Messtechnik für den Umweltschutz

Autor(en): **Böhm, H. / Ricker, T.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Bulletin des Schweizerischen Elektrotechnischen Vereins, des Verbandes Schweizerischer Elektrizitätsunternehmen = Bulletin de l'Association Suisse des Electriciens, de l'Association des Entreprises électriques suisses**

Band (Jahr): **76 (1985)**

Heft 3

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-904558

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Messtechnik für den Umweltschutz

H. Böhm und Th. Ricker

Der Aufsatz zeigt an den Beispielen Ölspuren-, Stickoxid- und Ionenkonzentrationsmessung, wie moderne Sensoren die Umweltverschmutzung dank ständig kleineren Abmessungen und günstigeren Preisen bereits bei den Quellen überwachen und, falls nötig, unterbinden können.

Des exemples de mesure de traces d'huile de concentration, de gaz nitrique et d'ions montrent comment des capteurs modernes, de dimensions de plus en plus restreintes et d'un coût peu élevé, permettent de surveiller et, au besoin, d'arrêter la pollution atmosphérique, déjà à ses sources.

Der Aufsatz entspricht dem von H. Böhm und Th. Ricker vorgetragenen Fachreferat anlässlich des 19. Technischen Presse-Colloquiums vom 18./19. Oktober 1984 in Frankfurt/M.

Adresse der Autoren

Dr. phil. nat. *Harald Böhm*, Leiter der Abteilung Werkstofftechnik/Chemie im Forschungsinstitut AEG-Telefunken, D-6000 Frankfurt/M.
Dr. rer. nat. *Thomas Ricker*, Leiter der Abteilung Physik und Chemie im Forschungsinstitut AEG-Telefunken, D-7900 Ulm.

Eine moderne Industriegesellschaft nimmt zwangsläufig Einfluss auf ihre Umwelt. Die Auswirkungen im einzelnen waren bislang und sind zum Teil auch heute noch unbekannt. Die Beurteilung der verschiedenen Fremdstoffe in Luft oder Wasser hinsichtlich ihrer Umweltrelevanz ist noch nicht abgeschlossen. Voraussetzung für Massnahmen im Umweltschutz ist die Kenntnis, welche umweltschädigenden Stoffe in welchen Konzentrationen vorliegen. Dazu hat man in den 70er Jahren Immissionsmessnetze aufgebaut. Für einen wirksamen Umweltschutz ist die permanente Überwachung von Emissionen direkt an der Quelle wesentlich. Nur dadurch wird es möglich sein, die Emission von Schadstoffen zu vermeiden bzw. deutlich zu reduzieren. Dies gilt für die Atmosphäre ebenso wie für Gewässer.

Energieversorgungsunternehmen, Industrie, Landwirtschaft und nicht zuletzt die privaten Haushalte tragen zur Verschmutzung von Luft und Wasser bei und werden durch geeignete Massnahmen ihren Beitrag zur Entschärfung der Umweltsituation leisten müssen. Für die Erfassung dieser Schadstoffe an der Quelle sind entsprechende kontinuierlich arbeitende Einrichtungen erforderlich, die ausreichend empfindlich, selektiv und genau sind. Bei einer anzustrebenden grossen Zahl von Messplätzen darf der Preis eines Messgerätes nicht prohibitiv wirken. Es ist jedoch zu erwarten, dass in Zukunft durch einen verstärkten Einsatz der Mikroelektronik die Messgeräte einfacher und billiger werden. Generell deutet sich vor allem bei einfacheren Messaufgaben eine Entwicklung an, die von der Messmaschine weg über diskrete Sensoren mit µP-Elektronik zu integrierten Sensoren auf einem Chip führt, wie anhand der Beispiele Ölmessung im Meerwasser, Stickoxidmessung in Abgasen und Messung des Säuregehaltes (pH-Wert) in Wässern im folgenden gezeigt wird.

