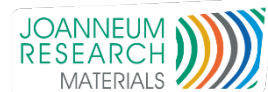


SilageSens Multiplex



Entwicklung und Einsatz von Multiplexingmethoden für optochemische Sauerstoffsensoren zum engmaschigen Monitoring der Sauerstoffkonzentration in Silageballen und laborbasierten Silierversuchen

Impressum

Projektnehmer:in: JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH
MATERIALS - Institut für Sensorik, Photonik und Fertigungstechnologien

Adresse: Franz-Pichler-Straße 30, 8160 Weiz

Projektleiter:in: DI Dr. Martin Tscherner

Tel.: +43 316 876-3418

E-Mail: martin.tscherner@joanneum.at

Kooperationspartner:in: Höhere Bundeslehr- und Forschungsanstalt für Landwirtschaft
Raumberg-Gumpenstein, Referat für Futterkonservierung und Futterbewertung

Finanzierungsstelle(n): Bundesministerium für Land- und Forstwirtschaft, Regionen und
Wasserwirtschaft

Projektlaufzeit: Jan. 2019 – Dez. 2022

1. Auflage

Fotonachweis: Cover: Martin Tscherner (JOANNEUM RESEARCH)



Weiz, 2023. Stand: 10. November 2023

Inhalt

Zusammenfassung	5
Summary	7
1 Einleitung und Beschreibung der Aufgabenstellung.....	9
1.1 Übersicht über den Projektverlauf	10
2 Optochemische Sauerstoffsensoren: Hintergrundwissen.....	12
3 Detaillierte Beschreibung der Aufgaben	24
3.1 Entwicklung und Aufbau eines Multiplexing-Systems für optochemische Sauerstoffsensoren	24
3.1.1 Optical Fiber Switch	25
3.1.2 Optoelektronische Auswerteeinheit	27
3.1.3 Multiplexing für die Temperaturmessung.....	33
3.1.4 Unterbringung der elektronischen Aufbauten in einem 19-Zoll-Gehäuse.....	35
3.1.5 Integration der Multiplexing-Konfiguration in die Systemsoftware	36
3.2 Mobile Einhausung der elektronischen Komponenten in ein „Flight-Case“	44
3.2.1 Anforderungen und Entwurf.....	46
3.2.2 Anfertigung des „Flight-Case“.....	48
3.2.3 Montage der Messanlage im „Flight-Case“	51
3.3 Herstellung und Kalibration der optochemischen Faserkabelsensoren	51
3.3.1 Sensorplättchen für die Sauerstoffmessung	51
3.3.2 Lichtleiter-Faserkabel und Sensor Front-Ends.....	55
3.3.3 Deckeladapter für Einweckgläser: Silageversuche im Labor	58
3.3.4 Kalibration der Messanlage und Sensoren.....	60
3.4 Inbetriebnahme und Einschulung des Projektpartners.....	61
4 Interpretation der Ergebnisse in messtechnischer Hinsicht.....	65
4.1 Robustheit im Betrieb.....	65
4.2 Messgenauigkeit und –Verlässlichkeit der Sauerstoffmessung	66
4.2.1 Implikationen durch die Sensoramplitude	68
4.2.2 Sensoralterung und mögliche Interpretation.....	69
4.3 Schlussfolgerungen	72
5 Abschlussbemerkungen	74
Abbildungsverzeichnis.....	76
Literaturverzeichnis	82
Abkürzungen.....	84

Zusammenfassung

Für die Qualität der Futtermittelkonservierung durch Silierung ist der Sauerstoffgehalt in der Gäratmosphäre von großer Bedeutung und bestimmt die Art der Gärung und die Stabilität des konservierten Futters. Entsprechende Untersuchungen basierten im Allgemeinen auf destruktiver Beprobung oder Simulation.

In den verschränkten Vorgängerprojekten DaFNE 101073 „Silagesensor RG“ und DaFNE 101082 „Silage-Sensor“ wurde von der HBLFA Raumberg-Gumpenstein und JOANNEUM RESEARCH erstmals der Einsatz optochemischer Sensorik für eine minimalinvasive Langzeitüberwachung des Sauerstoffgehalts im Inneren eines Grassilage-Ballens mit großem Erkenntnisgewinn demonstriert. Damals zeigte sich eine hervorragende Eignung der Methode für verschiedene Fragestellungen in der Gärungsforschung. Bzgl. der Kosteneffizienz nachteilig war dabei aber die Verwendung eines kompletten Optrodensystems (Sensor+Optoelektronik) für jeden einzelnen Messpunkt.

Um die Technologie für breite Forschungsfragestellungen zugänglich zu machen, wurde in diesem Projekt DaFNE 101357 „SilageSens Multiplex“ nun der Ansatz verfolgt, mehrere der kostengünstigen, eigentlichen Sensoren mit nur einer der teuren Optoelektroniken sequentiell auszulesen. Dazu ist ein mittels Fiber Switch automatisiertes Umschalten des optischen Pfades zwischen den bis zu 16 Sensoren und der Optoelektronik erforderlich. Umfangreiche Optimierungen der Optik, der Sensor-Front-Ends und der Anwenderfreundlichkeit der Software ergänzten die Arbeiten. Für einen niederschweligen Einsatz auch unter realen (Freiland-)Bedingungen wurde die gesamte Hardware in einem mobilen, maßgefertigten 19-Zoll Flight-Case untergebracht.

Als Konsequenz aus den Vorprojekten wurde nicht zuletzt die parallele Verwendung von Sensoren mit unterschiedlichen Messbereichen realisiert. Während Spurensensoren das Niveau des Restsauerstoffs in der Silage akkurat widerspiegeln, erfassen Sensoren mit weitem Messbereich die zeitliche Dynamik zu Beginn und Ende des Gärprozesses.

Die Messanlage wurde nach dem Aufbau der HBLFA Raumberg-Gumpenstein zur Durchführung des Schwesterprojekts DaFNE 101314 „Silagesensor2“ übergeben. Ergebnisse dazu, die mitunter die Funktionalität der Anlage zeigen, sind im zugehörigen Bericht dargestellt. Aus messtechnischer Sicht war vor allem das unerwartet ausgeprägte

Alterungsverhalten der Sensoren, v.a. in Maissilage bemerkenswert, und entsprechende Lehren für die weitere Verwendung und ggf. technische Optimierung wurden daraus gezogen.

Summary

For the quality of fodder preservation by ensiling, the oxygen level in the fermentation atmosphere is of great importance and determines the type of fermentation and the stability of the preserved feed. Corresponding investigations were generally based on destructive sampling or simulation.

In the interlinked predecessor projects DaFNE 101073 "Silage sensor RG" and DaFNE 101082 "Silage sensor", HBLFA Raumberg-Gumpenstein and JOANNEUM RESEARCH demonstrated for the first time the use of optochemical sensor technology for minimally invasive long-term monitoring of oxygen inside a bale of grass silage, with great gains in knowledge. At that time, the method showed excellent applicability for various questions in fermentation research. However, the use of a complete optrode system (sensor+optoelectronics) for each individual measuring point was disadvantageous in terms of cost efficiency.

In order to make the technology accessible for broad research questions, this project DaFNE 101357 "SilageSens Multiplex" now pursued the approach of sequentially reading out several of the low-cost actual sensors with only one of the expensive optoelectronic units. This requires an automated switching of the optical path between the up to 16 sensors and the optoelectronics by means of integrating a fibre switch. Extensive optimisation of the optics, the sensor front ends and the user-friendliness of the software interface completed the work. For low-threshold use under real (outdoor) conditions, the entire hardware was housed in a mobile, custom-made 19-inch flight case.

As a consequence of the predecessor projects, the parallel use of sensors with different measuring ranges was realised. While trace sensors accurately reflect the level of residual oxygen in the silage, sensors with a wide measuring range record the temporal dynamics at the beginning and end of the fermentation process.

After installation, the measuring system was handed over to the HBLFA Raumberg-Gumpenstein for implementation of the sister project DaFNE 101314 "Silage Sensor2". The results, which also show the functionality of the system, are presented in the corresponding report. From a metrological point of view, the unexpectedly pronounced ageing behaviour

of the sensors, especially in maize silage, was particularly remarkable, and corresponding lessons for further use and, if necessary, technical optimisation were derived.

1 Einleitung und Beschreibung der Aufgabenstellung

Die Aufgabe von JOANNEUM RESEARCH in dem gemeinsam mit der HBLFA Raumberg-Gumpenstein durchzuführenden Projekt war es, den im Rahmen der Projekte DaFNE Nr. 101073 [1] und DaFNE-Nr. 101082 [2] erfolgreich und erstmalig demonstrierten Ansatz, den Sauerstoffgehalt an verschiedenen Positionen innerhalb einer Grassilage auf optochemischem Weg nicht- bzw. minimalinvasiv und in Echtzeit zu verfolgen und aufzuzeichnen, durch Integration von Multiplexingmethoden für den Einsatz in der Gärforschung wesentlich effizienter und einfacher einsetzbar zu machen.

Durch Multiplexing soll das gleichzeitige Monitoring von bis zu 16 Messpunkten mit nur einer optoelektronischen Auswerteeinheit ermöglicht werden, was Vorteile hinsichtlich sowohl der Kosten für die Messungen (der Aufbau einer nicht am Markt erhältlichen Einheit für die Messelektronik schlägt mit mehreren tausend Euro zu Buche, während das sensitive Element – der eigentliche optochemische Sensor – im Cent- bzw. niedrigen Eurobereich angesiedelt ist) als auch der Vergleichbarkeit der Ergebnisse (alle 16 Positionen werden mit derselben optoelektronischen Auswerteeinheit ausgelesen, Messfehler durch Gleichlaufschwankungen mehrerer Einheiten werden dadurch vermieden) mit sich bringt.

Die bereits in den Vorprojekten verwendete Datenerfassungssoftware (basierend auf einer LabView-Entwicklungsumgebung) war um die Multiplexing-Konfiguration zu erweitern sowie insgesamt möglichst nutzerfreundlich zu gestalten. In Hinblick auf einen logistisch möglichst einfachen Einsatz auch im (überdachten) Freiland wurden sämtliche elektronische Komponenten inklusive dem Messlaptop in einer robusten, mobilen Einhausung („19-Zoll Flight-Case“), die speziell auf die Anwendung abgestimmt und gemäß den Anforderungen angefertigt worden war, untergebracht.

Schlussendlich wurde die Anlage der HBLFA Raumberg-Gumpenstein für die Durchführung von Messreihen an Silagen zur Verfügung gestellt und die Mitarbeiter für die Verwendung entsprechend eingewiesen: die Anwendung in agrarwissenschaftlicher Hinsicht oblag dem Projektpartner HBLFA Raumberg-Gumpenstein und ist in einem entsprechenden Projekt „Silagesensor2“, DaFNE-Nr. 101314 [3], abgebildet. JOANNEUM RESEARCH unterstützte dabei beim Setup von ersten Silierversuchen, der Wartung und Administration der

automatisierten Datenaufzeichnung und –übermittlung sowie der Darstellung und Interpretation von Messdaten.

Auf die beiden, in den Jahren 2016 und 2017 durchgeführten Projekte DaFNE Nr. 101073 [1] und DaFNE-Nr. 101082 [2] wird im Folgenden an mehreren Stellen Bezug genommen. Der Verweis erfolgt an den entsprechenden Stellen unter der Bezeichnung „Vorprojekt“.

1.1 Übersicht über den Projektverlauf

Die technischen Ziele des Projektes wurden im Zuge der Bearbeitung erreicht, und es konnte der HBLFA Raumberg-Gumpenstein ein System zur Verfügung gestellt werden, das sich für die beabsichtigte systematische Beforschung von Fermentationsdynamiken in Futtermittelsilagen sowohl im Labor als auch unter realen Rahmenbedingungen gut eignet. Auch wurden viele neue Detailerkennnisse in dem von JOANNEUM RESEARCH an sich lange beforschem Gebiet der optochemischen Sauerstoffsensorker erworben und ergänzen nun die Expertise.

Im Projektverlauf nicht vorhergesehene technische Herausforderungen, insbesondere die faseroptische Ankopplung betreffend, konnten zufriedenstellend gelöst werden. Diese führten aber – zwar nicht alleine, sondern zusammen mit einer Zahl anderer Ursachen im nicht-technischen Bereich – zu nicht unwesentlichen Abweichungen gegenüber der ursprünglichen Projektplanung in zeitlicher Hinsicht.

So konnte das Projekt wegen Verzögerungen im Genehmigungsverfahren erst um 4 Monate verspätet starten, auch die Lieferung einer wesentlichen, bereits zu Beginn benötigten Komponente (Fiber Switch) verzögerte sich gegenüber den ursprünglichen Angaben des Lieferanten. Damit fiel der „technisch mögliche“ Start der Projektbearbeitung mit einer Phase erheblicher Arbeitsbelastung maßgeblicher Mitarbeiter durch mehrere andere Projekte zusammen. Obwohl ambitioniert getaktet, wäre die Projektbearbeitung in den vorangegangenen Monaten davon nicht oder nicht in diesem Ausmaß betroffen und mit der ursprünglichen Planung vereinbar gewesen. Aus technischen Blickwinkel verlief die Umsetzung des Vorhabens anfangs auch ohne größere Probleme und wie vorgesehen, lag aber – wie skizziert – im Zeitplan zurück, und es bestand die Absicht, Verzögerungen durch eine Umplanung im Ablauf wieder aufzuholen. Nach Legen des Zwischenberichts

manifestierte sich in der Erprobung allerdings das Erfordernis einer doch unerwartet umfangreichen Anpassung der Optik an die im Fiber Switch verbauten, dünneren Lichtleiterfasern als im Vorprojekt verwendet. Dadurch verzögerte sich die Fertigstellung der Messanlage weiter und wurde in dieser Phase zudem noch durch die starken Einschränkungen der Möglichkeiten zur Laborarbeit rund um den ersten Corona-Lockdown deutlich erschwert.

In Summe ergaben sich durch die genannten Umstände und die enge (und auch vorgesehene) Verflechtung mit dem Schwesterprojekt „Silagesensor2“ [3] doch signifikante Abweichungen zum ursprünglichen Zeitplan. Es wurden letztlich beim Projektpartner die Silierversuche auch nicht in allen ursprünglich geplanten Varianten durchgeführt, wodurch die Datengrundlage für die messtechnische Bewertung etwas kleiner ausfiel als ursprünglich erwartet.

Abschließend sei aber betont, dass der Projekterfolg dadurch zu keiner Zeit als gefährdet anzusehen war, wie es die erreichten Projektziele unterstreichen und belegen, und einer Verwendung der nach wie vor betriebsbereiten Messanlage für die weitere Beforschung von Silagen steht technisch nichts entgegen.

2 Optochemische Sauerstoffsensoren: Hintergrundwissen

Das Thema „Optochemische Sensorik“ erlebte seine Geburtsstunde wohl im Jahr 1919 mit der Arbeit von Stern und Volmer [4] und wird seit spätestens etwa 3 Jahrzehnten weltweit intensiv und für unterschiedlichste Anwendungsfelder beforscht. So gibt es mittlerweile zahlreiche wissenschaftliche Publikationen auf diesem ausgesprochen multidisziplinären, riesigen Gebiet, das Thematiken aus Chemie, Quantenphysik, Elektronik, Messtechnik und oft auch Biochemie und Biologie auf sich vereint. Einen Überblick bieten Lehrbücher bzw. Nachschlagewerke [5, 6] oder auch Reviews [7, 8]. Für bereits zusammengefasstes Hintergrundwissen mit fokussiertem Bezug zu den auch im vorliegenden Projekt behandelten Thematiken sei vor allem auf den Abschnitt 2 der Dissertation des Autors dieses Berichts [9] verwiesen.

Im Folgenden soll die sehr komplexe Thematik der optochemischen Sensorik mit Fokus auf die Sauerstoffdetektion bestmöglich verschlankt wiedergegeben werden und dennoch ein weitgehendes Verständnis der im Bericht beschriebenen Aufgabenstellung und damit einhergegangener Probleme ohne weitere Konsultation externer Quellen ermöglichen.

Optochemische Sauerstoffsensoren basieren im Kern auf speziellen Phosphoreszenzfarbstoffen, die im Messsystem die Funktion eines sogenannten Indikators übernehmen. Diese Farbstoffmoleküle gehen bei Anregung durch Licht geeigneter Wellenlänge (in der gegenständlichen Anwendung mit grünem Licht, 507 nm) in einen sogenannten „angeregten Zustand“ über, in dem sie eine gewisse, im Durchschnitt als „Lebensdauer“ oder „Abklingzeit“ bezeichneten Zeitdauer verharren. Bei Rückkehr in den Grundzustand emittieren die angeregten Farbstoffmoleküle (meist) wieder Licht, das aber zwingend von längerer Wellenlänge ist als die Anregung (in der gegenständlichen Anwendung rotes Licht mit einer Wellenlänge von 650 nm; der Wellenlängenunterschied zwischen Anregung und Emission wird als „Stokes Shift“ bezeichnet).

In der Praxis wird ein optochemischer Sensor in der Regel dadurch gebildet, dass ein solcher, geeigneter Indikatorfarbstoff zusammen mit einem Polymer in einem Lösungsmittel gelöst und als eine Art „Lack“ auf einen Träger aufgebracht wird. Dem Polymer, das die „Matrix“ bildet, kommt dabei eine ebenso entscheidende Rolle zu wie dem Indikatorfarbstoff selbst:

es muss den Farbstoff vollständig lösen, d.h., die einzelnen Moleküle voneinander getrennt „beherbergen“ können, und auch der Sauerstoff, den man messen möchte, muss sich in der Matrix auf definierte Weise beweglich sein. Es sei angemerkt, dass auch andere Materialien wie etwa Sol-Gel-Systeme als Matrix Anwendung finden, darauf wird hier nicht näher eingegangen.

Aufgrund der großen Zahl an Indikatormolekülen in einem (makroskopischen) optochemischen Sensor sind die chemisch-physikalischen Vorgänge am besten in ihrer statistischen Gesamtheit zu betrachten. So lässt sich bei der Messung der Phosphoreszenz nach Anregung (z.B. mit einem Lichtpuls) nun ein exponentieller Abfall des emittierten Lichts beobachten, und es lässt sich dafür eine exakt bestimmbare „Abklingzeit“ oder „Phosphoreszenzlebensdauer“ angeben – die Zeit, die nach der Anregung verstreicht, bis die Intensität des emittierten Lichts auf den 1/e-ten Teil abgeklungen ist (siehe dazu Formel 1). Phosphoreszente Farbstoffe, die als Sauerstoffindikatoren Anwendung finden, haben typischerweise „native“ Abklingzeiten im Bereich von 10 µs bis zu einigen ms (dem gegenüber liegen die Abklingzeiten bei der Fluoreszenz im Bereich von lediglich wenigen ns).

$$I(t) = I_0 \cdot e^{-t/\tau}$$

$I(t)$	luminescence intensity at time t
I_0	luminescence intensity at t=0
t	time
τ	luminescence lifetime

Formel 1: Der Intensitätsabfall der Phosphoreszenz folgt nach pulsformiger Anregung einem exponentiellen Verlauf

Neben dem „strahlenden“ Übergang zurück in den Grundzustand (Abbildung 1 zeigt ein sogenanntes Jablonski-Diagramm, in dem die quantenphysikalischen Zusammenhänge graphisch dargestellt sind) gibt es eine Reihe weiterer Mechanismen, nach denen die angeregten Moleküle in den Grundzustand zurückkehren können – auf die meisten soll hier nicht im Detail eingegangen werden. Festgehalten werden soll zunächst jedoch, dass die Intensität der beobachtbaren Phosphoreszenzemission durch strahlungslose Übergänge abnimmt, umso mehr, je größer der Anteil der strahlungslosen Übergänge in Relation zu den strahlenden Übergängen ist. Hierzu wurde wiederum die Kenngröße

„Quantenausbeute“ definiert. Eine Quantenausbeute von 1 bedeutet, dass jedes für eine Anregung absorbierte Photon zu einem Phosphoreszenz-Photon führt.

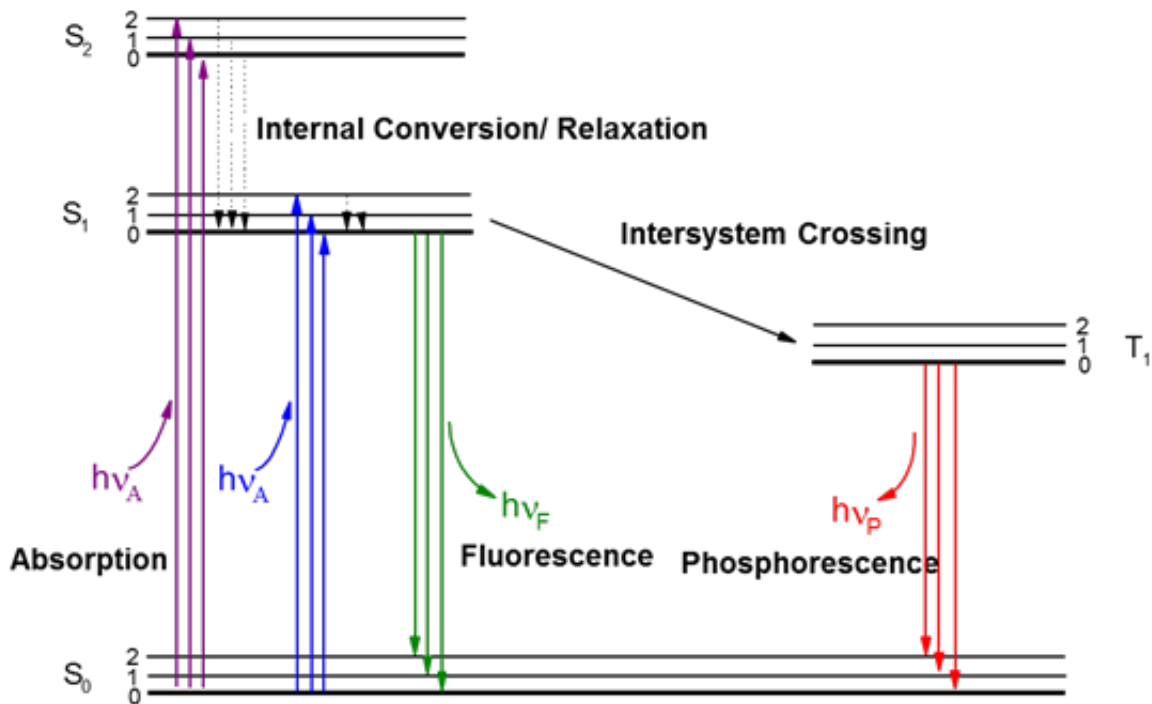


Abbildung 1: Ein „Jablonski-Diagramm“ im Allgemeinen beschreibt die quantenphysikalischen Zusammenhänge anhand der Energielevels in einem Farbstoffmolekül und den Übergängen zwischen den Levels. Das abgebildete Diagramm fokussiert auf Anregung und Emission und beschreibt den quantenphysikalischen Unterschied zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Die Abklingzeit des angeregten Zustandes ist bei der Phosphoreszenz um ein vielfaches länger (μs bis ms) als bei Fluoreszenz (typischerweise ns).

Im Kontext optochemischer Sauerstoffsensoren ist nun besonderes Augenmerk auf einen der zahllosen Mechanismen für strahlungslose Übergänge zu legen: Sauerstoff besitzt (als eines von wenigen Molekülen) bei Kollision mit den Farbstoffmolekülen die Fähigkeit, die angeregten Zustände zusätzlich zum ohnehin und mit gleichbleibender Wahrscheinlichkeit erfolgenden „strahlenden Zerfall“ strahlungslos zu „löschen“ (engl. „quenching“). Quenching wirkt sich auf die Beobachtung durch technisch einfach realisierbare Weise wiederum nur als statistischer Prozess in seiner Gesamtheit aus: durch das Kollisionsquenching wird die Zahl der Farbstoffmoleküle im angeregten Zustand quasi „von außen“ zusätzlich zum „strahlenden Zerfall“ verringert – der angeregte Zustand wird also

zusätzlich „depopuliert“ – ohne dass im zusätzlichen Prozess Licht emittiert wird. Die Depopulation führt nun einerseits zur Reduktion der Intensität der Emission (die beobachtete Quantenausbeute verringert sich), andererseits durch das Wirken des zusätzlichen Prozesses aber auch zu einem „schnelleren Entleeren“ des angeregten Zustands (die Abklingzeit wird verringert). Das Jablonski-Diagramm in Abbildung 2 beschreibt diese Zusammenhänge, die sich in weiterer Folge mathematisch wie in Formel 2 und Formel 3 abbilden lassen.

