschwindigkeiten getestet. Dadurch sollten die auf die CIP-Schicht wirkenden mechanischen Kräfte möglichst gering gehalten werden, um die Ablösung der CIP-Schicht zu verringern. Diese Versuche führten jedoch nicht zum Erfolg.

In einem weiteren Schritt wurde versucht, ein Zwei-Komponenten-Polymer, bestehend aus Acrylat (Synthalat A 1633) und Isocyanat (Desmodur N100), zur Anbindung der CIP-Partikel auf den Glaskugeln einzusetzen. Dazu wurde ein entsprechender Versuch im Wirbelschichtcoater durchgeführt, mit dem bereits die CIP-Schichten in Kapitel 2 hergestellt wurden. Bei diesem Versuch zeigte sich eine mangelnde Anbindung des Zwei-Komponenten-Polymers auf der Oberfläche der Glaskugeln, so dass unbeschichtete Glaskugeln und polymergebundenes CIP als Feinanteil getrennt vorlagen.

Die Herstellung kombinierter Partikel war daher mit den bislang verwendeten Prozessen nicht möglich. Wesentlicher Schritt zur Herstellung solcher kombinierter Partikel ist die mechanisch stabile, reibungsbeständige Beschichtung der Glaskugeln mit einem Polymer, welches gleichzeitig ausreichend lösungsmittelstabil ist. Die Anbindung an die Glaskugeln darf auch in Gegenwart von Chloroform über 24 h durch Schrumpfen oder Quellen sowie Kriecheffekte des Lösungsmittels an der Grenzfläche Glaskugel - Polymer nicht beeinträchtigt werden. Gleichzeitig muss der Prozess dahingehend optimiert werden, dass der Anteil an CIP im Polymer maximiert wird, um einen möglichst hohen Wirkungsgrad der Erwärmung bei der Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern zu erreichen. Weiterhin muss eine reproduzierbare, gleichmäßige Schichtdicke der CIP-Schicht vorliegen, um lokale Überhitzung der Partikel während der Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern zu vermeiden. Die Schichtdicke sollte etwa 20 µm be-

tragen, damit eine Übertragung der hier gewonnenen Erkenntnisse auf die neuen Partikel zulässig ist. Die Methode der Schichtdickenbestimmung mittels Röntgen-CT hat sich als die am Besten geeignete Methode erwiesen.

Um diese kombinierten Partikel für eine Machbarkeitsstudie herzustellen, sind zusammenfassend folgende Schritte notwendig:

1. Auswahl eines lösungsmittelbeständigen (Zwei-Komponenten-)Polymers zur Anbindung des CIP an die Glaskugeln
2. Falls notwendig, Verbesserung der mechanischen Anbindung des Polymers durch Vorbeschichten der Glaskugeln durch einen Haftvermittler
3. Entwicklung eines neuen Beschichtungsprozesses mit dem entsprechenden Polymer
4. Optimierung dieses Beschichtungsprozesses auf maximalen CIP-Gehalt der Polymerschicht
5. Einstellung der Dicke der Polymerschicht auf 20 μm
6. Überprüfung der Polymerschicht auf Schichtdicke und deren Reproduzierbarkeit mittels Röntgen-CT
7. Synthese der MIP-Schicht auf den entsprechend vorbeschichteten Glaskugeln
8. Durchströmen der Adsorberpartikel mit einem definierten TNT-haltigen Gasstrom
9. Desorption des auf den Partikeln adsorbierten TNT

Dazu werden die Adsorberpartikel in einem Rechteckhohlleiter mit einer TE_{101} -Mode direkt an der Seitenwand des Hohlleiters im \vec{H} -Feld-Maximum mit elektromagnetischen Feldern bestrahlt. Gleichzeitig werden die Adsorberpartikel mit Gas durchströmt, um das desorbierte TNT zu entfernen. Der Gasstrom wird durch ein Standard-Gas-Prüfröhrchen geleitet, dass das desorbierte TNT quantitativ adsorbiert.

10. Nasschemische Extraktion des auf dem Prüfröhrchen adsorbierten TNTs und Quantifizierung mittels HPLC, um den Nachweis des Funktionsprinzips der kombinierten Adsorberpartikel zu erbringen

Die Auswahl eines neuen Polymersystems, die Entwicklung und Optimierung eines neuen Beschichtungsprozesses, die Begasung mit TNT, die thermische Desorption durch Erwärmung mit elektromagnetischen Feldern und der quantitative analytische Nachweis der TNT-Adsorption sind sehr umfangreiche Arbeiten. Da insbesondere die Auswahl eines neuen Polymersystems zur Anbindung des CIP und die Neuentwicklung des Beschichtungsprozesses sehr zeitintensiv sind, konnten diese Arbeitsschritte in der vorliegenden Arbeit nicht mehr durchgeführt werden. Die Bearbeitung dieser Aufgabenstellung dürfte im Umfang für eine weitere wissenschaftliche Arbeit ausreichend sein. Daher wird für die Durchführung der Machbarkeitsstudie eine weitere Promotionsarbeit empfohlen.

5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurden die Grundlagen zur Detektion luftgetragener Sprengstoffspuren durch Adsorption auf molekular geprägten Polymeren mit anschließender thermischer Desorption durch elektromagnetische Bestrahlung erforscht. Damit ist es möglich, einen Alternativansatz zum bisherigen, auf Spürhunden basierenden Kontrollverfahren für Luftfracht zu entwickeln. Die wesentlichen Aufgabenstellungen waren:

1. die Charakterisierung von molekular geprägten Polymeren zur zuverlässigen Detektion von TNT in Luft,
2. die Modifikation der charakterisierten Partikel für den Einsatz großer Volumenströme, um die Kontrolle von Luftfrachtcontainern zu ermöglichen sowie
3. die Entwicklung einer schnellen und gleichmäßigen Erwärmungsmethode der Adsorberpartikel auf 150 °C, um das adsorbierte TNT wieder zu desorbieren.

Im Hinblick auf molekular geprägte Polymere wurde die bereits vorher berichtete Erweiterung der Anwendbarkeit dieser Polymere zur Adsorption in der Gasphase bestätigt. Weiterhin wurde in dieser Arbeit die Adsorptionskinetik dieser Polymere untersucht. Dabei wurden erhebliche Unterschiede zu den bislang bekannten Ergebnissen aus Flüssigphasen-Anwendungen entdeckt. Im Gegensatz zur Anwendung in Flüssigphase tritt keine unspezifische Adsorption an ungeprägten Kontrollpolymeren auf. Ausschließlich Polymere mit Prägung adsorbieren das Templat, wodurch unspezifische Blindadsorption vollständig ausgeschlossen ist. Ein weiterer Unterschied ist die Möglichkeit, den Adsorptionsvorgang durch eine Langmuir-Isotherme zu beschreiben. Dies bedingt gleichartige Bindungsstellen im Polymer, was für die Flüssigphase nicht gültig ist. Der Adsorptionsvorgang von MIPs in der Gasphase unterscheidet sich daher fundamental von der Adsorption in Flüssigphase.

Auf Basis dieser Ergebnisse hat sich als bestes funktionales Monomer für die MIP-Herstellung AA erwiesen.

Nach der strömungsmechanischen Auslegung der Adsorberpartikel wurde die Möglichkeit der schnellen volumetrischen Erwärmung durch Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern untersucht. Dabei hat sich Carbonyleisenpulver als gut absorbierendes Material erwiesen. Die in der Literatur vorhandenen Vorhersagen beziehungsweise Messungen ferromagnetischer Materialien im elektromagnetischen Feld wurden in dieser Arbeit bestätigt. Insbesondere die gute Erwärmbarkeit von Eisenpartikeln durch das magnetische Feld wurde näher untersucht, da diese in der Literatur eine untergeordnete Rolle neben der dielektrischen Erwärmung einnimmt. Die in dieser vorliegenden Arbeit erhaltenen Ergebnisse, dass die magnetische Erwärmung bei Partikeldurchmessern zwischen 10 µm und 2 µm mit sinkendem Durchmesser zunimmt, stimmen mit der Literatur überein, die eine optimale Erwärmung bei 1,5 µm vorhersagt. Die kleinsten hier untersuchten Partikel haben einen Durchmesser von 2 µm und zeigen die beste Erwärmbarkeit im magnetischen Feld. Weitere Erkenntnisse sind die Abhängigkeit der Erwärmung von

der Schichtdicke und der eingestrahlten Leistung. Diese Ergebnisse stehen ebenfalls im Einklang mit der vorhandenen Literatur. Im nicht-optimierten System zur magnetischen Erwärmung wurden Wirkungsgrade von bis zu 50 % erreicht.

Bei Erwärmung der CIP-beschichteten Proben in einem konventionellen Mikrowellenofen kann die räumliche Verteilung der Erwärmung durch ein einfaches Modell beschrieben werden. Die Erwärmung in einem konventionellen Mikrowellenofen ist neben der rein magnetischen Erwärmung eine einfache und sichere Möglichkeit, CIP-beschichteten Partikel schnell auf die für die MIPs notwendige Desorptionstemperatur zu erwärmen.

Die Grundlagen für den Einsatz volumetrisch erwärmbarer, molekülspezifischer Adsorber sind damit gelegt.

Eine Machbarkeitsstudie erfordert jedoch weitere Arbeit in der Entwicklung eines Herstellungsprozesses, da die in der vorliegenden Arbeit Einzelkomponenten (CIP-Schicht und MIP-Synthese) miteinander nicht kompatibel sind. Ein Lösungsansatz für diese Fragen wurde skizziert.

Aus dieser Arbeit ergeben sich neben der praktischen Fortführung dieser Arbeiten zu einem Prototyp weitere, wissenschaftlich interessante Fragestellungen:

1. Untersuchung weiterer Schichtdicken

Der Einfluss der Schichtdicke auf die Adsorption kann durch Variation der Schichtdicke der CIP-Beschichtung genauer untersucht werden. Insbesondere ist von Interesse, ob ab einer bestimmten Schichtdicke die Erwärmung nicht mehr weiter zunimmt.

2. Mischung verschiedener CIP

Durch Verwendung von verschiedenen CIP kann einerseits der Anteil an CIP erhöht werden, andererseits ist der Einfluss von Partikeln mit unterschiedlichen Durchmessern auf die magnetische Erwärmung einer solchen Probe unbekannt.

3. Vergleich unterschiedlicher ferromagnetischer Partikel

Durch Einsatz unterschiedlicher ferromagnetischer Partikel gleicher Größenverteilung können Rückschlüsse auf materialspezifische Eigenschaften in der magnetischen Erwärmung untersucht werden.

A Anhang

A.1 Synthese der MIP-Partikel

Als funktionelle Monomere wurden AA, MAA und MAAM verwendet, als Quervernetzer kam EGDMA zum Einsatz. Darüber hinaus wurden als Templat TNT sowie DNT als strukturähnliches Molekül verwendet. Die Strukturformeln sind in Abbildung A.1 abgebildet.

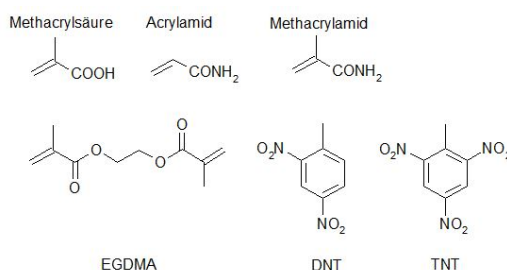


Abbildung A.1: Strukturformeln der verwendeten Substanzen

AA, MAA und MAAM wurden von Fluka, Merck bzw. Röhm Pharma bezogen, EGDMA von Sigma Aldrich. Das Kernmaterial bestand aus SiO_2 (Kieselgel 60 von Fluka), der Radikalstarter für die Polymerisation war Azobis(isobutyronitril), 2,2'-azobis-(2-methylpropionitril) (AIBN) von Fluka. Chloroform von Roth wurde als porogenes Lösemittel und Polyethylenglykol (PEG) 4000 von Merck als Tensid benutzt. Als Templat wurde TNT von Dyno Nobel Norwegen eingesetzt. Das TNT wurde vor Gebrauch umkristallisiert, alle anderen Substanzen wurden ohne weitere Aufreinigung verwendet. Um eine bessere Haftung der MIP-Schicht auf dem Kernmaterial zu erreichen, wurde vorab eine Acrylschicht (5 Massen-% bezogen auf das Kernmaterial) als Haftvermittler auf den Siliziumdioxid-Kern aufgebracht. Der Haftvermittler bestand aus Synthalat A 1633 von Synthopol und Desmodur N75 MPA von Bayer und wurde in einem Wirbelschichtcoater aufgebracht. Die eigentliche Beschichtungsreaktion fand in einem 6 l-Reaktor nach folgender Vorschrift unter Argon statt:

142,8 g PEG werden in 2,8 l Wasser gelöst und im Reaktor vorgelegt. 6,74 mmol Templat (1,53 g TNT) sowie 26,9 mmol funktionelles Monomer (1,91 g AA, 2,29 g MAAM, 2,31 g MAA) werden in 85,7 ml Chloroform gelöst. Nach 15 Minuten werden 169 mmol EGDMA (33,46 g) und 11,5 mmol AIBN (1,89 g) zugegeben. 50 g des vorbehandelten Kernmaterials werden zur wässrigen Phase in den Reaktor gegeben und bei 200 rpm gerührt. Die organische Phase wird unter weiterem Rühren zugetropft. Nach beendeter Zugabe wird die Temperatur auf 62 °C erhöht und für weitere 24 h unter Argonfluss gerührt. Nach Abschluss der Reaktion werden die Core-Shell-Partikel mittels einer vorgeheizten G3 Glasfritte abfiltriert und jeweils mindestens dreimal mit heißem Wasser, Aceton und Chloroform gewaschen. Das Templat wird zunächst 24 h mit Chloroform im Soxhlet extrahiert und die Partikel anschließend getrocknet.

A.2 REM-Aufnahmen der molekular geprägten Polymere

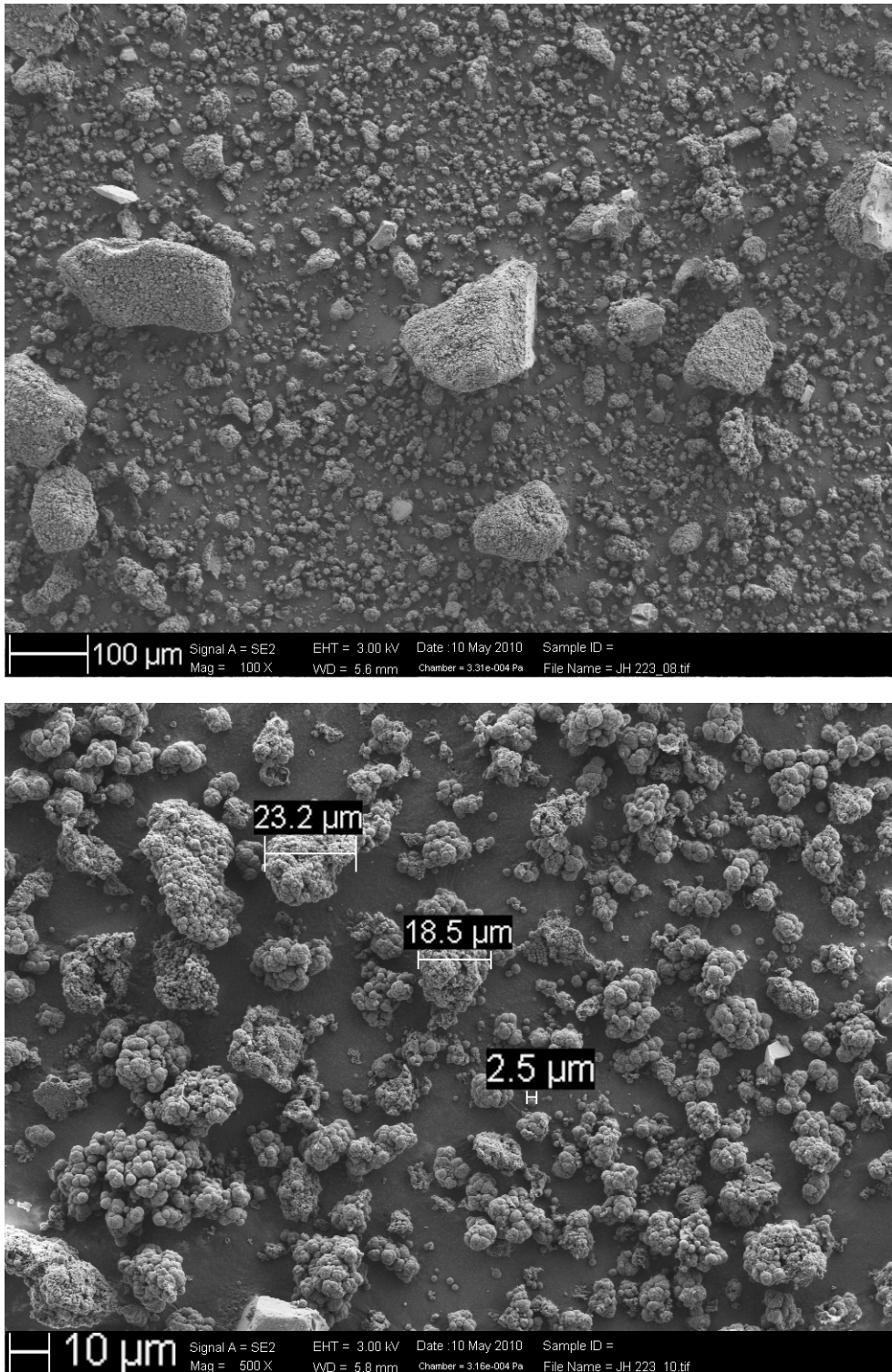


Abbildung A.2: JH 223

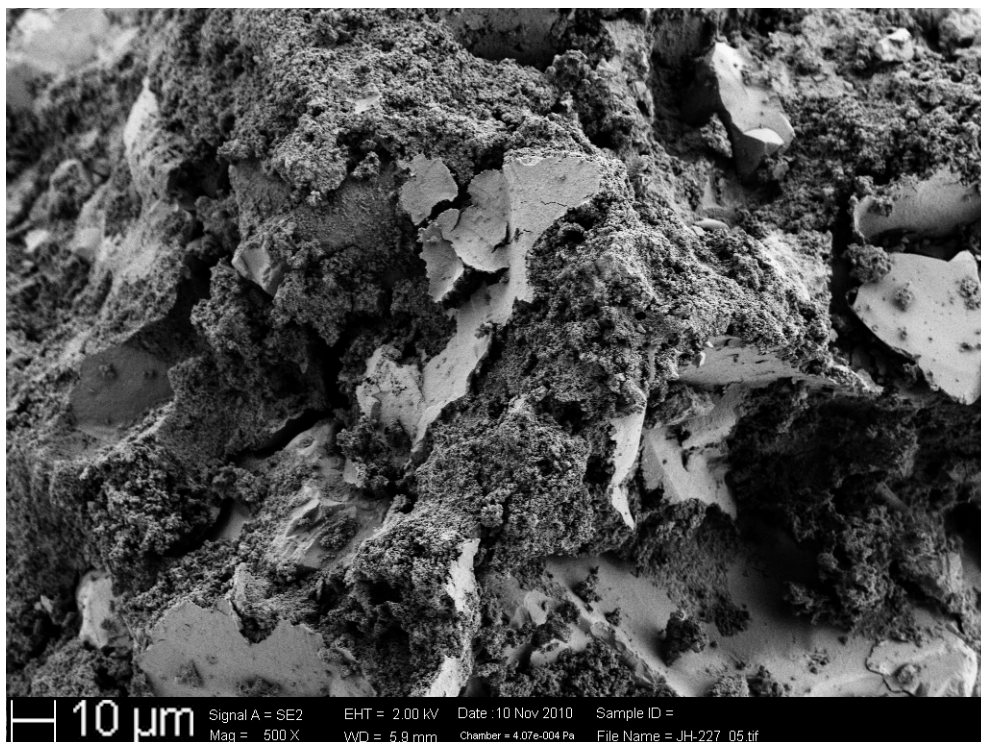
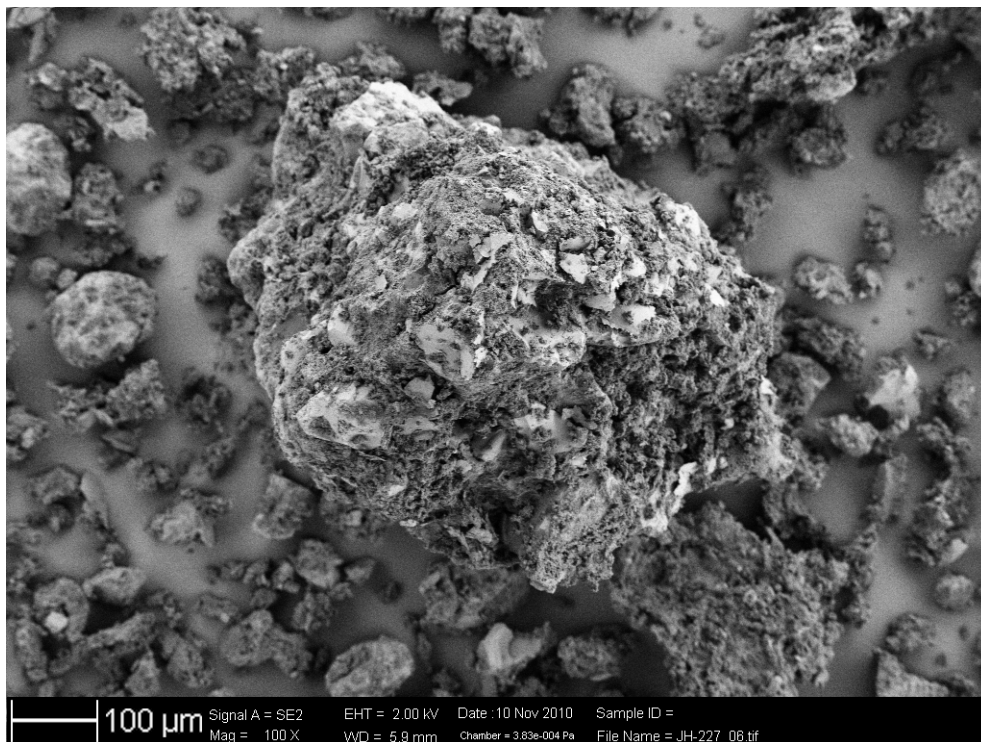