Infrarotmessverfahren für Ölspuren im Ballast- und Bilgewasser von Schiffen

Öltankschiffe nehmen, sobald sie ihre Ladung gelöscht haben, für die Rückfahrt Ballastwasser auf, um den erforderlichen Tiefgang zu erreichen. Die Tanks werden ausserdem mit Meerwasser gereinigt. Vor Aufnahme einer neuen Ladung wird das Wasser aus den Tanks über Bord gepumpt. Hierbei handelt es sich um beachtliche Wassermengen: Ein mittlerer Tanker mit etwa 60 000 BRT gibt rund 40 000 t Wasser mit einem Ölgehalt von 100 bis 200 ppm über Bord.

Um eine weitere unkontrollierte Verschmutzung der Meere mit Öl und Erdölprodukten zu verhindern, hat die Inter-Governmental Maritim Organization (IMO) in ihrer Konvention A 393 festgelegt, dass nur 60 Liter Öl pro gefahrener nautischer Meile und insgesamt nur $^1/_{15\,000}$ der vorher geladenen Ölmenge über Bord gegeben werden dürfen. Zur Überwachung dieses

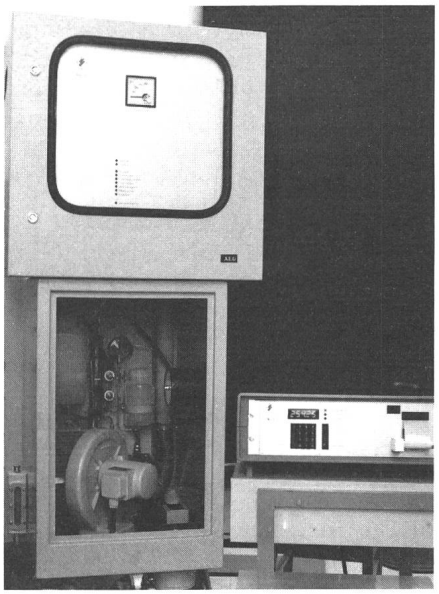

Fig. 1 Ölgehaltanalysator Oili

Grenzwertes müssen Messgeräte eingesetzt werden, die die Ölkonzentration im Wasser, die Wassermenge und die Geschwindigkeit des Schiffes erfassen und bei Überschreitung des Grenzwertes den Deballastvorgang unterbrechen. Ähnliche Vorschriften gelten für das Abpumpen von Bilgewasser.

AEG-Telefunken hat in Zusammenarbeit mit seiner finnischen Vertretung den Ölgehaltanalysator *Oili* (Fig. 1) entwickelt und im letzten Jahr zur Serienreife gebracht. Damit steht ein Ölmessgerät zur Verfügung, das ausreichende Empfindlichkeit und Genauigkeit mit Robustheit und langer Lebensdauer verbindet. Mess- und Auswerteelektronik basieren auf Mikroprozessortechnik; die Probenaufbereitung, d.h. der wasserführende Teil einschliesslich Küvette, ist speziell für diese Aufgabe entwickelt worden. Als Messprinzip wird die Absorption von Infrarotstrahlung herangezogen. Im Absorptionsspektrum des Öls (Fig. 2) treten charakteristische Banden auf, deren Höhe ein Mass für den Ölgehalt ist. Im vorliegenden Fall wird der Ölgehalt bei der Wellenlänge 3,4 µm gemessen. Einen Vergleichswert erhält man bei 3,6 µm; hier wird die Durchlässigkeit für Infrarotstrahlung nicht durch Öl beeinträchtigt, so dass man diesen Wert als Bezugspunkt nutzen kann. Das zu untersuchende Wasser wird ohne zusätzliche Prozessschritte, wie z.B. Extraktion mit Lösungsmitteln, zur Messung verwendet.