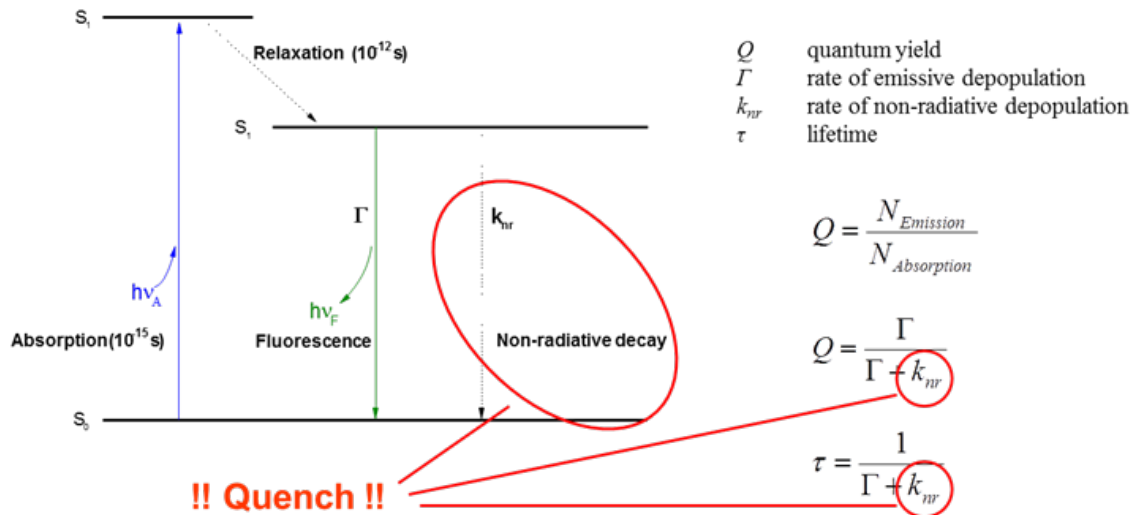


Abbildung 2: Die strahlungslose Deaktivierung der angeregten Zustände durch Sauerstoffmoleküle verringert sowohl die Quantenausbeute (Intensität) als auch die

Lebensdauer (Abklingzeit) der Phosphoreszenzemission, wie anhand des abgebildeten Jablonski-Diagramms illustriert werden soll.

(A)	$\tau_0 = \frac{1}{\gamma}$	τ_0	unquenched lifetime
		γ	decay rate in absence of quencher
		τ	quenched lifetime
		k_q	bimolecular quenching constant
		$[Q]$	concentration of quencher

(B)	$\tau = \frac{1}{\gamma + k_q [Q]}$		
-----	-------------------------------------	--	--

Formel 2: Die Abklingzeit in Abwesenheit und Gegenwart eines Quenchers

$\frac{\tau_0}{\tau} = 1 + k_q \tau_0 [Q] = \frac{F_0}{F}$	τ_0	unquenched lifetime
	τ	quenched lifetime
	k_q	bimolecular quenching constant
	$[Q]$	concentration of quencher
	F_0	unquenched luminescence intensity
	F	quenched luminescence intensity

Formel 3: Die Gleichwertigkeit einer Abnahme der Intensität und Abnahme der Abklingzeit als Ergebnis des Quenchings.

Das Ausmaß der beiden miteinander verschränkten Effekte hängt nun direkt davon ab, wie oft (in der statistischen Gesamtheit) es zu Kollisionen zwischen Sauerstoffmolekülen und den angeregten Farbstoffmolekülen kommt. Die Häufigkeit bzw. Wahrscheinlichkeit der Kollisionen steigt, wenn...:

1. ...der Sauerstoffpartialdruck (d.h. die Zahl der Sauerstoffmoleküle pro Volumen) in der Umgebung steigt. Über diesen Zusammenhang wird der Sauerstoffgehalt messbar.
2. ...die Temperatur steigt. Bei höherer Temperatur intensiviert sich die molekulare Bewegung der Sauerstoffmoleküle, und es kommt häufiger zu Kollisionen zwischen Farbstoff und Sauerstoff. Optochemische Sauerstoffsensoren zeigen daher eine ausgeprägte Abhängigkeit ihrer Kennlinie (insbesondere ihrer Steilheit) von der Temperatur, und für eine akkurate Berechnung der Sauerstoffkonzentration ist die möglichst genaue Kenntnis der Temperatur erforderlich.

3. ...Löslichkeit und/oder Beweglichkeit des Sauerstoffs im Matrixpolymer, das den Phosphoreszenzfarbstoff beherbergt, steigt. Die Permeationseigenschaften des Matrixpolymers nehmen somit unmittelbar Einfluss auf die Steilheit der Kennlinie des Sensors (und somit auf seine Empfindlichkeit). Für Spurensensoren werden bei gleichem Farbstoff somit bevorzugt sehr permeable lösliche Matrixpolymere (TeflonAF, HyflonAD, Silikone) verwendet, während Sensoren für einen weiten Messbereich auf weniger durchlässigen Polymeren (Polystyren, Polyetherimid, Polysulfon, etc...) beruhen (siehe dazu auch Abbildung 27).
4. ...die native Abklingzeit des Phosphoreszenzfarbstoffes steigt. Je länger dessen Moleküle „ungestört“ im angeregten Zustand zu verharren vermögen, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit, durch Kollision mit einem Sauerstoffmolekül strahlungslos deaktiviert zu werden. Farbstoffe für die Spurenmessung (z.B. Pd-TFPP) haben daher meist sehr lange native Abklingzeiten (Pd-TFPP: $\sim 1650 \mu\text{s}$) und werden schon von moderaten Sauerstoffgehalten fast vollständig gequench, während Farbstoffe für weitere Messbereiche (z.B. Pt-TFPP, $\sim 70 \mu\text{s}$) kürzere native Abklingzeiten aufweisen.

Für die Sauerstoffmessung genutzt wird der unter Punkt 1. beschriebene Zusammenhang. Dies kann wiederum auf zwei verschiedene Arten erfolgen, da Quenching durch Sauerstoff sowohl die Quantenausbeute (\sim Intensität der Emission) als auch die Abklingzeit der Phosphoreszenz verringert:

1. Messung der Intensität: diese ist in erster Näherung apparativ einfach zu bewerkstelligen, aber sehr störanfällig, da Variationen in der optischen Ankopplung, Intensitätsschwankungen der Anregungsquelle, Ausbluten von Farbstoff aus der Matrix, Photobleichung des Farbstoffs usw. unmittelbar in das Messergebnis eingehen und die Qualität der Messung somit stark beeinträchtigen. Außerdem ist eine exzellente spektrale Trennung zwischen Anregung und Emission, z.B. durch Spektralfilter, erforderlich.
2. Messung der Abklingzeit: Diese ist - in erster Näherung - vollkommen unabhängig von allen unter a. beschriebenen Effekten, aber apparativ aufwendiger.

Trotz des höheren Aufwands wird in der Praxis fast ausschließlich auf die Zeitdomäne, d.h. auf die Bestimmung der Abklingzeit abgestellt, für die es wiederum zwei grundsätzliche Möglichkeiten gibt:

- a) Direkte Abklingzeitmessung: dabei wird die Phosphoreszenz angeregt und dann die Anregung rasch und vollständig abgeschaltet (z.B. durch Blitzlicht). Nach dem

Abschalten wird nun mit hoher Frequenz die Intensität der Phosphoreszenz aufgezeichnet und der exponentielle Verlauf mit einer mathematischen Funktion modelliert, woraus sich dann die Abklingzeit ergibt. Aus der Abklingzeit lässt sich wiederum der Sauerstoffgehalt errechnen. Die direkte Abklingzeitmessung bietet Vorteile bzgl. ihrer „direkten Erklärbarkeit“, auch lässt sich damit störende Untergrundfluoreszenz (welche nahezu immer sehr kurze Abklingzeiten im ns-Bereich aufweist) leichter vom Nutzsignal (mit vielfach längerer Abklingzeit im μ s- oder gar ms-Bereich) trennen. Allerdings ist sie hinsichtlich der Anforderungen an die Geschwindigkeit der Auswertelektronik wesentlich anspruchsvoller und setzte sich erst mit Aufkommen schnellerer AD-Wandler und Mikroprozessoren in der Breite durch.

- b) Phasenfluorimetrie: Hierbei wird die Abklingzeit auf indirektem Weg bestimmt bzw. zur Berechnung des Sauerstoffgehalts herangezogen. In diesem Verfahren erfolgt die Anregung nicht durch einen diskreten Lichtpuls, sondern durch Licht, das mit geeigneter (auf die native Abklingzeit des Farbstoffs abgestimmter) Frequenz moduliert ist. Die Phosphoreszenzemission zeigt daraufhin ebenso einen modulierten Verlauf – dieser ist gegenüber der Anregung aber um einen Phasenwinkel Φ verschoben (verzögert), und der Phasenwinkel ist wiederum eine direkte Funktion der Abklingzeit (siehe Abbildung 3). Mathematisch ist die Phasenmessung wesentlich komplizierter zu beschreiben, die apparative Umsetzung allerdings ist wesentlich einfacher. Zur Bestimmung des Phasenwinkels kommen als „Synchronemulatoren“ oder „Lock-In-Verstärker“ bezeichnete Schaltungen zum Einsatz, welche in der Radio- und Fernsehtechnik seit langem im Einsatz sind. Nachteilig am Verfahren ist allerdings die Schwierigkeit, eine Überlagerung vom Nutzsignal durch eine „parasitäre“ Untergrundfluoreszenz überhaupt erkennen, geschweige denn auf einfache Weise kompensieren zu können.

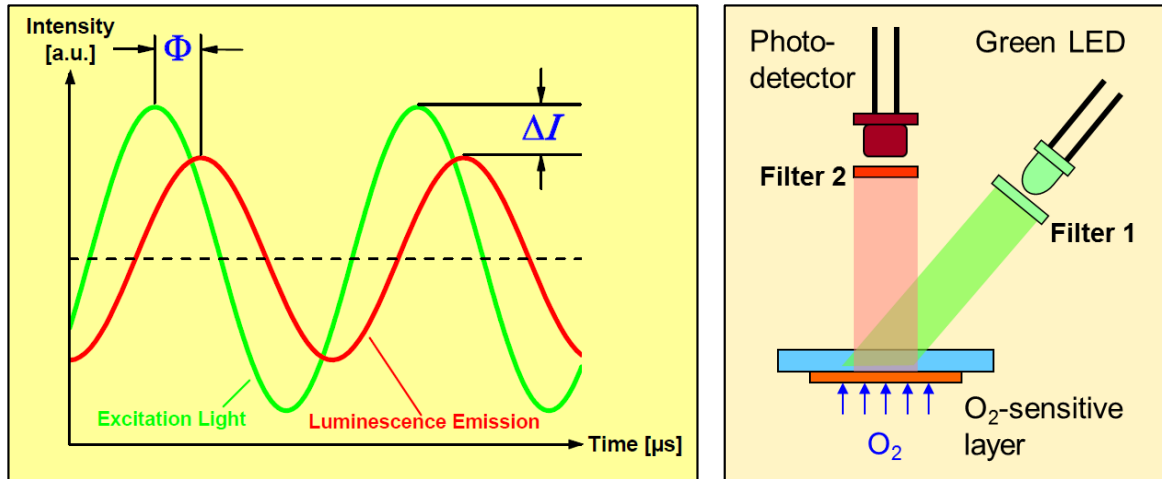


Abbildung 3: Bei der Phasenfluorimetrie wird die Phosphoreszenzabklingzeit des Indikators indirekt den Umweg einer Phasenverschiebung zwischen modulierter Anregung und in der Folge ebenso modulierter Emission gemessen (links). Analog zur Abklingzeit nimmt mit zunehmendem Quenching durch Sauerstoff auch die Intensität der Emission ab. Das Verfahren erlaubt die Verwendung einfacher elektronischer Komponenten wie LEDs und Photodioden, wie im stark vereinfachten Prinzipschema (rechts) dargestellt.

Bei der verwendeten Phasenfluorimetrie wesentlich ist ein ausreichend großer Abstand der Intensität des Nutzsymbols („Amplitude“) gegenüber dem unweigerlich auftretenden „Untergrund“ (das Signal, das im Betrieb ohne das Anbringen eines phosphoreszenten Sensorplättchens erfasst werden würde). Das Untergrundsignal wird einerseits durch die Summe „echter“ photophysikalischer Effekte („kurzlebige“ Fluoreszenz biologischen Materials, Fluoreszenz optischer Komponenten wie Linsen, Glasfasern etc.) andererseits auch rein elektronisch/schaltungstechnisch verursachter Artefakte gebildet. Nutzsymbols (die Phosphoreszenz des Sauerstoffsensors) und Untergrundkomponenten bilden über eine Vektoraddition den von der Auswerteelektronik erfassten Phasenwinkel. Je schwächer das Nutzsymbols im Vergleich zum Untergrund wird, desto stärker wird der gemessene Phasenwinkel von letzterem beeinflusst und damit die Messung verfälscht (siehe Abbildung 4).

Speziell für den Analyten Sauerstoff eine unüberschaubare Zahl an Indikatorfarbstoffen für verschiedenste Anwendungen und Empfindlichkeitsbereiche und mit verschiedensten spektralen und chemischen Eigenschaften entwickelt wurden und nach wie vor werden [7]. So gibt es auch an der TU Graz intensive Forschung dazu, u.a. zur kovalenten Immobilisierung der Indikatoren in der Matrix zur Verbesserung der Stabilität der daraus

geformten Sensoren [8]. Im gegenständlichen Projekt wurde die Sauerstoffmessung über indirekte Bestimmung der Abklingzeit mittels Phasenfluorimetrie am Sensorfarbstoff Platin(II)-5,10,15,20-tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-porphyrin (auch in der Literatur meist kurz als „PtTFPP“ bezeichnet) ermittelt. Dieser Indikator (Struktur in Abbildung 5) besitzt eine native, ungequenchete Abklingzeit von etwa 70 μ s, die optimale Modulationsfrequenz der Anregung dafür liegt bei ca. 4500 Hz. Bei vollständig ungequenchter Phosphoreszenz (völlige Abwesenheit von Sauerstoff) wird damit ein Phasenwinkel im Bereich von 60 Grad gemessen.

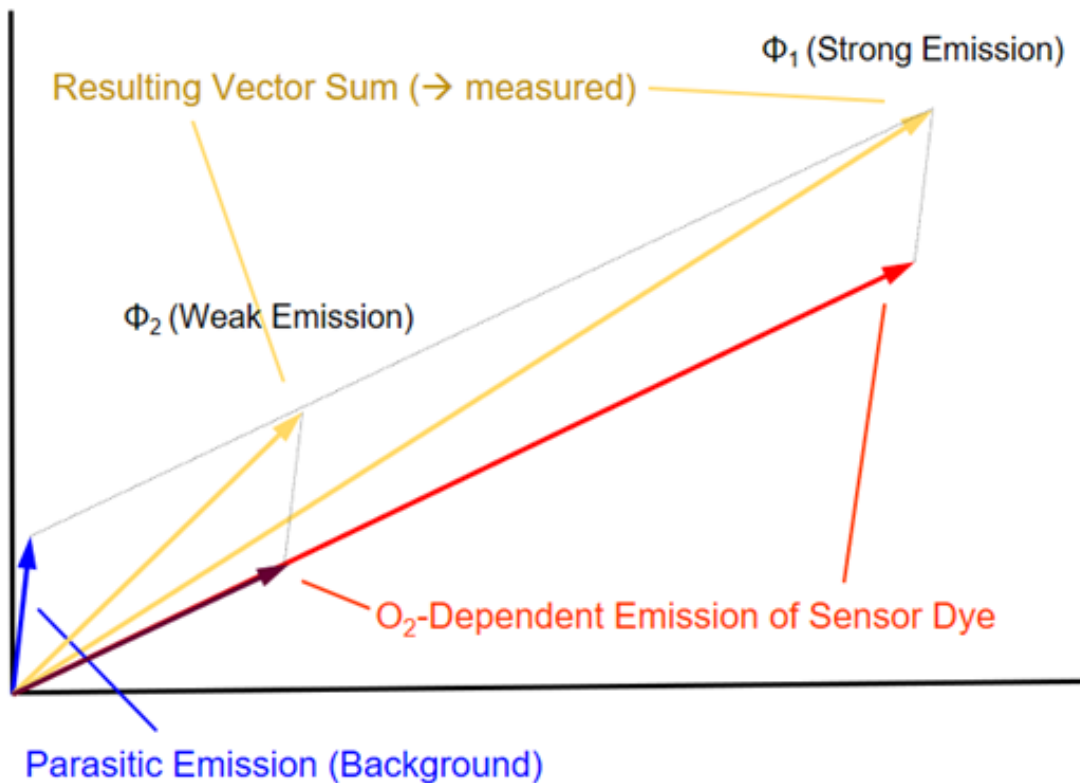


Abbildung 4: Der Zusammenhang zwischen der Intensität der Phosphoreszenz des Indikators (Nutzsignal) im Verhältnis zur parasitären Untergrundfluoreszenz (z.B. von biologischem Material) und dem Grad der Verfälschung der Messung.

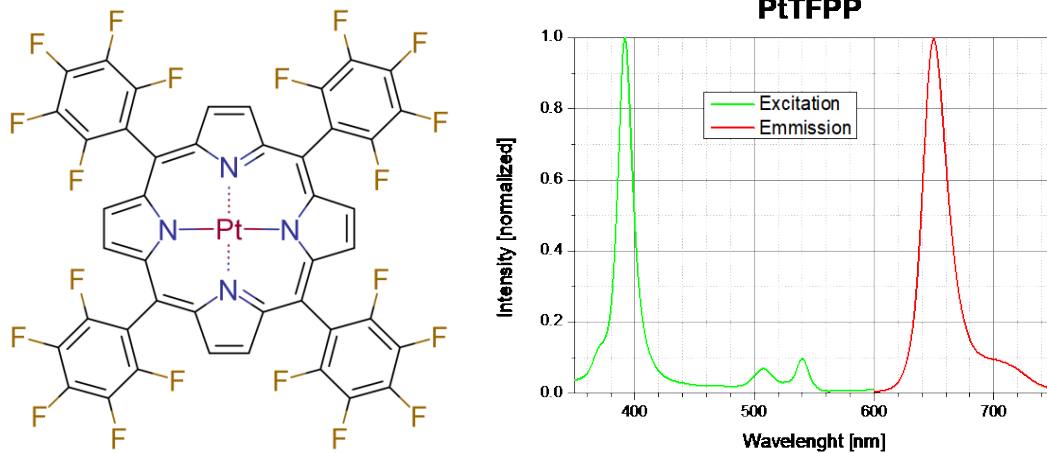


Abbildung 5: Der verwendete Sensorfarbstoff Platin(II)-5,10,15,20-tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-porphyrin („PtTFPP“) gehört zu den am besten beforschten und bewährtesten Phosphoreszenzfarbstoffen für die Sauerstoffdetektion. Obwohl die Absorptionsbande bei 540nm nur etwa ein Zehntel der Quanteneffizienz der Bande bei 390 nm aufweist, wird dennoch im blau-grünen Spektralbereich angeregt, da so Bleicheffekte durch die energiereiche UV-Strahlung vermieden sowie parasitäre Emissionen besser umgangen werden. Die Emission erfolgt im roten Bereich bei 650 nm. Spektroskopiedaten aus [10].

Es sei an dieser Stelle angemerkt, dass der Phasenwinkel sich durch Quenching (d.h. bei zunehmendem Sauerstoffgehalt) verringert. Das Signal ist bis zu einem Phasenwinkel von ca. 20 Grad gut für die Sauerstoffmessung nutzbar, bei noch kleineren Phasenwinkeln werden die Ergebnisse wegen der dann schon sehr flachen Kennlinie rasch ungenau, mitunter auch wegen der gleichzeitigen Abnahme der Intensität und der damit einhergehenden zusätzlichen Verfälschung wie oben beschrieben. Der Messbereich lässt sich zwar durch die Verwendung verbesserter Kennlinienmodelle wie dem im Projekt verwendeten 2-Komponenten-Stern-Volmer Modell (Formel 4) [11] durch die verbesserte Kurvenanpassung bei höheren Konzentrationen erweitern, dem sind aber ebenfalls Grenzen gesetzt (siehe dazu auch Abbildung 6). Die verbesserte Kurvenanpassung erfordert allerdings die Einführung eines zusätzlichen Kalibrationsparameters.

Um nun sowohl den gesamten Messbereich bis zur Luftsättigung abdecken als auch den Spurenbereich mit großer Auflösung erfassen zu können, wurde der Farbstoff in zwei verschiedene Polymermatrices formuliert:

- a) Polystyren: weist eine moderate Sauerstoffbeweglichkeit auf und eignet sich mit diesem Farbstoff hervorragend als Weitbereichsensor
- b) HyflonAD: weist eine sehr hohe Sauerstoffbeweglichkeit auf und ergibt mit diesem Farbstoff einen Spurensensor für Bereiche von 0 – max. 5% Sauerstoff.

Die Kennlinien beider Sensortypen sind in Abbildung 27 gezeigt, mit temperaturabhängigen Parametern wie in Abbildung 17 ersichtlich.

$$\frac{\Phi}{\Phi_0} = \frac{f_0}{1 + K_0 \cdot p_{O_2}} + \frac{1 - f_0}{1 + K_1 \cdot p_{O_2}}$$

p_{O_2}	oxygen partial pressure
Φ	measured phase shift
Φ_0	phase shift at the absence of oxygen
K_1	component 1 Stern-Volmer constant
K_2	component 2 Stern-Volmer constant
f_0	false-light constant

Formel 4: Das 2-Komponenten Stern-Volmer-Modell zur Umrechnung des Phasenwinkels in eine Sauerstoffkonzentration. Die verbesserte Genauigkeit in einem erweiterten Messbereich wird durch die Einführung eines zusätzlichen Kalibrationsparameters erkauft.

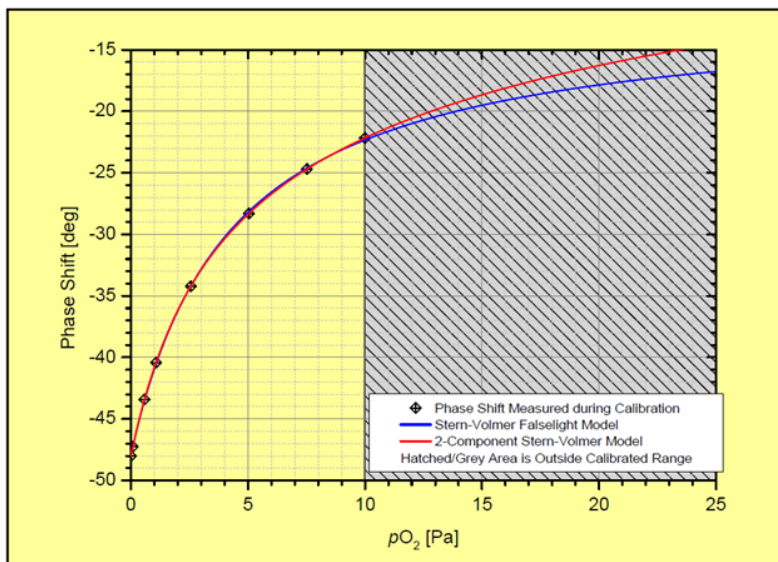


Abbildung 6: Ein Vergleich zwischen dem einfacheren Stern-Volmer Falselight-Modell (3 Parameter) und dem besseren, aber aufwendigeren 2-Komponenten Stern-Volmer Modell (4 Parameter). Die Unterschiede in der Genauigkeit äußern sich vor allem bei höheren

Konzentration, wo zudem die Kennlinie der optochemischen Sensoren durch ihren flachen Verlauf schon flach verläuft.

3 Detaillierte Beschreibung der Aufgaben

3.1 Entwicklung und Aufbau eines Multiplexing-Systems für optochemische Sauerstoffsensoren

Übergeordnetes Ziel des Projektes war es, eine Messumgebung für effiziente Beforschung an Silagevorgängen über die Parameter Sauerstoffgehalt und Temperatur bereitzustellen. Dazu bedarf es der kontinuierlichen Datenerfassung an mehreren Messpunkten über einen längeren Zeitraum, z.T. über Wochen und Monate hinweg. Dass optochemische Sauerstoffsensoren, insbesondere, wenn sie über Lichtleiterkabel optisch angebunden sind, für diese Aufgabe grundsätzlich hervorragend geeignet sind, konnte in den gemeinsamen Vorprojekten (DaFNE Nr. 101073 und DaFNE-Nr. 101082) mit großem Erfolg gezeigt werden.

Ein bedeutender Nachteil in der Art der Durchführung lag aber im Umstand begründet, dass bei diesem Proof-of-Concept jede Messstelle an eine eigene optoelektronische Auswerteeinheit angebunden war. In der benötigten Form als Eigenentwicklung von JOANNEUM RESEARCH kommerziell nicht erhältlich und als Einzelstücke aufwendig vor allem im optischen Aufbau implizierten die verfügbaren Auswerteeinheiten somit die maximal mögliche Zahl der Messstellen während eines Experiments. Zudem war der Gleichlauf der Einheiten durch den manuellen Aufbau unbefriedigend.