Abbildung A.3: JH 227

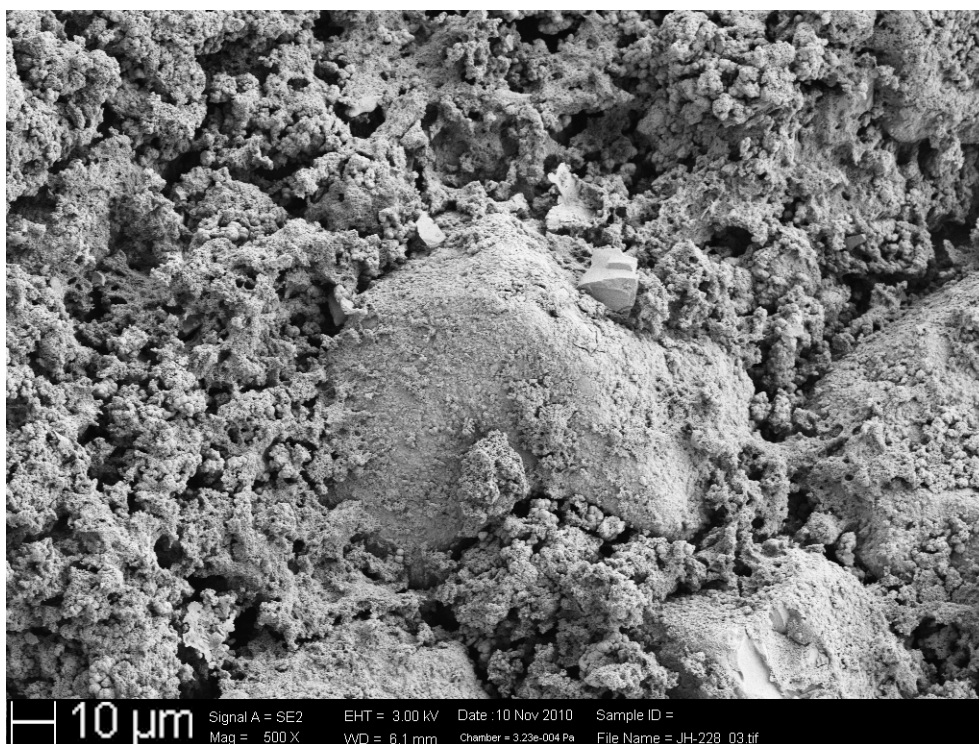
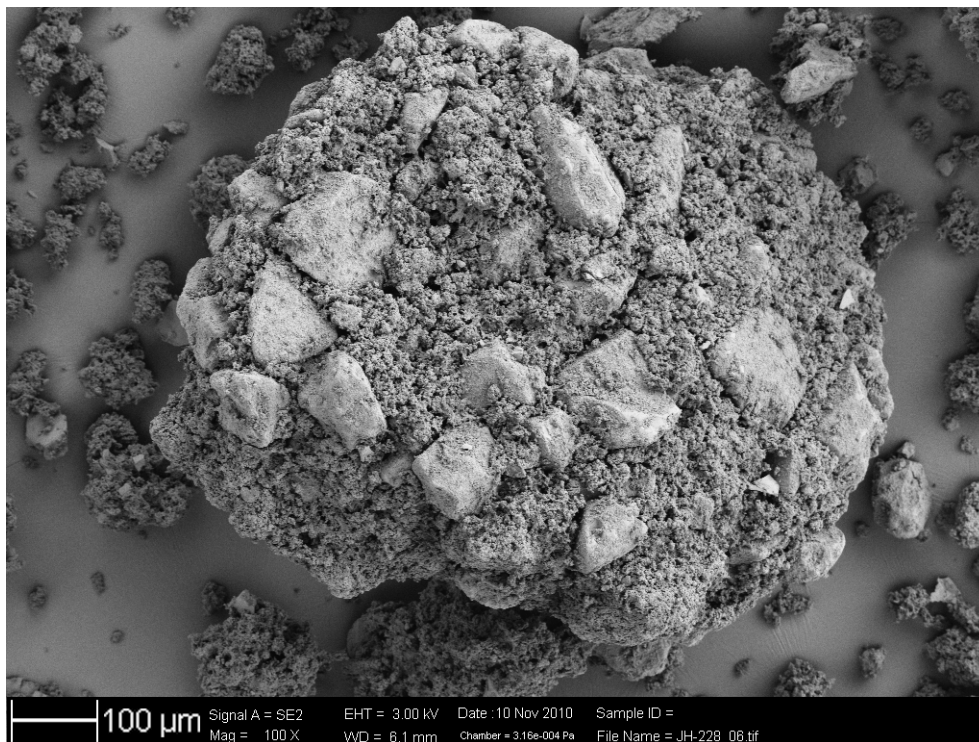


Abbildung A.4: JH 228

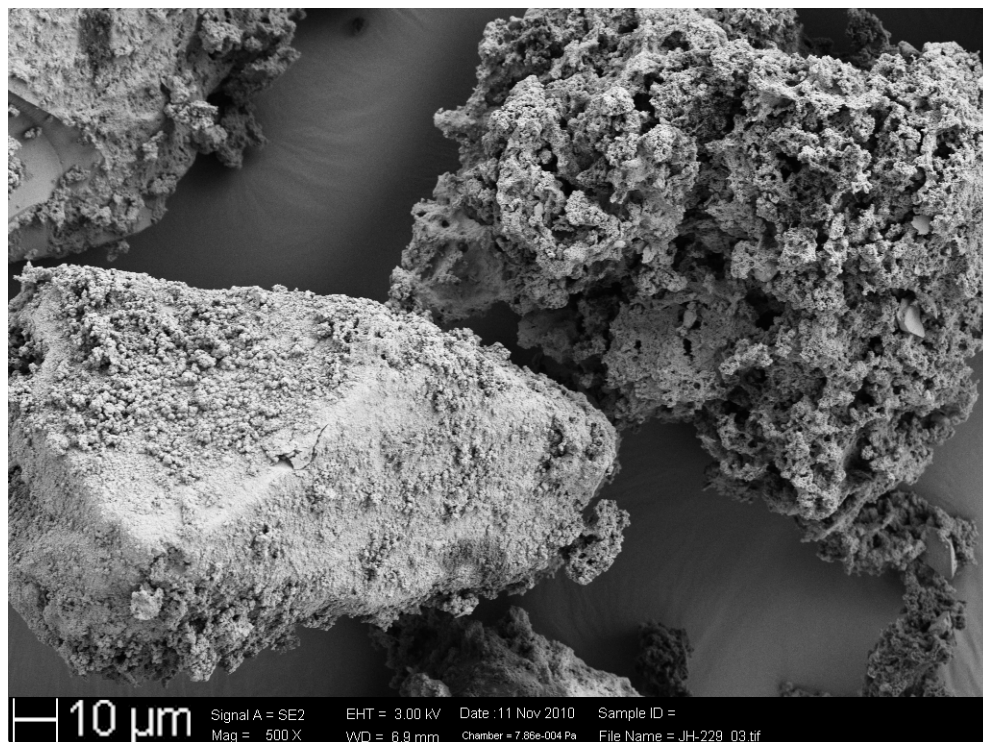
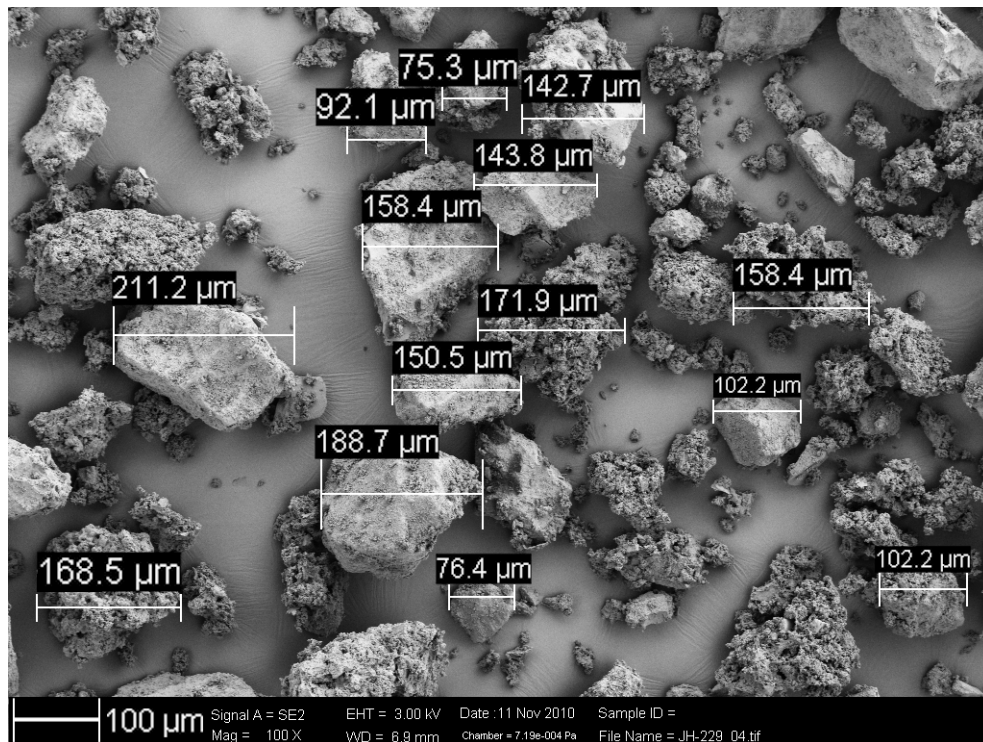


Abbildung A.5: JH 229

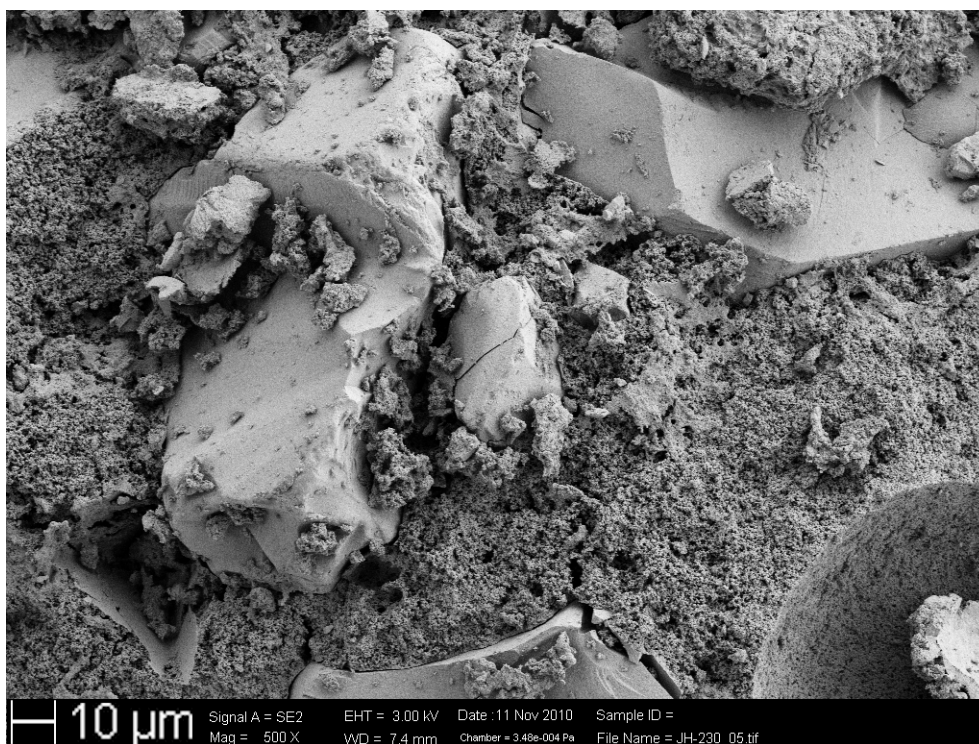
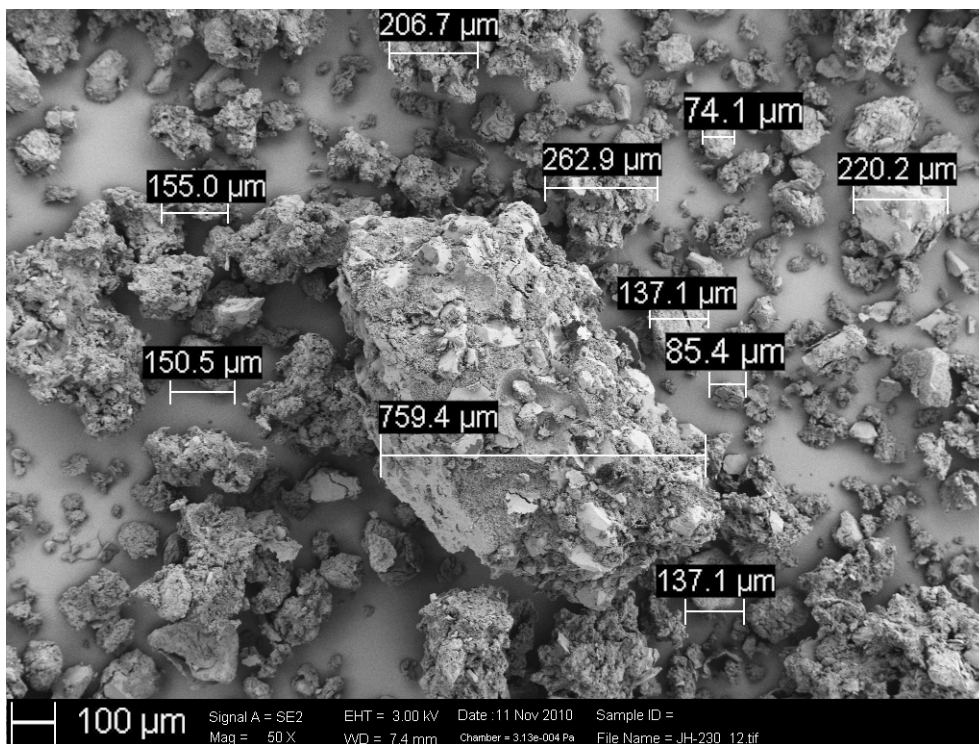