Um den Einfluss des Seewassers auf den Absorptionswert bei 3,4 µm auszuschliessen, zieht man zur Auswertung das Differenzsignal zwischen ölhaltigem und ölfreiem Wasser heran. Dazu wird im Gerät durch Ultrafiltration (Fig. 3) ölfreies Wasser hergestellt. Nach Injektion dieses Wassers in die Probenleitung mittels der Injektionspumpe wird der alternierende Strom von Proben- und Referenzwasser in

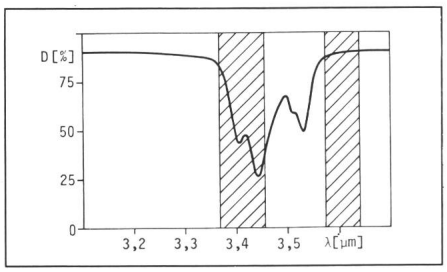

Fig. 2 IR-Absorptionsspektrum
von Rohöl «Ekofisk»
D Durchlässigkeit
λ Wellenlänge

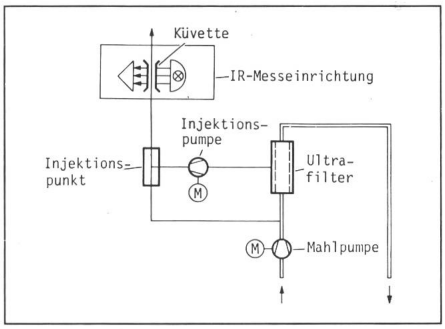

Fig. 3 Vereinfachtes Oili-Funktionsschema

der Küvette gemessen. Durch eine zweite Kompensationsmessung bei 3,6 µm wird der Einfluss von Feststoffen im Wasser, wie Sand oder Rost, eliminiert.

Voraussetzung für eine korrekte IR-Messung direkt im Wasser ist eine gleichmässige Verteilung des Öls im Wasser, wobei die Öltröpfchengrösse in der Emulsion kleiner als 10 µm sein muss. Das bedeutet, dass an die Probenaufbereitung extrem hohe Anforderungen gestellt werden; dies um so mehr, da das Gerät alle Erdölsorten und alle Raffinerieprodukte von Benzin über Dieselöl, über leichte und schwere Rohöle bis zu den asphaltartigen Sorten, die bei Raumtemperatur kaum fliessfähig sind, gleich gut erfassen muss. Die dafür notwendige, sehr gute Emulgierwirkung wird mit der speziell konstruierten Mahlpumpe erreicht.

Das Gerät zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen Messsignal und Konzentration bis in hohe Konzentrationsbereiche von einigen tausend ppm. Durch Verknüpfung der Ölkonzentration mit der Fahrgeschwindigkeit und der Menge des über Bord gepumpten Wassers erhält man den relevanten Wert in Liter pro naut. Meile, der laufend dokumentiert wird und dem Nachweis der Einhaltung der Grenzwerte dient. Geräte dieser Art sind derzeit bei Kunden im Probelauf und in einigen Exemplaren bereits ausgeliefert und auf Schiffen montiert.

Während bei der Ölmessung in Wasser wegen der komplizierten Probenaufbereitung, der komplexen Messwerterfassung und der schwierigen Betriebsparameter eine aufwendige Analysenmaschine eingesetzt werden muss, zeigt das folgende Beispiel der Erfassung von Stickoxiden in Abgasen, dass auch einfache, preisgünstige Messgeräte zuverlässige Ergebnisse liefern und damit einen Beitrag zum Umweltschutz leisten können.

Elektrochemisches Messverfahren für Abgase

In letzter Zeit ist man zu der Überzeugung gelangt, dass Stickoxide aus Abgasen von Verbrennungsanlagen und Kraftfahrzeugen wesentlich zur Umweltbelastung beitragen. Der Stickoxidgehalt kann bei Feuerungsanlagen durch gezielte Verbrennung bzw. durch nachgeschaltete Reinigungsprozesse wesentlich reduziert werden. Zur Steuerung und Überwachung ist aber eine Erfassung des NO_x-Gehaltes im Abgas unerlässlich. Beim Kraftfahrzeug kann der Stickoxidanteil durch den Abgaskatalysator reduziert werden. Eine Überwachung der Funktionsfähigkeit solcher Katalysatoren ist durch die Messung der NO_x-Konzentration im Autoabgas möglich. Für eine messtechnische Erfassung bei allen Fahrzeugen sind aber preisgünstigere NO_x-Messgeräte erforderlich.