Im gegenständlichen Projekt wurde nun der Ansatz verfolgt, durch sequentielles „Umschalten“ des optischen Pfades zwischen einer einzigen Optoelektronik und max. 16 voneinander unabhängigen Messstellen (jede davon mit einem optochemischen Sauerstoffsensor versehen) ein „Multiplexing“ zu erwirken: dabei wird jede der 16 Messstellen nacheinander von ein- und derselben Optoelektronik ausgelesen, und die Daten werden von der Software den einzelnen Messkanälen zugeordnet, aufgezeichnet und dargestellt.

Der im Projekt angestrebte Hauptvorteil dieses Aufbaus liegt in der Kosteneffizienz (es ist lediglich eine optoelektronische Auswerteeinheit aufzubauen) in Kombination mit der raschen Skalierbarkeit der Versuche auf bis zu 16 Messstellen. Darüber hinaus stellt sich die

Frage nach dem Gleichlauf mehrerer Optoelektroniken von vornherein nicht. Die zeitliche „Dichte“ der Messwertaufzeichnung ist für die Dynamik der Silageexperimente noch immer bei weitem ausreichend, auch wenn sich bis zu 16 Messstellen die verfügbaren Zeitscheiben der Optoelektronik quasi „teilen“ müssen.

Die Ausführung aller technischen Aufbauten sollte derart gestaltet sein, dass ein robuster Betrieb auch unter überdachten Freilandbedingungen gewährleistet ist, einschließlich einfacher Bedienbarkeit (Setup der Experimente, Konfiguration der Software) und regelmäßiger automatischer Übermittlung aufgezeichneter Messdaten.

Die technischen Projektziele wurden erreicht, wenngleich der Entwicklungsaufwand manche Detailspekte betreffend unterschätzt und der Projektfortschritt nicht zuletzt in der ersten Pandemiesaison erheblich verlangsamt wurden.

3.1.1 Optical Fiber Switch

Um das Signal von bis zu 16 voneinander unabhängigen optochemischen Sensoren mit nur einer optoelektronischen Ausleseinheit quasi-simultan erfassen zu können, ist die automatisierte Umschaltung des optischen Pfades zwischen Ausleseinheit und den Sensoren erforderlich. Dem Projekt zugrunde lag der Gedanke, diese Umschaltung mittels eines „Optical Fiber Switch“ zu bewerkstelligen. Solche Geräte werden üblicherweise in der Telekommunikationstechnik, aber auch in wissenschaftlichen Anwendungen (u.a. im Medizinbereich) eingesetzt. Eine Kombination mit optoCHEMISCHEN Sensoren ist unserer Kenntnis nach bislang nicht gezeigt worden.

Nach intensiven Recherchen bereits vor Projektanbahnung fiel die Wahl auf einen Fiber Switch des Herstellers LEONI Fiber Optics (Modell „MOL 1x16“) mit folgenden Spezifikationen:

- Wellenlänge: VIS/ IR
- Lichtleiter: Silica, 400µm
- Numerische Apertur: 0.37 (Entspricht einem Akzeptanzwinkel von 21.7°)
- Einfügedämpfung typ.: 1,4 dB
- Wiederholbarkeit: < 0,03 dB
- Übersprehdämpfung: > 45dB
- Schaltzeit: < 15 ms
- Garantierte Lebensdauer: > 100.000.000 Schaltzyklen

- Interface: RS232

Während die Schaltgeschwindigkeit für die gegenständliche Anwendung bei weitem ausreicht, wurde großer Wert auf eine geringe Einfügedämpfung, hohe Übersprechdämpfung, gute Wiederholbarkeit der Schaltvorgänge, möglichst große numerische Apertur, hohe erwartete Lebensdauer sowie ein einfaches Kommunikationsprotokoll gelegt. Das ausgewählte Modell weist die beste verfügbare Kombination all dieser Eigenschaften auf und ist zudem in einem 2HE 19-Zoll-Gehäuse, bestens geeignet für die Rackmontage, untergebracht (siehe Abbildung 7).



Abbildung 7: Der für das Projekt erworbene Fiber Switch (untergebracht in einem 19-Zoll-Aluminiumgehäuse) erlaubt das automatisierte, schnelle Umschalten des optischen Pfades zwischen der optoelektronischen Auswerteeinheit (im Bild für erste Tests noch im schwarzen Gehäuse aus dem Vorprojekt untergebracht) und bis zu 16 Anschlüssen für faseroptische Sensoren (die Positionen 1-4 sind im Bild zu Testzwecken mit 1000 μm PMMA-Lichtleitern belegt, die restlichen Anschlüsse mit Staubschutzkappen versehen).

Aufgrund des recht einfach gestalteten Kommunikationsprotokolls verlief die Programmierung der Treiberrouitinen zur Ansteuerung rasch und reibungslos. Tests ergaben eine rasche und verlässliche Umschaltung des optischen Pfades, das auch akustisch durch ein leises, aber markantes „Klacken“ kontrollierbar ist.

Nicht ganz optimal ist der im Gerät verbaute Lichtleiterdurchmesser von 400 μm – sowohl die faseroptischen Sensoren als auch die optoelektronische Auswerteeinheit bauten im Vorprojekt auf mechanisch sehr flexiblen Lichtleitern aus PMMA mit einem Durchmesser

von 1000 µm auf: zum Einen sind diese sogenannten „Polymer Optical Fibers“ sind praktisch nur in diesem Durchmesser verfügbar, zum Anderen erfordert aber vor allem die optische Ankopplung an Sensoren oder optische Elemente wesentlich weniger Präzision und ist somit bedeutend einfacher zu bewerkstelligen. An den Übergängen zwischen Lichtwellenleitern verschiedenen Durchmessers kommt es aber zwangsläufig zu nicht unbedeutenden Lichtverlusten, die in ihrem Ausmaß allerdings unterschätzt wurden.

Von Bestellung und Erwerb eines faseroptischen Schalters mit 1000 µm-Lichtwellenleitern wurde wegen der zu erwartenden erheblich höheren Kosten und der deutlich längeren Lieferzeit abgesehen (ein solcher Faserdurchmesser wird nur auf Kundenwunsch verbaut und entspricht nicht dem Standard-Lieferprogramm des Herstellers). Erste Laborerprobungen nährten die Hoffnung, dass sich die Lichtverluste durch die unterschiedlichen Faserdurchmesser in einem beherrschbaren Rahmen bewegen würden, wengleich Probleme bei schlechter bzw. nicht ausreichend sorgfältiger optischer Ankopplung zwischen dem Lichtwellenleiter und dem eigentlichen optochemischen Sensor vorhergesehen wurden. Die zur Verbesserung angedachten Kollimationsoptiken (unter Einsatz sogenannter GRIN-Linsen, „GRadient INdex“) verschafften in Testaufbauten allerdings nicht die erhoffte Abhilfe bzw. waren nicht in den erforderlichen Dimensionen und vor allem zu realisierbaren Preisen erhältlich.

Letztlich erfolgte die konsequente Umrüstung der optoelektronischen Auswerteeinheit auf ein optimales Zusammenspiel mit 400 µm Silica-Lichtleitern. Die Arbeiten schlossen den Einsatz und sorgfältigsten Abgleich optimierter optischer Linsen zur Fokussierung des Strahlengangs auf das polierte Ende einer 400 µm Lichtleiterfaser mit ein (siehe dazu den folgenden Abschnitt 4.1.2). Darüber hinaus waren 400 µm Silica-Lichtleiter sowie ein völlig neu gestaltetes Sensorfrontend für die bis zu 16 Messstellen anzufertigen, da die Fasersensoren aus dem Vorprojekt auf 1000 µm PMMA-Lichtleitern basierten (siehe Abschnitt 4.3.2). Insbesondere diese Arbeiten verursachten erheblichen, nicht erwarteten Aufwand und mussten zudem unter den erschwerten Bedingungen der ersten Corona-Saison im Frühjahr 2020 (eingeschränkter Zugang zu Labors, keine oder deutlich erschwerte gleichzeitige Nutzung mit Kollegen) fertiggestellt werden.

3.1.2 Optoelektronische Auswerteeinheit

Die optoelektronische Auswerteeinheit (Abbildung 8) wurde bereits (in 2-facher Ausführung) im Vorprojekt verwendet und ist eine nicht kommerzialisierte Eigenentwicklung von JOANNEUM RESEARCH, die bereits in einer Vielzahl von Projekten in

der einen oder anderen Abwandlung zur Anwendung kam. Sie besteht aus mehreren optischen Bauteilen, die in einem „Optikblock“ zusammengefasst sind sowie einer Elektronik, die einen FPGA-basierten Synchrondemodulator, Vorverstärker, Treiber für Anregungs- und Referenzlichtquellen sowie für die USB-Kommunikation beherbergt (Abbildung 8). Anders als ursprünglich erhofft und nach ersten Labortests auch für durchaus möglich befunden erwies sich die auf 1000 μm PMMA-Lichtwellenleitern ausgelegte Optik als nicht ausreichend mit den 400 μm Silica-Lichtleitern des Fiber Switch kompatibel, die Verluste an Lichtleistung wären dabei zu groß. In der Folge waren die optischen Aufbauten für ein optimales Zusammenspiel mit den dünneren Faserkabeln zu optimieren, was in einigen Aspekten einem Neuaufbau gleichkam.

Den Ausgangspunkt des Strahlengangs für optochemische Messungen bildet die Anregungslichtquelle, im gegenständlichen Fall eine blau-grüne LED vom Typ NSPE590S (Nichia). Diese LED ist in einem Epoxy-Gehäuse inkl. Linsenförmigem Front-End zur gleichmäßigen Ausleuchtung eines bestimmten Abstrahlwinkels untergebracht. Um das erzeugte Licht bestmöglich auf das nur 400 μm durchmessende Faserende fokussieren zu können, ist allerdings eine möglichst punktförmige Lichtquelle vonnöten. Um das zu erreichen, wurde das Epoxy-Gehäuse der LED an der Front und möglichst nah am eigentlichen LED-Kristall abgesägt und auf Hochglanz poliert (siehe Abbildung 9). Mittels einer Plan-Konvex-Linse und einer Einstellmöglichkeit für die genaue Position des LED-Emitterkristalls wurde eine Kollimation (Parallelausrichtung) des Anregungslichts erreicht.

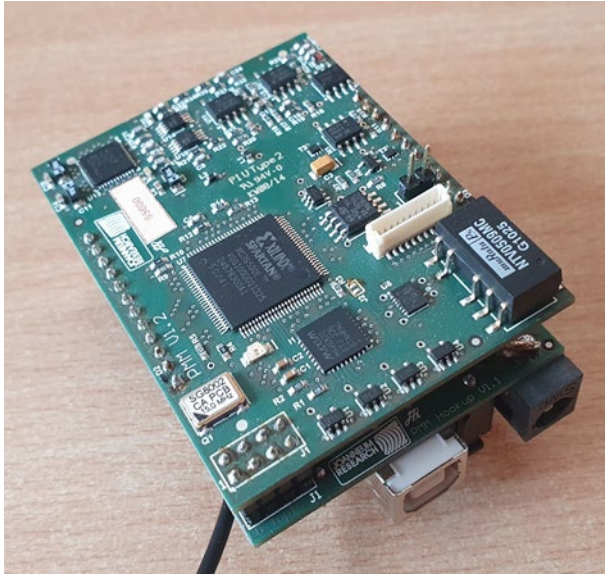


Abbildung 8: Die Auswerteelektronik für optochemische (Sauerstoff-)Sensoren („Phasenfluorimetriemodul“) ist eine Eigenentwicklung von JOANNEUM RESEARCH. Die Einheit beherbergt einen aus einem FPGA realisierten Synchrondemodulator für die Phasenmessung sowie Vorverstärker, LED-Treiber und USB-Kommunikation.

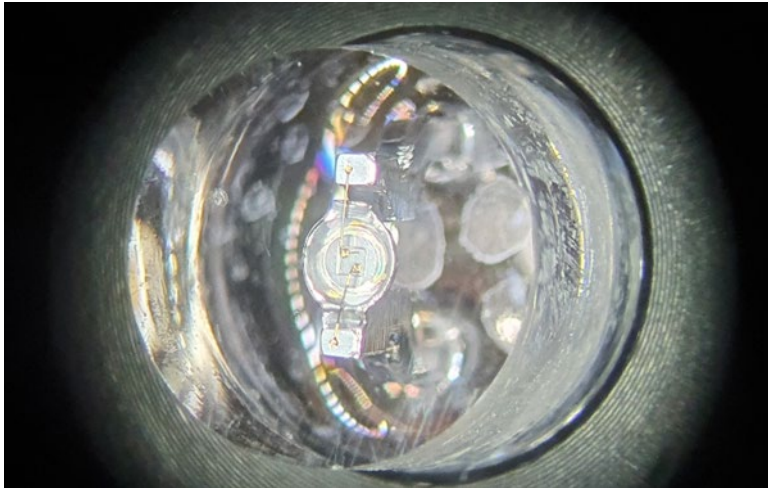


Abbildung 9: Um eine möglichst punktförmige, perfekt kollimierbare Lichtquelle für die Anregung der Phosphoreszenz zu erhalten, wurde die verwendete LED vom Typ NSPE590S

(Nichia) an der Front abgesägt und bis möglichst nahe an den eigentlichen LED-Kristall hochglanzpoliert.

Im weiteren Strahlengang durchläuft das Anregungslicht nun einen mit 45 Grad ausgerichteten dichroitischen Spiegel: dieser fungiert gegenüber der Anregung als chromatischer Filter und lässt die Wellenlänge der blau-grünen Anregung in gerader Linie durch, reflektiert jedoch die rote Phosphoreszenz und lenkt diese um 90 Grad auf eine Photodiode ab. Nach passieren des Spiegels/Filters wird das kollimierte Anregungslicht von einer weiteren Plan-Konvex-Linse präzise auf das Ende der Lichtleiterfaser fokussiert. Diese PC-Linse kollimiert wiederum die aus der Faser austretende Phosphoreszenzemission des optochemischen Sensors, welche vom schräggestellten dichroitischen Spiegel in Richtung der Photodiode reflektiert und von einer weiteren Plan-Konvex-Linse auf diese fokussiert wird (siehe Abbildung 10 für eine schematische Darstellung).

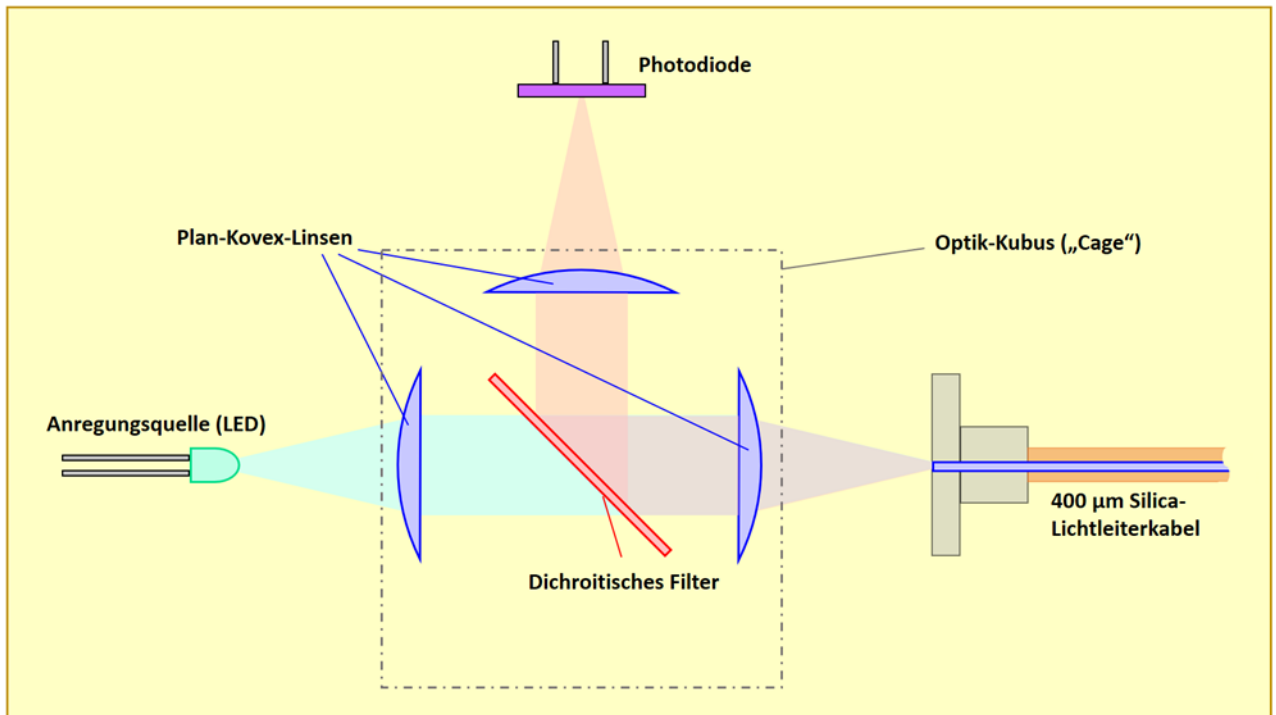


Abbildung 10: Der optische Pfad des optochemischen Sauerstoffsensors beginnt bei der Anregungslichtquelle. Eine PC-Linse kollimiert das blau-grüne (505 nm) Anregungslicht, bevor es ein dichroitisches Filter durchläuft und von einer weiteren PC-Linse auf das polierte Ende des Lichtleiterkabels zum Fiber Switch fokussiert wird. Durch das selbe Lichtleiterkabel - in umgekehrter Richtung - erreicht die Phosphoreszenzantwort der Sauerstoffsensoren die Optik der Auswerteelektronik. Das Phosphoreszenzlicht wird von der PC-Linse kollimiert,

vom dichroitischen Filter (das diesfalls als Spiegel wirkt) in rechtem Winkel abgelenkt und von einer weiteren PC-Linse auf die Photodiode fokussiert. Alle Bauteile wurde in einem optischen Halterungs- und Schienensystem montiert („16mm-Cage System“ von Thorlabs).

Wie schon in der ursprünglichen Version wurden die optischen Komponenten in einer Art „Baukastensystem“ („16-mm Cage System“ von Thorlabs) untergebracht (Abbildung 11). Die Anforderungen an ein präzises Alignment aller Komponenten waren nunmehr deutlich erhöht, weshalb möglichst alle relevanten Teile auf Einstellschienen relativ zum zentralen „Cage“ montiert wurden. Ebenso wurde zur Vermeidung von Streulichteffekten äußerster Wert auf eine unbeschädigte schwarz-matte Eloxierung aller Bauteile geachtet.

Weitere Optimierungen betrafen die Einstellung der Intensität der internen Referenz der Optoelektronik: im Vorprojekt erfolgte diese lediglich durch manuelles Bewegen eines Lichtleiters relativ zur Photodiode und Festkleben desselben, sobald der gewünschte Amplitudenwert ungefähr erreicht war. Im nunmehr verwendeten Setup erfolgt die Einstellung sehr viel präziser über den Abstand zweier Lichtleiterenden, die auf den Schienen eines weiteren optischen Kubus montiert sind (blauer Kreis in Abbildung 12).

Alle Komponenten inkl. der Elektronik wurden gemeinsam mit dem Modul für die Temperaturmessung in einem 19-Zoll-Gehäuse untergebracht (siehe Abbildung 12 und Abschnitt 3.1.4).

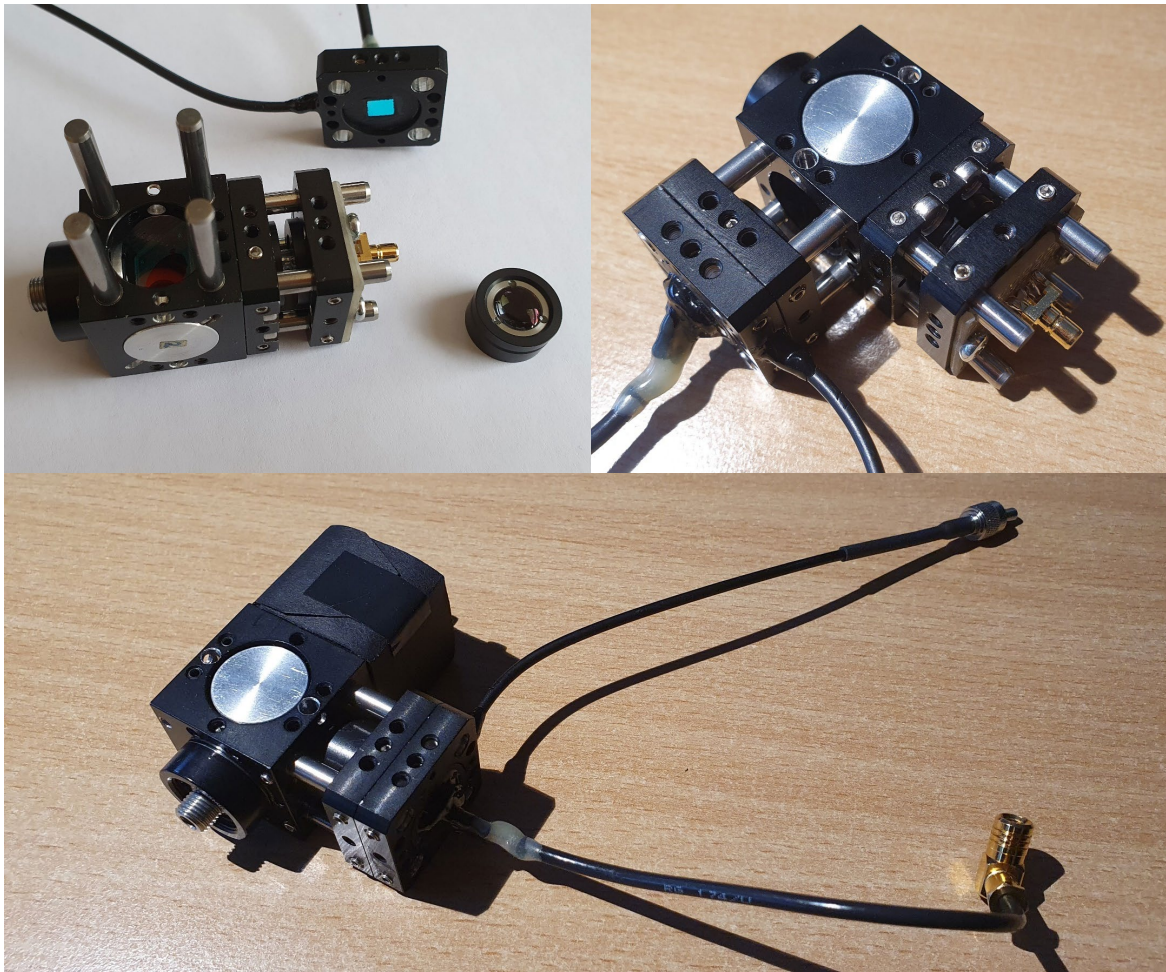


Abbildung 11: Der Optikblock der Auswerteelektronik wurde aus Komponenten eines optischen Baukastensystems („16mm Cage System“ von Thorlabs) aufgebaut. Wo immer möglich und erforderlich wurden die Komponenten auf einstellbaren Schienen montiert.

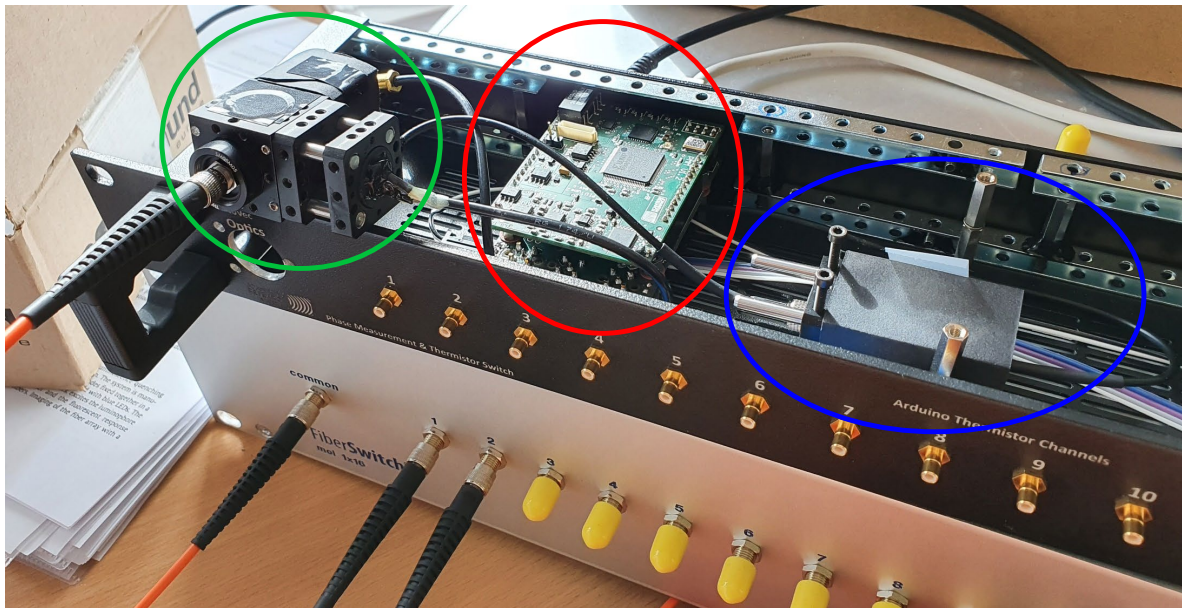


Abbildung 12: Optikkopf (grün), Einstell-Optik für die interne Referenz (blau) und Auswerteelektronik (rot) wurden gemeinsam mit dem Modul für die Temperaturmessung (rechts im Gehäuse, in der Abbildung nicht sichtbar) untergebracht.