Abbildung A.6: JH 230

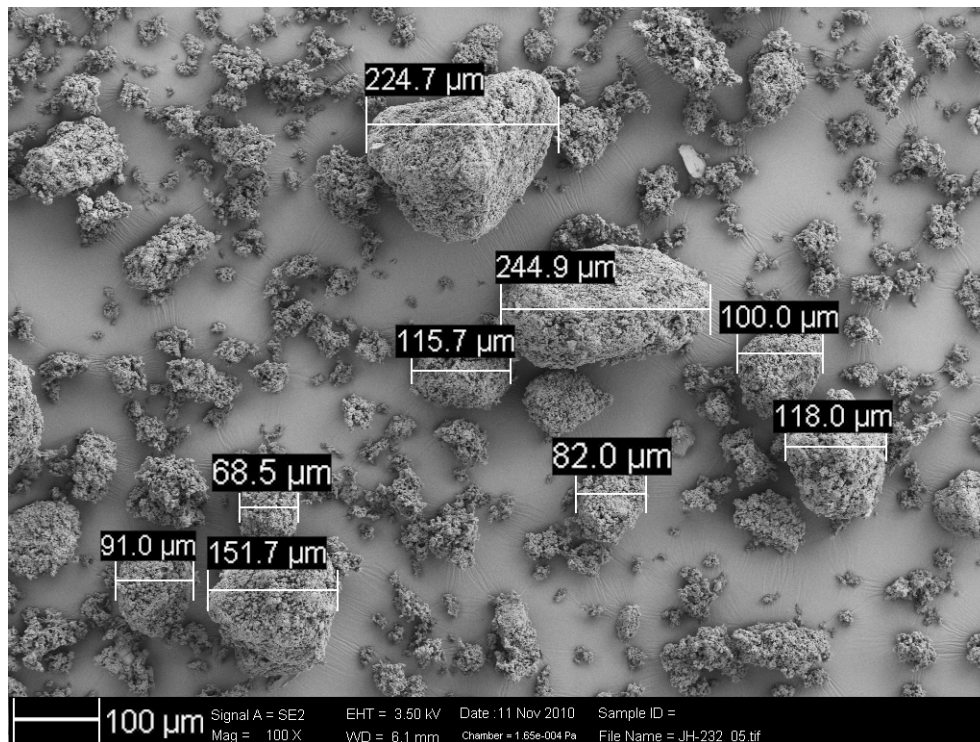


Abbildung A.7: JH 232

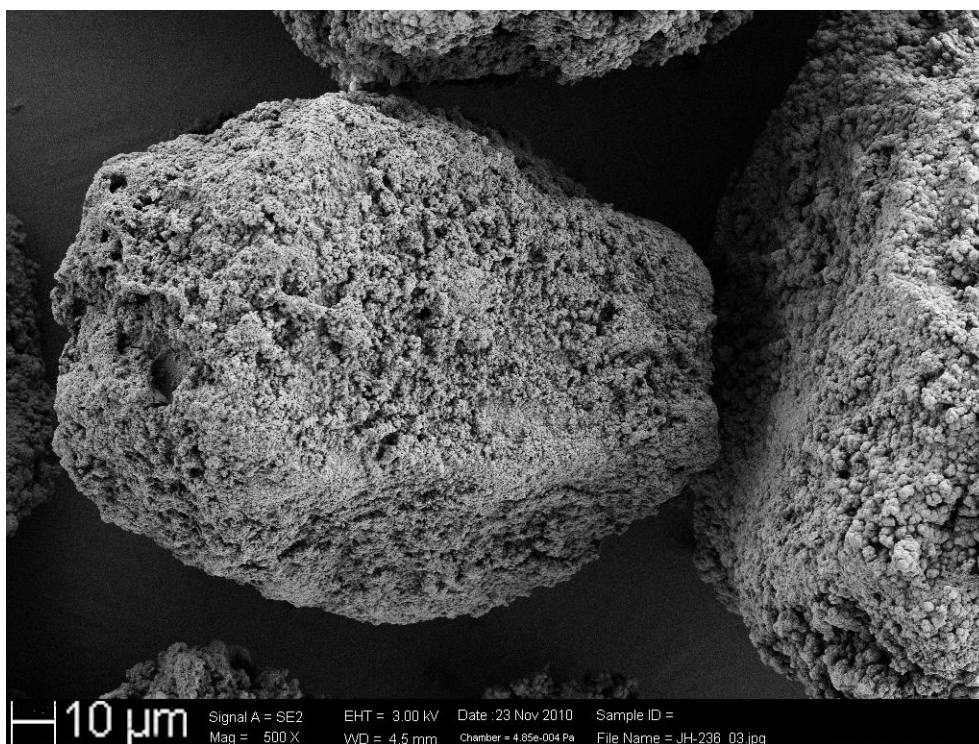
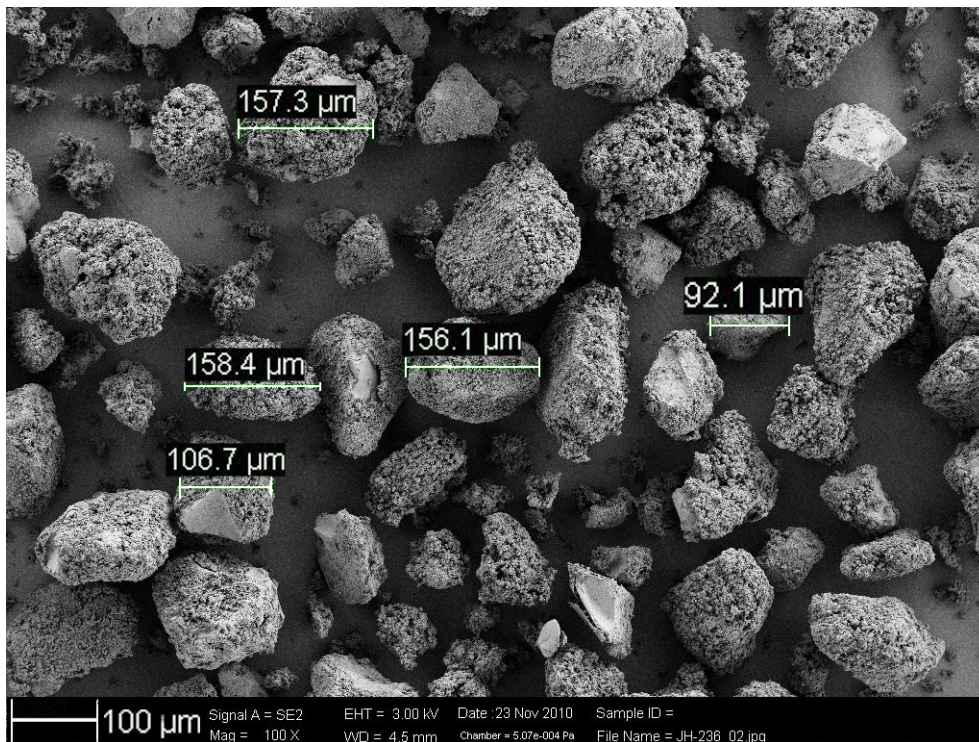


Abbildung A.8: JH 236

A.3 Charakterisierung der molekular geprägten Polymere

A.3.1 Glättung und Mittelung der Kurven

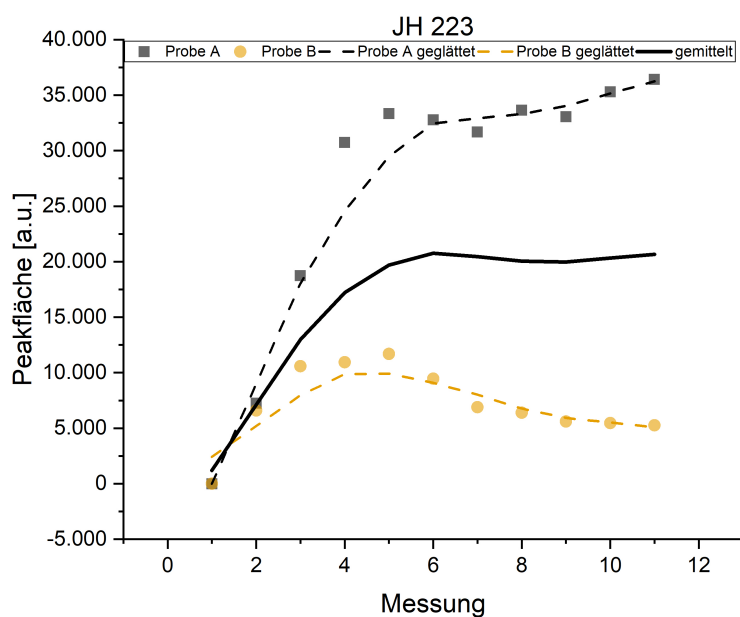


Abbildung A.9: TNT-Signal für JH 223 während der Gabe von Stickstoff *vor* der eigentlichen Bedampfung

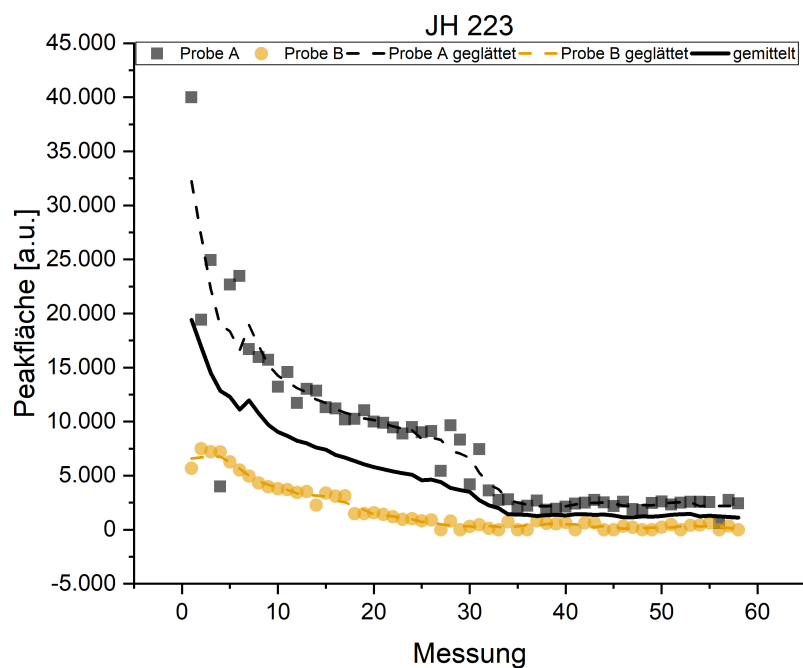


Abbildung A.10: TNT-Signal für JH 223 während der Bedampfung mit TNT

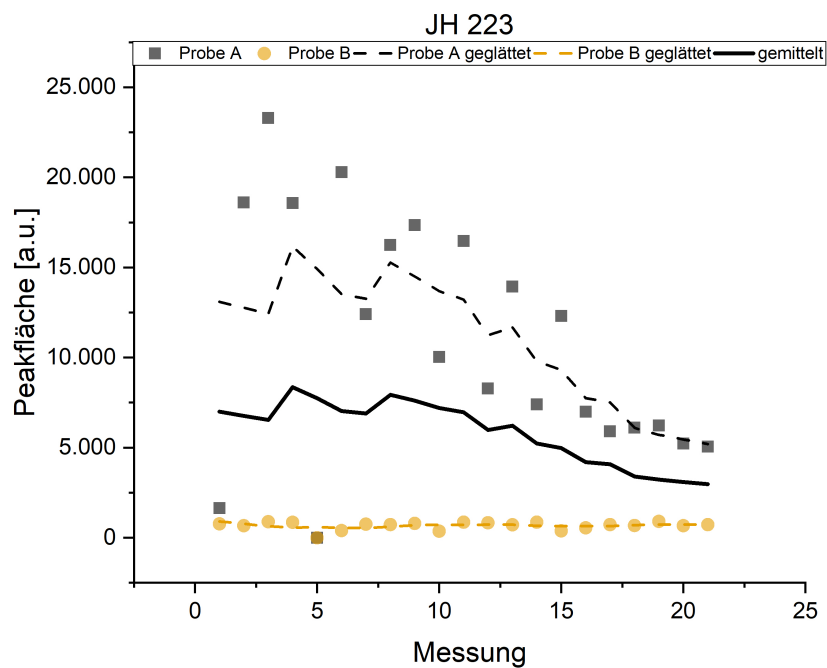


Abbildung A.11: TNT-Signal für JH 223 während der Gabe von Stickstoff *nach* der eigentlichen Bedampfung

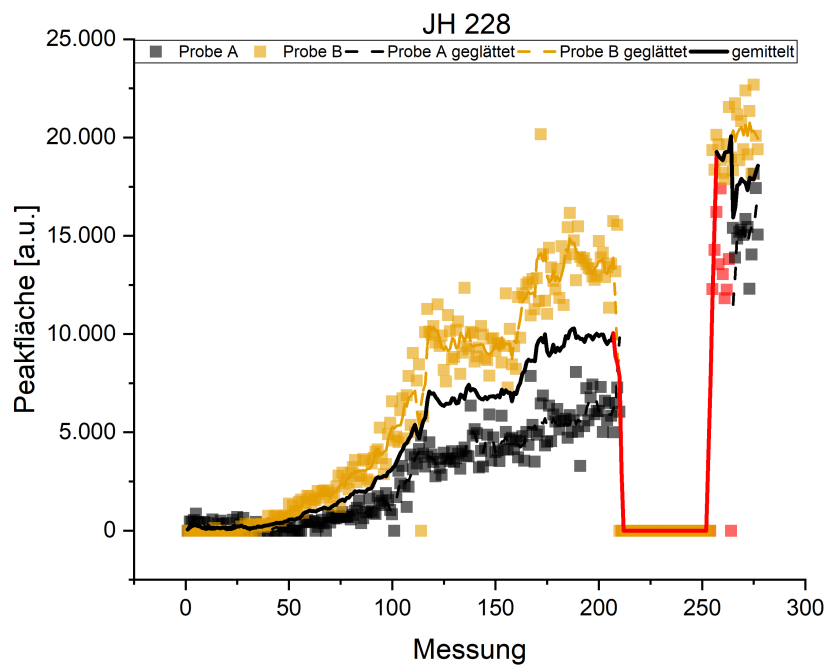


Abbildung A.12: TNT-Signal für JH 228 während der Bedampfung mit TNT

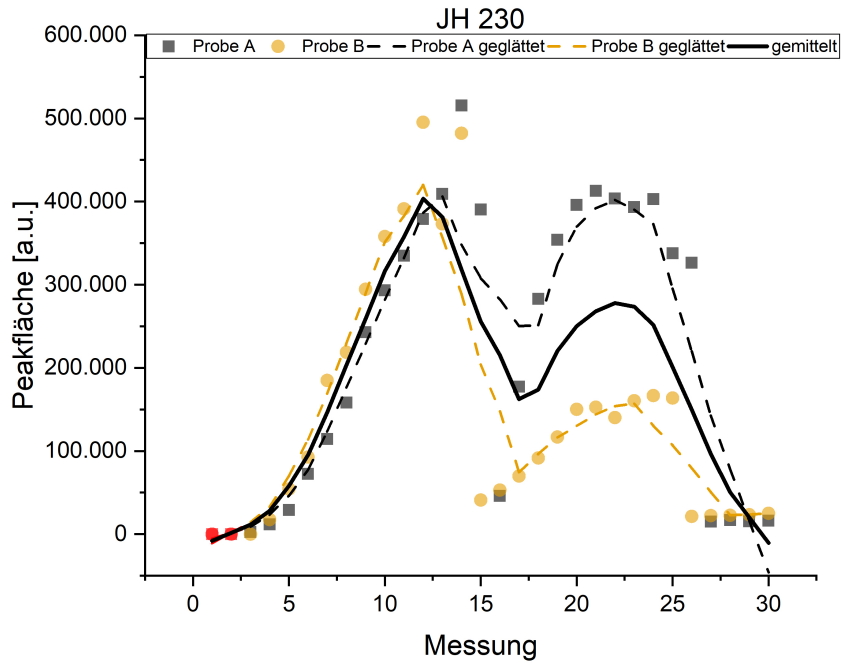


Abbildung A.13: TNT-Signal für JH 230 während der Gabe von Stickstoff *vor* der eigentlichen Bedampfung

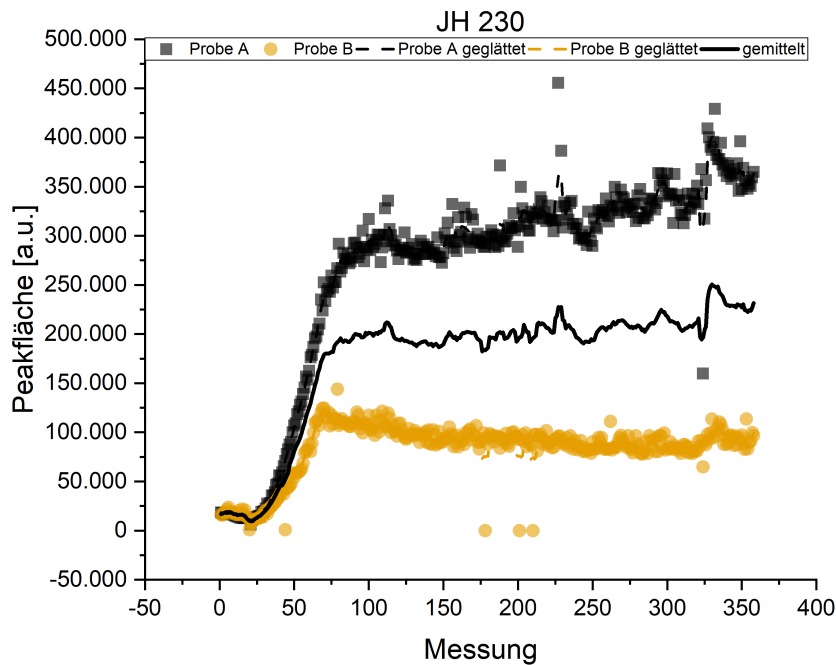


Abbildung A.14: TNT-Signal für JH 230 während der Bedampfung mit TNT

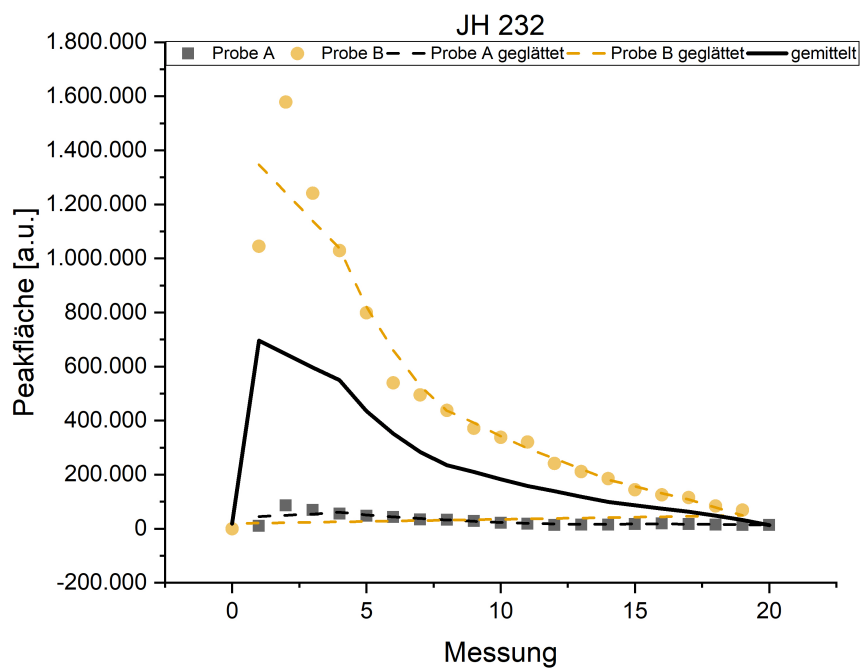


Abbildung A.15: TNT-Signal für JH 232 während der Gabe von Stickstoff *vor* der eigentlichen Bedampfung

