

Kapitel 5

Messtechnik

5.1 Elektrische Messgeräte

Im Rahmen dieses Kapitels sollen nur die drei wichtigsten elektrischen Größen:

- **Strom**
- **Spannung**
- **Widerstand**

untersucht werden. Die Messung dieser Größen bildet die Grundlage für die elektrische Messung nichtelektrischer Größen. Entsprechend der Quantisierung der Messgröße (siehe Abschnitt 2.1.4 Quantisierung) werden **analoge** und **digitale Messverfahren** unterschieden.

Als gerätemäßige Ausführung kommen für Spannungs-, Strom- und Widerstandsmessungen vorrangig die **Dreheisen-** und **Drehspulinstrumente** als analoge Messgeräte und **Digital-multimeter** zur Anwendung. Für die Widerstandsmessung hat sich die Brückenschaltung nach WHEATSTONE bewährt.

5.1.1 Analoge Messgeräte

5.1.1.1 Dreheisenmesswerke

Die Arbeitsweise der Dreheisenmesswerke (siehe Abbildung 5.1) beruht auf der anziehenden Wirkung, die eine stromdurchflossene Spule auf ein Stück Weicheisen ausübt. Der zu messende Strom erzeugt in einer feststehenden Spule ein Magnetfeld. Ein scheibenförmiges Weicheisenstück ist exentrisch auf einer Achse befestigt und drehbar gelagert. Das Drehmoment, das auf das Weicheisen ausgeübt wird, hängt von der Feldstärke im Inneren der Feldspule und von der magnetischen Induktion im Weicheisen ab. Die Kraft ist proportional dem Quadrat der Stromstärke. Diese Geräte besitzen deshalb im Allgemeinen keine lineare Skalenteilung und sind sowohl für Gleich- als auch für Wechselstrom verwendbar.

5.1.1.2 Drehspulmesswerke

Die Arbeitsweise der Drehspulmesswerke (siehe Abbildung 5.2) beruht auf der Kraftwirkung des magnetischen Feldes eines Dauermagneten auf eine stromdurchflossene Spule. Die

Feldlinien verlaufen von den zylindrisch ausgebohrten Polschuhen nach der Mittelachse eines Eisenkerns, der konzentrisch zwischen den Polschuhen befestigt ist. In dem Luftspalt zwischen den Polschuhen und dem Kern bewegt sich eine drehbar gelagerte Spule. Die Kraft auf die Spule ist proportional dem Strom. Der Ausschlag des Zeigers hängt somit linear sowohl von dem Betrag als auch von der Richtung des Stromes ab. Drehspulmesswerke können nur für Gleichstrom benutzt werden, wobei auch auf die richtige Polung zu achten ist.

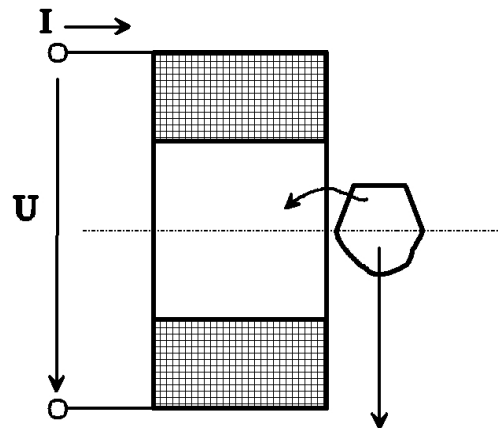


Abbildung 5.1: Dreheisenmesswerk

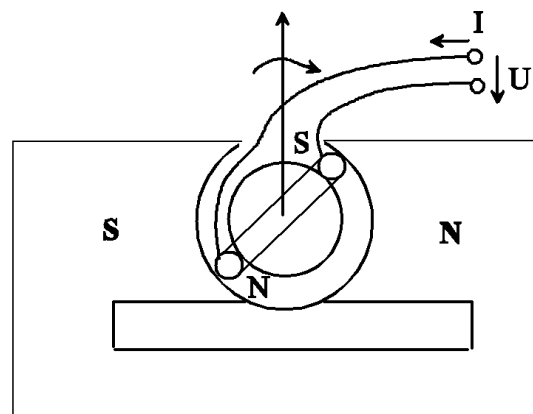


Abbildung 5.2: Drehspulmesswerk

5.1.1.3 Strom- und Spannungsmessgeräte

Die beiden Messwerke nutzen primär die Wirkung des elektrischen Stromes im Magnetfeld aus, d.h. die Messwerke sind primär **Strommessgeräte**. Die Wirkung hängt dabei noch von der Anzahl der Windungen auf den Spulen ab. Im Allgemeinen wird ein empfindliches Messwerk benutzt, welches durch Vor- bzw. Parallelschaltung von Widerständen zum Universalmessgerät erweitert wird.

Die **Spannungsmessung** erfolgt über die Beziehung des **OHMSchen Gesetzes**, $U = I \cdot R_I$, indem der gemessene Strom mit dem Innenwiderstand des Messwerkes multipliziert wird.

Wechselspannungen und -ströme werden entweder mittels Dreheisenmesswerke gemessen, oder es wird vor der Messung eine Gleichrichtung durchgeführt.