Ein einfaches und zuverlässiges Messverfahren ist die direkte elektrochemische Umsetzung von Schadstoffen in Luft oder Abgas. Bei dieser Umsetzung fliesst ein Strom, der als Signal zur Konzentrationsbestimmung herangezogen wird. Geeignete Reaktionen für Stickoxide sind die anodische Oxidation von NO zu NO_2 oder die kathodische Reduktion von NO_2 zu NO. Die Richtung der Reaktion kann durch die Wahl des Elektrodenpotentials vorgegeben werden. Beide Reaktionen geben für sich zuverlässige Aussagen über den Stickoxidgehalt.

Die Reaktion läuft in einer Dreielektrodenmesszelle (Fig. 4) ab. Dies ist ein Messgerät mit je einer Mess-, Gegen- und Bezugselektrode, letztere mit konstantem Potential als Bezugspunkt für die Potentialeinstellung an der Messelektrode. Messelektrode und Bezugs- bzw. Gegenelektrode sind gegenüberliegend angeordnet, dazwischen befindet sich Schwefelsäure als Elektrolyt.

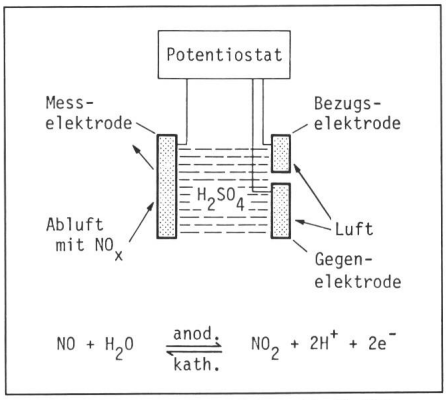

Fig. 4 Elektrochemische Messzelle für NO_x

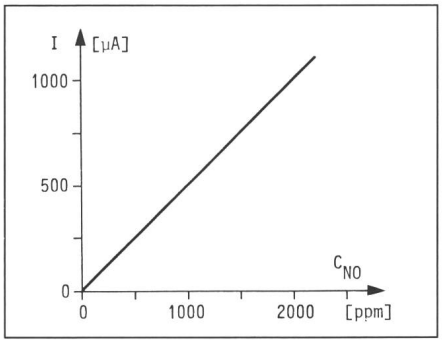

Fig. 5 Elektrochemische Erfassung von NO
durch anodische Oxidation
I Stromstärke
C_{NO} NO-Gehalt

Die Messelektrode ist porös; das stickoxidhaltige Abgas diffundiert in den elektrolytbenetzten porösen Körper, in welchem dann der elektrochemische Umsatz der Stickoxide erfolgt.

Die Elektronik (Potentiostat) stellt an der Messelektrode das erforderliche Potential ein; hohe Potentiale bewirken die anodische Oxidation von NO, niedrige die kathodische Reduktion von NO_2. Der Strom, der bei der anodischen Oxidation bzw. kathodischen Reduktion fliesst, entspricht dem Umsatz von NO bzw. NO_2 und ist direkt proportional zur Konzentration (Fig. 5). Da hierbei sehr kleine Konzentrationen bestimmt werden sollen, sind Ströme im unteren µA-Bereich (bis zu 50 µA) zu verarbeiten, d.h. das Signal-Rausch-Verhältnis der Elektronik muss entsprechend gut sein. Elektrochemische Reaktionen sind immer mit Stoffumsätzen, mit Diffusionsvorgängen und Adsorptions-Desorptionsschritten verbunden. Da alle diese Vorgänge temperaturabhängig sind, ist auch das Signal, d.h. der gemessene Strom, temperaturabhängig. Diese Temperaturabhängigkeit wird von der Mikroprozessorelektronik aufgrund der eingegebenen Temperaturcharakteristik und der ständig erfassten Temperatur kompensiert.