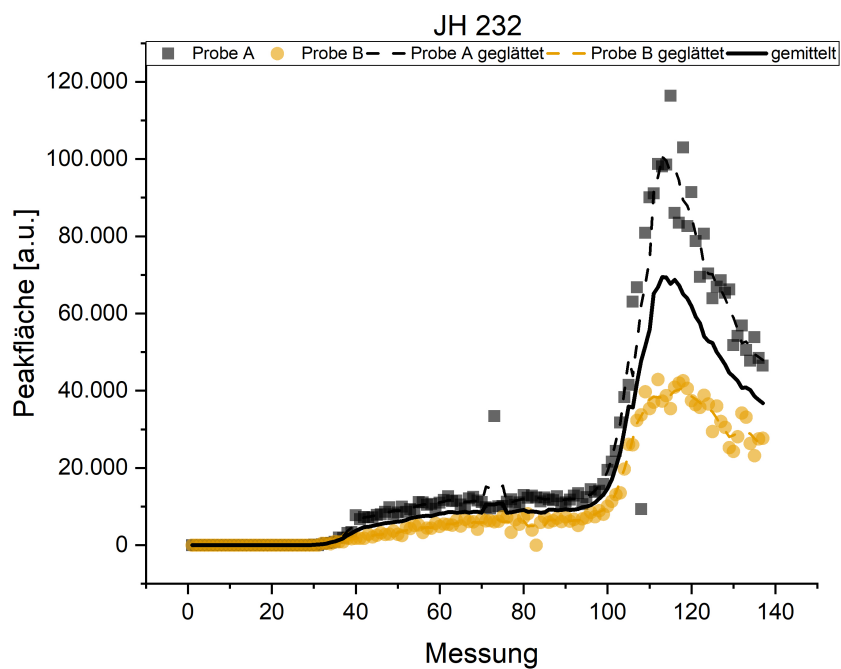


Abbildung A.16: TNT-Signal für JH 232 während der Bedampfung mit TNT

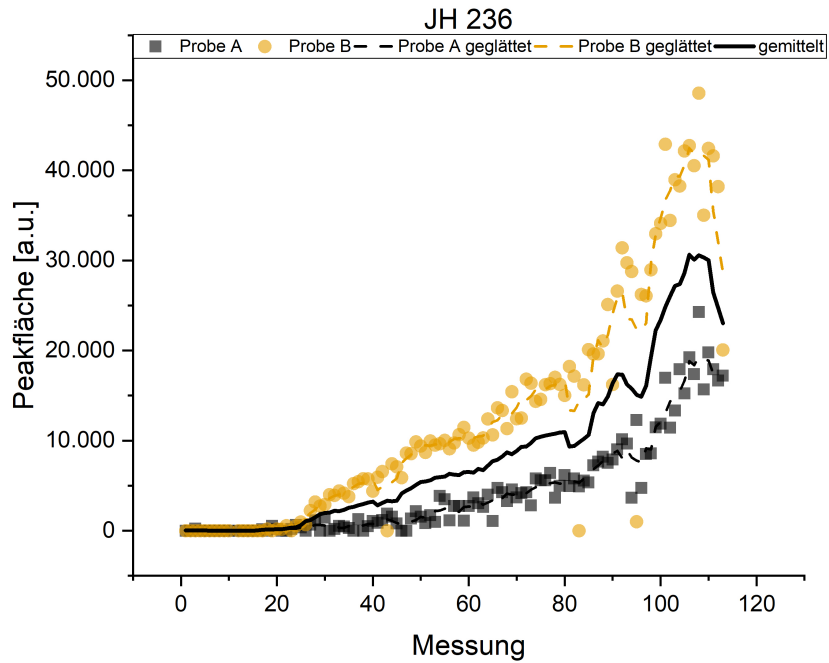


Abbildung A.17: TNT-Signal für JH 236 während der Bedampfung mit TNT

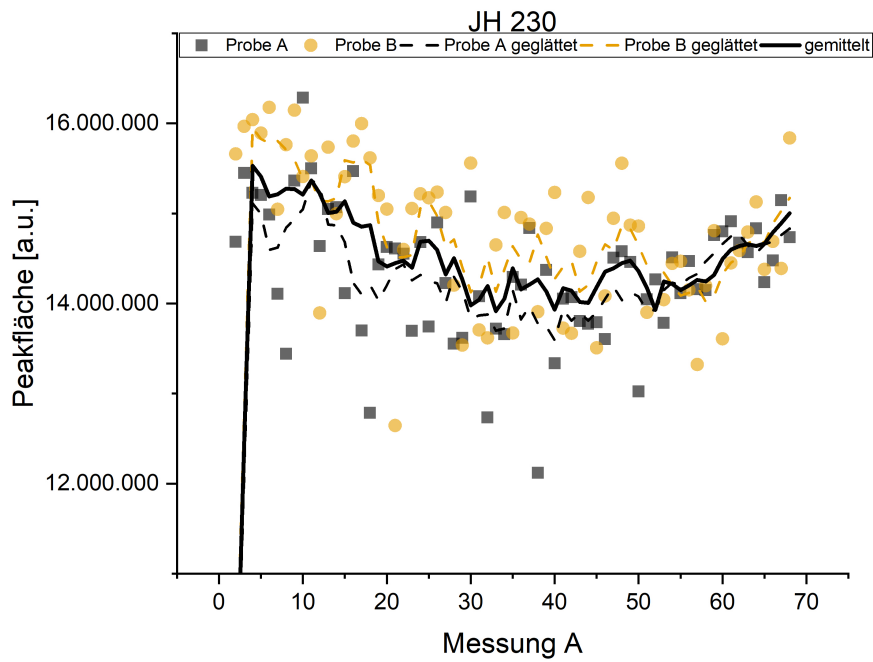


Abbildung A.18: DNT-Signal für JH 230 während der Bedampfung mit DNT

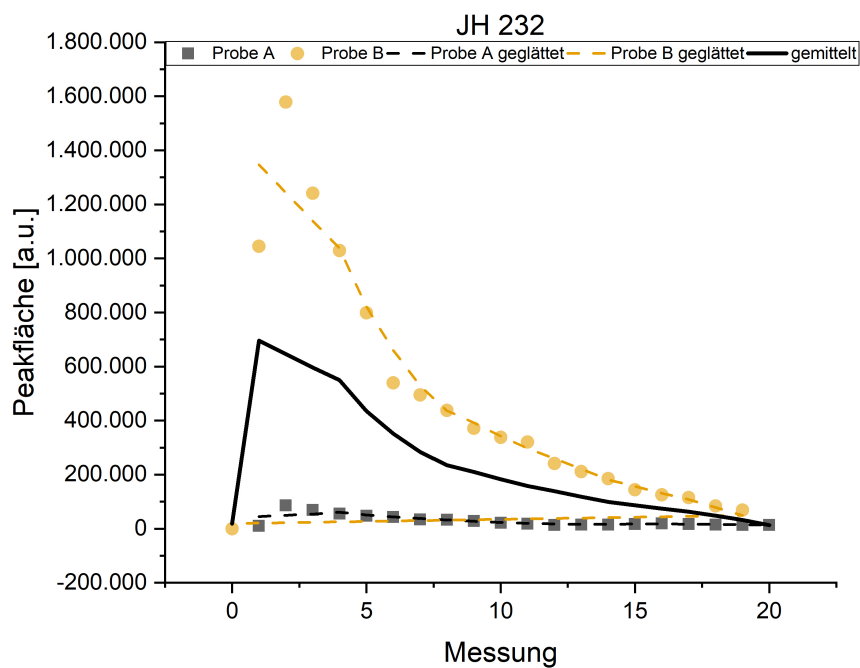


Abbildung A.19: DNT-Signal für JH 232 während der Gabe von Stickstoff *vor* der eigentlichen Bedampfung