5.1.2 Digitale Messgeräte

5.1.2.1 Vorteile der digitalen Messgeräte

In den letzten Jahren hat die digitale Messtechnik gegenüber der analogen stark an Bedeutung gewonnen und an Verbreitung zugenommen. Dies ist vor allem durch die Vorteile der digitalen Messtechnik, die die Nachteile aufwiegen, bedingt. Eine moderne Prozesssteuerung wäre ohne digitale Messtechnik nicht denkbar.

Die entscheidenden positiven Eigenschaften sind:

- Das Messergebnis wird an gut lesbaren **Ziffernanzeigen** in dezimaler Darstellung angezeigt. Die maximale Stellenanzahl hängt vom Typ ab und kann bei Präzisionsinstrumenten bis zu sechs Dezimalstellen betragen. Bei den analogen Geräten muss man den Messwert meist zwischen Skalenstrichen abschätzen und noch mit dem Messbereichswert multiplizieren. Dies erfordert mehr Zeit und birgt sehr oft die Gefahr der subjektiven Ablesefehler in sich.
- Das Messergebnis wird als **vorzeichenbehaftete Größe** angezeigt; bei den analogen Geräten muss man auf den polaritätsrichtigen Anschluss achten.
- Das Messgerät ist unempfindlich gegenüber **Überlastung**, d.h. das Messgerät wird nicht zerstört, wenn die Eingangsgröße wesentlich über dem Messbereich liegt. Die digitalen Geräte führen eine automatische Messbereichsumschaltung durch. Bei den analogen Messgeräten muss stets auf die max. Eingangsgröße (Messbereichsendwert)

geachtet werden, ansonsten kann es zur Zerstörung des sehr teuren mechanischen Messwerkes kommen.

- Die **Messgenauigkeit** von digitalen Messgeräten ist sehr hoch; sie liegt bei Geräten der unteren Preisklassen bei max. 0,5% und bei Präzisionsgeräten bei 0,001%. Allerdings ist die Genauigkeit nie besser als 0,5 des Wertes des niedrigwertigsten angezeigten Ziffernschrittes (LSB); dies ist der so genannte Digitalisierungsfehler (siehe Abschnitt 6.1 ADU/Quantisierung). Analoge Geräte besitzen meist einen Messfehler zwischen 3% und 1%.
- Die digitalen Messgeräte können meist direkt an **Drucker** und **Rechner** angeschlossen werden. Diese Eigenschaften sind vor allem für die automatische Messauswertung und Prozesssteuerung vorteilhaft.
- Die **Messzeit** mittels digitaler Instrumente kann sehr gering sein; sie ist abhängig vom Verfahren und kann min. in der Größenordnung von Mikrosekunden liegen. Damit ist es möglich, auch sehr schnelle Vorgänge zu messen bzw. viele Messungen in kurzer Zeit durchzuführen. Bei analogen mechanischen Geräten liegt die Messgeschwindigkeit auf Grund der mechanischen Trägheit des Messwerkes bei ca. einer Sekunde.

Bei den digitalen Messgeräten werden meist die Messungen auf die Ermittlung von Spannungswerten zurückgeführt. Kernstück eines digitalen Messgerätes ist der **Analog-Digital-Wandler** (auch als Analog-Digital-Umsetzer **ADU** bezeichnet), in dem die analoge Eingangsspannung durch **Quantisierung** des Informationsparameters digital darstellbar wird. Dabei bestimmt die Quantisierungsschrittweite entscheidend den elektronischen Aufwand. Prinzipiell unterscheidet man zwei wesentliche Verfahren, die Zeitverschlüsselung und das Kompensationsverfahren.

5.1.2.2 Verfahren zur digitalen Umwandlung

Zeitverschlüsselung

Die analoge Eingangsspannung wird über die Zeit integriert (Integrationsverfahren). Hat dieser Integrationswert einen bestimmten vorgegebenen Wert erreicht, wird der Messvorgang unterbrochen und die Messzeit, die durch eine Impulzzählung gemessen wird, wird als äquivalenter Ausdruck zur Anzeige gebracht (siehe Abbildungen 5.1.2.2 und 5.3).

Vorteil des Zeitverschlüsselungsverfahrens: Störspannungen werden unterdrückt
Nachteil: relativ langsam (ca. 10ms)