Elektrochemische Messverfahren sind keine Absolutverfahren. Der Messwert, hier der Strom, hängt vom Aufbau der Zelle, insbesondere von der Auslegung der Elektroden ab. Daher ist eine Eichung der Zelle mit einer bekannten Konzentration erforderlich. Wegen des linearen Zusammenhangs zwischen Strom und Konzentration reichen zur Eichung der Nullpunkt und ein Konzentrationswert. Stabilität und gutes Langzeitverhalten dieser Zellen sorgen für einen geringen Wartungsaufwand. Die Figur 6 zeigt den einfachen Aufbau dieses elektrochemischen Messgerätes mit der Messzelle und dem geschlossenen Teil für die Elektronik. Verglichen mit dem Ölmessgerät wird hierbei der Unterschied deutlich; wegen des einfacheren Messproblems ist der apparative Aufwand weit geringer. Aber auch gegenüber anderen physikalischen Messverfahren wie Chemolumineszenz- oder NDUV[1])-Messung ist der elektrochemische Sensor ein Schritt in die Richtung zu unkomplizierten, preisgünstigen Messgeräten. Anfang 1985 gehen mehrere Geräte bei einer Überwachungsbehörde in einen Feldversuch.

Halbleiterbauelemente als Sensoren für die Messung der Ionenkonzentration in wässrigen Lösungen

Die Schadstoffbelastung von Flüssen, Seen und Grundwasser hat einen erheblichen Einfluss auf die Qualität des daraus gewonnenen Trinkwassers. Der Schadstoffeintrag erfolgt dabei zu einem erheblichen Teil direkt oder indirekt durch die Abwässer, die deshalb zur Sicherstellung der Trinkwasserversorgung überwacht werden müssen.

Industrieabwässer fallen in grossen Mengen, aber lokal begrenzt, an und können verhältnismässig leicht messtechnisch überwacht werden. Die zahlreichen kleinen Schadstoffquellen in Landwirtschaft, Gewerbe und Privathaushalten machen eine dezentrale Erfassung mit zuverlässigen und preisgünstigen Messeinrichtungen erforderlich. Welche Schadstoffmengen hierbei im Spiel sind, ergibt sich daraus, dass in der Bundesrepublik z.B. jährlich mehr als 700 000 Tonnen Waschmittel hergestellt und verbraucht werden; in Europa sind es etwa drei Millionen Tonnen. Die Produktion von Waschmittelphosphaten beträgt in der Bundesrepublik rund 200 000 Tonnen pro Jahr. Diese haben unter anderem die Aufgabe, das Wasser zu enthärten; aber gerade sie werden von Kläranlagen nicht zurückgehalten und verursachen zum grossen Teil die Überdüngung von Flüssen und Seen. Aber auch die in den Waschmitteln enthaltenen Tenside und Detergentien sind nur bedingt umweltverträglich.

[1]) NDUV = Nichtdispersive Ultraviolett-Messung

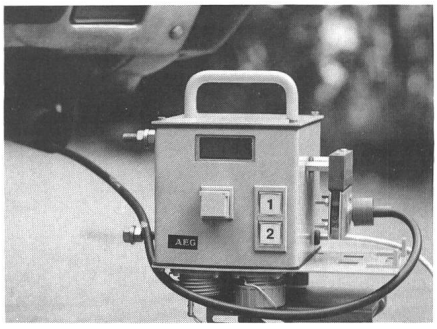

Fig. 6 Stickoxidmessgerät
Labormodell

Im AEG-Forschungsinstitut Ulm werden für die dezentrale Erfassung solcher Stoffkonzentrationen in wässrigen Lösungen Sensoren auf der Basis von Halbleiterbauelementen entwikkelt. Grundlage dafür ist die Umwandlung der chemischen Grösse *Konzentration* in ein elektrisches Signal. Aus der Elektrochemie ist bekannt, dass der Potentialsprung $\Delta\varphi$ an einer Grenzfläche Elektrolyt-Festkörper von der Konzentration c einer im Elektrolyt gelösten Ionensorte nach folgender Gleichung abhängt (W. Nernst 1889):

$$\Delta\varphi = \Delta\varphi_0 + \frac{RT}{zF} \ln c \qquad (1)$$

Dabei sind verdünnte Lösungen vorausgesetzt, $\Delta\varphi_0$ ist ein konstanter Anteil, R die allgemeine Gaskonstante, T die absolute Temperatur, z die Wertigkeit des gelösten Ions und F die Faradaykonstante.