3.1.3 Multiplexing für die Temperaturmessung

Bei optochemischen Sensoren ist aufgrund der physikalisch-chemischen Zusammenhänge neben dem Lumineszenzlicht des Sensors auch dessen Temperatur für genaue Ergebnisse in die Berechnung des Sauerstoffgehaltes mit einzubeziehen (siehe Abschnitt 3). Nachdem für die vorgesehenen Forschungsarbeiten an Silageballen bis zu 16 Sensoren an unterschiedlichsten Positionen des Ballens angebracht werden sollen und die Temperatur eines solchen Ballens aufgrund der biologischen Aktivität in seinem Inneren erheblich höher ist als an dessen Oberfläche, kann nicht davon ausgegangen werden, dass alle optochemischen Sensoren gleichen (oder zumindest für die geforderte Messgenauigkeit ausreichend ähnlichen) Temperaturbedingungen ausgesetzt sein werden.

In der Folge wurde auch eine Multiplexingmethode für die Temperaturmessung auf Basis eines Arduino-Kleinstcomputers und eines dazugehörenden Project Boards realisiert (siehe Abbildung 13), die den Anschluss und die Auswertung von bis zu 16 Thermistoren erlaubt. Spannungsteilerwiderstände und Umrechnung in Temperaturwerte wurden für den Thermistortyp 10K3A1 ausgelegt, grundsätzlich wäre der Einsatz anderer Typen nach Anpassung des Spannungsteilers und der Umrechnung aber ebenso möglich.

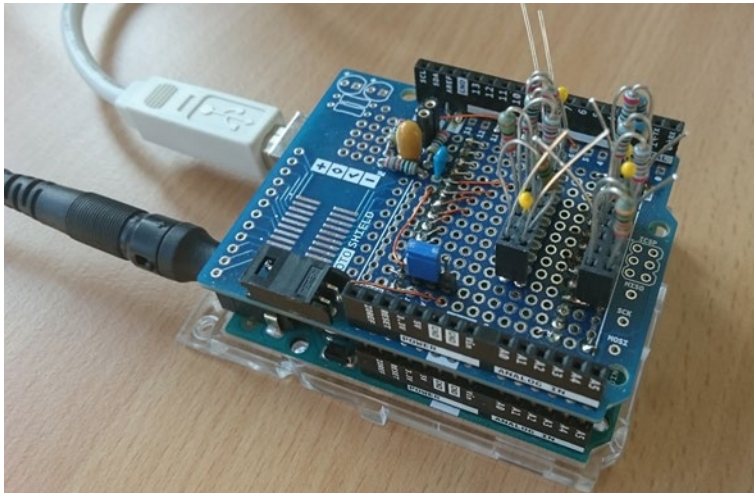


Abbildung 13: Für die quasi-simultane Überwachung von bis zu 16 Thermistoren (Temperatursensoren) wurde eine kostengünstige Lösung auf Basis eines „Arduino Uno“ Microcontroller-Boards sowie einer dazu passenden, aufgesteckten Projektplatine, auf der noch einige elektronische Komponenten für die Temperaturmessung unterzubringen waren, realisiert. Rechts in der Mitte der Platine sind zwei Steckleisten erkennbar, wohin die die 16 Temperatursensoren in der Folge zu verdrahten sein werden. Für Testzwecke wurden in die meisten der Positionen Festwiderstände (entsprechend bestimmten Temperaturwerten) eingesetzt. Auf diese Weise konnte die korrekte Umschaltung von einem Sensorkanal zum nächsten auf verfälschende Übergangswiderstände hin überprüft werden. An 4 Positionen wurden „echte“ Thermistoren (die gelben Kügelchen im Bild) eingesetzt. Im Zuge von Langzeittests zur Überprüfung der Stabilität der Treiberrountinen wurde damit die Raumtemperatur aufgezeichnet und der Gleichlauf der 4 Sensoren wurde überprüft.

Die Programmierung der Firmware des Arduino erforderte zwar einigen Aufwand, erfolgte aber weitgehend problemlos. Im Zuge der Programmierung der Treiberrountinen jedoch trat zeitweilig ein Problem auf, dessen Ursache im Zusammenspiel zwischen der Labview-Programmierungsumgebung und dem Windows-Betriebssystem lag und dessen Lokalisierung einige Zeit kostete. So funktionierte die Temperaturmessung und –übertragung an den Computer an sich einwandfrei. In Langzeittests führte der dauerhafte Betrieb wiederholt zu einem kapitalen Absturz des Computers („Blue Screen“). Erst eine Internetrecherche führte auf die Fährte eines Fehlers innerhalb des Windows-Betriebssystems, der unter recht speziellen Bedingungen einen solchen Absturz auslösen kann. Die Umgehung dieser Absturzbedingungen war dagegen rasch programmiert, die Temperaturmessung funktioniert seither auch über Tage stabil und ohne jedes Problem.

3.1.4 Unterbringung der elektronischen Aufbauten in einem 19-Zoll-Gehäuse

Analog dem Fiber Switch wurden auch die optoelektronische Auswerteeinheit sowie das Multiplexing für die Temperatursensoren in einem 19-Zoll-Gehäuse (1HE) für die Rackmontage (siehe Abbildung 14) untergebracht, um letztlich einen robusten Betrieb auch „im Feld“ gewährleisten zu können. Diesbezüglicher Arbeitsaufwand bestand hauptsächlich im Anbringen der Durchführungsbohrungen in der Frontblende, der Befestigung der Platinen und Optikblöcke sowie in der Montage und Verdrahtung der SMB-Stecker für die 16 Temperatursensoren im Gehäuse. Ein bei JOANNEUM RESEARCH vorhandener Laserplotter wurde für die Beschriftung der Frontblende benutzt. Der dafür nötige Aufwand lag kaum höher als bei einer ohnedies erforderlichen, aber oftmals „von Hand“ nicht dauerhaft herstellbaren Beschriftung, während das Ergebnis dem Aufbau ein sehr professionelles Aussehen mit dauerhaft lesbaren Bezeichnungen verleiht.



Abbildung 14: Analog dem Fiber Switch (gebürstetes Aluminium) wurden auch die von JOANNEUM RESEARCH entwickelten bzw. aufgebauten Komponenten des Messsystems in einem 19-Zoll-Gehäuse untergebracht (schwarz eloxiert), um die gemeinsame Montage in einem mobilen, für den Außeneinsatz geeigneten 19-Zoll Flight-Case zu ermöglichen. Das obere Bild zeigt das Gehäuse bei geöffnetem Deckel mit den sichtbaren Baugruppen (von links nach rechts): Optikblock, Phasenfluorimetriemodul, Einstelloptik für die interne Referenzierung sowie Arduino-basierte, multiplexing-fähige Temperaturmessung. Die angeschlossenen, in oranger Schutzhülle geführten Lichtleiter entsprechen dem schlussendlich eingesetzten Typ.

3.1.5 Integration der Multiplexing-Konfiguration in die Systemsoftware

Neben dem rein „technischen“ Aufbau des Multiplexingsystems, zu dem hier auch die Programmierung der Treiberrouinen (also die technische Grundlage für die Kommunikation zwischen Computer und externer Hardware wie Fiber Switch und Arduino-

Board) gezählt werden soll, ist für den praktischen Einsatz vor allem auch die Anpassung der Datenerfassungssoftware an die nunmehr komplexere Aufgabenstellung (flexibel konfigurierbare, gleichzeitige Überwachung von bis zu 16 Sensoren) erforderlich.

Dabei sollen bereits im Vorprojekt realisierte Features wie die Möglichkeit zum automatisierten, 4-fach täglichen Uploads neuer Messdaten auf einen FTP-Server für den autarken Betrieb in Feldtests erhalten bleiben. Im Sinne der Betriebssicherheit zeigten die Erfahrungen, dass sich nach jedem Datenupload ein Neustart des Rechners empfiehlt, mitunter, um USB-Schnittstellen, UMTS-Datensticks etc. neu zu initialisieren. Im automatischen Messbetrieb (mit der Zielanwendung unbeaufsichtigter Messungen im Feld) sind dafür nun aber der Autostart der Messoberfläche, einlesen der letzten aktuellen Kanalkonfiguration und Fortsetzung der Messung ohne weiteres Zutun des Bedieners erforderlich. Alle diese Anforderungen wurden im Software-Paket, das eine Weiterentwicklung der in LabView programmierten Messsoftware aus dem Vorprojekt darstellt, implementiert.

Die Bedienoberfläche teilt sich in vier diskrete Fenster (Abbildung 15), die als „Hauptprogramm“ sowie drei parallel laufende, eigenständige Unterprogramme angesehen werden können.

- Main Window (Abbildung 16): Im „Hauptprogramm“ wird die Messung konfiguriert, der Zeitplan für den Datenupload definiert, das Verhalten nach einem Neustart bestimmt sowie der Ablauf insgesamt gesteuert. Die Oberfläche verfügt über mehrere Registerkarten, auf denen u.A. die technische Wartung und Kontrolle der Hardware untergebracht ist. Auf einem dieser Registerblätter (Abbildung 17) können so die Kalibrationsparameter für die Sauerstoffberechnung eingesehen oder editiert werden.
- Data Plots (Abbildung 18): Hier werden die Daten und ihr zeitlicher Verlauf graphisch in übersichtlicher Weise dargestellt, wobei die Darstellung wiederum durch Ein- und Ausblenden einzelner Plots konfigurierbar ist.
- Temperatures (Abbildung 19): Dieses Unterprogramm verantwortet die Kommunikation mit dem Arduino-Board für die Temperaturmessung, bildet gleitende Mittelwerte über die sekundlich anfallenden Temperaturwerte und stellt diese dem „Main Window“ zur weiteren Auswertung zur Verfügung.
- File Transfer: Dieses Unterprogramm verwaltet die UMTS-Verbindung sowie den Upload der Messdaten auf einen FTP-Server.

Erhebliche gedankliche Anstrengungen hinsichtlich Bedienbarkeit, Übersichtlichkeit der Datendarstellung und Struktur der Datenaufzeichnungen wurden bereits im Vorfeld unternommen: aufgrund der in den geplanten Langzeit-Untersuchungen an Silagen und der damit zu erwartenden, großen Datenmenge erspart jede von vornherein getroffene Maßnahme zur automatisierten übersichtlichen Datenaufbereitung zu einem späteren Zeitpunkt mitunter sehr viel Arbeit. In diesem Zusammenhang wurde während der bereits laufenden Versuche auch ein schlankes, aber nützliches Tool erstellt, mit dem die durch das 4 mal tägliche Splitten zahlreichen Datenfiles durch wenige Clicks wieder zu einer einzigen Datei zusammengefügt werden können.

Die Anpassung der Datenerfassungssoftware bildete einen erheblichen (zeitlichen) Anteil an den Projektarbeiten. Die im Abschnitt 2.1 erwähnten Verzögerungen in der Projektbearbeitung fanden nicht zuletzt hier ihren Niederschlag, da die Arbeiten zum guten Teil auch erst nach erfolgter Zusammenführung der benötigten Hardware und Programmierung der Treiberrouitinen sinnvoll gestartet werden konnten. Die Bearbeitung war daher am stärksten vom ersten Corona-Lockdown und den damit einhergehenden personellen Engpässen sowie Einschränkungen im Zugang zu Labors betroffen.

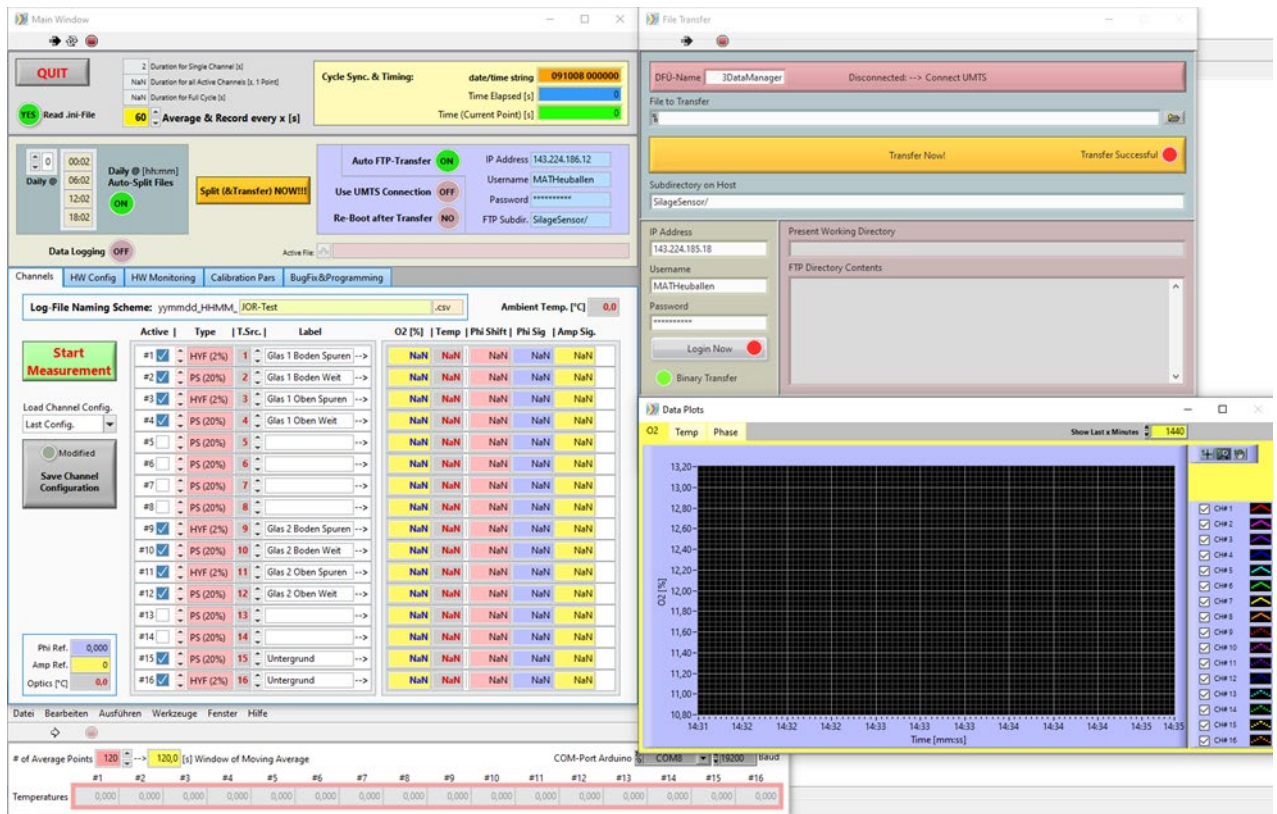


Abbildung 15: Die Benutzeroberfläche basiert auf der bereits im Vorprojekt verwendeten, in LabView programmierten Software und besteht aus vier Fenstern, die als nebeneinander laufende Unterprogramme angesehen werden können. Großer Wert wurde auf flexible Konfigurierbarkeit und leichte Bedienbarkeit (Aktivieren/Deaktivieren einzelner Kanäle, Beschriftungsmöglichkeit für die Kanäle, übersichtliche Echtzeitdarstellung der wichtigsten Messgrößen) gelegt, ebenso wie auf eine Datenstruktur der Messwertaufzeichnung, die

eine spätere Arbeit mit den großen Datenmengen bestmöglich und vorausschauend unterstützt.

Main Window

QUIT 2 Duration for Single Channel [s] **Cycle Sync. & Timing:** date/time string **091008 000000**
 NaN Duration for all Active Channels [s, 1 Point] Time Elapsed [s] **0**
 NaN Duration for Full Cycle [s] Time (Current Point) [s] **0**
YES Read .ini-File **60** Average & Record every x [s]

Daily @ 00:02 Daily @ [hh:mm] **Auto-Split Files** **ON** **Split (&Transfer) NOW!!!**
 06:02
 12:02
 18:02

Auto FTP-Transfer **ON** IP Address
Use UMTS Connection **OFF** Username
Re-Boot after Transfer **NO** Password
 FTP Subdir.

Data Logging **OFF** Active File:

Channels **HW Config** HW Monitoring Calibration Pars BugFix&Programming

Log-File Naming Scheme: .csv Ambient Temp. [°C]

Start Measurement

Load Channel Config. Last Config. ▾

Modified **Save Channel Configuration**

Active	Type	T.Src.	Label	O2 [%]	Temp	Phi Shift	Phi Sig	Amp Sig.
<input checked="" type="checkbox"/>	HYF (2%)	1	Glas 1 Boden Spuren -->	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
<input checked="" type="checkbox"/>	PS (20%)	2	Glas 1 Boden Weit -->	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
<input checked="" type="checkbox"/>	HYF (2%)	3	Glas 1 Oben Spuren -->	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
<input checked="" type="checkbox"/>	PS (20%)	4	Glas 1 Oben Weit -->	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
<input type="checkbox"/>	PS (20%)	5		NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
<input type="checkbox"/>	PS (20%)	6		NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
<input type="checkbox"/>	PS (20%)	7		NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
<input type="checkbox"/>	PS (20%)	8		NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
<input checked="" type="checkbox"/>	HYF (2%)	9	Glas 2 Boden Spuren -->	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
<input checked="" type="checkbox"/>	PS (20%)	10	Glas 2 Boden Weit -->	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
<input checked="" type="checkbox"/>	HYF (2%)	11	Glas 2 Oben Spuren -->	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
<input checked="" type="checkbox"/>	PS (20%)	12	Glas 2 Oben Weit -->	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
<input type="checkbox"/>	PS (20%)	13		NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
<input type="checkbox"/>	PS (20%)	14		NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
<input checked="" type="checkbox"/>	PS (20%)	15	Untergrund -->	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN
<input checked="" type="checkbox"/>	HYF (2%)	16	Untergrund -->	NaN	NaN	NaN	NaN	NaN

Phi Ref.
 Amp Ref.
 Optics [°C]

Abbildung 16: Das „Main Window“ bildet das „Hauptprogramm“ der Bedienoberfläche. Hier werden Messung und zeitliche Abfolge (auch des Datenuploads) konfiguriert, Daten berechnet und aufgezeichnet sowie der Ablauf insgesamt gesteuert. Die Oberfläche verfügt

neben der Hauptansicht über weitere Registerblätter, auf denen sich Bedienelemente zur technischen Wartung befinden.

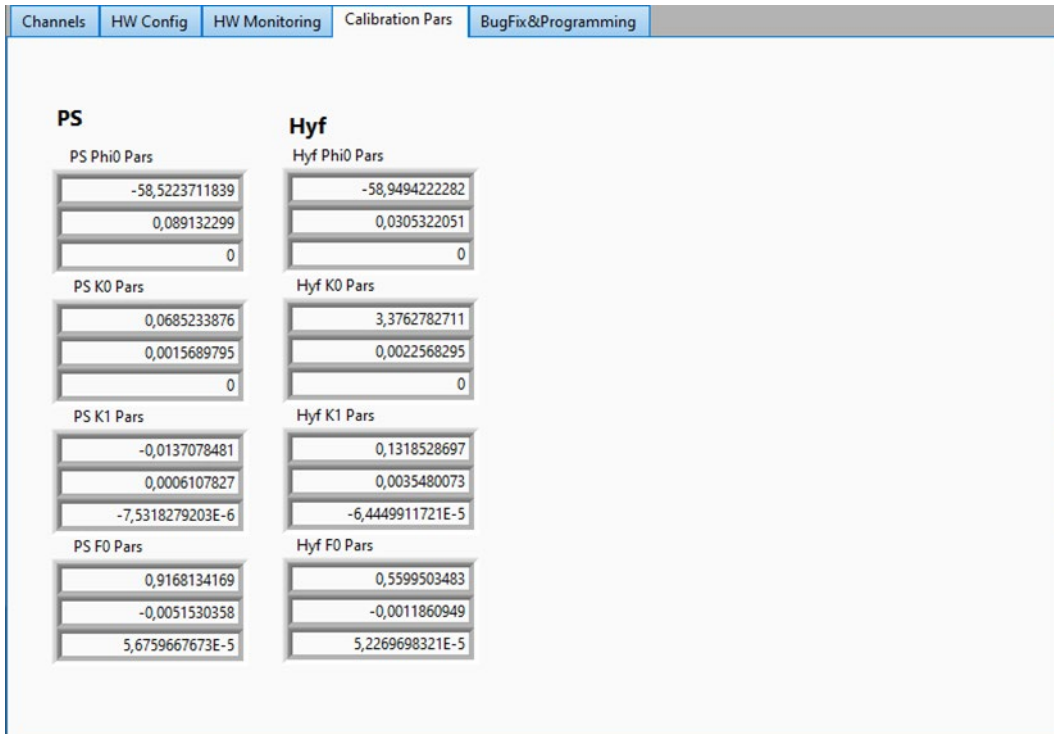


Abbildung 17: Auf einer Registerkarte des Main Window sind die Kalibrationsparameter zur Sauerstoffberechnung für die beiden Sensortypen eingetragen. Die Parameter sind in einem Konfigurationsfile hinterlegt und werden beim Programmstart automatisch eingelesen und können somit leicht eingesehen werden. Sie sind außerdem für technische Wartungsarbeiten manuell veränderbar.

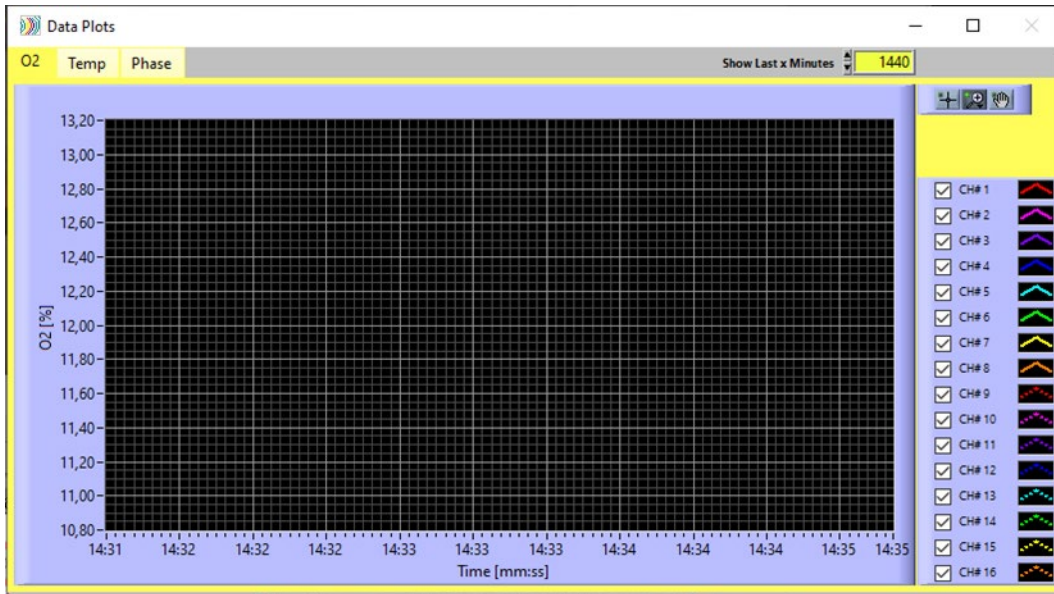


Abbildung 18: Im Fenster „Data Plots“ werden die Messergebnisse in übersichtlicher, außerdem durch Ein- und Ausblenden einzelner Plots konfigurierbarer Weise dargestellt.

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13	#14	#15	#16
Temperatures	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Abbildung 19: Das Unterprogramm „Temperatures“ verwaltet die Kommunikation mit dem Arduino-Kleinstcomputer für die Temperaturmessung und bildet gleitende Mittelwerte über die jede Sekunde anfallenden Temperaturwerte. Die Ergebnisse werden in Folge an das „Main Window“ zur Aufzeichnung und weiteren Auswertung übertragen.