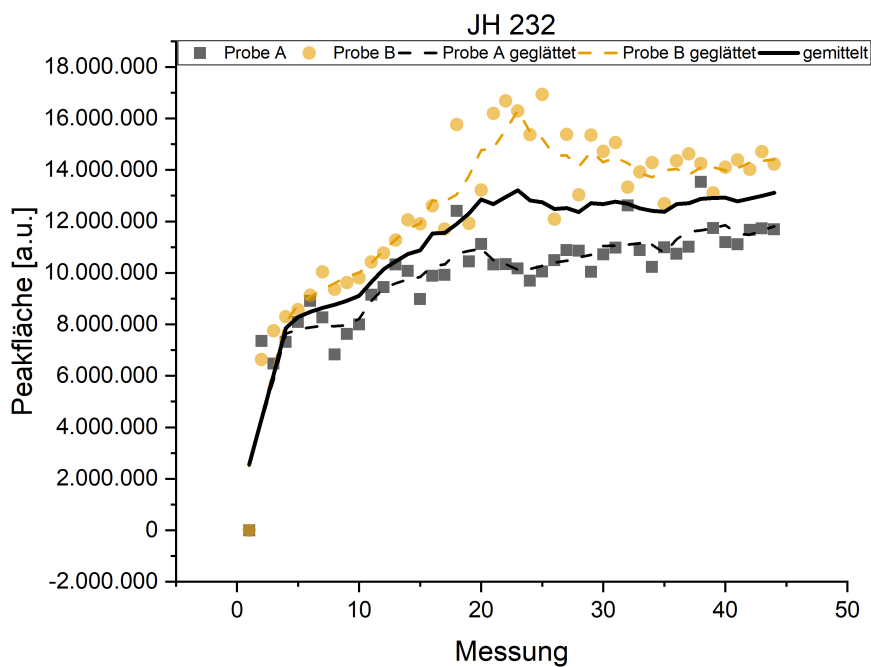


Abbildung A.20: DNT-Signal für JH 232 während der Bedampfung mit DNT

A.3.2 Zusammengesetzte Kurven

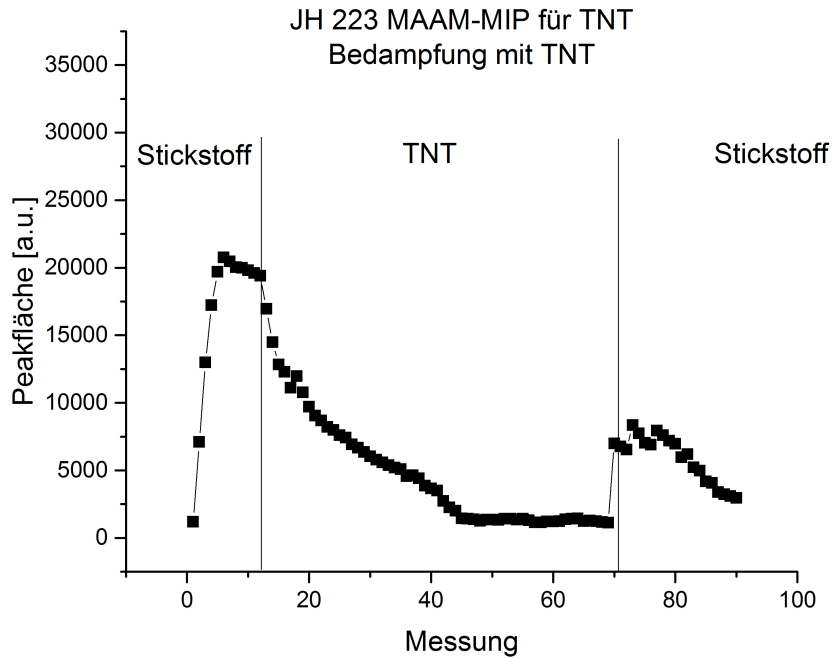


Abbildung A.21: TNT-Signal für JH 223 für die gesamte Messung

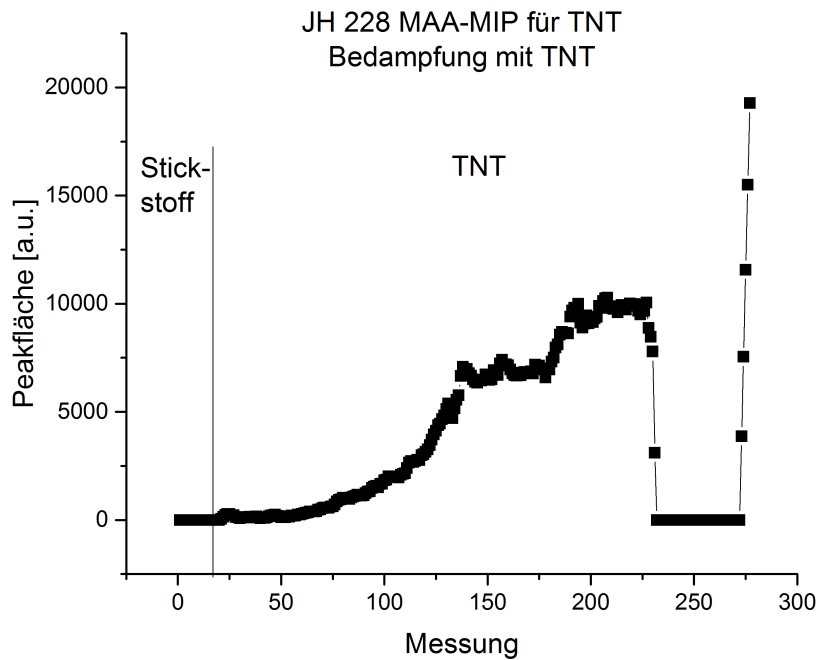


Abbildung A.22: TNT-Signal für JH 228 für die gesamte Messung

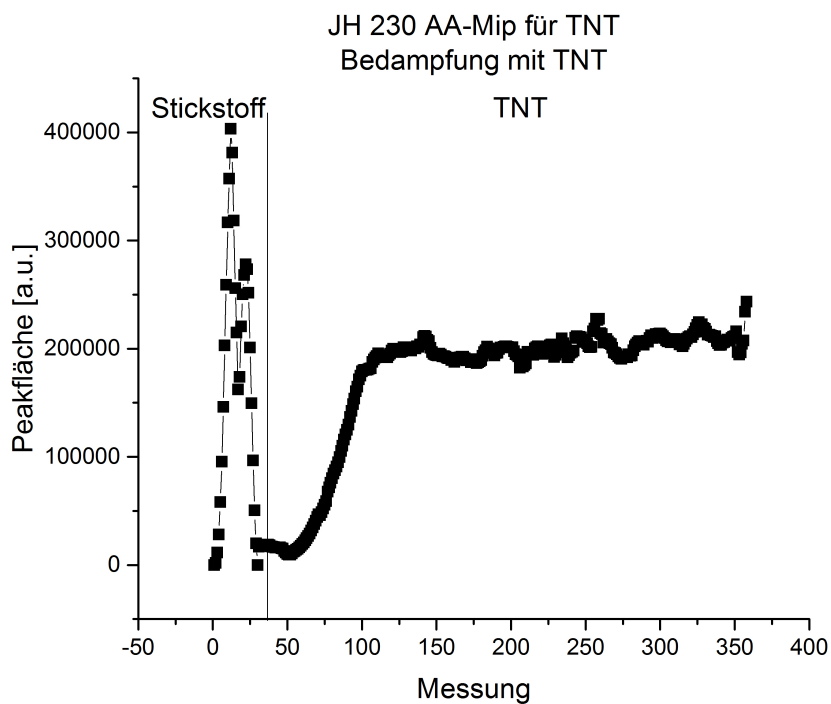


Abbildung A.23: TNT-Signal für JH 230 für die gesamte Messung

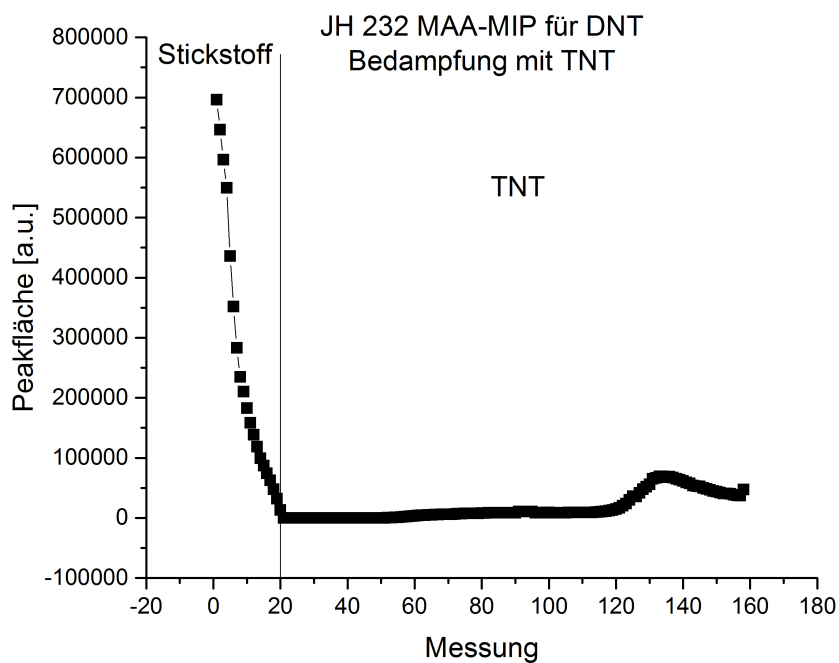


Abbildung A.24: TNT-Signal für JH 232 für die gesamte Messung

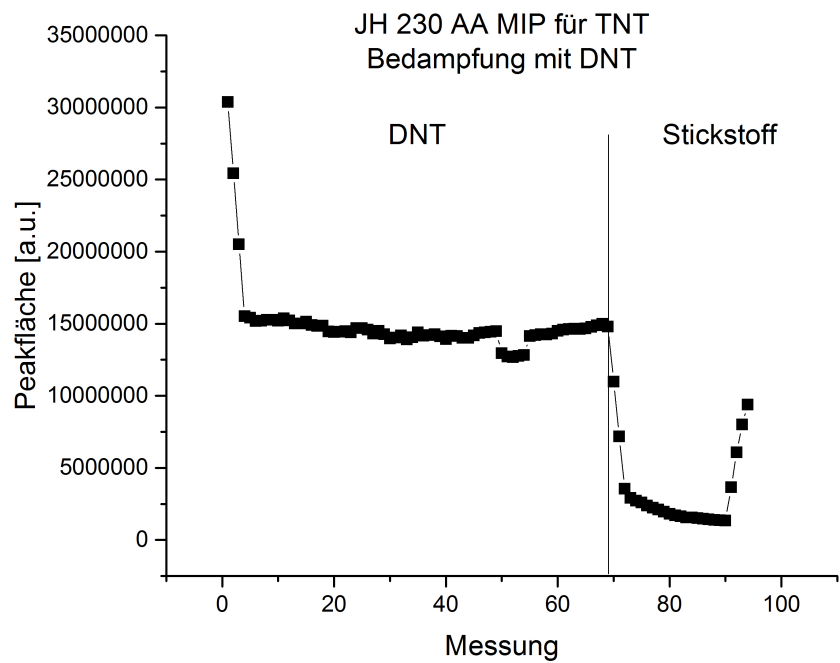


Abbildung A.25: DNT-Signal für JH 230 für die gesamte Messung

A.4 Daten zu Kernmaterialien

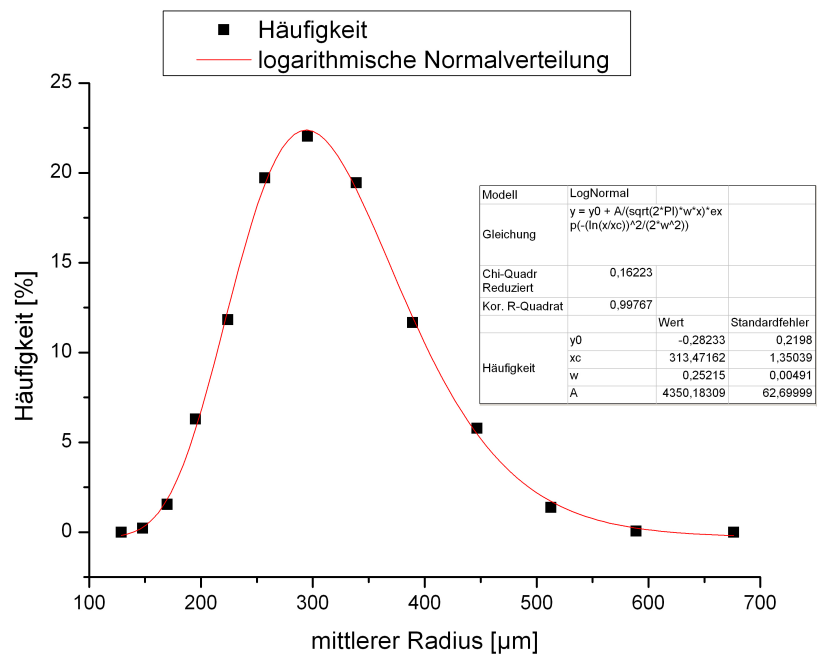


Abbildung A.26: Größenverteilung Glassubstrat

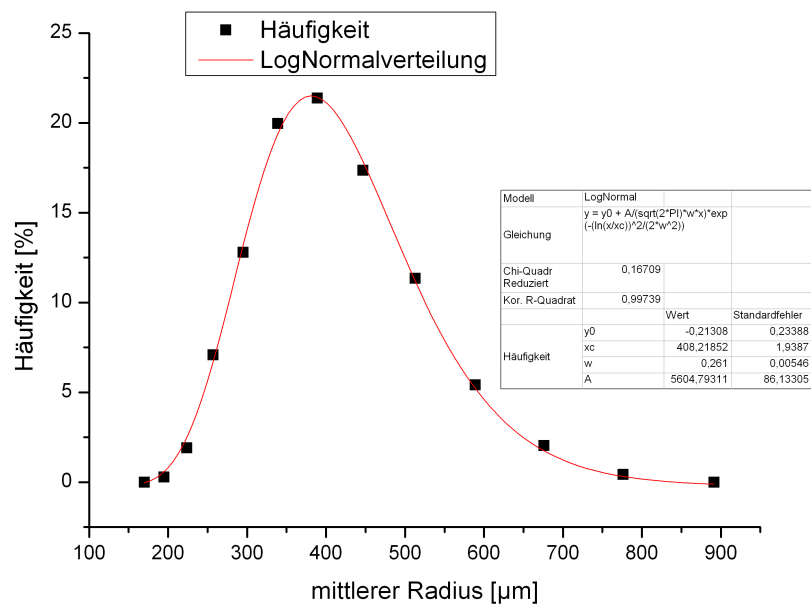


Abbildung A.27: Größenverteilung Stahlsubstrat

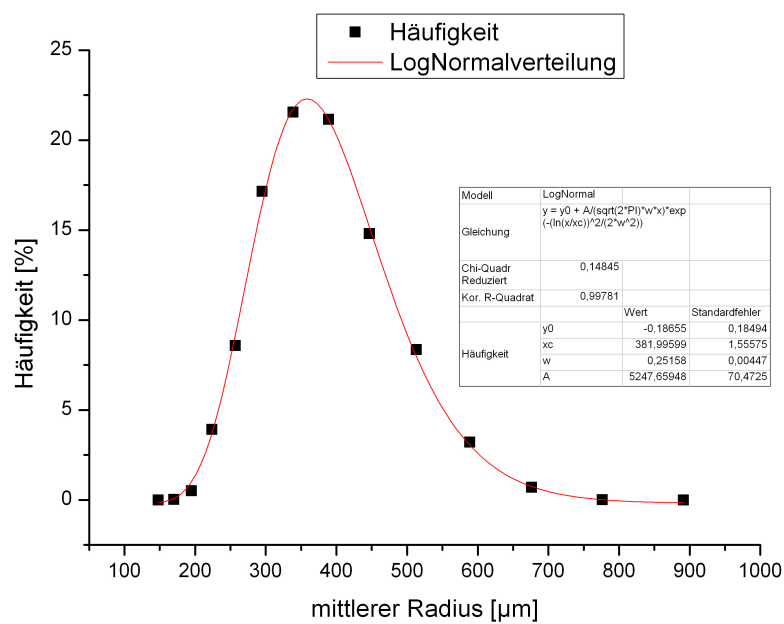


Abbildung A.28: Größenverteilung Keramiksubstrat

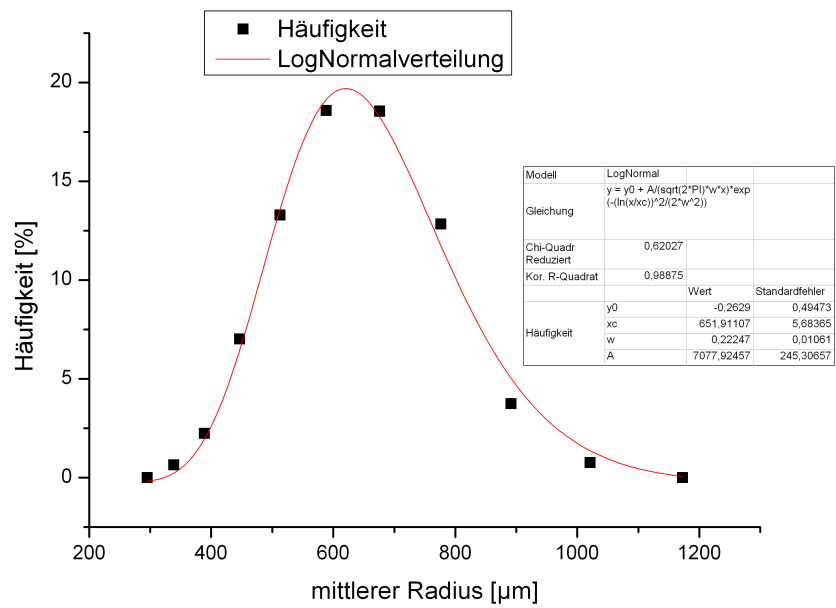
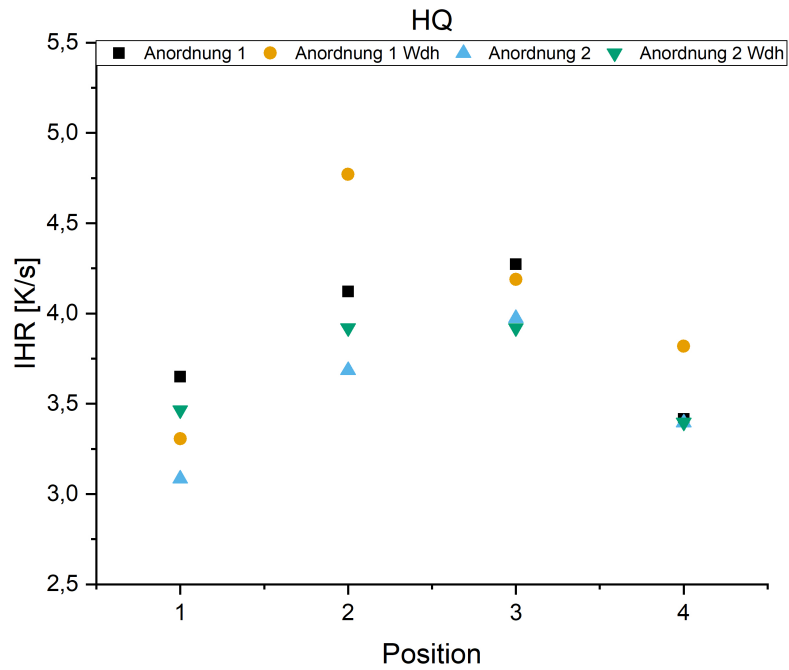
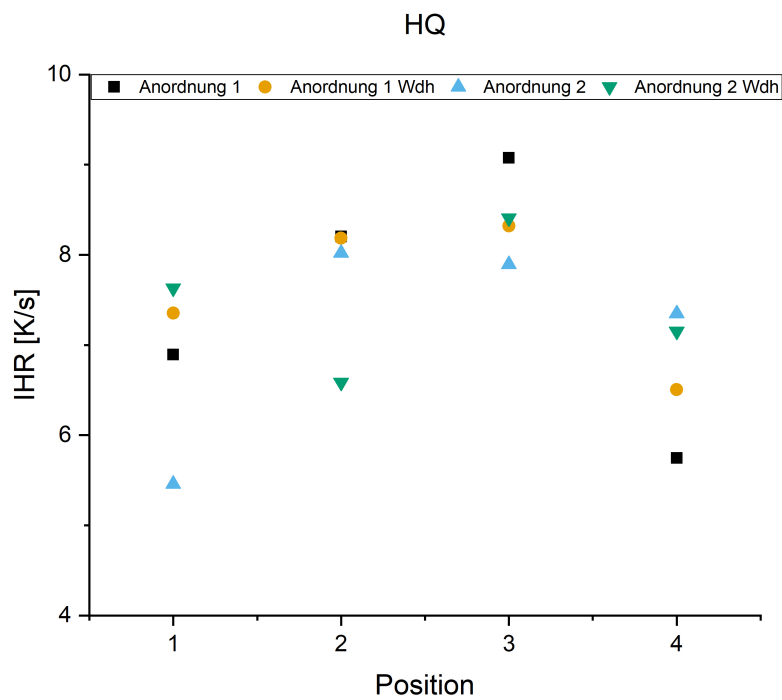