Als Messfühler für die Ionenkonzentration mit elektrischem Ausgangssignal werden seit längerer Zeit die ionenselektiven Glaselektroden verwendet. Wird eine solche Elektrode in die zu messende Lösung eingetaucht, so entsteht an der Grenzfläche ein Potentialsprung, dessen Höhe nach der erwähnten Gleichung von der Konzentration der Ionenart abhängt, auf welche die Elektrode mehr oder minder selektiv anspricht. Vervollständigt man das System mit einer konstanten Bezugselektrode zu einer elektrochemischen Messkette, kann die Änderung der Messkettenspannung bestimmt werden. Die Messung sollte dabei möglichst im thermodynamischen Gleichgewichtszustand, d.h. stromlos erfolgen. Da Glaselektroden einen hohen Innenwiderstand von einigen Megohm haben, ist bei ihrem Einsatz ein Messgerät mit sehr hohem Eingangswiderstand nötig. Der geringe noch fliessende Strom kann dennoch zu-

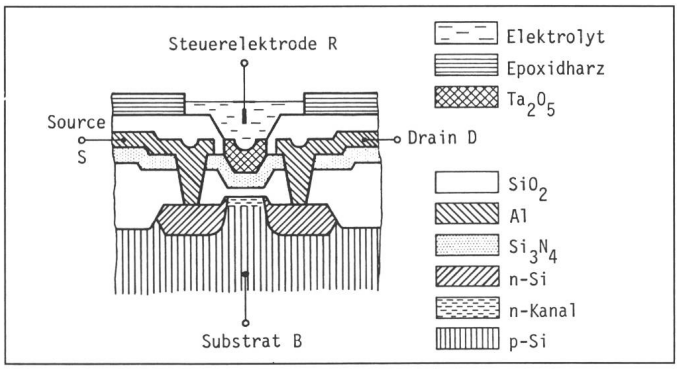

Fig. 7
Aufbau eines pH-sensitiven ISFET

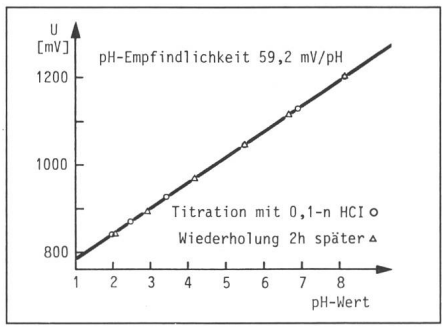

Fig. 9 Empfindlichkeitskurve eines Ta_2O_5-pH-ISFET (Nernsteigung bei 25 °C)
U Ausgangsspannung (φ_R)

sammen mit dem chemischen Angriff der Lösung zu einem langsamen Verbrauch der Elektroden führen, die daher nur eine begrenzte Lebensdauer haben. Auch Baugrösse und Bruchfestigkeit der Glaselektroden sind für viele Anwendungen nicht befriedigend.