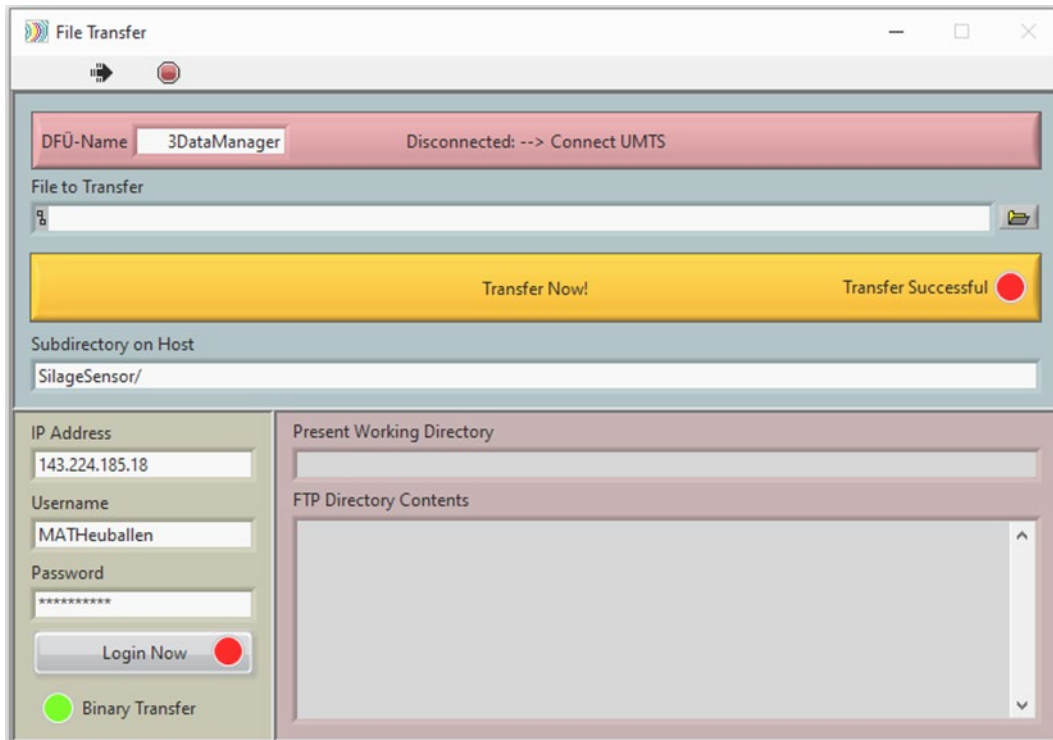


Abbildung 20: Das Unterprogramm „File Transfer“ verwaltet die UMTS-Verbindung sowie den Upload der Messdaten auf einen FTP-Server.

Für die Übergabe der Messanlage wurde eine ausführliche Bedienungsanleitung erstellt, die v.a. auch die Bedienung der Software zum Inhalt hatte (siehe Abbildung 21). Nach erfolgter Übergabe der Messanlage an die HBLFA Raumberg-Gumpenstein traten im täglichen Anwenderbetrieb lediglich kleine noch kleine Verbesserungsmöglichkeiten zu Tage, was für ein Paket dieses Umfangs eher ungewöhnlich ist. Die Verbesserungen konnten rasch und am Wege der Telekommunikation (versenden von Updates via email) vorgenommen werden.

Insgesamt zeichnete sich das Softwarepaket als stabil im Betrieb und einfach und übersichtlich in der Bedienung aus.

Fenster „Main Window“

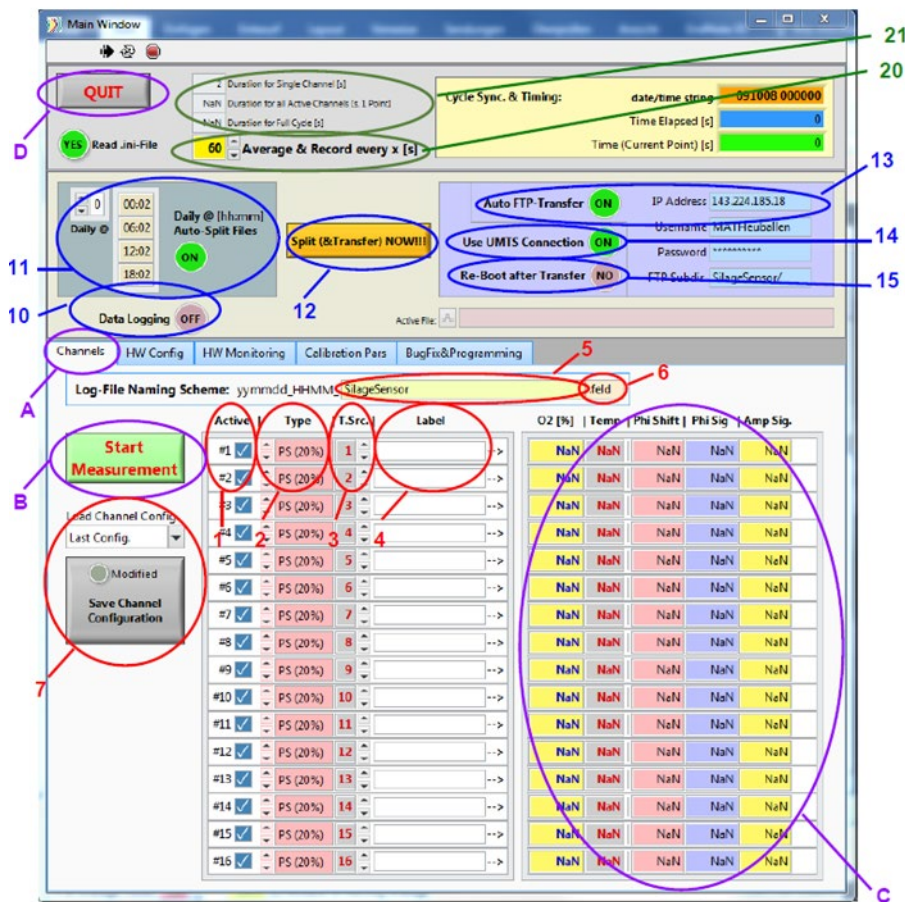


Abbildung 21: Insbesondere die Bedienung der Software war Gegenstand einer umfangreichen Bedienungsanleitung für das Messsystem. Zusätzlich dazu erfolgten eine umfangreiche Einschulung vor Ort sowie ein steter Informationsfluß am Wege der Telekommunikation.

3.2 Mobile Einhausung der elektronischen Komponenten in ein „Flight-Case“

Um einen ungestörten autarken Betrieb der Messanlage im Rahmen von Langzeitversuchen im Freien, zumindest unter überdachten Freilandbedingungen zu gewährleisten, wurden Fiber Switch, Optoelektronik sowie Messlaptop und div. Zubehör gemeinsam in einem fahrbaren 19-Zoll Flight-Case untergebracht. Solche „Flight-Cases“ finden beispielsweise in der Veranstaltungstechnik breiteste Anwendungen, sind aber auch in anderen Bereichen

bekannt und beliebt. Oftmals werden Flight-Cases für die Unterbringung bestimmter Geräte (z.B. Mischpult, Stagebox) maßgeschneidert angefertigt, weshalb es eine große Zahl an Unternehmen für die Herstellung von Flight-Cases – auch im Raum Graz – gibt.

Aufgrund der teilweise recht speziellen Anforderungen an die konkrete Ausgestaltung des Flight-Case für ein möglichst praktisches Arbeiten mit der Messanlage (Abmessungen, Laptop im geschützten „Sichtbetrieb“, Durchführungen für die empfindlichen Lichtleiterkabel) fiel bereits in der Antragsphase zum Projekt die Entscheidung für eine Sonderanfertigung bei minimal höheren Kosten gegenüber denen einer Standardvariante, wie sie am Markt erhältlich ist (Abbildung 22). Ein entsprechendes Angebot wurde bereits damals eingeholt und in der Projektkalkulation berücksichtigt.



Abbildung 22: Ein Flight Case, das in seiner Ausführungsform der geplanten Einhausung zumindest einigermaßen ähnlich ist (Quelle: Webseite Thomann GmbH). Die hier gezeigte und im Internet erhältliche Variante ist für einen Tourneebetrieb äußerst robust ausgelegt, hat aber bereits ein Leergewicht von 54 kg. Auch diesbezüglich wird die geplante Einhausung wesentlich besser an den Projektanforderungen orientiert sein: auf übertrieben robuste, aber schwere Ausgestaltung kann in diesem Fall verzichtet werden, da die Messanlage nicht zusammen mit Dutzenden bis Hunderten ähnlicher Kisten auf einem Sattelaufleger gestapelt transportiert werden wird.

3.2.1 Anforderungen und Entwurf

Die Vorstellungen und Anforderungen an das Flight-Case wurden – wie erwähnt – bereits in der Antragsphase zum Projekt skizziert und in einem Angebot berücksichtigt und sollen – in offen überdachter Situation – einen wetterfesten und autarken Betrieb der Messanlage gewährleisten. Die Anforderungsliste lässt sich wie folgt zusammenfassen:

- Unterbringung der 19-Zoll-Geräte bzw. Blenden und Einsätze (in Summe 7-8 Höheneinheiten „HE“)
 - Fiber Switch (2 HE)
 - Optoelektronik und Temperaturmessung (1 HE)
 - Frontblende mit Haupt-Stromschalter und Kontrolllampe für die gesamte Anlage (1 HE)
 - Ladeneinsatz für Zubehör (3-4 HE)

- Stellfläche für Laptop
- Kabeldurchführungen zum Laptop
- Optional aufklappbarer und in offener Position arretierbarer Deckel oberhalb des Laptops
- Ausreichend Freiraum unterhalb des Deckels, um den Laptop mit aufgeklapptem Bildschirm betreiben zu können
- Zweigeteilte, abnehmbare Frontabdeckung
 - Oberer Teil enthält ein Sichtfenster für den Laptop-Bildschirm und kann für die Bedienung der Laptop-Tastatur unabhängig vom unteren Teil abgenommen werden.
 - Unterer Teil enthält eine geschlitzte Kabeldurchführung für die Lichtleiter- und Temperatursensorkabel. Die Abdeckung ist ohne die Entfernung der Kabel abnehmbar.

- Aufklappbare Service-Öffnung an der Rückseite
- Zentraler Stromanschluss für das Flight Case (16A CEE Single Phase), Schuko-Leiste innerhalb des Flight Case.
- Belüftungsbleche
- 4 Schnappgriffe
- 4 Lenkrollen, 2 davon einbremsbar
- Ausreichende, aber keinesfalls übertriebene Robustheit (Gewicht!)

Die Anfertigung einer letztgültigen Zeichnung bzw. Bekanntgabe der genauen Maße der unterzubringenden Komponenten erfolgte im Anschluss an die erfolgreiche Test-Inbetriebnahme der gesamten Anlage, nicht zuletzt auch deshalb, weil dann alle erforderlichen Abmessungen, Positionen für Kabeldurchführungen u. ä. exakt spezifiziert werden konnten (Abbildung 23).

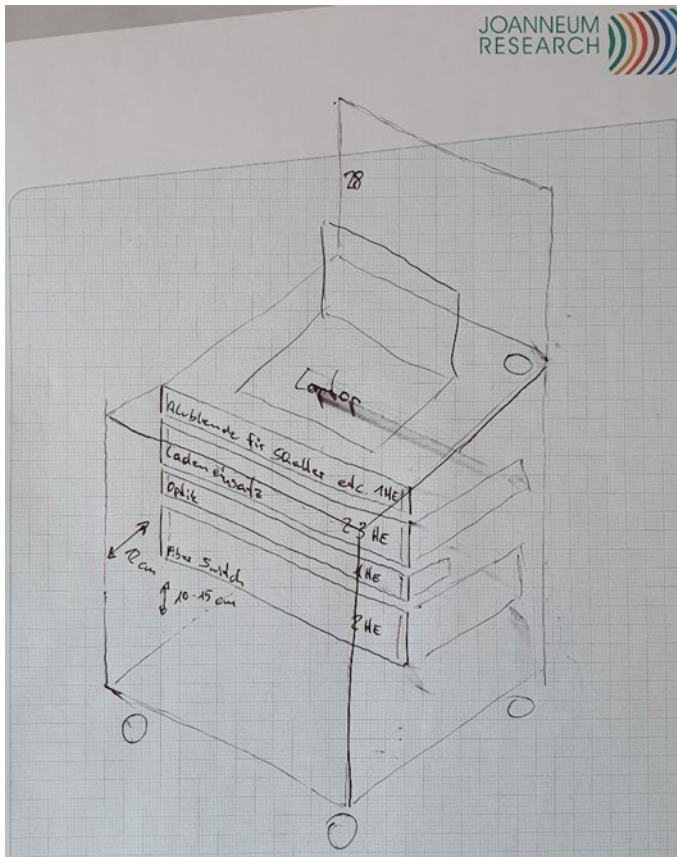


Abbildung 23: Ein Entwurf für die Ausgestaltung des Flight-Case, in dem alle technischen Komponenten des Messsystems untergebracht wurden.

Ursprünglich war für einen Fokus auf möglichst baldige Inbetriebnahme geplant, bereits auch eine erste Serie an Silierversuchen in den Wintermonaten 2019/2020 unter Laborbedingungen an der HBLFA Raumberg-Gumpenstein erfolgen zu lassen, wofür eine wetterfeste Einhausung nicht erforderlich und der zeitliche Ablauf daher von der Anfertigung des Flight-Case unabhängig gewesen wäre. Letztlich führten aber Verzögerungen in der technischen Fertigstellung der Optik (siehe Abschnitt 4.1.2) sowie der erste Corona-Lockdown dazu, dass das gesamte System bereits fertig im Flight-Case montiert an die HBLFA Raumberg-Gumpenstein übergeben wurde (Juli 2020).

3.2.2 Anfertigung des „Flight-Case“

Wie bereits in der Antragsphase des Projektes vorgeschlagen wurde die Fertigung des Flight-Case extern beauftragt, ein entsprechendes Angebot wurde in der Projektkalkulation berücksichtigt. Der Bau des Flight-Case (siehe die Bilderstrecke Abbildung 24 bis Abbildung 25) fiel in die Zeit während bzw. unmittelbar nach dem ersten Corona-Lockdown und nahm etwa 3 Wochen in Anspruch.



Abbildung 24: Das 19-Zoll Flight-Case im Auslieferungszustand.



Abbildung 25: Das 19-Zoll Flight-Case im Auslieferungszustand. Oben mit abgenommenen Deckeln (Die rückseitige Serviceabdeckung ist jedoch montiert), erkennbar sind die Standfläche für den Messlaptop, eine Kabeldurchführungsöffnung sowie der Raum für die 19-Zoll-Einschübe (Fiber Switch und Gehäuse mit der Optoelektronik). Unten: Der Teil der Frontabdeckung, welcher die 19-Zoll Einschübe einhaust, aber die Durchführung der empfindlichen Lichtleiterkabel erlaubt, ist am Gehäuse angebracht. Das Bild rechts oben zeigt die geöffnete Einbaulade für Messzubehör.

3.2.3 Montage der Messanlage im „Flight-Case“

Trotz eingeschränkter Laborzugangs bei JOANNEUM RESEARCH unmittelbar nach dem ersten Corona-Lockdown erfolgte der Einbau aller Komponenten in das Flight-Case unmittelbar nach dessen Auslieferung (siehe Bilderstrecke Abbildung 24 bis Abbildung 26). Die Arbeiten waren zwischen zwei Durchläufen der Sensorkalibration binnen weniger Tage erledigt.

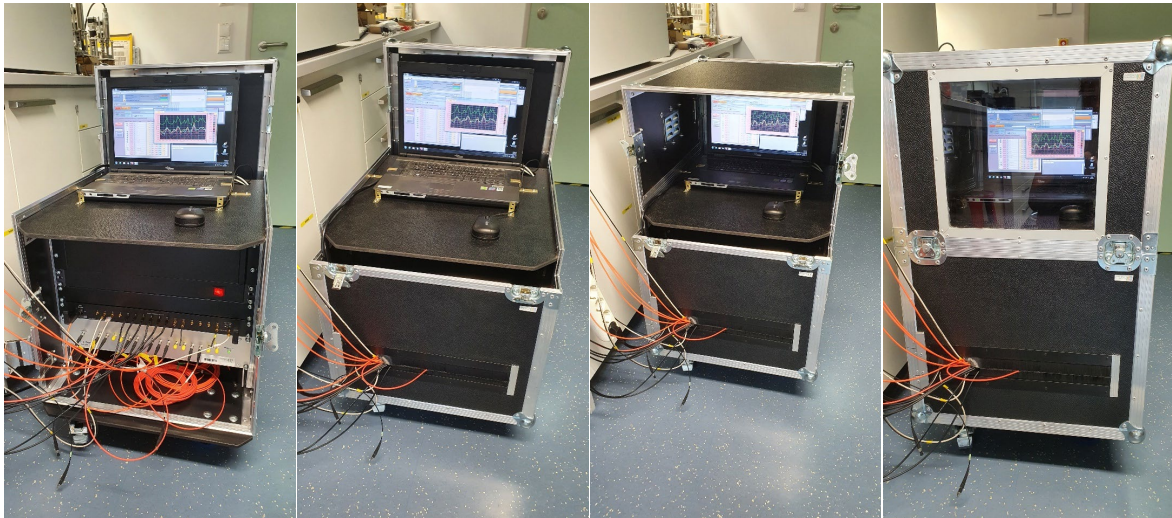


Abbildung 26: Das 19-Zoll Flight-Case in voll ausgerüstetem und verkabeltem Zustand (Bilderstrecke aufgenommen während der finalen Kalibration der Sauerstoffsensoren). Von links nach rechts: 1. Alle Abdeckungen sind abgenommen (z.B. Setup und/oder Laborbetrieb). 2. Die Frontabdeckung ist angebracht und die Kabel sind durch die Besenleisten geführt (Laborbetrieb). 3. Die Obere Abdeckung ist angebracht (z.B. Bedienung des Messrechners im Freiland). 4. Alle Abdeckungen sind angebracht (z.B. unbeaufsichtigter Freilandbetrieb).

3.3 Herstellung und Kalibration der optochemischen Faserkabelsensoren

3.3.1 Sensorplättchen für die Sauerstoffmessung

Im Vorprojekt stellte sich heraus, dass der für die Gärforschung an Grassilagen relevante Messbereich eher im Bereich unter einem Prozent bis zu wenigen Prozent liegt und Konzentrationen nahe Luft von untergeordnetem Interesse sind. Der Fokus lag daher

vorwiegend auf solchen optochemischen Sensorplättchen, die genau für diesen Spurenbereich ausgelegt sind. Die damit einhergehenden Abstriche bei der Messgenauigkeit bei höheren Konzentrationen werden nötigenfalls durch den parallelen Einsatz von Sensoren wie im Vorprojekt, welche einen weiten Messbereich, aber geringe Spurenempfindlichkeit aufweisen, kompensiert.

Die beiden Sensortypen verwenden den gleichen Indikatorfarbstoff (PtTFPP, siehe Abschnitt 3) als eigentlichem Sensor und unterscheiden sich lediglich durch das Matrixpolymer, in welches der Farbstoff im Zuge der Herstellung eingebettet wird.

- Spurensensor: Matrix Hyflon AD60. Dieses lösliche Fluorpolymer ist höchst sauerstoffdurchlässig und chemisch äußerst resistent (ähnlich Teflon).
- Weitbereichsensor: Matrix Polystyrol. Die Sauerstoffbeweglichkeit in diesem Polymer liegt im mittleren Bereich, aber um Größenordnungen unter der von Hyflon. Die Empfindlichkeit (Steilheit der Kennlinie) ist daher deutlich geringer, was in der Umkehrung einen erweiterten Sauerstoffmessbereich erlaubt, bevor die Phosphoreszenz des Farbstoffs schon fast vollständig gequenchet wird.

Bestimmt vom verwendeten Matrixpolymer ergeben sich sehr unterschiedlich verlaufende Kennlinien (Abbildung 27). Während in Abwesenheit von Sauerstoff mit beiden Sensortypen ein annähernd gleicher Phasenwinkel von 56 Grad gemessen wird (entsprechend der ungequenchten, nativen Phosphoreszenzabklingzeit des Indikatorfarbstoffs), unterscheidet sich der übrige Verlauf der Kennlinie stark. Im Falle der sehr guten Sauerstoffdurchlässigkeit von Hyflon ergibt sich ein rasches, empfindliches Ansprechen des Signals schon auf geringe Mengen Sauerstoff (Abnahme der Phosphoreszenzabklingzeit und damit des gemessenen Phasenwinkels), allerdings wird die Grenze des gut für die Messung nutzbaren Bereichs von ca. 20 Grad auch schon bei etwa 4% erreicht.

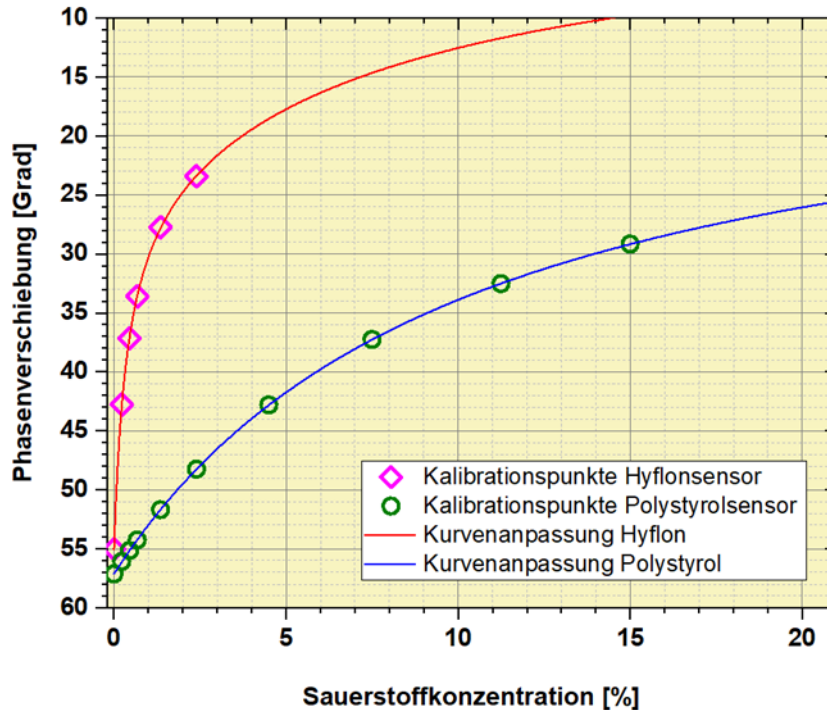


Abbildung 27: Die Kennlinien für Sauerstoffsensoren auf Basis einer Hyflonmatrix (hohe Empfindlichkeit im Spurenbereich, aber eingeschränkter Messbereich) und einer Polystyrolmatrix, beide aufgenommen bei 15 °C. Der Phasenwinkel in Abwesenheit von Sauerstoff ist für beide Sensortypen mit ca. 56 Grad annähernd gleich und entspricht der ungequenchten, nativen Phosphoreszenzabklingzeit des Farbstoffs. Mit ansteigender Sauerstoffkonzentration ändert sich der Phasenwinkel bei Hyflon-basierten Sensoren um Größenordnungen schneller als im Fall von Polystyrol-basierten Sensoren. Der für eine Messung gut nutzbare Bereich liegt bei Phasenwinkeln größer ca. 20 Grad. Bei kleineren Phasenwinkeln nimmt die Messgenauigkeit sukzessive ab.

Ursprünglich war geplant, bereits angefertigte Sensoren, teils aus Vorprojekten, für die Messungen zu verwenden. Diese wären lediglich noch aus dem Siebdrucklos auszustanzten gewesen. (siehe Abbildung 28). Diese Sensoren verfügen bereits über eine optische Isolierschicht und sind – im Fall der Hyflonsensoren – ausdrücklich für chemisch sehr aggressive Umgebungen entwickelt worden. Die Frage nach ihrer Haltbarkeit in Silagen hätte sich von vornherein nicht gestellt.

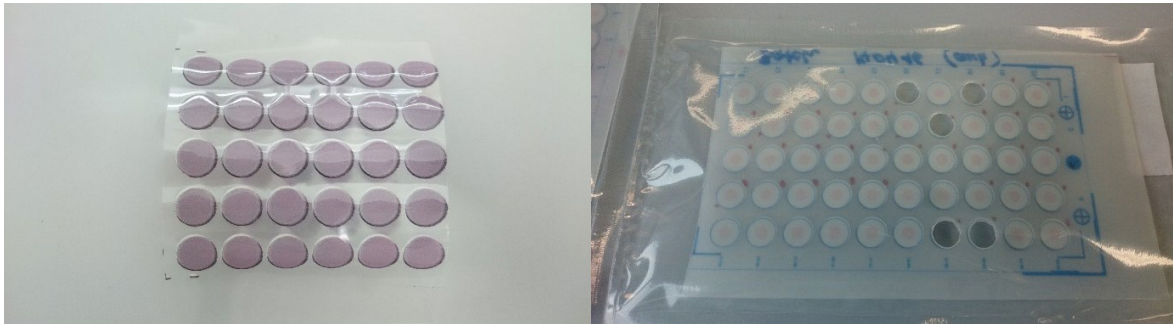


Abbildung 28: Je ein mittels Siebdruck gefertigtes Los optochemischer Sensoren für die Sauerstoffmessung mit großem Messbereich (links) sowie den Spurenbereich (rechts, unter Schutzgas verschweißt).