Abbildung A.29: Größenverteilung Kunststoffsubstrat

A.5 Extrapolierte Erwärmung der Proben in der Industriemikrowelle

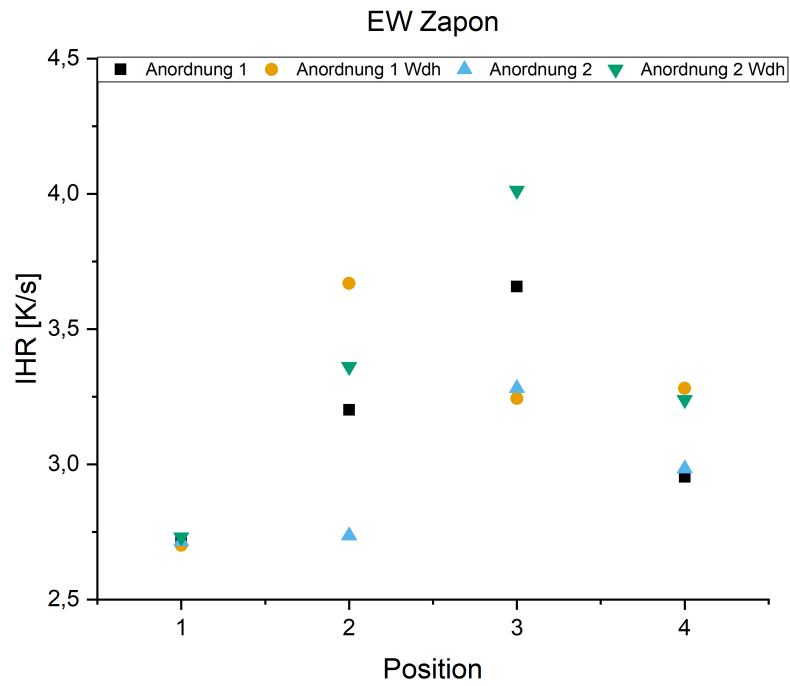


(a) mittlere Leistung

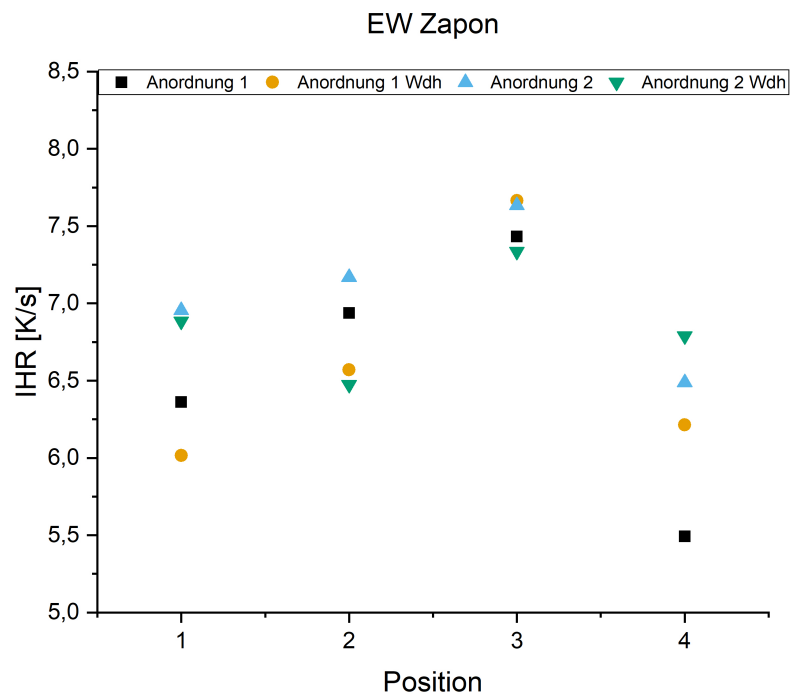


(b) hohe Leistung

Abbildung A.30: Erwärmung der Probe HQ

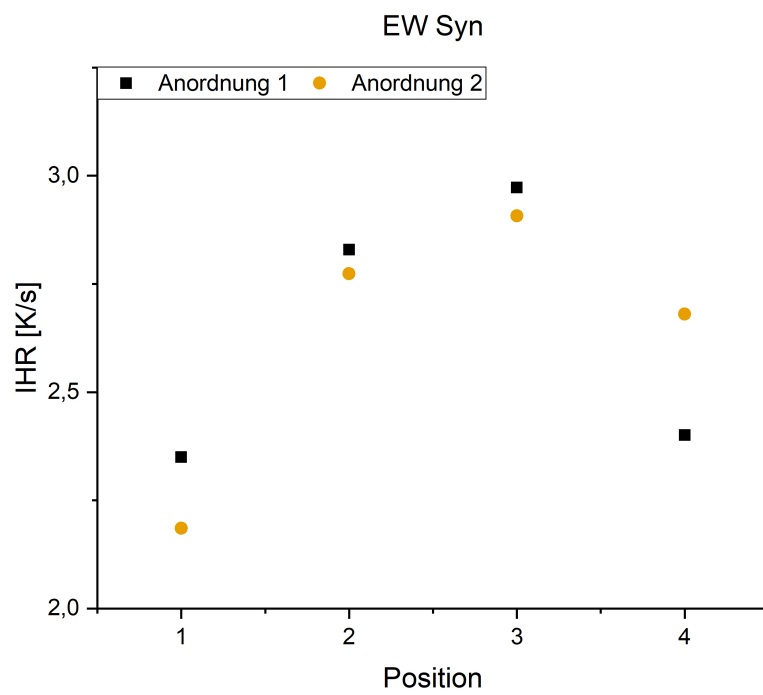


(a) mittlere Leistung

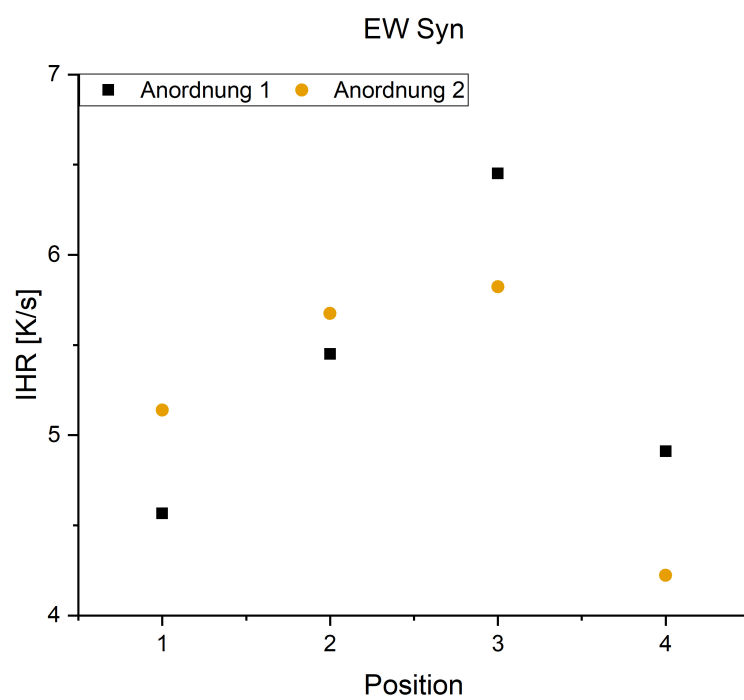


(b) hohe Leistung

Abbildung A.31: Erwärmung der Probe EW Zapon

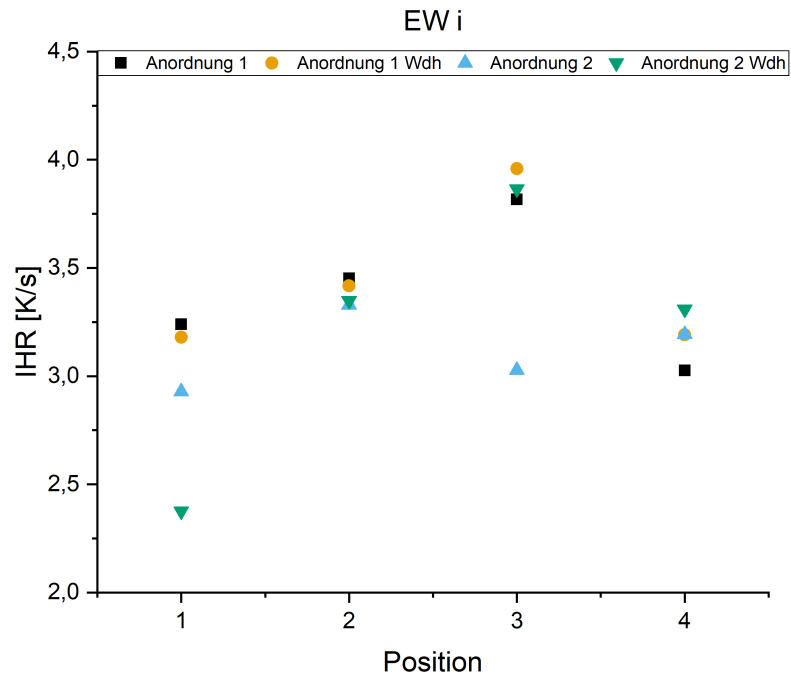


(a) mittlere Leistung

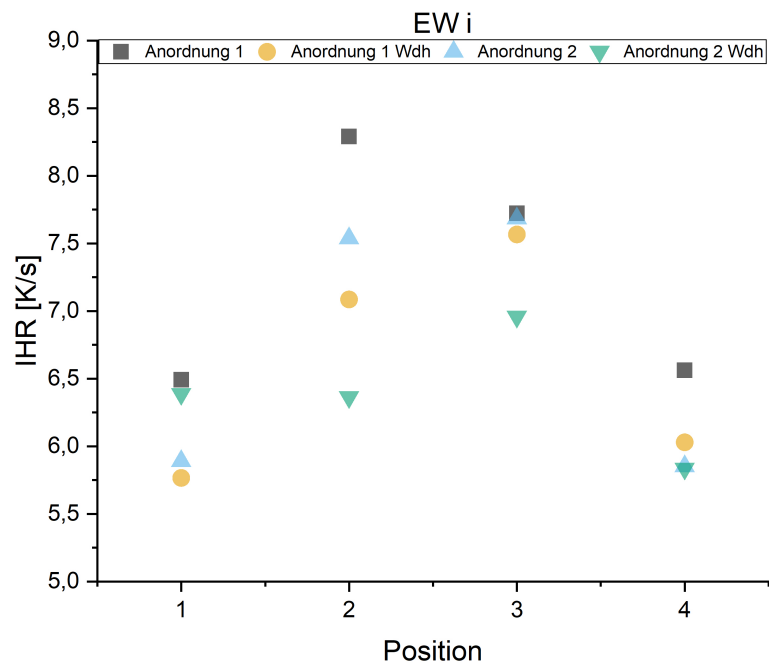


(b) hohe Leistung

Abbildung A.32: Erwärmung der Probe EW Syn

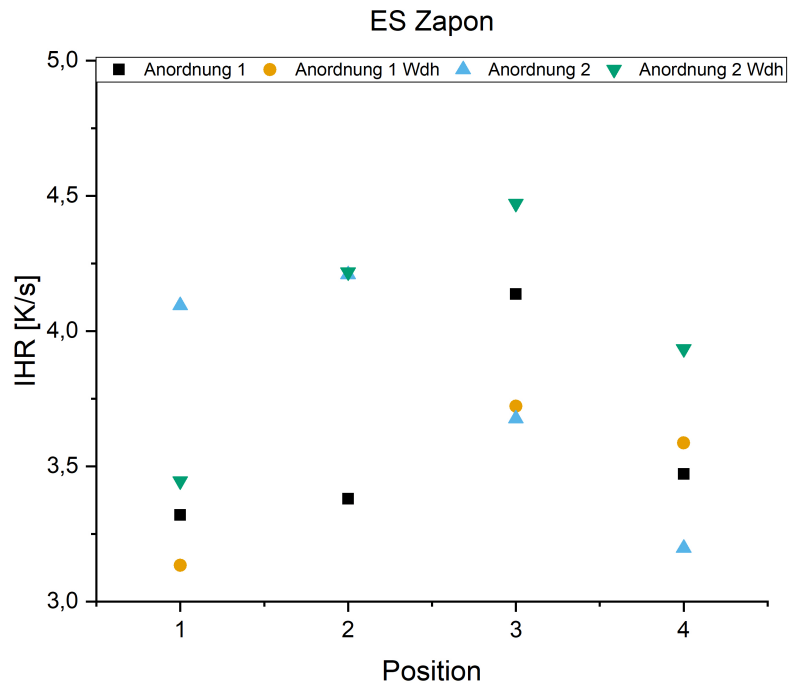


(a) mittlere Leistung

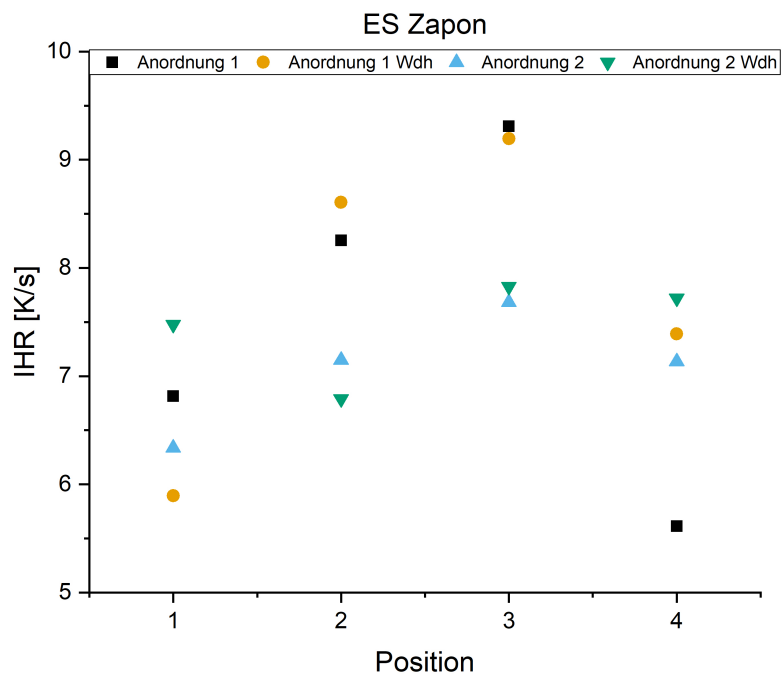


(b) hohe Leistung

Abbildung A.33: Erwärmung der Probe EW i

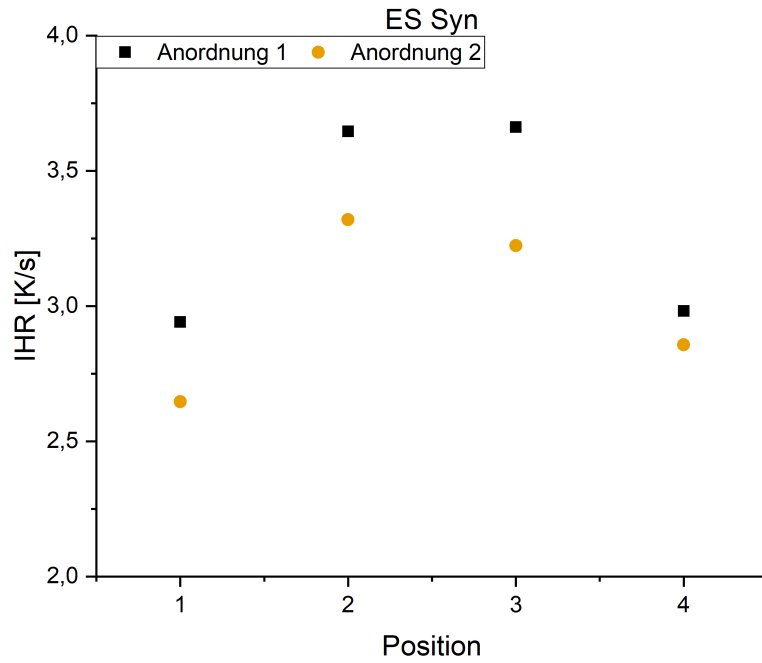


(a) mittlere Leistung

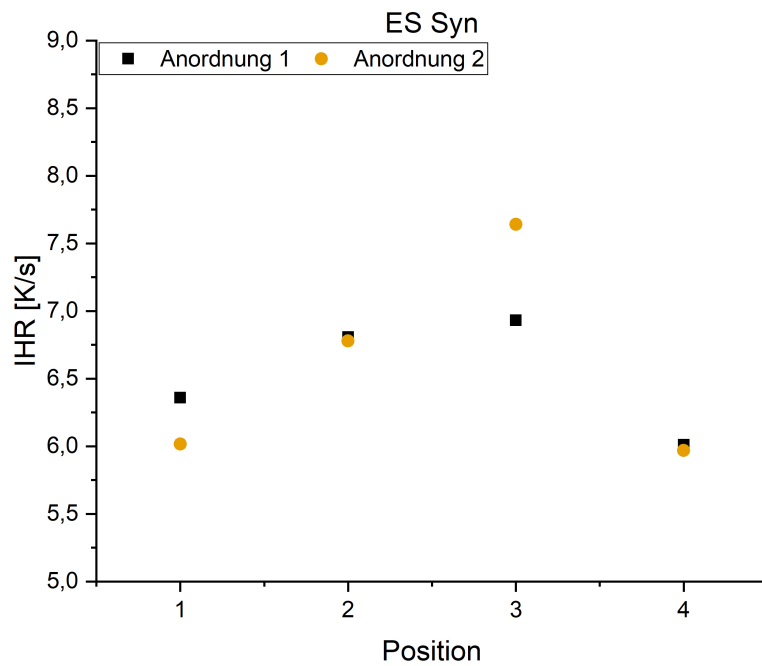


(b) hohe Leistung

Abbildung A.34: Erwärmung der Probe ES Zapon

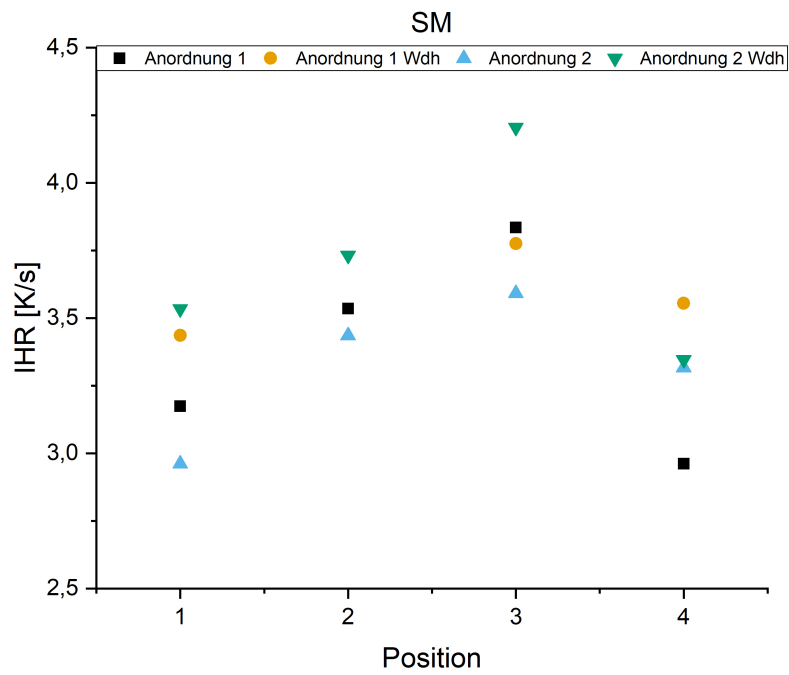


(a) mittlere Leistung

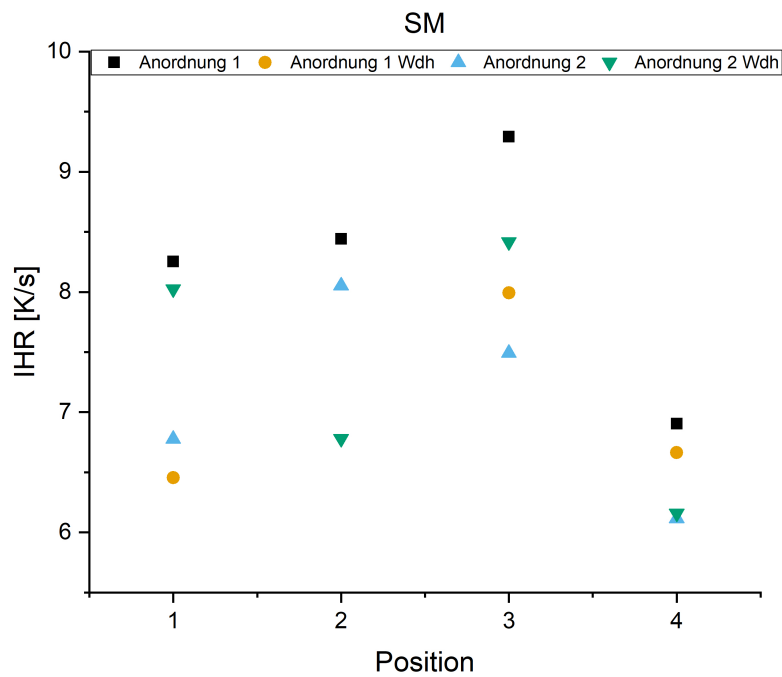


(b) hohe Leistung

Abbildung A.35: Erwärmung der Probe ES Syn

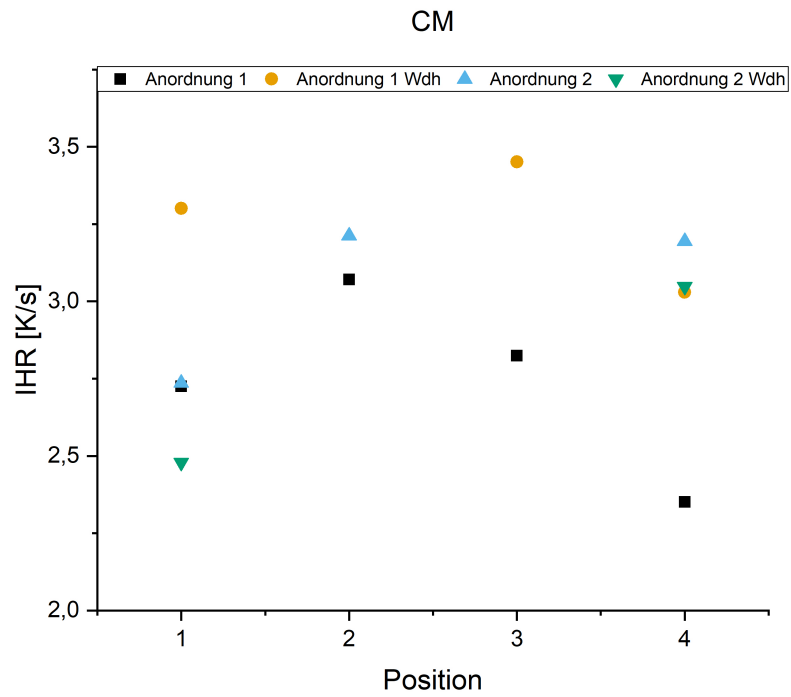


(a) mittlere Leistung

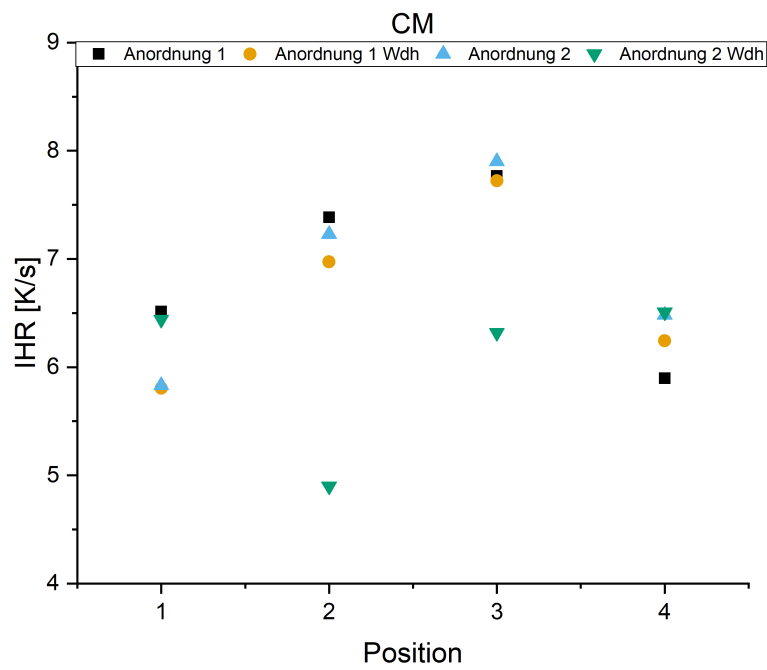


(b) hohe Leistung

Abbildung A.36: Erwärmung der Probe SM



(a) mittlere Leistung



(b) hohe Leistung

Abbildung A.37: Erwärmung der Probe CM

Abbildungsverzeichnis

2.1	Schematischer Mechanismus der MIP-Synthese	8
2.2	Schematischer Aufbau eines Adsorberpartikels mit Kern, mikrowellenaktiver Schicht und MIP-Schicht	12
2.3	MIP-gefüllte Probenröhrchen für den Thermodesorber	13
2.4	Aufbau der Messkette, schematisch und apparativ	14
2.5	Einbau der MIP-Probenröhrchen in den Thermodesorber	14
2.6	Schematische Darstellung des Gasflusses im Thermodesorber während des Messbetriebs . .	15
2.7	REM-Aufnahme eines Core-Shell-MIP. Der inerte Kern aus Siliziumdioxid gibt die Partikelform vor.	18
2.8	REM-Aufnahme eines geprägten und ungeprägten MIP-Partikels im Vergleich. Signifikante Unterschiede sind nicht erkennbar.	20
2.9	Vollständiges Chromatogramm einer Messung von MIP. Die Peaks sind EGDMA und Dibutylphthalat.	21
2.10	Chromatogramm des Massenfragments $210 \frac{m}{z}$ von TNT	22
2.11	Hochaufgelöstes Massenspektrum von TNT	23
2.12	Kalibrierung der Messkette mit 42 ng TNT auf Tenax; eine Kontrollmessung mit reinem Tenax ergibt eine korrespondierende Peakfläche von 0 a.u., gleichbedeutend damit, dass kein TNT detektiert wird.	24
2.13	Referenzmessung von TNT auf Tenax als Adsorber, getrennt nach den beiden Probenröhrchen	25
2.14	Adsorptionsmessung von TNT auf JH 223 (MAAM); das MIP zeigt atypisches Verhalten, indem die durch thermische Desorption freigesetzte TNT-Menge im Laufe der Messungen abnimmt	26
2.15	Adsorptionsmessung von TNT auf JH 228 (MAA); eine Sättigung wird auch nach 300 Messungen je Probe nicht erreicht (orange markierte Werte sind auf einen Gerätefehler zurückzuführen und wurden nicht berücksichtigt)	27
2.16	Adsorptionsmessung von TNT auf JH 230 (AA), eine Sättigung tritt nach etwa 100 Messungen je Probe ein	27
2.17	Simulierter Verlauf des während einer Messserie zur Adsorption verfügbaren TNTs	30
2.18	Adsorptionsmessung (Mittelwert) von TNT auf JH 223, mit Anpassung durch Langmuir- und Freundlich-Isotherme	31
2.19	Adsorptionsmessung (Mittelwert) von TNT auf JH 228, mit Anpassung durch Langmuir- und Freundlich-Isotherme (in rot dargestellte Punkte wurden nicht berücksichtigt)	32
2.20	Adsorptionsmessung (Mittelwert) von TNT auf JH 230, mit Anpassung durch Langmuir- und Freundlich-Isotherme	32

2.21	Adsorptionsmessung (Mittelwert) von TNT auf Tenax, mit Anpassung durch Langmuir- und Freundlich-Isotherme	33
2.22	Adsorptionsfähigkeit und Affinitätskonstante verschiedener Adsorber, berechnet mit der Langmuir-Isotherme (logarithmische Skalierung). Der Fehlerbalken von JH 230 ist so klein, dass er in der Darstellung nicht zu sehen ist.	34
2.23	Prä-exponentieller Faktor (logarithmische Skalierung) und Heterogenitätsindex verschiedener Adsorber, berechnet mit der Freundlich-Isotherme	36
2.24	Adsorptionsmessung von TNT auf JH 232, einem mit DNT-geprägten MAA-MIP	37
2.25	Anpassung der TNT-Adsorption von JH 232 mit Langmuir- und Freundlich-Isotherme unter Annahme einer TNT-Monolage. Die gemessene Peakfläche ist, verglichen mit den anderen MIPs, gering.	38
2.26	Adsorptionsfähigkeit und Affinitätskonstante verschiedener Adsorber, berechnet mit der Langmuir-Isotherme (logarithmische Skalierung). Die Fehlerbalken von JH 230 und JH 232 sind so klein, dass er in der Darstellung nicht zu sehen ist.	39
2.27	Prä-exponentieller Faktor und Heterogenitätsindex verschiedener Adsorber, berechnet mit der Freundlich-Isotherme (teilweise logarithmische Skalierung)	40
2.28	Vergleich der DNT-Adsorption von JH 230 und JH 232, eines TNT- und eines DNT-geprägten MIP	41
2.29	Strukturformeln der von DNT und TNT	42
3.1	Aufnahmen der Temperaturverteilung beschichteter Glasplatten während der Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern mit einer Frequenz von 2,45 GHz	48
3.2	Aufbau zur Messung der Temperatur beschichteter Glasplatten während der Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern	49
3.4	Zeitlicher Temperaturverlauf einer 370 µm dicken Lackschicht bei der Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern	50
3.5	Zeitlicher Temperaturverlauf einer 260 µm dicken Lackschicht bei der Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern	50
3.6	Zeitlicher Temperaturverlauf einer 180 µm dicken Lackschicht bei der Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern	51
3.7	Zeitlicher Temperaturverlauf einer 120 µm dicken Lackschicht bei der Bestrahlung mit elektromagnetischen Feldern	51
3.8	Extrapolierte Endtemperaturen der aufgetragenen Schichten unter Mikrowellenbestrahlung abhängig von verschiedenen Parametern. Die für die thermische Desorption notwendige Temperatur von 180 °C ist als Referenzlinie eingezeichnet.	52
3.9	LD3-Container (Quelle: https://searates.com/references/ld3)	54
3.10	Dielektrische Eigenschaften von Glas als Substrat bei 2,45 GHz	56
3.11	Dielektrische Eigenschaften von Keramik als Substrat bei 2,45 GHz	57
3.12	Dielektrische Eigenschaften von Kunststoff als Substrat bei 2,45 GHz	58
3.13	Dielektrischer Verlusttangens verschiedener Kernmaterialien	59
3.14	Wirbelschichtcoater HKC-05	60
3.15	Lichtmikroskopische Aufnahme eines Schliffs der CIP-beschichteten Partikel	61

3.16 Lichtmikroskopische Aufnahme eines Schliffs der CIP-beschichteten Partikel	62
3.17 Lichtmikroskopische Aufnahme eines Schliffs der CIP-beschichteten Partikel	62
3.18 Lichtmikroskopische Aufnahme eines Schliffs der CIP-beschichteten Partikel	63
3.19 Elektronenmikroskopische Aufnahme der CIP-beschichteten Partikel	63
3.20 Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Schliffs der CIP-beschichteten Partikel	64
3.21 Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Schliffs der CIP-beschichteten Partikel	64
3.22 Elektronenmikroskopische Aufnahme eines Schliffs der CIP-beschichteten Partikel	65
3.23 Bestimmung der Dicke der CIP-Beschichtung mittels Röntgen-CT. Gemessene Werte sind als Punkte eingezeichnet, die Anpassung mit einer logarithmischen Normalverteilung ist als Linie dargestellt.	66
3.24 Schematischer Messaufbau zur Bestimmung der dielektrischen und magnetischen Eigen- schaften	66
3.25 Real- und Imaginärteil von ϵ_r verschiedener CIP-beschichteter Partikel bei 2,45 GHz im Rundhohlresonator bei einer TM_{010} -Mode	68
3.26 Vergleich des dielektrischen Verlusttangens der CIP ES und EW mit verschiedenen Polyme- ren zur Anbindung sowie einer isolierenden Beschichtung für das CIP EW	69
3.27 Dielektrischer Verlusttangens verschiedener CIP-beschichteter Partikel bei 2,45 GHz im Rundhohlleiter bei einer TM_{010} -Mode	70
3.28 Aufbau des Probenkörpers für die Experimente in einem industriellen Mikrowellenofen . . .	73
3.29 Zeitlicher Verlauf der Temperaturdifferenz während einer Messung im industriellen Mikro- wellenofen	74
3.30 Einfluss der Messposition auf die anfängliche Erwärmung (IHR) einer Probe in einem in- dustriellen Mikrowellenofen bei hoher Leistung	75
3.31 Vergleich der Erwärmung der Probe ES mit zwei unterschiedlichen Polymeren zur Anbin- dung bei mittlerer Leistung	76
3.32 Vergleich der Erwärmung der Probe ES mit zwei unterschiedlichen Polymeren zur Anbin- dung bei hoher Leistung	76
3.33 Vergleich der Erwärmung der Probe EW mit zwei unterschiedlichen Polymeren zur Anbin- dung bei mittlerer Leistung	77
3.34 Vergleich der Erwärmung der Probe EW mit zwei unterschiedlichen Polymeren zur Anbin- dung bei hoher Leistung	77
3.35 Einfluss der isolierenden Beschichtung von CIP EW bei mittlerer Leistung	79
3.36 Einfluss der isolierenden Beschichtung von CIP EW bei hoher Leistung	79
3.37 Übersicht über die Erwärmung in der Probenmitte für verschiedene CIP abhängig von Parti- keldurchmesser und eingestrahelter Leistung	81
3.38 Gemessene und nach nach Gl. 3.16 berechnete Erwärmung verschiedener CIP-beschichteter Glaskugeln in der Probenmitte	82
3.39 Interpolation der Erwärmung für CIP-Partikel ohne isolierende Beschichtung und einer Schichtdicke von 19,7 μm über den gesamten Durchmesserbereich der CIP, der apparativ gewählten Leistungsstufe und der Messposition innerhalb der Probe	84