Der ionensensitive (oder besser ionenselektive) Feldeffekttransistor (ISFET) ist ein neuartiger Sensortyp, der diese Nachteile nicht aufweist. Im Prinzip ist er wie ein herkömmlicher MOS-Feldeffekttransistor aufgebaut, nur dass beim ISFET das metallische Gate durch die sensitive Schicht ersetzt ist. Die ionenselektive Schicht (einer Glaselektrode) und der hochohmige Eingangsverstärker (Gateanschluss des Feldeffekttransistors) sind hier sozusagen in einem Bauelement vereinigt worden. Die Höhe des konzentrationsabhängigen Potentialsprunges beeinflusst hier direkt die Grösse des Drain-Source-Stromes. Damit steht das Ausgangssignal niederohmig zur Verfügung; die Impedanzwandlung findet direkt am Messort statt, und die Messung an der Grenzschicht zum Elektrolyt erfolgt so gut wie stromlos. Der grundsätzliche Aufbau eines ISFET ist in Figur 7 gezeigt, eine Messschaltung in Figur 8. Wie gut ein solcher Halbleitersensor den Potentialsprung über einen weiten Konzentrationsbereich linear und stabil zu erfassen vermag, ist in Figur 9 an einer Messkurve gezeigt, bei der das Sensorsignal in Abhängigkeit vom pH-Wert aufgetragen ist. Die Steigung der eingezeichneten Geraden, also die Empfindlichkeit der von AEG-Telefunken entwickelten ISFET mit Tantalpentoxid als sensitiver Schicht, entspricht genau dem theoretisch möglichen Wert nach der oben angegebenen Nernstschen Gleichung.

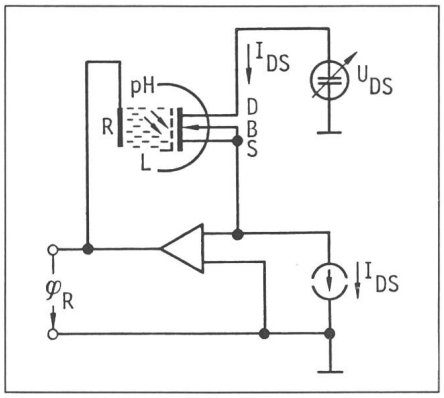

Fig. 8 pH-Messung mit einem ISFET
Prinzipschaltung
D Drain
B Substrat
S Source
R Steuerelektrode
L Elektrolyt
U_{DS} Drain-Source-Spannung
I_{DS} Drain-Source-Strom
φ_R Ausgangssignal

Die Figur 10 zeigt ein ISFET-Chip eines von AEG-Telefunken entwickelten Sensors vor dem Einbau in ein geeignetes Gehäuse. Die Vorteile derartiger Sensoren sind:

- Impedanzwandlung am Messort; daher können auch isolierende Materialien für ionensensitive Schichten eingesetzt werden,
- kompakter, stabiler und miniaturisierter Aufbau (die sensitive Fläche des ISFET von AEG-Telefunken beträgt 0,5 × 0,5 mm²),
- monolithische Integration z.B. mit Schichten, die auf unterschiedliche Ionen selektiv ansprechen (Differenzschaltungen), Temperaturkompensation, mikroprozessorkompatibler Signalausgang.

Die möglichen Einsatzgebiete liegen unter anderem in der Bestimmung des pH-Wertes oder anderer Ionenkonzentrationen in der Biomedizin, in klinischen Anwendungen, im Umweltschutz und in der Gewässerüberwachung. Zudem ist im Hausgerätebereich bei Wasch- oder Spülvorgängen eine sensorgesteuerte Waschmittelzufuhr entsprechend der Wasserhärte und der erforderlichen Laugenkonzentration möglich. Dies führt zu einem optimalen, d.h. geringeren Waschmitteleinsatz und damit zu einer Entlastung der Umwelt. Bei den erwarteten hohen Stückzahlen können die Sensorbauelemente preisgünstig angefertigt werden.

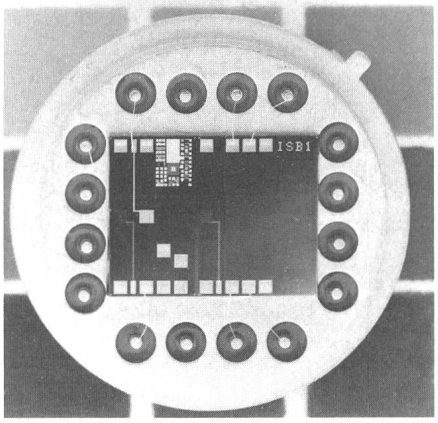

Fig. 10 Chip eines Sensors für Ionenkonzentrationsmessung