Die letztlich nötige Umrüstung der gesamten Optik auf 400 μm Silica-Lichtleiter erforderte auch eine Neugestaltung der Sensor-Front-Ends (siehe Abschnitt 4.3.2). Im Zusammenspiel mit der schlussendlich realisierten Ausgestaltung erwiesen sich die bereits vorliegenden Sensoren als nicht gut praktikabel, und untersuchte Möglichkeiten zu deren Ankopplung (mittels GRIN-Linsen oder überhaupt Linsenoptiken) wurden allesamt wieder verworfen. Alternativ wurde dann eine sehr rasch durchführbare Art der Herstellung, welche eine unmittelbare Ankopplung an die Lichtleiterfasern erlaubt, aber alternative Maßnahmen zur optischen Isolierung erfordert, gewählt. Zudem ist die Resistenz gegenüber chemischer Degradation mit Sicherheit geringer als bei den in Schichten siebgedruckten Sensoren, die ursprünglich vorgesehen waren.

Zur Herstellung wurden die Sensorformulierungen (Lösungen von jeweils 5 Gew.-% Polymer im jeweiligen Lösungsmittel, versetzt mit 3 mg PtTFPP je Gramm trockenem Matrixpolymer) mit einer Pipette auf Polyester-Zellulose-Reinraumtücher (Dastex Serie 302, 45% Polyester) aufgetropft. Nach dem Lufttrocknen wurden letzte Lösungsmittelreste in einem Vakuumtrockenschrank bei langsam bis 70°C ansteigender Temperatur abgezogen. Auf die solcherart hergestellten Sensorbatches wurden auf einer Seite Klebefolien aus Silikon (mit bekannt sehr geringer Eigenfluoreszenz und exzellenten Hafteigenschaften) aufgeklebt. Die zweite Schutzfolie verblieb vorerst auf den Silikon-Klebefolien. Aus diesen Sensorbatches wurden nun mittels einer Lochzange die einzelnen Sensoren mit einem Durchmesser von 1.8 mm ausgestanzt (Abbildung 29).

Bei der Montage auf die Lichtleiter musste vom Sensor nun lediglich die Schutzfolie am Silikonkleber abgezogen und der Sensor auf das Front-End des Lichtleiters (siehe auch Abbildung 30) aufgeklebt werden.

Die Sensoren können so einfach in großer Zahl hergestellt werden, und die Kalibration „im Batch“ erwies sich als ausreichend. Allerdings wurde in den Versuchen ein doch erhebliches Alterungsvermögen beobachtet, weshalb sich eine Erneuerung der Sensorplättchen auf den Lichtleitern vor jedem Langzeitversuch empfiehlt.

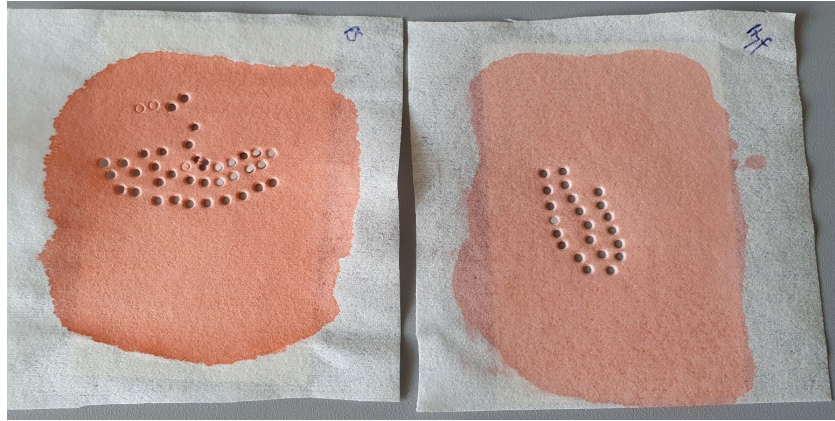


Abbildung 29: Die Sensorbatches wurden schlussendlich durch Auftropfen einer Lösung des Indikatorfarbstoffes und des Matrixpolymers auf Reinraumtücher und anschließendes Trocknen hergestellt. Aus den Batches wurden dann mit einer herkömmlichen Lochzange die einzelnen Sensoren ausgestanzt.

3.3.2 Lichtleiter-Faserkabel und Sensor Front-Ends

Die Verbindung zwischen dem eigentlichen optochemischen Sensor einerseits und der Auswertelektronik (inkl. Fiber Switch) andererseits wird über Lichtwellenleiter hergestellt. Ergänzt wird die Verbindung durch ein elektrisches Kabel für das Signal des Temperaturfühlers.

Anders als im Vorprojekt mussten in diesem Fall statt der 1000 μm PPMA-Lichtleiter nun 400 μm Silica-Lichtleiter verwendet werden, was in einer grundlegenden Neugestaltung der Front-Ends mündete. Sämtliche versuchte Ansätze, unter Verwendung von (vorhandenen) GRIN-Linsen oder Kollimationsoptiken „makroskopische“ Sensorplättchen verwenden zu können, erwiesen sich als nicht zielführend, ebenso war eine Messung unter Verwendung solcher Optiken durch die Transparente Wandung eines Glasbehälters nicht zufriedenstellend möglich. Von Versuchen mit kommerziell erhältlichen Faserkollimatoren wurde aus Kostengründen (es wäre für jeden der 16 Kanäle eine solche Optik erforderlich) abgesehen. Vollkommen nicht-invasive Oberflächenmessungen sind somit vorerst nicht möglich.

Die besten Ergebnisse für minimal-invasive Messungen wurden schließlich erzielt, indem kommerziell erhältliche Lichtleiterkabel (Type M28L05, Thorlabs, 0,39 NA) von 5m Länge in der Mitte durchtrennt und über die entstandenen Enden sogenannte „Ferrules“ (SF440-10 - Ø2.5 mm SS Ferrule for MM Fiber, Thorlabs) mit 12.7 mm Länge aufgeklebt wurden (Abbildung 30 links). Das durch die Bohrung der Ferrules austretende Faserende wurde in der Folge mit einer Läppscheibe (feinste Körnung 1 µm) und plan mit der Stirnseite der Ferrules auf optischen Hochglanz poliert, mittels Mikroskop auf die Oberflächenqualität hin überprüft und mit einem der selbstklebenden optochemischen Sensoren (siehe dazu den vorhergehenden Abschnitt 4.3.1) versehen. Für mechanischen Schutz und zur Abschirmung gegen Fremdlicht (viele biologische Materialien zeigen Fluoreszenz, welche die Messung stören würde) wurden noch kurze Stücke Schrumpfschlauch (welche vorher auf den Durchmesser des Front-Ends geschrumpft wurden, siehe Abbildung 31) auf die Ferrules aufgesteckt (Abbildung 30 rechts). Insgesamt wurden im Projektverlauf 12 solcher Faserkabel angefertigt.



Abbildung 30: Nach einer Reihe von Vorversuchen wurde das Sensor-Front-End schlussendlich durch auf die Lichtleiter-Fasern aufgesteckte „Ferrules“ realisiert. Links: Die durch die Öffnung tretende Faser wurde nach dem Verkleben der Ferrules mittel Läppscheibe und bündig mit der Stirnseite auf optischen Hochglanz poliert. Auf diese Stirnseite werden vor den Messungen noch die Sensorplättchen (siehe Abschnitt 4.3.1) aufgeklebt. Rechts: Für mechanischen und optischen Schutz der Sensoren werden aus Schrumpfschlauch gefertigte Kappen (siehe auch Abbildung 31) aufgeschoben.



Abbildung 31: Kurze Stücke schwarzer Schrumpfschlauch wurden auf etwa 15mm abgelängt und im Labor auf einem Ferrule, wie es für das Sensor-Front-End verwendet wurde, „vorgeschrumpft“. Die so entstandenen Kappen wurden in den Messungen für mechanischen und optischen Schutz der optochemischen Sauerstoffsensoren verwendet.

Parallel zu den Lichtleiterkabeln waren Kabel für die Temperaturmessung (siehe dazu auch Abschnitt 4.1.3) zu fertigen. Dazu wurden die Thermistoren vom Typ 10K3A1 mit den Enden eines 2-adrigen, möglichst flexiblen Kabels verlötet und mit Schrumpfschlauch isoliert. Den Erfahrungen des Vorprojekts folgend wurden die Thermistoren vor dem Schrumpfen der Schrumpfschläuche zusätzlich mit einer geringen Menge Kleber vergossen, um das Eindringen von Feuchtigkeit und dadurch verursachte Falschmessungen möglichst hintanzuhalten. Das andere Ende der Kabel wurde mit den SMB-Steckern versehen. Insgesamt wurden 12 solcher Kabel angefertigt. Zusätzlich wurden zwei Thermistoren zur Messung der Raumtemperatur mit kurzen Zuleitungen und SMB-Steckern versehen. Für die Anfertigung wurde ein Kabeldurchmesser gewählt, der dem Durchmesser der Lichtleiterkabel möglichst ähnlich ist. Dies soll die Eindichtung in die Kabeldurchführungen der angefertigten Verschlussdeckel für die Einweckgläser (siehe Abschnitt 4.3.3) sicherstellen. Erforderlichenfalls könnten aber auch wesentlich dünnere Kabel verwendet werden.

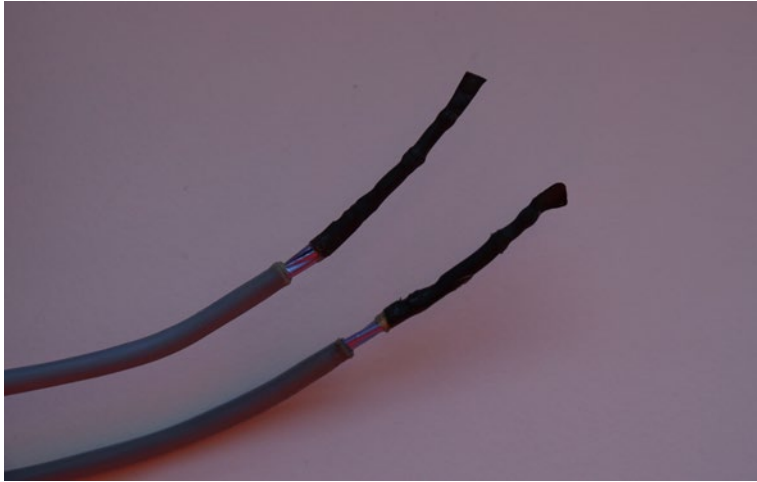


Abbildung 32: Thermistoren wurden mit dem Ende der Zuleitung verlötet und zum Schutz vor Feuchtigkeit mit Klebstoff vergossen und mit Schrumpfschlauch verschrumpft.

Für Tiefenprofilmessungen in Silageballen wurde im Vorprojekt der optochemische Sensor in der Spitze einer „Stechsonde“ untergebracht. Dabei befand er sich im inneren einer porösen Metallkappe am Ende eines Edelstahlrohres, wobei die Abdichtung gegen die Umgebungsluft durch einen 3D-gedruckten Kunststoffeinsatz mit Durchführungen für Lichtwellenleiter und Verdrahtung des Thermistors, die jeweils mit O-Ringen abzudichten waren, versehen war.

Eine eigene Ausführung/Version des nunmehrigen Sensor-Front-Ends für den Einsatz in Stecksonden wurde nicht angefertigt: die hergestellten Faserkabel würden in dieser Form auch in den Stecksonden zum Einsatz kommen können, wenngleich dadurch nunmehr angepasste Kunststoffeinsätze für die Stahlrohre zu entwerfen und durch 3D-Druck anzufertigen wären.^{2F} Letztlich erfolgten während der Projektlaufzeit beim Projektpartner keine Messungen an Silageballen, was hauptsächlich Pandemie-bedingten Verzögerungen geschuldet ist. Dadurch war die Anfertigung der angepassten Kunststoffeinsätze für die sechs aus dem Vorprojekt vorhandenen Stechsonden oder gar der Aufbau weiterer Stechsonden vorerst nicht erforderlich.

3.3.3 Deckeladapter für Einweckgläser: Silageversuche im Labor

An der HBLFA Rumberg-Gumpenstein wurde vorgeschlagen, zur Nachstellung von Silagevorgängen im Labor handelsübliche Einweckgläser zu verwenden. Um in einem solchen Setup zu- und Ableitungen von Signalen und somit die Sauerstoff- und

Temperaturmessung zu ermöglichen, war die Anfertigung spezieller Verschlussdeckel für die Einweckgläser erforderlich.

Dafür wurden originale Verschlussdeckel genau vermessen und in AutoCAD nachgebildet. Diesem 3D-Modell wurden in der Folge eine große, konische Öffnung mit 55 mm Durchmesser, ein darin eingefügter, konischer Verschlussstopfen inkl. O-Ring-Nut, 7 totvolumenarme Durchführungsöffnungen für Faserkabel oder Temperatursensoren sowie Schraubgewinde zur Befestigung des Stopfens hinzugefügt. Die Anfertigung von insgesamt 4 Stück des fertigen Entwurfs erfolgte mittels 3D-Druck (Abbildung 33).

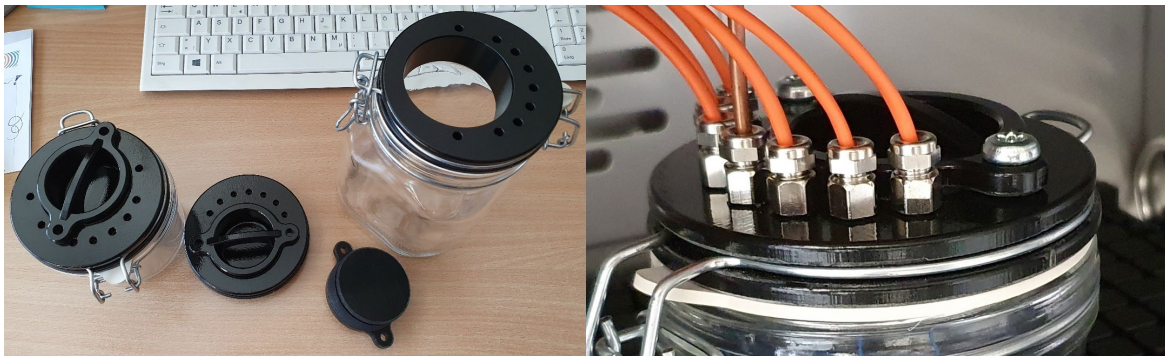


Abbildung 33: Für die Nachstellung von Silagevorgängen im Labor wurden handelsübliche Einweckgläser verwendet, für die allerdings mittels 3D-Druck spezielle Verschlussdeckel herzustellen waren. Die Verschlussdeckel erlauben die Befüllung der Gläser mit Silagemedium bei bereits vormontierten Sauerstoff- und Temperatursensoren, die luftdichte Versiegelung der Silage und das Öffnen derselben zur Simulation von aerobem Stress.

Zur luftdichten Durchführung der Faserkabel und Temperatursensoren wurden handelsübliche Kabelverschraubungen verwendet, die für perfektes Zusammenspiel mit den Sensor-Front-Ends allerdings noch von 3,0 mm auf 3,3 mm aufzubohren waren. Für ein möglichst leichtes Setup und gute Dichtungseigenschaften im Experimentalbetrieb wurde das Einfetten sämtlicher Gummidichtungen der Deckel (O-Ring, Kabeldurchführungen) mit Exsikkatorfett empfohlen. Zur Abdichtung nicht benötigter bzw. benutzter Durchführungen wurden 3mm-Passtifte aus Stahl vorgesehen und der Messanlage beigelegt.

3.3.4 Kalibration der Messanlage und Sensoren

Nach erfolgter Fertigstellung der Messanlage inkl. Sensor Front-Ends und Verschlussdeckel für die laborgebundenen Silageversuche wurde diese noch zusammen mit den verwendeten Sensorplättchen kalibriert.

In einem ersten Schritt wurden die vom Arduino-Board ausgelesenen Temperatursensoren in einem Klimaschrank verschiedenen Temperaturen ausgesetzt und deren Messwerte denen eines Referenzsensors gegenübergestellt. Die so ermittelte (geringe) Abweichung zwischen den Thermistoren und dem Referenzsensor wurde mathematisch beschrieben und fortan in der Temperaturberechnung durch das Arduino-Board berücksichtigt.

Zur Kalibration der Sauerstoffmessung wurden parallel 6 optochemische Sensoren (3 Stk. Hyflon-Spuresensoren, 3 Stk. Polystyrol-Weitbereichsensoren) in einem 500mL-Einweckglas, welches zur präzisen Temperatureinstellung in einem Klimaschrank platziert war (Abbildung 35), mit einer Abfolge bekannter Sauerstoffkonzentrationen (hergestellt im Bereich von 0-15% Sauerstoff durch Mischen eines Prüfgases mit Stickstoff über sogenannte Massflow-Controller) begast und dabei das Sensorsignal mit der multiplexingfähigen Messanlage (Abbildung 34) aufgezeichnet. Dabei wurden Kennlinien für insgesamt 8 Temperaturen im Bereich von 0°C bis 39°C aufgenommen. Die gemessenen Phasenverschiebungen wurden den Sauerstoffkonzentrationen gegenübergestellt, in Kalibrationsfunktionen abgebildet (Formel 4, siehe Abbildung 27 für reale Beispiele von Kennlinienfunktionen) und deren Temperaturabhängigkeit wiederum modelliert. In größerer Detailtiefe ist das Kalibrationsverfahren im Abschlussbericht zum Vorprojekt DaFNE-Nr. 101082 in den Abschnitten 4.1.1.1 und 4.1.1.2 beschrieben.

Das so erstellte Kalibrationsmodell wurde nach dem Einbau aller Komponenten in das 19-Zoll Flight-Case nochmals überprüft, indem die optochemischen Sensorplättchen an den Faserkabeln gewechselt und der gesamte Vorgang wiederholt wurde. Mit den hinzugekommenen Daten konnte Einerseits die Genauigkeit der Batchkalibration (für das gesamte Sensorbatch werden dieselben gemittelten Kalibrationsdaten verwendet) überprüft und die Datengrundlage für die Mittelung erweitert werden. Schlussendlich wurden zwei diskrete Sätze an Kalibrationsdaten erhalten (je einer für Hyflon-basierte und einer für Polystyrol-basierte Sensoren, siehe dazu auch Abbildung 17) und in der Konfiguration der Messsoftware hinterlegt.



Abbildung 34: Das Multiplexing-Messsystem während der Datenaufzeichnung zur Ermittlung von Kalibrationsdaten vor (links) und nach (rechts) dem Einbau aller Komponenten in das 19-Zoll Flight-Case.



Abbildung 35: Die Sauerstoffsensoren wurden zur Kalibration in einem Einweckglas mit bekannten Sauerstoffkonzentrationen begast. Das Einweckglas wiederum war zur präzisen Einstellung der Temperatur in einem Klimaschrank positioniert. (Die Bilder wurden während eines ersten Kalibrationsversuchs aufgenommen, bei dem die Faserkabel noch nicht mit den endgültigen Front-Ends ausgestattet waren).

3.4 Inbetriebnahme und Einschulung des Projektpartners

Nachdem Zusammenbau und Bestückung des 19-Zoll Flight-Case und Überprüfung der Kalibration als letzte „praktische“ Arbeitsschritte erfolgt waren, wurden in Absprache mit der HBLFA noch kleine Adaptierungen an der Software zur Verbesserung der Nutzbarkeit vorgenommen sowie eine erste Version einer Bedienungsanleitung verfasst.

Schließlich wurde die Messanlage am 20. Juli 2020 von Dr. Martin Tscherner/ JOANNEUM RESEARCH nach Raumberg-Gumpenstein transportiert, gemeinsam mit Herrn Ing. Reinhard Resch vor Ort aufgebaut und für einen ersten Silierversuch im Labor in Betrieb genommen. Im Zuge dessen erfolgte eine umfassende Einschulung hinsichtlich der Konfiguration und Bedienung von Anlage und Software.

Dabei wurden auch letzte offen gebliebene Lücken oder Unschärfen in der Bedienungsanleitung aufgedeckt und notiert. Erste Erfahrungen durch die HBLFA führten außerdem zu weiteren geringfügigen Optimierungsarbeiten an der Software. Gleichzeitig wurde der FTP-Datenupload des Messrechners durch JOANNEUM RESEARCH regelmäßig überwacht, und die Daten wurden zusammengefügt und graphisch dargestellt. Im Zuge dessen wurde auch ein Softwaretool zum Wiederausammenfügen der für den Upload in kleinere Files gesplitteten Messdaten erstellt, um so die Prozessierung der doch erheblichen Datenmengen deutlich zu vereinfachen.

In den auf die Übergabe folgenden Wochen kam es vermehrt zu Hilfestellung im Umgang mit dem Equipment am Wege der Fernkommunikation (email, Telefon), und es wurden am Postweg wiederholt Komponenten nachgereicht oder nach erfolgter Rücksendung zur Reparatur oder Überarbeitung wiederum an die HBLFA zurückgesendet.

Am 16. Juli 2021 kam es zu einem weiteren Besuch durch Dr. Martin Tscherner/JOANNEUM RESEARCH bei der HBLFA Raumberg-Gumpenstein, in dessen Verlauf die optochemischen Sensoren an den Faserkabeln erneuert, Erfahrungen besprochen und ausgetauscht sowie ein Silageexperiment gemeinsam aufgesetzt wurden.

Die Messanlage befindet sich bis zum heutigen Tag an der HBLFA Raumberg-Gumpenstein und steht dort für weitere Untersuchungen an Silagen bereit.



Abbildung 36: Die fertiggestellte Messanlage wurde am 20. Juli 2020 nach Raumberg-Gumpenstein transportiert und an Herrn Ing. Reinhard Resch übergeben. Damit einher ging eine umfangreiche Einschulung sowie das Aufsetzen eines ersten Silageexperiments im Labor.

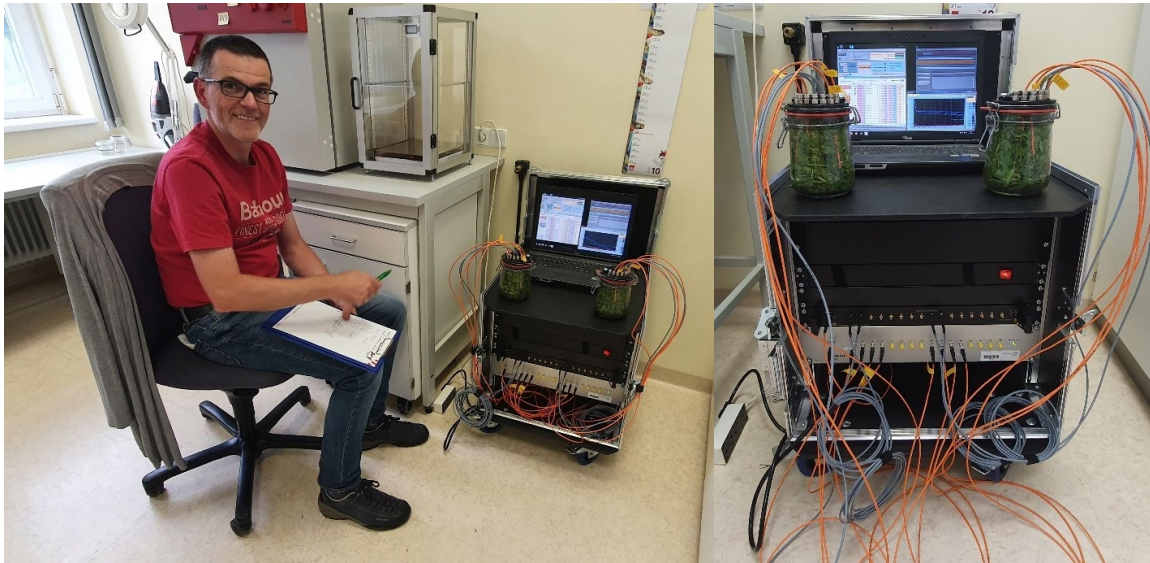


Abbildung 37: Am 16. Juli 2021 erfolgte ein weiterer Besuch von JOANNEUM RESEARCH bei der HBLFA Raumberg-Gumpenstein. Dabei wurden Wartungsarbeiten verrichtet, Erfahrungen besprochen sowie gemeinsam ein Silageexperiment aufgesetzt.