3.40	Interpolation der Erwärmung für CIP-Partikel mit isolierender Beschichtung sowie einer Schichtdicke von 19,7 μm über den gesamten Durchmesserbereich der CIP, der apparativ gewählten Leistungsstufe und der Messposition innerhalb der Probe	85
3.41	Einfluss der verschiedenen Variablen auf die Erwärmung. Da ein rein lineares Modell ohne Wechselwirkungsterme vorliegt, kann der Einfluss jeder Einflussgröße einzeln dargestellt werden. Nicht aufgeführte Einflussgrößen haben die Werte Durchmesser der Eisenpartikel = 5,4 μm , Abstandsfaktor = 0,44, Schichtdicke = 19,64 μm , Leistung = hoch, Isolation = nein. Die y-Achsen sind in allen Abbildungen gleich skaliert, es fällt auf, dass die Leistung den stärksten Einfluss auf die Erwärmung hat. Abstandsfaktor und Schichtdicke haben einen leicht positiven, der Durchmesser der CIP-Partikel einen leicht negativen Einfluss.	87
3.42	Einfluss der isolierenden Beschichtung auf die Erwärmung unter folgenden Annahmen: Durchmesser der Eisenpartikel = 5,4 μm , Abstandsfaktor = 0,44, Schichtdicke = 19,64 μm , Leistung = hoch. Ein signifikanter Einfluss kann weder bestätigt noch ausgeschlossen werden.	88
3.43	Schematischer Aufbau einer Probe für eine Hohlleitermessung	89
3.44	Schematischer Messaufbau in der Hohlleiterstrecke und Kalibrierung des Magnetrons	90
3.45	Simulierte Feldverteilung für Schlitzblende. Kalte Farben implizieren niedrige, warme Farben hohe Feldstärken	92
3.46	Versuchsaufbau zur getrennten Untersuchung der Erwärmung durch das elektrische und magnetische Feld in einem Kurzresonator mit den entsprechenden Messpositionen	93
3.47	Einfluss der Partikelgröße und eingestrahlt Leistung auf die Erwärmung im \vec{E} -Feld	95
3.48	Einfluss der Partikelgröße und eingestrahlt Leistung auf die Erwärmung im \vec{H} -Feld	96
3.49	Logarithmus des Verhältnisses der absorbierten magnetischen und dielektrischen Leistung ferromagnetischer Partikel abhängig vom Partikelradius und den Werten von μ , (entnommen aus [34])	97
3.50	Logarithmus des Verhältnisses der absorbierten magnetischen und dielektrischen Leistung im Kurzresonator abhängig von Partikeldurchmesser und eingestrahlt Leistung	99
3.51	Zeitliche Änderung der Temperaturdifferenz einer mit elektromagnetischen Feldern bestrahlten Probe. Bei 50 s ist der Übergang von einer kontrollierten Erwärmung in einen „thermal runaway“ zu beobachten. Die Temperaturdifferenz steigt hier abrupt sehr viel schneller an.	102
A.1	Strukturformeln der verwendeten Substanzen	109
A.2	JH 223	110
A.3	JH 227	111
A.4	JH 228	112
A.5	JH 229	113
A.6	JH 230	114
A.7	JH 232	115
A.8	JH 236	116
A.9	TNT-Signal für JH 223 während der Gabe von Stickstoff <i>vor</i> der eigentlichen Bedampfung	117
A.10	TNT-Signal für JH 223 während der Bedampfung mit TNT	117
A.11	TNT-Signal für JH 223 während der Gabe von Stickstoff <i>nach</i> der eigentlichen Bedampfung	118
A.12	TNT-Signal für JH 228 während der Bedampfung mit TNT	118

A.13 TNT-Signal für JH 230 während der Gabe von Stickstoff <i>vor</i> der eigentlichen Bedampfung .	119
A.14 TNT-Signal für JH 230 während der Bedampfung mit TNT	119
A.15 TNT-Signal für JH 232 während der Gabe von Stickstoff <i>vor</i> der eigentlichen Bedampfung .	120
A.16 TNT-Signal für JH 232 während der Bedampfung mit TNT	120
A.17 TNT-Signal für JH 236 während der Bedampfung mit TNT	121
A.18 DNT-Signal für JH 230 während der Bedampfung mit DNT	121
A.19 DNT-Signal für JH 232 während der Gabe von Stickstoff <i>vor</i> der eigentlichen Bedampfung	122
A.20 DNT-Signal für JH 232 während der Bedampfung mit DNT	122
A.21 TNT-Signal für JH 223 für die gesamte Messung	123
A.22 TNT-Signal für JH 228 für die gesamte Messung	123
A.23 TNT-Signal für JH 230 für die gesamte Messung	124
A.24 TNT-Signal für JH 232 für die gesamte Messung	124
A.25 DNT-Signal für JH 230 für die gesamte Messung	125
A.26 Größenverteilung Glassubstrat	125
A.27 Größenverteilung Stahlsubstrat	126
A.28 Größenverteilung Keramiksubstrat	126
A.29 Größenverteilung Kunststoffsubstrat	127
A.30 Erwärmung der Probe HQ	128
A.31 Erwärmung der Probe EW Zapon	129
A.32 Erwärmung der Probe EW Syn	130
A.33 Erwärmung der Probe EW i	131
A.34 Erwärmung der Probe ES Zapon	132
A.35 Erwärmung der Probe ES Syn	133
A.36 Erwärmung der Probe SM	134
A.37 Erwärmung der Probe CM	135

Tabellenverzeichnis

2.1	Einstellungen der in der Messkette verwendeten Geräte	16
2.2	Einstellungen zur Auswertung der Chromatogramme (mittels MZMine 2.21)	17
2.3	Zuordnung der Probennummern zu den jeweiligen funktionalen Monomeren (MAAM, AA, MAA), Templaten und spezifischen Oberflächen	19
2.4	Beschreibung der Adsorptionseigenschaften der Zuleitung mit Langmuir- und Freundlich-Isotherme	30
2.5	Parametrisierung des TNT-Zustroms aus den berechneten Adsorptionseigenschaften der Zuleitung	30
2.6	Ergebnisse der Isothermen-Anpassung Aufgeführt sind die angepassten Werte sowie die Standardfehler der Anpassungen.	35
3.2	Schichtdicken der Lackschicht abhängig von der bei der Herstellung eingestellten Drehzahl .	47
3.1	Zusammensetzung der untersuchten Metallic-Lacke	47
3.3	Eigenschaften der Carbonyleisenpulver (nach Datenblatt); die	53
3.4	Übersicht über die Größenverteilungen als logarithmische Normalverteilung der als Kernmaterialien in Frage kommenden Substrate mit Mittelwert μ , Standardabweichung σ und Anpassungsgüte R^2	55
3.5	Parameter für die Herstellung der CIP-Beschichtung im Wirbelschichtcoater	58
3.6	Eingesetzte Mengen der einzelnen Komponenten zur Herstellung CIP-beschichteter Partikel	60
3.7	Mittelwert und Standardabweichung der im Röntgen-CT ermittelten Dicke der CIP-Schicht .	65
3.8	Dielektrische und magnetische Eigenschaften der CIP-beschichteten Partikel (Untersuchung am ITUC)	67
3.9	Vergleich des dielektrischen und magnetischen Verlusttagens der verschiedenen CIP bei 34 °C	70
3.10	Zuordnung Messposition \leftrightarrow Messkanal für die Versuche in einem industriellen Mikrowellenofen	73
3.11	Übersicht der Erwärmungen verschiedener CIP in der Probenmitte	75
3.12	Vergleich der schichtdickennormierten Erwärmung für beide verwendeten Polymere	78
3.13	Erwärmung der Probenmitte mit und ohne isolierende Beschichtung	79
3.14	Varianzanalyse des Modells zur Berechnung der Erwärmung CIP-beschichteter Glaskugeln .	83
3.15	Erwärmung verschiedener Proben im Kurzresonator bei unterschiedlicher Leistung auf unterschiedlichen Messpositionen. Die Position \vec{E} -Feld liegt in der Mitte des Rechteckhohlleiters, während die Position des \vec{H} -Feldes unmittelbar an der Wandung liegt. Die Erwärmung von Glas im Magnetfeld ist auf die endliche räumliche Ausdehnung der Probe zurückzuführen. Dadurch liegt ein Teil der Probe im Bereich eines schwachen, aber vorhandenen elektrischen Feldes, wodurch dielektrische Erwärmung auftritt.	94

3.16	Verhältnis der magnetischen zur dielektrischen Erwärmung. Der Nominalwert für Glas ist 0 beziehungsweise $-\infty$ für den Logarithmus. Die Abweichung erklärt sich durch Wechselwirkung mit einem schwachen elektrischen Feld (siehe Tabelle 3.15)	98
3.17	Wirkungsgrad η [%] der verschiedenen CIP im Kurzresonator. Die markierten Werte weisen einen Wirkungsgrad von über 100 % auf und werden im Text besprochen. Zum Wirkungsgrad von Glas im Magnetfeld siehe Tabelle 3.15.	100

Symbolverzeichnis

Die verwendeten Symbole sind nach Verwendung in der Dissertation gegliedert.

Physikalische Konstanten

ϵ_0	Dielektrische Konstante	$\left[\frac{\text{A}\cdot\text{s}}{\text{V}\cdot\text{m}} \right]$
μ_0	magnetische Feldkonstante	$\left[\frac{\text{V}\cdot\text{s}}{\text{A}\cdot\text{m}} \right]$
σ_{SB}	Stefan-Boltzmann-Konstante	$\left[\frac{\text{W}}{\text{m}^2\cdot\text{K}^4} \right]$
i	imaginäre Einheit	

Molekular geprägte Polymere

a	Prä-exponentieller Faktor der Freundlich-Isotherme	$[-]$
$B(n)$	In Messung n adsorbiertes TNT	$[\text{ngTNT}]$
$C(n)$	Bei Messung n verfügbares TNT	$[\text{ngTNT}]$
C_0	Abgegebenes TNT aus dem TNT-Generator	$[\text{ngTNT}]$
I_{filament}	Filamentstrom der Elektronenstoss-Ionisation des Massenspektrometers	$[\text{A}]$
K_{MIP}	Affinitätskonstante des MIP	$\left[\frac{1}{\text{ngTNT}} \right]$
K_{Wand}	Affinitätskonstante der Langmuir-Adsorption an der Wand des Gasleitungssystems	$\left[\frac{1}{\text{ngTNT}} \right]$
k_{Wand}	Ratenkonstante der TNT-Adsorption an der Wand des Gasleitungssystems	$\left[\frac{1}{\text{Messung}} \right]$
m	Heterogenitätsindex der Freundlich-Isotherme	$[-]$
N_{MIP}	Anzahl der Adsorptionsstellen im MIP	$[-]$
$N_{\text{Wand}}(n)$	Freie Adsorptionsstellen der Wand des Gasleitungssystems bei Messung n	$[-]$
$N_{\text{Wand,max}}$	Adsorptionsstellen der Wand des Gasleitungssystems	$[-]$
n	Nummer der Adsorptionsmessung	$[-]$
T_{desorb}	Ausheiztemperatur der TNT-Desorption	$[\text{°C}]$
T_{final}	Endtemperatur der GC-Routine	$[\text{°C}]$
T_{init}	Starttemperatur der GC-Routine	$[\text{°C}]$

\dot{T}_{ramp}	Heizrampe des GC	$\left[\frac{^{\circ}\text{C}}{\text{min}}\right]$
t_{desorb}	Ausheizdauer der TNT-Desorption	[min]
t_{final}	Zeit auf Endtemperatur T_{final} der GC-Routine	[min]
t_{init}	Zeit auf T_{init}	[min]
t_{purge}	Spülzeit des Thermodesorbers zum Entfernen leichtflüchtiger Komponenten	[min]
t_{Sampling}	Probennahmezeit einer Messung	[min]
U_{Detektor}	Spannung am Photomultiplier-Detektor des Massenspektrometers	[V]
V_{Sampling}	gesammeltes Probenvolumen einer Messung	[ml]
V_{split}	Splitvolumen, das nicht zum GC geleitet wird	[ml]

Strömungsmechanische Auslegung

ε	Porosität	[—]
μ	dynamische Viskosität	[Pa · s]
ρ	Dichte des Gases	$\left[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}\right]$
ΔL	Länge der Packung	[m]
Δp	Druckdifferenz	[mbar]
R^*	$\frac{\rho \bar{V}}{\mu(1-\varepsilon)S_V}$, modifizierte Reynoldszahl	[—]
S_V	$\frac{f}{D[4;3]}$, spezifische Oberfläche mit f=6 für Kugeln	$\left[\frac{1}{\text{m}}\right]$
\bar{V}	flächenbezogener Volumenstrom	$\left[\frac{\text{m}}{\text{s}}\right]$

Wechselwirkung mit Mikrowellen

γ	Emissivität	[—]
δ	Eindringtiefe, „skin depth“	[m]
$\delta_{\varepsilon}, \delta_{\mu}$	$\frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ oder $\frac{\mu''}{\mu'}$, dielektrischer oder magnetischer Verlust	[—]
ε	$\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r$, absolute Permittivität	$\left[\frac{\text{A} \cdot \text{s}}{\text{V} \cdot \text{m}}\right]$
ε_r	komplexe Permittivität	[—]
ε'	dielektrischer Speicheranteil	[—]
ε''	dielektrischer Verlustanteil	[—]
η	Wirkungsgrad	[—]

μ	$\mu_0 \cdot \mu_r$, absolute magnetische Permeabilität	$\left[\frac{\text{V} \cdot \text{s}}{\text{A} \cdot \text{m}} \right]$
μ_r	komplexe magnetische Permeabilität	$[-]$
μ'	magnetischer Speicheranteil	$[-]$
μ''	magnetischer Verlustanteil	$[-]$
σ	elektrische Leitfähigkeit	$\left[\frac{\text{S}}{\text{m}} \right]$
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl	$\left[\frac{1}{\text{mm}} \right]$
ω	Kreisfrequenz	$\left[\frac{1}{\text{s}} \right]$
A	Fläche	$[\text{m}^2]$
b	Bernoulli-Koeffizient	$[-]$
c_p	spezifische Wärmekapazität	$\left[\frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot ^\circ\text{C}} \right]$
\vec{E}	elektrische Feldstärke	$\left[\frac{\text{V}}{\text{m}} \right]$
\vec{H}	magnetisches Feld	$\left[\frac{\text{A}}{\text{m}} \right]$
h	Wärmeübergangskoeffizient	$\left[\frac{\text{J}}{^\circ\text{C} \cdot \text{s}} \right]$
IHR	$\frac{dT}{dt} _{t=0}$, „initial heat rise“, anfängliche Heizrate	$\left[\frac{^\circ\text{C}}{\text{s}} \right]$
P	Leistung	$[\text{W}]$
p	volumenbezogene Leistung	$\left[\frac{\text{J}}{\text{m}^3} \right]$
r	Kugelradius	$[\text{m}]$
T_0	Umgebungstemperatur	$[^\circ\text{C}]$
V	Volumen	$[\text{m}^3]$
x	Ortskoordinate	$[\text{mm}]$

Literaturverzeichnis

- [1] ALIZADEH, Taher ; GANJALI, Mohammad R. ; NOROUZI, Parviz ; ZARE, Mashallah ; ZERAAT-KAR, Ali: A novel high selective and sensitive para-nitrophenol voltammetric sensor, based on a molecularly imprinted polymer-carbon paste electrode. In: *Talanta* 79 (2009), S. 1197–1203. <http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2009.02.051>. – DOI 10.1016/j.talanta.2009.02.051. – ISBN 0039–9140
- [2] ALIZADEH, Taher ; ZARE, Mashaallah ; GANJALI, Mohamad R. ; NOROUZI, Parviz ; TAVANA, Babak: A new molecularly imprinted polymer (MIP)-based electrochemical sensor for monitoring 2,4,6-trinitrotoluene (TNT) in natural waters and soil samples. In: *Biosensors and Bioelectronics* 25 (2010), S. 1166–1172. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2009.10.003>. – DOI 10.1016/j.bios.2009.10.003. – ISBN 0956–5663
- [3] ALLENDER, C. J. ; BRAIN, K. R. ; HEARD, C. M.: Binding cross-reactivity of Boc-phenylalanine enantiomers on molecularly imprinted polymers. In: *Chirality* 9 (1997), Nr. 3, S. 233–237. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1520-636X\(1997\)9:3<233::AID-CHIR5>3.0.CO;2-G](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1520-636X(1997)9:3<233::AID-CHIR5>3.0.CO;2-G). – DOI 10.1002/(SICI)1520–636X(1997)9:3<233::AID–CHIR5>3.0.CO;2–G. – ISBN 0899–0042
- [4] ANDERSSON, L. I. ; PAPRICA, A. ; ARVIDSSON, T.: A highly selective solid phase extraction sorbent for preconcentration of sameridine made by molecular imprinting. In: *Chromatographia* 46 (1997), Nr. 1-2, S. 57–66. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02490930>. – DOI 10.1007/BF02490930. – ISBN 0009–5893
- [5] BELMONT, Anne S. ; JAEGER, Stefanie ; KNOPP, Dietmar ; NIESSNER, Reinhard ; GAUGLITZ, Guenter ; HAUPT, Karsten: Molecularly imprinted polymer films for reflectometric interference spectroscopic sensors. In: *Biosensors and Bioelectronics* 22 (2007), S. 3267–3272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2007.01.023>. – DOI 10.1016/j.bios.2007.01.023. – ISBN 0956–5663
- [6] BOMPART, Marc ; GHEBER, Levi a. ; DE WILDE, Yannick ; HAUPT, Karsten: Direct detection of analyte binding to single molecularly imprinted polymer particles by confocal Raman spectroscopy. In: *Biosensors and Bioelectronics* 25 (2009), S. 568–571. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2009.01.020>. – DOI 10.1016/j.bios.2009.01.020. – ISBN 0956–5663
- [7] BUCHELNIKOV, V. D. ; LOUZGUINE-LUZGIN, D. V. ; ANZULEVICH, a. P. ; BYCHKOV, I. V. ; YOSHIKAWA, N. ; SATO, M. ; INOUE, a.: Modeling of microwave heating of metallic powders. In: *Physica B: Condensed Matter* 403 (2008), S. 4053–4058. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2008.08.004>. – DOI 10.1016/j.physb.2008.08.004. – ISBN 0921–4526