4 Interpretation der Ergebnisse in messtechnischer Hinsicht

Obwohl von den Partnern formal in zwei getrennten Projekten („Silagensensor2“, DaFNE-Nr. 101314 [3] sowie dem hier beschriebenen Projekt „SilageSensor Multiplex“, DaFNE-Nr. 101357) geführt, sind die Arbeiten der beiden Projekte untrennbar miteinander verwoben. Dabei kam JOANNEUM RESEARCH die Aufgabe zu, die Messeinrichtung aufzubauen und zur Verfügung zu stellen, während die HBLFA Raumberg-Gumpenstein mit der Anwendung der Einrichtung in Experimenten zur Gärforschung betraut war. In dieser Phase beschränkte sich die Aufgabe von JOANNEUM RESEARCH auf die technische Wartung des Systems sowie Darstellung der und Hilfestellung bei der Interpretation der Messwertaufzeichnungen.

Die akquirierten Messdaten sind aus dem Blickwinkel der Gärforschung umfänglich im Bericht zu „Silagensensor 2“, DaFNE-Nr. 101314 [3] dargestellt und interpretiert. An dieser Stelle soll der Verlauf der Untersuchungen aus dem Blickwinkel der Messtechnik beleuchtet werden.

4.1 Robustheit im Betrieb

Insgesamt erwies sich die aufgebaute Anlage als robust im Betrieb. Insbesondere die Hard- und Software funktionierte ohne Ausfälle oder Abstürze, und auch der automatische Upload der Messdaten auf einen FTP-Server funktionierte einwandfrei.

Umsicht und Sorgfalt war aber in Umgang und Setup der Faserkabelsensoren geboten. Hier war sauberes Arbeiten (Reinigen der Faserkabelenden mit Isopropanol, vorsichtiges Einführen der Sensor Front-Ends in die Kabeldurchführungen etc. geboten. So passierte es fallweise auch, dass aufgeklebte Sensoren in der Handhabung „verloren“ gingen, d.h. sich unbeabsichtigt vom Front-End lösten und dabei zumindest die optische Ankopplung soweit beeinträchtigten, dass sie kein gut nutzbares Signal mehr lieferten. Solche Fehler waren aber rasch zu bemerken, sofern sie nicht schon visuell erkennbar waren.

4.2 Messgenauigkeit und –Verlässlichkeit der Sauerstoffmessung

Man war sich bei JOANNEUM RESEARCH nach den Erfahrungen im Aufbau der Anlage bewusst, dass die Qualität der optischen Ankopplung und die Intensität der Phosphoreszenzemission der Sensorplättchen eine sehr kritische Größe innerhalb des Setups darstellen. Trotz aller verfolgten Optimierungsmaßnahmen sind letztlich die Reserven für eine mangelhafte Lichtausbeute nicht besonders groß und erlauben hier keine allzu großen Abstriche. Während neue Sensoren gute Ergebnisse innerhalb akzeptabler Fehlergrenzen lieferten, nahm die Messwertqualität im Zuge der Sensoralterung vergleichsweise rasch ab. In der Konsequenz wurden daher Austausch und Erneuerung der Sensorplättchen auf den Faserkabel-Front-Ends für das Setup jedes neuen Langzeit-Experiments in Betracht gezogen bzw. implizit empfohlen, trotz des damit verbundenen, moderaten Zeitaufwands von etwa 5-10 Minuten pro Sensor.

In der Versuchsdurchführung an der HBLFA Raumberg-Gumpenstein unterblieb der Austausch der Sensorplättchen jedoch, sodass diese über Monate und mehrere Exaktversuche hinweg alterten. Während hier der erste Versuch noch sehr plausible Daten lieferte (Abbildung 38), waren in späteren Versuchen zunehmend Messwertartefakte an einen oder gar vielen Sensorsignalen auszumachen (Abbildung 39).

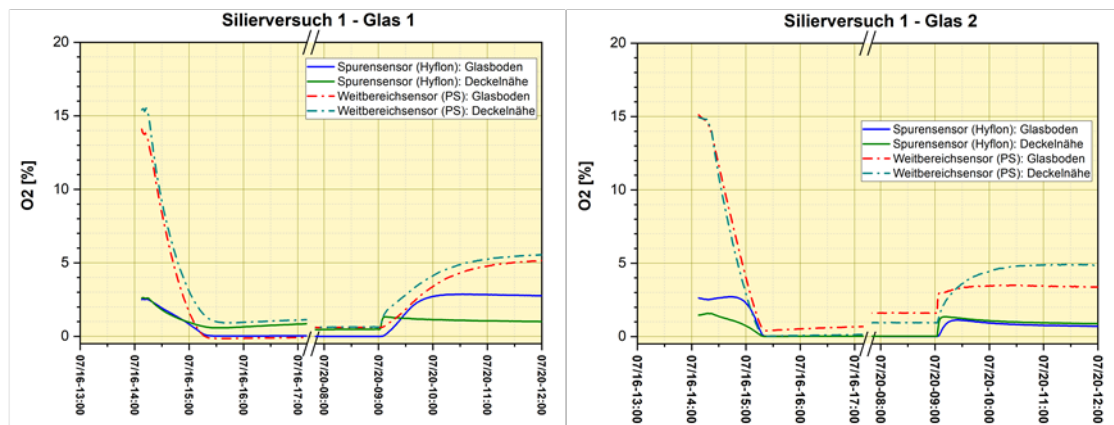


Abbildung 38: Silierversuch 1 wurde mit unmittelbar zuvor erneuerten Sensorplättchen auf den Front-Ends durchgeführt. Die Messergebnisse liegen in einem durchaus plausiblen Bereich und sind frei von offensichtlichen Artefakten. Zu beachten ist jedenfalls, dass Spuren- bzw. Weitbereichsensor in ihrem jeweiligen Arbeits- oder Konzentrationsbereich funktionieren. Insbesondere sind mit den Spurensensoren Messwerte bis max. etwa 4-5%

Sauerstoff überhaupt messbar, die größte Genauigkeit weisen sie im Bereich unter einem Prozent auf.

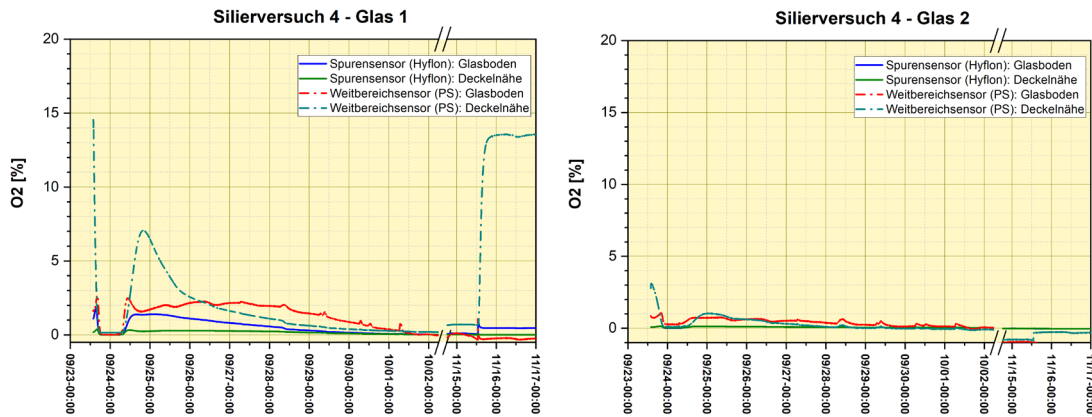


Abbildung 39: Beim Start von Silierversuch 4 waren die Sensorplättchen auf den Front-Ends schon für 3 vorangegangene Silagen verwendet worden und hatten einen Alterungsprozess von zwei Monaten in Betrieb durchlaufen. Zudem dauerte Silierversuch von allen durchgeführten Versuchen mit fast 2 Monaten auch am längsten. Ganz im Gegensatz zu Silierversuch 1 (siehe Abbildung 38) sind deutliche Messwertartefakte erkennbar, und auch insgesamt scheint der Verlauf der Sauerstoffkonzentration (z.B. Weitbereichsensor Glas 1) sehr hinterfragenswert.

Generell zeigte sich, dass die Sensoren in dem Bereich, für den sie ausgelegt und in dem sie kalibriert waren (einschließlich dem kalibrierten Temperaturbereich), anfangs (wie in Silierversuch 1, siehe Abbildung 38) und vor allzu ausgeprägter Alterung Signale in guter Qualität und mit plausiblen Ergebnissen lieferten. Den Sensoren auf Polystyrolbasis kam die Aufgabe zu, höhere Sauerstoffkonzentrationen in Bereich der Luft richtig wiederzugeben. Solch hohe Werte von bis zu 21% können von Hyflon-basierten Sensoren nicht mehr erfasst werden, da deren nutzbarer Messbereich bei max. 4-5% Sauerstoff endgültig an seine Grenzen kommt. Im Gegenzug bilden diese Spurensensoren den Bereich nahezu anaerober Bedingungen hervorragend ab und entwickeln ihre beste Genauigkeit im Bereich unter einem Prozent, wo die Messung mit Polystyrol-Sensoren nicht oder nur sehr grob aufgelöst gelingt.

4.2.1 Implikationen durch die Sensoramplitude

Wie in Abschnitt 3, und hier insbesondere in Abbildung 4 ausführlich erklärt wurde, wird die Messung des Phasenwinkels der Sensorphosphoreszenz vom unweigerlich vorhandenen, aber meist kleinen Untergrundsignal verfälscht. Der Vektor des Untergrunds (der eine Summe aus elektronischen Artefakten und „echter“ Hintergrundfluoreszenz darstellt) mit meist kleinem Phasenwinkel (korrespondierend mit kurzer Abklingzeit) überlagert das Signal des optochemischen Sauerstoffsensors (korrespondierend mit längerer Abklingzeit) bzw. wird zu diesem hinzuaddiert. Ist das Nutzsignal der Phosphoreszenz groß (gleichbedeutend mit guter Lichtausbeute), so ist die Verfälschung durch den Untergrund vernachlässigbar. Bei sinkender Lichtausbeute (Bleichen des Sensors oder schlechter optischer Ankopplung) treten die störenden Effekte zunehmend in Erscheinung, bis schlussendlich überhaupt keine sinnvolle Interpretation mehr möglich ist.

Generell ist zu sagen, dass die Amplitude als Maß für die Intensität/ Lichtausbeute des Nutzsignals für gute Fehlergrenzen doch mindestens ein Zwei bis Dreifaches der Untergrundamplitude (gemessen an einem losen, nicht mit einem Sensorplättchen ausgestattetem Faserkabel), idealerweise aber natürlich noch mehr betragen sollte.

Weiters zu beachten ist, dass die Amplitude durch das Quenching in Kontakt mit Sauerstoff ja ohnehin abnimmt gegenüber der Amplitude unter anaeroben Bedingungen, einhergehend mit einer Änderung des Phasenwinkels, die man ja messen möchte. Auch bei „maximalem Quenching“ an der oberen Grenze des Messbereichs sollte trotz der verminderten Amplitude noch eine ausreichend gute Messbarkeit des eigentlichen Nutzsignals, d.h. ein ausreichendes Verhältnis gegenüber dem Untergrund gegeben sein.

Wenn die Signalamplitude, z.B. durch Sensoralterung (siehe Abschnitt 5.2.2), schlussendlich in den Bereich des Untergrundes abrutscht, sind die erhaltenen Ergebnisse jedenfalls kritisch zu hinterfragen – was an den Messdaten aus den letzten durchgeführten Exaktversuchen (Silierversuch 4) gut zu sehen ist: hier sind zwar noch „qualitative“ Aussagen bzgl. der Geschwindigkeit und Dynamik der Sauerstoffveratmung abzuleiten, aber kaum mehr echte quantitative Rückschlüsse, z.B. auf das Niveau von Restsauerstoff möglich (wie z.B. Silierversuch 4, Abbildung 39, verdeutlicht). Da im insgesamt 4 Monate langen Versuchsbetrieb mit 4 Silierversuchen die Sensoren nie erneuert wurden, waren sie während Silierversuch 4 bereits massiv gealtert. Im Zuge der Alterung nahm die Sensoramplitude immer weiter ab und näherte sich dem Wert der Untergrundfluoreszenz (ca. 1800) immer weiter an (Abbildung 40).

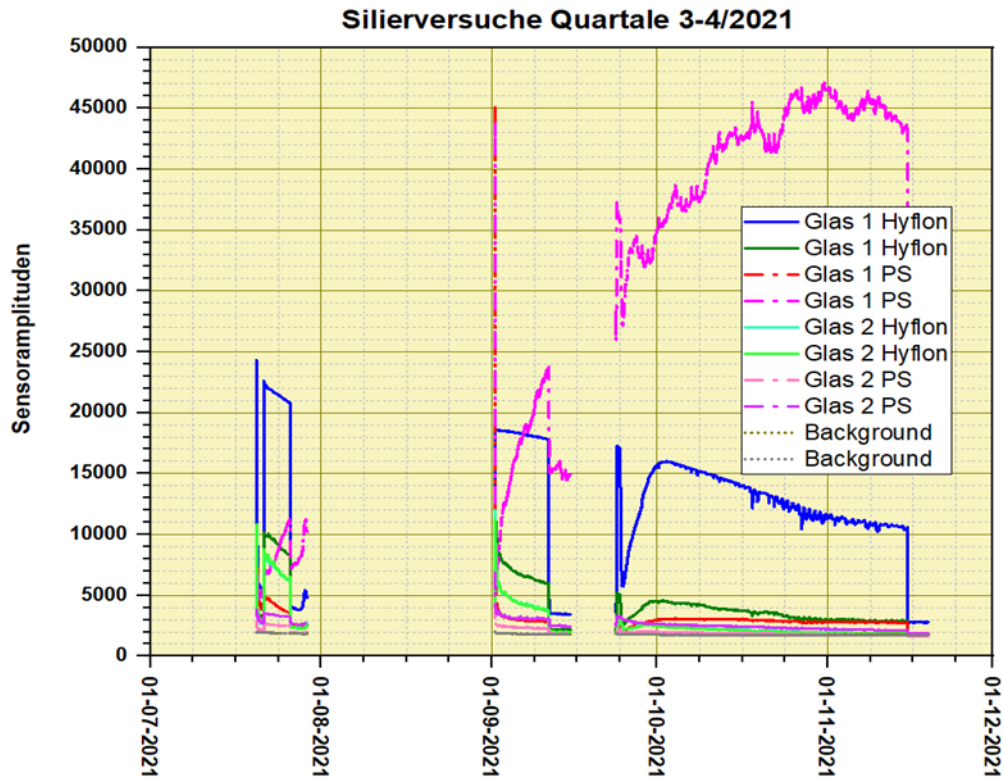


Abbildung 40: Die Amplituden der optochemischen Sauerstoffsensoren unterlagen im Verlauf des 4-monatigen Messbetriebes erheblicher Alterung, büßten Amplitude (gleichbedeutend mit Lichtausbeute) ein und näherten sich dem Wert der Untergrundfluoreszenz von ca. 1800 immer weiter an. Bemerkenswerter Weise fällt dabei ein Sensor (PS Glas 1) vollkommen aus dem Rahmen. Eine schlüssige Deutung dieses Phänomens kann leider nicht gegeben werden.

4.2.2 Sensoralterung und mögliche Interpretation

Optochemische Sensoren unterliegen immer einer mehr oder weniger ausgeprägten Alterung. Deren Ursache liegt in einer – je nach Bedingungen zu gewichtenden - Kombination aus

- a) Photobleichung: das z.T. sehr intensive Anregungs- oder auch Umgebungslicht bleicht den Indikatorfarbstoff und inaktiviert ihn. Während Indikatorfarbstoffe unter Ausschluss von Sauerstoff noch sehr stabil sind, zeigen sie unter aeroben Bedingungen ein mehr oder weniger ausgeprägtes Bleichverhalten. Starke Bestrahlung bei hohen Sauerstoffgehalten ist daher zu vermeiden bzw. möglichst kurz zu halten (Lagerung im Sonnenlicht, permanente Bestrahlung mit

- Anregungslicht im Zuge der Messung, auch wenn eine so große Dichte an Messwerten nicht erforderlich ist). Eine Bleichung führt zur Verminderung der Menge an „aktivem“ Indikator und damit zu einer Verringerung der Sensoramplitude.
- b) Chemische Degradierung: Gegenüber aggressiven Substanzen sind die Indikatorfarbstoffe zum Teil nicht resistent. So werden etwa Sensoren für harsche Bedingungen mit einer Schutzschicht versehen, die zwar den Sauerstoff, nicht aber störende Medienbestandteile hindurchtreten lässt. JOANNEUM RESEARCH ist Inhaber eines Patents für einen solchen Sensoraufbau [12]. Dessen Einsatz war ursprünglich angedacht, konnte dann aber wegen des zu überarbeitenden Sensor Front-Ends nicht umgesetzt werden. In der verwendeten Form verfügen die Sensorplättchen über keinerlei Schutzschicht. Eine chemische Degradierung führt zur Verminderung der Menge an „aktivem“ Indikator und damit zu einer Verringerung der Sensoramplitude.
- c) Alterung durch Veränderung der Matrix: Wenn sich die Diffusionseigenschaften in der Matrix ändern, ändert sich folglich auch das Ansprechverhalten auf Sauerstoff. Eine solche Beeinflussung kann z.B. durch das „Aufsaugen“ von Lösungsmittel (Alkohol, niedrig-molekulare organische Verbindungen) durch die Matrix, in der diese dann als „Weichmacher“ wirken würden, erfolgen. Während Hyflon als Fluorpolymer hier relativ immun ist, ist Polystyrol als „klassischer“ Kunststoff gegenüber organischen „Lösungsmitteln“, wie sie in Gärprozessen durchaus vorstellbar sind, weniger immun. Es ist festzuhalten, dass bei einer Alterung nach diesem Mechanismus hauptsächlich der Verlauf der Kennlinie verändert, aber nicht notwendigerweise die Amplitude verringert wird.
- d) Alterung durch Migration des Indikatorfarbstoffs: Für die Funktion des Farbstoffs als Indikator ist dessen „echtes Lösen“ in der Matrix, d.h. ein Auftrennen in einzelne, voneinander räumlich getrennte Farbstoffmoleküle nötig. Nun aber neigen die Moleküle vieler Indikatoren durch ihre flache Gestalt dazu, „Stacks“ zu bilden, in denen sie sich gegenseitig deaktivieren und somit nicht mehr für die Sauerstoffmessung zur Verfügung stehen. In einer Matrix besteht für die Indikatormoleküle eine gewisse Restbeweglichkeit durch (langsame) Migration – umso stärker, je mehr „weichmachende“ Bestandteile vorhanden sind (siehe auch Punkt c). Stacking erfolgt zudem noch bevorzugt an der Oberfläche des Sensors – und in der verwendeten Ausformung der Sensorplättchen (hergestellt durch Auftropfen auf ein Vlies) steht besonders viel Oberfläche für diesen Mechanismus zur Verfügung. Neben dem Stacking könnten Indikatormoleküle auch in Materialien, die der Matrix unmittelbar benachbart sind, migrieren (z.B. der

Polyester und/oder die Zellulose des verwendeten Reinraum-Vlieses), wo sie sich dann in einer geänderten physikalisch-chemischen Umgebung wiederfinden und ein geändertes Kennlinienverhalten zeigen würden. Stacking durch Migration führt zur ebenso vorwiegend zur Verminderung der Menge an „aktivem“ Indikator und damit zu einer Verringerung der Sensoramplitude. Man beachte, dass Stacking auch durch ein „Aufweichen“ der Matrix wie in c) beschrieben stark begünstigt werden kann!

Die Interpretation der Ergebnisse aus den Versuchen ergibt die Vermutung, dass die verwendeten Sensoren einer Kombination dieser Effekte – vermutlich mit Gewichtung auf a) Photobleichung und c) Eindiffusion niedermolekularer Silagebestandteile in die Matrix - unterworfen waren.

Photobleichung:

Im Betrieb sind die Sensoren zum Teil wochen- oder gar monatelang permanenter Bestrahlung durch die Anregungslichtquelle ausgesetzt gewesen, und es gab keine „Pausen“ zwischen den einzelnen Messpunkten. Eine Versuchsführung, in der die Lichtquelle zwischen den Messpunkten für eine gewisse Zeit abgeschaltet und die Messung somit „pausiert“ wird, würde noch immer in einer ausreichenden Messwertdichte resultieren, solche Alterungseffekte aber jedenfalls stark vermindern. Dies wurde während der Exaktversuche bereits erkannt, und es wurde daraufhin eine entsprechende Möglichkeit in die Messsoftware integriert. Die überarbeitete Software kam in den hier berichteten Exaktversuchen allerdings nicht mehr zum Einsatz.

Veränderung der Matrix durch niedermolekulare Silagebestandteile:

Sehr auffallend ist die viel raschere Alterung der Polystyrol-basierten Sensoren, verglichen mit den Hyflon-basierten Sensoren, und dies insbesondere im Fall der Maissilage (Exaktversuch 4), die laut Projektpartner deutlich „saurere Bedingungen“ bietet als eine Grassilage. Anscheinend existieren unter diesen „sauerer Bedingungen“ chemische Verbindungen (Milchsäure, Buttersäure, etc.?), die gegenüber der Polystyrolmatrix als effektiver Weichmacher zu wirken vermögen und so eine rasche Migration der Farbstoffmoleküle hin zu einer

Stackbildung begünstigen. Dem gegenüber war der Effekt im Fall der nicht nur hydrophoben, sondern auch oleophoben Hyflonmatrix viel weniger stark bzw. zwischen anderen Alterungseffekten gar nicht eindeutig zu beobachten.

Ungeachtet der Ursache nahm die Amplitude der Sensoren im Lauf der Zeit jedenfalls stark ab und überstieg am Ende kaum noch das Untergrundsignal, was sich in der stark verminderten Qualität der Sauerstoffmesswerte ausdrückt.

4.3 Schlussfolgerungen

Im praktischen Betrieb erwies sich das aufgebaute Messsystem hinsichtlich Hard- und Software als für den Verwendungszweck geeignet, gut bedienbar und stabil und Robust bzgl. der Betriebssicherheit. Auch wenn letztlich noch keine Tests unter Freilandbedingungen erfolgten, kann aufgrund der robusten und zumindest eingeschränkt wetterfesten Einhausung davon ausgegangen werden, dass sich die Anlage auch oder gerade auch unter solchen Bedingungen bewähren würde.

Als kritisches Element der gesamten Messkette erwies sich die Kombination aus bereits ohnehin nicht unbegrenzter Lichtausbeute bzw. optischer Ankopplung und dem beobachteten Alterungsverhalten der Sensoren. Dieser Aspekt entfaltet zwar keine obstruktive Wirkung auf die Gesamtanwendung, hatte aber in der Art der Versuchsdurchführung durchaus Auswirkungen auf die Qualität der Messergebnisse und deren Interpretierbarkeit und erfordert sorgfältiges Augenmerk in zukünftiger Versuchsplanung und –durchführung. Die Investition in moderaten Entwicklungsaufwand Aspekte betreffend, denen in diesem Projekt nicht ganz so viel Aufmerksamkeit zukam (z.B. die Anfertigung der Sensorplättchen oder die Untersuchung alternativer, an sich chemisch robuster bekannte Matrixpolymere für diese Anwendung) könnte darüber hinaus noch ungenutzte Verbesserungspotentiale heben und die kritischen Aspekte entschärfen.

Zusammengefasst lassen sich folgende Empfehlungen und/oder Optionen aus den Erkenntnissen ableiten:

In zukünftiger Anwendung

- Die Sensorplättchen sollten nach jedem längeren Messbetrieb (> einige Stunden) bei der Einrichtung eines neuen Versuchs erneuert/getauscht werden
- Auf saubere Arbeitsweise (z.B. Reinigung der Faserkabelenden mit Isopropanol) ist zu achten.
- Die Möglichkeit zum automatischen Messbetrieb unter verringerter kumulierter Beleuchtungsdosis durch das Anregungslicht (durch Verlängerung der Intervalle zwischen den Messpunkten auf eine noch akzeptable Zeitspanne und Pausieren der eigentlichen Messung dazwischen) sollte jedenfalls genutzt und allenfalls nach ersten Erfahrungen optimiert werden, um Alterungseffekte durch Photobleaching möglichst zu verringern

In technischer Weiterentwicklung und Forschung

- Wenn in entsprechendem Projektkontext möglich, sollten wahrscheinlich vorhandene Potentiale zur Verbesserung der Sensorherstellung, der verwendeten Materialien und Verfahren untersucht und genutzt werden. Insbesondere der möglichen Verwendung alternativer Matrixpolymere in diesem speziellen Anwendungsfall sollte Beachtung geschenkt werden, aber auch unterschiedliche Vlies-Materialien als Substrat könnten bereits deutliche Verbesserungen bringen.
- In wissenschaftlicher Hinsicht interessant ist die Klärung der Frage, warum Maissilage eine so viel stärker ausgeprägte Alterung der Sensoren zur Folge hat als eine Grünfuttersilage.