- [8] BUNTE, Gudrun ; HEIL, Moritz ; RÖSELING, Dirk ; HÜRTTLEN, Jürgen ; PONTIUS, Heike ; KRAUSE, Horst: Trace detection of explosives vapours by molecularly imprinted polymers for security measures. In: *Propellants, Explosives, Pyrotechnics* 34 (2009), Nr. 3, S. 245–251
- [9] BUNTE, Gudrun ; HÜRTTLEN, Jürgen ; DEIMLING, Jutta ; HEIL, Moritz ; WOLF, Gabriela: Schlussbericht zum BMBF-Verbundprojekt EXAKT - Teilvorhaben am ICT : Grundlegende Untersuchungen zur Synthese von selektiven Adsorbentien zur Sammlung von Explosivstoffen als Basis für effektive Thermodesorptionsadsorbentien und für Passiv-Sammler Studie. Pfinztal : Fraunhofer-Institut für Chemische Technologie (ICT), 2012 (Projektnummer 112 410). – Forschungsbericht
- [10] BUNTE, Gudrun ; HÜRTTLEN, Jürgen ; PONTIUS, Heike ; HARTLIEB, Kerstin ; KRAUSE, Horst: Gas phase detection of explosives such as 2,4,6-trinitrotoluene by molecularly imprinted polymers. In: *Analytica Chimica Acta* 591 (2007), S. 49–56. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2007.02.014>. – DOI 10.1016/j.aca.2007.02.014. – ISBN 0003–2670
- [11] CORTON, E. ; GARCÍA-CALZÓN, J. A. ; DÍAZ-GARCÍA, M. E.: Kinetics and binding properties of cloramphenicol imprinted polymers. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 353 (2007), Nr. 8-10, S. 974–980. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.066>. – DOI 10.1016/j.jnoncrysol.2006.12.066. – ISSN 00223093
- [12] CRANE, C.a. ; PANTOYA, M.L. ; WEEKS, B.L. ; SAED, M.: The effects of particle size on microwave heating of metal and metal oxide powders. In: *Powder Technology* 256 (2014), 113–117. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2014.02.008>. – DOI 10.1016/j.powtec.2014.02.008. – ISSN 00325910
- [13] CUMMINS, Wayne ; DUGGAN, Patrick ; MCLOUGHLIN, Peter: Systematic cross-selectivity study of the factors influencing template receptor interactions in molecularly imprinted nitrogen heterocycles. In: *Biosensors and Bioelectronics* 22 (2006), S. 372–380. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2006.05.003>. – DOI 10.1016/j.bios.2006.05.003. – ISSN 09565663
- [14] CUMMINS, Wayne ; DUGGAN, Patrick ; MCLOUGHLIN, Peter: Thermal desorption characterisation of molecularly imprinted polymers. Part I: A novel study using direct-probe GC-MS analysis. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 391 (2008), S. 1237–1244. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-008-1965-4>. – DOI 10.1007/s00216-008-1965-4. – ISBN 1618–2650 (Electronic)
- [15] EDMISTON, Paul L. ; CAMPBELL, Daniel P. ; GOTTFRIED, David S. ; BAUGHMAN, Jessi ; TIMMERS, Margaret M.: Detection of vapor phase trinitrotoluene in the parts-per-trillion range using waveguide interferometry. In: *Sensors and Actuators, B: Chemical* 143 (2010), S. 574–582. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2009.09.059>. – DOI 10.1016/j.snb.2009.09.059. – ISBN 0925–4005
- [16] EKBERG, Björn ; MOSBACH, Klaus: Molecular imprinting: A technique for producing specific separation materials. In: *Trends in Biotechnology* 7 (1989), Nr. 4, S. 92–96. [http://dx.doi.org/10.1016/0167-7799\(89\)90006-1](http://dx.doi.org/10.1016/0167-7799(89)90006-1). – DOI 10.1016/0167-7799(89)90006-1. – ISBN 0167–7799

- [17] EL KIRAT, Karim ; BARTKOWSKI, Magali ; HAUPT, Karsten: Probing the recognition specificity of a protein molecularly imprinted polymer using force spectroscopy. In: *Biosensors and Bioelectronics* 24 (2009), S. 2618–2624. <http://dx.doi.org/10.1016/j.bios.2009.01.018>. – DOI 10.1016/j.bios.2009.01.018. – ISBN 0956–5663
- [18] ERTUGRUL, O. ; PARK, H.-S. ; ONEL, K. ; WILLERT-PORADA, M.: Effect of particle size and heating rate in microwave sintering of 316L stainless steel. In: *Powder Technology* 253 (2014), 703–709. <http://dx.doi.org/10.1016/j.powtec.2013.12.043>. – DOI 10.1016/j.powtec.2013.12.043. – ISSN 00325910
- [19] FENG, Y. B. ; QIU, T. ; SHEN, C. Y.: Absorbing properties and structural design of microwave absorbers based on carbonyl iron and barium ferrite. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 318 (2007), S. 8–13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2007.04.012>. – DOI 10.1016/j.jmmm.2007.04.012. – ISBN 0304–8853
- [20] GARCÍA-CALZÓN, J.a. ; DÍAZ-GARCÍA, M.E.: Characterization of binding sites in molecularly imprinted polymers. In: *Sensors and Actuators B: Chemical* 123 (2007), S. 1180–1194. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.068>. – DOI 10.1016/j.snb.2006.10.068. – ISBN 0925–4005
- [21] GUO, Jingbo: Electromagnetic and Microwave Absorption Properties of Carbonyl-Iron/Fe₉₁Si₉ Composites in Gigahertz Range. In: *Journal of Electromagnetic Analysis and Applications* 03 (2011), Nr. May, S. 140–146. <http://dx.doi.org/10.4236/jemaa.2011.35023>. – DOI 10.4236/jemaa.2011.35023. – ISSN 1942–0730
- [22] HOLLAND, Niamh ; FRISBY, June ; OWENS, Eleanor ; HUGHES, Helen ; DUGGAN, Patrick ; MCLOUGHLIN, Peter: The influence of polymer morphology on the performance of molecularly imprinted polymers. In: *Polymer* 51 (2010), Nr. 7, 1578–1584. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2009.10.035>. – DOI 10.1016/j.polymer.2009.10.035. – ISBN 0032–3861
- [23] KALLUMADIL, Mathew ; TADA, Masaru ; NAKAGAWA, Takashi ; ABE, Masanori ; SOUTHERN, Paul ; PANKHURST, Quentin: Suitability of commercial colloids for magnetic hyperthermia. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 321 (2009), S. 1509–1513. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2009.02.075>. – DOI 10.1016/j.jmmm.2009.02.075. – ISBN 0304–8853
- [24] KARIM, Kal ; BRETON, Florent ; ROUILLON, Regis ; PILETSKA, Elena V. ; GUERREIRO, Antonio ; CHIANELLA, Iva ; PILETSKY, Sergey a.: How to find effective functional monomers for effective molecularly imprinted polymers? In: *Advanced Drug Delivery Reviews* 57 (2005), S. 1795–1808. <http://dx.doi.org/10.1016/j.addr.2005.07.013>. – DOI 10.1016/j.addr.2005.07.013. – ISBN 0169–409X
- [25] KEMPE, Maria ; MOSBACH, Klaus: Molecular imprinting used for chiral separations. In: *Journal of Chromatography A* 694 (1995), Nr. 1, S. 3–13. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673\(94\)01070-U](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9673(94)01070-U). – DOI 10.1016/0021-9673(94)01070-U. – ISBN 0021–9673

- [26] KIM, H ; GUIOCHON, G: Adsorption on molecularly imprinted polymers of structural analogues of a template. Single-component adsorption isotherm data. In: *Analytical Chemistry* 77 (2005), Nr. 19, S. 6415–6425. <http://dx.doi.org/10.1021/ac050914+>. – DOI 10.1021/ac050914+. ISBN 0003–2700
- [27] KUMAR, Abhishek ; AGARWALA, Vijaya ; SINGH, Dharmendra: Effect of milling on dielectric and microwave absorption properties of SiC based composites. In: *Ceramics International* 40 (2014), Nr. 1, 1797–1806. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.07.080>. – DOI 10.1016/j.ceramint.2013.07.080. – ISBN 0272–8842
- [28] LANZA, F ; RUTHER, M ; HALL, A J. ; DAUWE, C ; SELLERGREN, B: Studies on the process of formation, nature and stability of binding sites in molecularly imprinted polymers. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* 723 (2002), Nr. Molecularly Imprinted Materials–Sensors and Other Devices, S. 93–103. – ISSN 0272–9172
- [29] LIU, Jiu R. ; ITOH, Masahiro ; TERADA, Masao ; HORIKAWA, Takashi ; MACHIDA, Ken I.: Enhanced electromagnetic wave absorption properties of Fe nanowires in gigahertz range. In: *Applied Physics Letters* 91 (2007), Nr. 2007. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2775804>. – DOI 10.1063/1.2775804. – ISSN 00036951
- [30] LIU, Lidong ; DUAN, Yuping ; GUO, Jingbo ; CHEN, Liyang ; LIU, Shunhua: Influence of particle size on the electromagnetic and microwave absorption properties of FeSi/paraffin composites. In: *Physica B: Condensed Matter* 406 (2011), Nr. 11, 2261–2265. <http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2011.03.045>. – DOI 10.1016/j.physb.2011.03.045. – ISSN 09214526
- [31] MITCHELL, John S.: Spin-coated methacrylic acid copolymer thin films for covalent immobilization of small molecules on surface plasmon resonance substrates. In: *European Polymer Journal* 47 (2011), Nr. 1, 16–23. <http://dx.doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2010.10.028>. – DOI 10.1016/j.eurpolymj.2010.10.028. – ISSN 00143057
- [32] MOSBACH, K: Molecular imprinting. In: *Trends in biochemical sciences* 19 (1994), Nr. 1, S. 9–14. [http://dx.doi.org/10.1016/0968-0004\(94\)90166-X](http://dx.doi.org/10.1016/0968-0004(94)90166-X). – DOI 10.1016/0968–0004(94)90166–X. – ISBN 0968–0004
- [33] PESTOV, Dmitry ; GUNAY-ALTAY, Ozge ; LEVIT, Natalia ; TEPPER, Gary: Improving the stability of surface acoustic wave (SAW) chemical sensor coatings using photopolymerization. In: *Sensors and Actuators, B: Chemical* 126 (2007), S. 557–561. <http://dx.doi.org/10.1016/j.snb.2007.04.010>. – DOI 10.1016/j.snb.2007.04.010. – ISBN 0925–4005
- [34] PORCH, Adrian ; SLOCOMBE, Daniel ; EDWARDS, Peter P.: Microwave absorption in powders of small conducting particles for heating applications. In: *Phys Chem Chem Phys* 15 (2013), S. 2757–2763. <http://dx.doi.org/10.1039/c2cp43310a>. – DOI 10.1039/c2cp43310a. – ISSN 1463–9084
- [35] QING, Y. C. ; ZHOU, W. C. ; JIA, S. ; LUO, F. ; ZHU, D. M.: Electromagnetic and microwave absorption properties of carbonyl iron and carbon fiber filled epoxy/silicone resin coatings. In: *Applied Physics A: Materials Science and Processing* 100 (2010), S. 1177–1181.

- <http://dx.doi.org/10.1007/s00339-010-5738-5>. – DOI 10.1007/s00339-010-5738-5. – ISBN 0033901057385
- [36] QUIÑONES, Igor ; GUIOCHON, Georges: Extension of a Jovanovic-Freundlich isotherm model to multicomponent adsorption on heterogeneous surfaces. In: *Journal of Chromatography A* 796 (1998), Nr. 1, S. 15–40. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(97\)01096-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(97)01096-0). – DOI 10.1016/S0021-9673(97)01096-0. – ISBN 0021-9673
- [37] RISKIN, Michael ; BEN-AMRAM, Yaniv ; TEL-VERED, Ran ; CHEGEL, Vladimir ; ALMOG, Joseph ; WILLNER, Itamar: Molecularly imprinted Au nanoparticles composites on Au surfaces for the surface plasmon resonance detection of pentaerythritol tetranitrate, nitroglycerin, and ethylene glycol dinitrate. In: *Analytical Chemistry* 83 (2011), S. 3082–3088. <http://dx.doi.org/10.1021/ac1033424>. – DOI 10.1021/ac1033424. – ISBN 0003-2700
- [38] ROSENSWEIG, R.E. E.: Heating magnetic fluid with alternating magnetic field. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 252 (2002), 370–374. [http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00706-0](http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0). – DOI [http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853\(02\)00706-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0304-8853(02)00706-0). – ISBN 0304-8853
- [39] RYBAKOV, K. I. ; SEMENOV, V. E. ; EGOROV, S. V. ; EREMEEV, a. G. ; PLOTNIKOV, I. V. ; BYKOV, Yu V.: Microwave heating of conductive powder materials. In: *Journal of Applied Physics* 99 (2006), S. 1–10. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2159078>. – DOI 10.1063/1.2159078. – ISSN 00218979
- [40] SAJONZ, Peter ; KELE, Marianna ; ZHONG, Guoming ; SELLERGREN, Börje ; GUIOCHON, Georges: Study of the thermodynamics and mass transfer kinetics of two enantiomers on a polymeric imprinted stationary phase. In: *Journal of Chromatography A* 810 (1998), Nr. 1-2, S. 1–17. [http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673\(98\)00247-7](http://dx.doi.org/10.1016/S0021-9673(98)00247-7). – DOI 10.1016/S0021-9673(98)00247-7. – ISBN 0021-9673
- [41] SELLERGREN, Borje ; LEPISTO, Matti ; MOSBACH, Klaus: Highly Enantioselective and Substrate-Selective Polymers Obtained by Molecular Imprinting Utilizing Noncovalent Interactions. NMR and Chromatographic Studies on the Nature of Recognition. In: *Journal of the American Chemical Society* 1 (1988), Nr. c, 5853–5860. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00225a041>. – DOI 10.1021/ja00225a041. – ISBN 0002-7863
- [42] SHOKUH FAR, Ali ; SEYYED AFGHAHI, SeyyedSalman S.: The heating effect of iron-cobalt magnetic nanofluids in an alternating magnetic field: application in magnetic hyperthermia treatment. In: *Nanoscale Research Letters* 8 (2013), 1–11. <http://dx.doi.org/10.1186/1556-276X-8-540>. – DOI 10.1186/1556-276X-8-540. – ISSN 1931-7573
- [43] SUWANWATANA, W. ; YARLAGADDA, S. ; GILLESPIE, J. W.: Influence of particle size on hysteresis heating behavior of nickel particulate polymer films. In: *Composites Science and Technology* 66 (2006), Nr. 15, S. 2825–2836. <http://dx.doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.02.033>. – DOI 10.1016/j.compscitech.2006.02.033. – ISSN 02663538

- [44] SVENSON, J ; ANDERSSON, H S. ; PILETSKY, S A. ; NICHOLLS, I A.: Spectroscopic studies of the molecular imprinting self-assembly process. In: *Journal of molecular recognition* 11 (1998), Nr. 1-6, 83–6. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-1352\(199812\)11:1/6<83::AID-JMR395>3.0.CO;2-P](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-1352(199812)11:1/6<83::AID-JMR395>3.0.CO;2-P). – DOI 10.1002/(SICI)1099-1352(199812)11:1/6<83::AID-JMR395>3.0.CO;2-P. – ISBN 0952-3499 (Print)\n0952-3499 (Linking)
- [45] TAMAYO, F. G. ; TURIEL, E. ; MARTÍN-ESTEBAN, A.: Molecularly imprinted polymers for solid-phase extraction and solid-phase microextraction: Recent developments and future trends. In: *Journal of Chromatography A* 1152 (2007), Nr. 1-2, S. 32–40. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chroma.2006.08.095>. – DOI 10.1016/j.chroma.2006.08.095. – ISBN 0021-9673
- [46] TURIEL, Esther ; MARTÍN-ESTEBAN, Antonio: Molecularly imprinted polymers for sample preparation: A review. In: *Analytica Chimica Acta* 668 (2010), S. 87–99. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2010.04.019>. – DOI 10.1016/j.aca.2010.04.019. – ISBN 0003-2670
- [47] UMPLEBY, Robert J. ; BAXTER, Sarah C. ; BODE, Miguel ; BERCH, John K. ; SHAH, R. N. ; SHIMIZU, Ken D.: Application of the Freundlich adsorption isotherm in the characterization of molecularly imprinted polymers. In: *Analytica Chimica Acta* 435 (2001), Nr. 1, S. 35–42. [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)01211-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(00)01211-3). – DOI 10.1016/S0003-2670(00)01211-3. – ISBN 0003-2670
- [48] UMPLEBY, Robert J. ; BAXTER, Sarah C. ; RAMPEY, Andrew M. ; RUSHTON, Gregory T. ; CHEN, Yizhao ; SHIMIZU, Ken D.: Characterization of the heterogeneous binding site affinity distributions in molecularly imprinted polymers. In: *Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences* 804 (2004), Nr. 1, S. 141–149. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jchromb.2004.01.064>. – DOI 10.1016/j.jchromb.2004.01.064. – ISBN 1570-0232
- [49] WALKER, Natalie R. ; LINMAN, Matthew J. ; TIMMERS, Margaret M. ; DEAN, Stacey L. ; BURKETT, Colleen M. ; LLOYD, Julie a. ; KEELOR, Joel D. ; BAUGHMAN, Brandi M. ; EDMISTON, Paul L.: Selective detection of gas-phase TNT by integrated optical waveguide spectrometry using molecularly imprinted sol-gel sensing films. In: *Analytica Chimica Acta* 593 (2007), S. 82–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.aca.2007.04.034>. – DOI 10.1016/j.aca.2007.04.034. – ISBN 0003-2670
- [50] WANG, Xuman ; GU, Hongchen ; YANG, Zhengqiang: The heating effect of magnetic fluids in an alternating magnetic field. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 293 (2005), S. 334–340. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2005.02.028>. – DOI 10.1016/j.jmmm.2005.02.028. – ISBN 03048853
- [51] WANG, Zhenjun ; ZHAO, Peng ; AI, Tao ; YANG, Guanying ; WANG, Qiong: Microwave Absorbing Characteristics of Asphalt Mixes With Carbonyl Iron Powder. In: *Progress In Electromagnetics Research M* 19 (2011), Nr. May, S. 197–208. <http://dx.doi.org/10.2528/PIERM11052312>. – DOI 10.2528/PIERM11052312. – ISSN 19378726
- [52] WU, L. Z. ; DING, J. ; JIANG, H. B. ; CHEN, L. F. ; ONG, C. K.: Particle size influence to the microwave properties of iron based magnetic particulate composites. In: *Journal of Magnetism and*

- Magnetic Materials* 285 (2005), S. 233–239. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2004.07.045>. – DOI 10.1016/j.jmmm.2004.07.045. – ISBN 0304–8853
- [53] WWW.AIRLINERS.DE: *Luftverkehrs-Nachrichtenportal*. <http://www.airliners.de/fraport-frachtumsatz-schnueffelhunde/38661>, 2017. – abgerufen am 23.07.2017
- [54] WWW.SEARATES.COM: *Fracht Broker und Spediteur*. <https://www.searates.com/de/reference/ld3/>, 2017. – abgerufen am 16.07.2017
- [55] YANG, Yong ; XU, Cailing ; XIA, Yongxin ; WANG, Tao ; LI, Fashen: Synthesis and microwave absorption properties of FeCo nanoplates. In: *Journal of Alloys and Compounds* 493 (2010), Nr. 1-2, 549–552. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.12.153>. – DOI 10.1016/j.jallcom.2009.12.153. – ISBN 0925–8388
- [56] YIN, Chunlei ; CAO, Yuebin ; FAN, Junmei ; BAI, Liuyang ; DING, Fei ; YUAN, Fangli: Synthesis of hollow carbonyl iron microspheres via pitting corrosion method and their microwave absorption properties. In: *Applied Surface Science* 270 (2013), 432–438. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.01.044>. – DOI 10.1016/j.apsusc.2013.01.044. – ISSN 01694332
- [57] YOSHIKAWA, Noboru ; ISHIZUKA, Etsuko ; TANIGUCHI, Shoji: Heating of Metal Particles in a Single-Mode Microwave Applicator. In: *Materials Transactions* 47 (2006), Nr. 3, S. 898–902. <http://dx.doi.org/10.2320/matertrans.47.898>. – DOI 10.2320/matertrans.47.898. – ISSN 1345–9678
- [58] ZHANG, Baoshan ; FENG, Yong ; XIONG, Jie ; YANG, Yi ; LU, Huaixian: Microwave-absorbing properties of de-aggregated flake-shaped carbonyl-iron particle composites at 2-18 GHz. In: *IEEE Transactions on Magnetics* 42 (2006), Nr. 7, S. 1778–1781. <http://dx.doi.org/10.1109/TMAG.2006.874188>. – DOI 10.1109/TMAG.2006.874188. – ISBN 0018–9464
- [59] ZHANG, Tieli ; LIU, Feng ; CHEN, Wen ; WANG, Jun ; LI, Kean: Influence of intramolecular hydrogen bond of templates on molecular recognition of molecularly imprinted polymers. In: *Analytica Chimica Acta* 450 (2001), Nr. 1-2, S. 53–61. [http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670\(01\)01390-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0003-2670(01)01390-3). – DOI 10.1016/S0003–2670(01)01390–3. – ISBN 0003–2670