5 Abschlussbemerkungen

Insgesamt wurden die Projektziele zur Bereitstellung einer optochemischen 16-Kanal-Sauerstoffmessanlage für die Silageforschung nahezu vollinhaltlich erreicht, wenngleich es im Ablauf zu erheblichen Verspätungen gegenüber dem ursprünglichen Zeitplan kam und bislang nicht alle ursprünglich vorgesehenen Versuchsvarianten vom Projektpartner auch tatsächlich schon durchgeführt wurden. Die Erschwernisse rund um die Corona-Pandemie, speziell im Jahr 2020 trugen nicht alleine, aber signifikant dazu bei.

Die mobile, aufgebaute Messeinrichtung befindet sich nach wie vor betriebsbereit an der HBLFA Raumberg-Gumpenstein und steht für künftige Silageuntersuchungen zur Verfügung. Gezogene Schlussfolgerungen können in weitere, allenfalls noch vorzunehmende Verbesserungen einfließen. Aus der Sicht von JOANNEUM RESEARCH endet damit ein erfolg- und sehr lehrreiches Projekt, dessen Ergebnisse hilfreichen Einfluss auf wohl noch viele künftige Projekte im Bereich der Sauerstoffsensorik und ihrer tatsächlichen technischen Umsetzung, nicht nur im Bereich der Futtermittelforschung, ausüben werden.

Das gesamte Projekt betrachtend sollte man in der Retrospektive als einzigen und singulär auswirkungsreichen Entscheidungsschritt die Wahl des beschafften genauen Typs des Fiber Switch reflektieren und die Frage erlauben, ob der Vorzug eines Geräts aus dem schnell lieferbaren Produktportfolio des Herstellers, allerdings mit einem nicht ganz so idealen Lichtleiterdurchmesser, gegenüber einer gemäß Kundenwunsch zu deutlich höheren Kosten und mit längerer Lieferzeit angefertigten Einheit letztlich die tatsächlich bessere Wahl war. So führte diese Entscheidung mitunter doch zur Notwendigkeit, die Optik des Messsystems und die Sensor Front-Ends in großen Teilen zu optimieren und überarbeiten – Entwicklungsschritte, die mit einem besser angepassten Fiber Switch wahrscheinlich nicht oder nicht in diesem Umfang nötig gewesen wären. Allerdings wurden dabei auch Erkenntnisse und Ergebnisse erzielt, die sich bei ähnlichen optischen Anforderungen gut weiterverwenden lassen werden.

Eine belastbare Antwort darauf, ob die zusätzlichen Arbeiten den Projektverlauf nicht mehr verzögert haben als eine deutlich längere Lieferzeit, noch dazu zu höheren Kosten, kann auch zum jetzigen Zeitpunkt nicht gegeben werden. An dieser Stelle sollte aber in selbstkritischer Weise zumindest die Möglichkeit einer Fehlentscheidung ganz bewusst

ingeräumt werden – wie sie naturgemäß ebenfalls zu Forschung und Entwicklung gehört wie positive Ergebnisse, die in diesem Projekt sehr zahlreich erhalten wurde

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ein „Jablonski-Diagramm“ im Allgemeinen beschreibt die quantenphysikalischen Zusammenhänge anhand der Energielevels in einem Farbstoffmolekül und den Übergängen zwischen den Levels. Das abgebildete Diagramm fokussiert auf Anregung und Emission und beschreibt den quantenphysikalischen Unterschied zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz. Die Abklingzeit des angeregten Zustandes ist bei der Phosphoreszenz um ein vielfaches länger (μs bis ms) als bei Fluoreszenz (typischerweise ns).....	14
Abbildung 2: Die strahlungslose Deaktivierung der angeregten Zustände durch Sauerstoffmoleküle verringert sowohl die Quantenausbeute (Intensität) als auch die Lebensdauer (Abklingzeit) der Phosphoreszenzemission, wie anhand des abgebildeten Jablonski-Diagramms illustriert werden soll.....	15
Abbildung 3: Bei der Phasenfluorimetrie wird die Phosphoreszenzabklingzeit des Indikators indirekt den Umweg einer Phasenverschiebung zwischen modulierter Anregung und in der Folge ebenso modulierter Emission gemessen (links). Analog zur Abklingzeit nimmt mit zunehmendem Quenching durch Sauerstoff auch die Intensität der Emission ab. Das Verfahren erlaubt die Verwendung einfacher elektronischer Komponenten wie LEDs und Photodioden, wie im stark vereinfachten Prinzipschema (rechts) dargestellt....	19
Abbildung 4: Der Zusammenhang zwischen der Intensität der Phosphoreszenz des Indikators (Nutzsignal) im Verhältnis zur parasitären Untergrundfluoreszenz (z.B. von biologischem Material) und dem Grad der Verfälschung der Messung.....	20
Abbildung 5: Der verwendete Sensorfarbstoff Platin(II)-5,10,15,20-tetrakis-(2,3,4,5,6-pentafluorphenyl)-porphyrin („PtTFPP“) gehört zu den am besten beforschten und bewährtesten Phosphoreszenzfarbstoffen für die Sauerstoffdetektion. Obwohl die Absorptionsbande bei 540nm nur etwa ein Zehntel der Quanteneffizienz der Bande bei 390 nm aufweist, wird dennoch im blau-grünen Spektralbereich angeregt, da so Bleicheffekte durch die energiereiche UV-Strahlung vermieden sowie parasitäre Emissionen besser umgangen werden. Die Emission erfolgt im roten Bereich bei 650 nm. Spektroskopiedaten aus [10].....	21
Abbildung 6: Ein Vergleich zwischen dem einfacheren Stern-Volmer Falselight-Modell (3 Parameter) und dem besseren, aber aufwendigeren 2-Komponenten Stern-Volmer Modell (4 Parameter). Die Unterschiede in der Genauigkeit äußern sich vor allem bei höheren Konzentration, wo zudem die Kennlinie der optochemischen Sensoren durch ihren flachen Verlauf schon flach verläuft.	22
Abbildung 7: Der für das Projekt erworbene Fiber Switch (untergebracht in einem 19-Zoll-Aluminiumgehäuse) erlaubt das automatisierte, schnelle Umschalten des optischen Pfades	

zwischen der optoelektronischen Auswerteeinheit (im Bild für erste Tests noch im schwarzen Gehäuse aus dem Vorprojekt untergebracht) und bis zu 16 Anschlüssen für faseroptische Sensoren (die Positionen 1-4 sind im Bild zu Testzwecken mit 1000 µm PMMA-Lichtleitern belegt, die restlichen Anschlüsse mit Staubschutzkappen versehen). 26

Abbildung 8: Die Auswerteelektronik für optochemische (Sauerstoff-)Sensoren („Phasenfluorimetriemodul“) ist eine Eigenentwicklung von JOANNEUM RESEARCH. Die Einheit beherbergt einen aus einem FPGA realisierten Synchrondemodulator für die Phasenmessung sowie Vorverstärker, LED-Treiber und USB-Kommunikation..... 29

Abbildung 9: Um eine möglichst punktförmige, perfekt kollimierbare Lichtquelle für die Anregung der Phosphoreszenz zu erhalten, wurde die verwendete LED vom Typ NSPE590S (Nichia) an der Front abgesägt und bis möglichst nahe an den eigentlichen LED-Kristall hochglanzpoliert..... 29

Abbildung 10: Der optische Pfad des optochemischen Sauerstoffsensors beginnt bei der Anregungslichtquelle. Eine PC-Linse kollimiert das blau-grüne (505 nm) Anregungslicht, bevor es ein dichroitische Filter durchläuft und von einer weiteren PC-Linse auf das polierte Ende des Lichtleiterkabels zum Fiber Switch fokussiert wird. Durch das selbe Lichtleiterkabel - in umgekehrter Richtung - erreicht die Phosphoreszenzantwort der Sauerstoffsensoren die Optik der Auswerteelektronik. Das Phosphoreszenzlicht wird von der PC-Linse kollimiert, vom dichroitischen Filter (das diesfalls als Spiegel wirkt) in rechtem Winkel abgelenkt und von einer weiteren PC-Linse auf die Photodiode fokussiert. Alle Bauteile wurde in einem optischen Halterungs- und Schienensystem montiert („16mm-Cage System“ von Thorlabs)..... 30

Abbildung 11: Der Optikblock der Auswerteelektronik wurde aus Komponenten eines optischen Baukastensystems („16mm Cage System“ von Thorlabs) aufgebaut. Wo immer möglich und erforderlich wurden die Komponenten auf einstellbaren Schienen montiert..... 32

Abbildung 12: Optikblock (grün), Einstell-Optik für die interne Referenz (blau) und Auswerteelektronik (rot) wurden gemeinsam mit dem Modul für die Temperaturmessung (rechts im Gehäuse, in der Abbildung nicht sichtbar) untergebracht. 33

Abbildung 13: Für die quasi-simultane Überwachung von bis zu 16 Thermistoren (Temperatursensoren) wurde eine kostengünstige Lösung auf Basis eines „Arduino Uno“ Microcontroller-Boards sowie einer dazu passenden, aufgesteckten Projektplatine, auf der noch einige elektronische Komponenten für die Temperaturmessung unterzubringen waren, realisiert. Rechts in der Mitte der Platine sind zwei Steckleisten erkennbar, wohin die die 16 Temperatursensoren in der Folge zu verdrahten sein werden. Für Testzwecke wurden in die meisten der Positionen Festwiderstände (entsprechend bestimmten Temperaturwerten) eingesetzt. Auf diese Weise konnte die korrekte Umschaltung von

einem Sensorkanal zum nächsten auf verfälschende Übergangswiderstände hin überprüft werden. An 4 Positionen wurden „echte“ Thermistoren (die gelben Kügelchen im Bild) eingesetzt. Im Zuge von Langzeittests zur Überprüfung der Stabilität der Treiberroutinen wurde damit die Raumtemperatur aufgezeichnet und der Gleichlauf der 4 Sensoren wurde überprüft.	34
Abbildung 14: Analog dem Fiber Switch (gebürstetes Aluminium) wurden auch die von JOANNEUM RESEARCH entwickelten bzw. aufgebauten Komponenten des Messsystems in einem 19-Zoll-Gehäuse untergebracht (schwarz eloxiert), um die gemeinsame Montage in einem mobilen, für den Außeneinsatz geeigneten 19-Zoll Flight-Case zu ermöglichen. Das obere Bild zeigt das Gehäuse bei geöffnetem Deckel mit den sichtbaren Baugruppen (von links nach rechts): Optikblock, Phasenfluorimetriemodul, Einstelloptik für die interne Referenzierung sowie Arduino-basierte, multiplexing-fähige Temperaturmessung. Die angeschlossenen, in oranger Schutzhülle geführten Lichtleiter entsprechen dem schlussendlich eingesetzten Typ.	36
Abbildung 15: Die Benutzeroberfläche basiert auf der bereits im Vorprojekt verwendeten, in LabView programmierten Software und besteht aus vier Fenstern, die als nebeneinander laufende Unterprogramme angesehen werden können. Großer Wert wurde auf flexible Konfigurierbarkeit und leichte Bedienbarkeit (Aktivieren/Deaktivieren einzelner Kanäle, Beschriftungsmöglichkeit für die Kanäle, übersichtliche Echtzeitdarstellung der wichtigsten Messgrößen) gelegt, ebenso wie auf eine Datenstruktur der Messwertaufzeichnung, die eine spätere Arbeit mit den großen Datenmengen bestmöglich und vorausschauend unterstützt.....	39
Abbildung 16: Das „Main Window“ bildet das „Hauptprogramm“ der Bedienoberfläche. Hier werden Messung und zeitliche Abfolge (auch des Datenuploads) konfiguriert, Daten berechnet und aufgezeichnet sowie der Ablauf insgesamt gesteuert. Die Oberfläche verfügt neben der Hauptansicht über weitere Registerblätter, auf denen sich Bedienelemente zur technischen Wartung befinden.	40
Abbildung 17: Auf einer Registerkarte des Main Window sind die Kalibrationsparameter zur Sauerstoffberechnung für die beiden Sensortypen eingetragen. Die Parameter sind in einem Konfigurationsfile hinterlegt und werden beim Programmstart automatisch eingelesen und können somit leicht eingesehen werden. Sie sind außerdem für technische Wartungsarbeiten manuell veränderbar.	41
Abbildung 18: Im Fenster „Data Plots“ werden die Messergebnisse in übersichtlicher, außerdem durch Ein- und Ausblenden einzelner Plots konfigurierbarer Weise dargestellt.....	42
Abbildung 19: Das Unterprogramm „Temperatures“ verwaltet die Kommunikation mit dem Arduino-Kleinstcomputer für die Temperaturmessung und bildet gleitende	

Mittelwerte über die jede Sekunde anfallenden Temperaturwerte. Die Ergebnisse werden in Folge an das „Main Window“ zur Aufzeichnung und weiteren Auswertung übertragen.....	42
Abbildung 20: Das Unterprogramm „File Transfer“ verwaltet die UMTS-Verbindung sowie den Upload der Messdaten auf einen FTP-Server.	43
Abbildung 21: Insbesondere die Bedienung der Software war Gegenstand einer umfangreichen Bedienungsanleitung für das Messsystem. Zusätzlich dazu erfolgten eine umfangreiche Einschulung vor Ort sowie ein steter Informationsfluß am Wege der Telekommunikation.	44
Abbildung 22: Ein Flight Case, das in seiner Ausführungsform der geplanten Einhausung zumindest einigermaßen ähnlich ist (Quelle: Webseite Thomann GmbH). Die hier gezeigte und im Internet erhältliche Variante ist für einen Tourneebetrieb äußerst robust ausgelegt, hat aber bereits ein Leergewicht von 54 kg. Auch diesbezüglich wird die geplante Einhausung wesentlich besser an den Projektanforderungen orientiert sein: auf übertrieben robuste, aber schwere Ausgestaltung kann in diesem Fall verzichtet werden, da die Messanlage nicht zusammen mit Dutzenden bis Hunderten ähnlicher Kisten auf einem Sattelaufleger gestapelt transportiert werden wird.....	45
Abbildung 23: Ein Entwurf für die Ausgestaltung des Flight-Case, in dem alle technischen Komponenten des Messsystems untergebracht wurden.	47
Abbildung 24: Das 19-Zoll Flight-Case im Auslieferungszustand.	49
Abbildung 25: Das 19-Zoll Flight-Case im Auslieferungszustand. Oben mit abgenommenen Deckeln (Die rückseitige Serviceabdeckung ist jedoch montiert), erkennbar sind die Standfläche für den Messlaptop, eine Kabeldurchführungsöffnung sowie der Raum für die 19-Zoll-Einschübe (Fiber Switch und Gehäuse mit der Optoelektronik). Unten: Der Teil der Frontabdeckung, welcher die 19-Zoll Einschübe einhaust, aber die Durchführung der empfindlichen Lichtleiterkabel erlaubt, ist am Gehäuse angebracht. Das Bild rechts oben zeigt die geöffnete Einbaulade für Messzubehör.	50
Abbildung 26: Das 19-Zoll Flight-Case in voll ausgerüstetem und verkabeltem Zustand (Bilderstrecke aufgenommen während der finalen Kalibration der Sauerstoffsensoren). Von links nach rechts: 1. Alle Abdeckungen sind abgenommen (z.B. Setup und/oder Laborbetrieb). 2. Die Frontabdeckung ist angebracht und die Kabel sind durch die Besenleisten geführt (Laborbetrieb). 3. Die Obere Abdeckung ist angebracht (z.B. Bedienung des Messrechners im Freiland). 4. Alle Abdeckungen sind angebracht (z.B. unbeaufsichtigter Freilandbetrieb).	51
Abbildung 27: Die Kennlinien für Sauerstoffsensoren auf Basis einer Hyflonmatrix (hohe Empfindlichkeit im Spurenbereich, aber eingeschränkter Messbereich) und einer Polystyrolmatrix, beide aufgenommen bei 15 °C. Der Phasenwinkel in Abwesenheit von	

Sauerstoff ist für beide Sensortypen mit ca. 56 Grad annähernd gleich und entspricht der ungequenchten, nativen Phosphoreszenzabklingzeit des Farbstoffs. Mit ansteigender Sauerstoffkonzentration ändert sich der Phasenwinkel bei Hyflon-basierten Sensoren um Größenordnungen schneller als im Fall von Polystyrol-basierten Sensoren. Der für eine Messung gut nutzbare Bereich liegt bei Phasenwinkeln größer ca. 20 Grad. Bei kleineren Phasenwinkeln nimmt die Messgenauigkeit sukzessive ab.	53
Abbildung 28: Je ein mittels Siebdruck gefertigtes Los optochemischer Sensoren für die Sauerstoffmessung mit großem Messbereich (links) sowie den Spurenbereich (rechts, unter Schutzgas verschweißt).	54
Abbildung 29: Die Sensorbatches wurden schlussendlich durch Auftropfen einer Lösung des Indikatorfarbstoffes und des Matrixpolymers auf Reinraumbücher und anschließendes Trocknen hergestellt. Aus den Batches wurden dann mit einer herkömmlichen Lochzange die einzelnen Sensoren ausgestanzt.	55
Abbildung 30: Nach einer Reihe von Vorversuchen wurde das Sensor-Front-End schlussendlich durch auf die Lichtleiter-Fasern aufgesteckte „Ferrules“ realisiert. Links: Die durch die Öffnung tretende Faser wurde nach dem Verkleben der Ferrules mittel Lappscheibe und bündig mit der Stirnseite auf optischen Hochglanz poliert. Auf diese Stirnseite werden vor den Messungen noch die Sensorplättchen (siehe Abschnitt 4.3.1) aufgeklebt. Rechts: Für mechanischen und optischen Schutz der Sensoren werden aus Schrumpfschlauch gefertigte Kappen (siehe auch Abbildung 31) aufgeschoben.....	56
Abbildung 31: Kurze Stücke schwarzer Schrumpfschlauch wurden auf etwa 15mm abgelängt und im Labor auf einem Ferrule, wie es für das Sensor-Front-End verwendet wurde, „vorgeschumpft“. Die so entstandenen Kappen wurden in den Messungen für mechanischen und optischen Schutz der optochemischen Sauerstoffsensoren verwendet.	57
Abbildung 32: Thermistoren wurden mit dem Ende der Zuleitung verlötet und zum Schutz vor Feuchtigkeit mit Klebstoff vergossen und mit Schrumpfschlauch verschrumpft.....	58
Abbildung 33: Für die Nachstellung von Silagevorgängen im Labor wurden handelsübliche Einweckgläser verwendet, für die allerdings mittels 3D-Druck spezielle Verschlussdeckel herzustellen waren. Die Verschlussdeckel erlauben die Befüllung der Gläser mit Silagemedium bei bereits vormontierten Sauerstoff- und Temperatursensoren, die luftdichte Versiegelung der Silage und das Öffnen derselben zur Simulation von aerobem Stress.	59
Abbildung 34: Das Multiplexing-Messsystem während der Datenaufzeichnung zur Ermittlung von Kalibrationsdaten vor (links) und nach (rechts) dem Einbau aller Komponenten in das 19-Zoll Flight-Case.....	61

Abbildung 35: Die Sauerstoffsensoren wurden zur Kalibration in einem Einweckglas mit bekannten Sauerstoffkonzentrationen begast. Das Einweckglas wiederum war zur präzisen Einstellung der Temperatur in einem Klimaschrank positioniert. (Die Bilder wurden während eines ersten Kalibrationsversuchs aufgenommen, bei dem die Faserkabel noch nicht mit den endgültigen Front-Ends ausgestattet waren).....	61
Abbildung 36: Die fertiggestellte Messanlage wurde am 20. Juli 2020 nach Raumberg-Gumpenstein transportiert und an Herrn Ing. Reinhard Resch übergeben. Damit einher ging eine umfangreiche Einschulung sowie das Aufsetzen eines ersten Silageexperiments im Labor.....	63
Abbildung 37: Am 16. Juli 2021 erfolgte ein weiterer Besuch von JOANNEUM RESEARCH bei der HBLFA Raumberg-Gumpenstein. Dabei wurden Wartungsarbeiten verrichtet, Erfahrungen besprochen sowie gemeinsam ein Silageexperiment aufgesetzt.....	64
Abbildung 38: Silierversuch 1 wurde mit unmittelbar zuvor erneuerten Sensorplättchen auf den Front-Ends durchgeführt. Die Messergebnisse liegen in einem durchaus plausiblen Bereich und sind frei von offensichtlichen Artefakten. Zu beachten ist jedenfalls, dass Spurensensoren bzw. Weitbereichsensoren in ihrem jeweiligen Arbeits- oder Konzentrationsbereich funktionieren. Insbesondere sind mit den Spurensensoren Messwerte bis max. etwa 4-5% Sauerstoff überhaupt messbar, die größte Genauigkeit weisen sie im Bereich unter einem Prozent auf.	66
Abbildung 39: Beim Start von Silierversuch 4 waren die Sensorplättchen auf den Front-Ends schon für 3 vorangegangene Silagen verwendet worden und hatten einen Alterungsprozess von zwei Monaten in Betrieb durchlaufen. Zudem dauerte Silierversuch von allen durchgeführten Versuchen mit fast 2 Monaten auch am längsten. Ganz im Gegensatz zu Silierversuch 1 (siehe) sind deutliche Messwertartefakte erkennbar, und auch insgesamt scheint der Verlauf der Sauerstoffkonzentration (z.B. Weitbereichsensor Glas 1) sehr hinterfragenswert.....	67
Abbildung 40: Die Amplituden der optochemischen Sauerstoffsensoren unterlagen im Verlauf des 4-monatigen Messbetriebes erheblicher Alterung, büßten Amplitude (gleichbedeutend mit Lichtausbeute) ein und näherten sich dem Wert der Untergrundfluoreszenz von ca. 1800 immer weiter an. Bemerkenswerter Weise fällt dabei ein Sensor (PS Glas 1) vollkommen aus dem Rahmen. Eine schlüssige Deutung dieses Phänomens kann leider nicht gegeben werden.....	69

Literaturverzeichnis

1. Resch, R., M. Schweiger, and M. Tscherner, Anwendung von optochemischen Verfahren zur Messung der Sauerstoffkonzentration in der Gärgasatmosphäre von Grassilage während der Gärphase sowie unter Luftstress nach Siloöffnung. 2017, LFZ Raumberg-Gumpenstein: Irnding-Donnersbachtal. p. 1-24.
2. Tscherner, M., Adaptierung von optochemischen Messverfahren zum Permanentmonitoring der Sauerstoffkonzentration in der Gärgasatmosphäre von Grassilage während der Gär- und Lagerungsphase sowie unter Luftstress nach Siloöffnung. 2017, JOANNEUM RESEARCH - MATERIALS: Graz. p. 1-51.
3. Resch, R., Opto-chemische Erfassung der Sauerstoffkonzentration in Silagen unter besonderer Berücksichtigung der Faktoren Gärsubstrat, TM-Gehalt, Verdichtung und Häcksellänge. 2023, LFZ Raumberg-Gumpenstein: Irnding-Donnersbachtal. p. 1-49.
4. Stern, O. and M. Volmer, Über die Abklingzeit der Fluoreszenz. Physikalische Zeitschrift, 1919. 20: p. 183-188.
5. Lakowicz, J.R., Principles of Fluorescence Spectroscopy. 3rd ed. 2006, New York: Springer.
6. Wolfbeis, O.S., Chemical Sensing Using Indicator Dyes, in Optical fiber sensors 4. Applications, analysis, and future trends, J. Dakin and B. Culshaw, Editors. 1997, Artech House: Boston. p. 53-107.
7. Wang, X.-d. and O.S. Wolfbeis, Optical methods for sensing and imaging oxygen: materials, spectroscopies and applications. Chemical Society Reviews, 2014. 43(10): p. 3666-3761.
8. Quaranta, M., S.M. Borisov, and I. Klimant, Indicators for optical oxygen sensors. Bioanalytical Reviews, 2012. 4(2-4): p. 115-157.
9. Tscherner, M., Opto-Chemical Sensing Technology for Measuring Oxygen Transmission Rates of Ultra-Barrier Membranes - Development and First Applications, in Institut für Chemische Technologie von Materialien. 2017, Technische Universität Graz: Graz. p. 1-192.

10. Applied Sensors Group, T.G. fluorophores.org. Database [cited 2023 03]; Available from: <https://fluorophores.tugraz.at/>.
11. Carraway, E.R., J.N. Demas, and B.A. DeGraff, Luminescence quenching mechanism for microheterogeneous systems. *Analytical Chemistry*, 1991. 63(4): p. 332-336.
12. Tscherner, M. and V. Ribitsch, *Optochemischer Sensor*. 2012: Austria.

Abkürzungen

Abk.	Abkürzung
BGBI.	Bundesgesetzblatt
Art.	Artikel
usw.	und so weiter

Projektnehmer:in JOANNEUM RESEARCH Forschungsgesellschaft mbH - MATERIALS

Franz-Pichler-Straße 30, 8160 Weiz

<https://www.joanneum.at/materials>