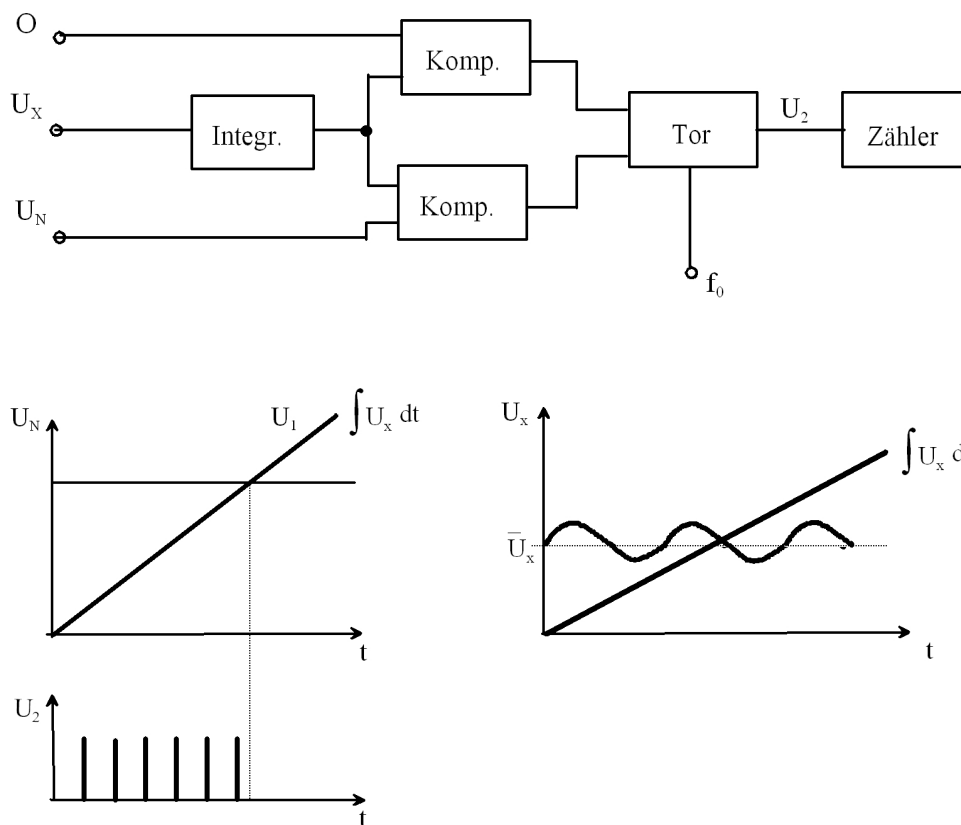


Abbildung 5.3: Integrationsverfahren mit anschließender Zeitverschlüsselung

Kompensationsverfahren

Der **AD** (Analog-Digital)-Kompensations-Umsetzer stellt einen Regelkreis dar und enthält als wesentliche Bestandteile einen DA-(Digital-Analog)-Umsetzer, einen Komparator und einen Speicher bzw. eine Anzeigevorrichtung (siehe Abbildung 5.4). Eine Steuerschaltung ändert nach einer bestimmten Strategie den Digitalwert im Speicher, und der am Ausgang

des DA-Umsetzers erscheinende Spannungswert wird mit der umzusetzenden Messspannung verglichen. Stimmen beide Werte bis auf eine max. Differenz überein, so wird von dem Komparator aus die Steuerschaltung gestoppt und der im Speicher vorhandene Wert zur Anzeige gebracht.

Vorteil Sehr kleine Umsetzzeiten (ca. $1\mu s$)

Nachteil Störspannungen haben einen großen Einfluss

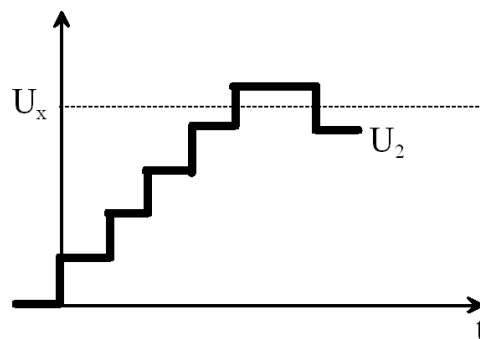
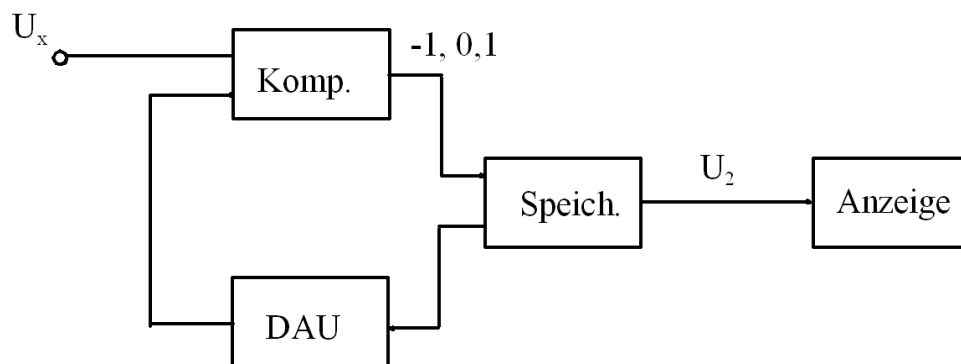


Abbildung 5.4: Kompensationsverfahren

5.2 Messung elektrischer Größen

5.2.1 Stromstärke

Für die Strommessung wird das **Amperometer in Reihe** (siehe Abbildung 5.5) zum Verbraucher R_A geschaltet, d.h., an der Stelle, wo der Stromwert ermittelt werden soll, wird der Stromkreis aufgetrennt und das Gerät polaritätsrichtig dazwischen geschaltet.

Es ist zu beachten, dass das Messinstrument einen Innenwiderstand R_I besitzt, der sich in der Schaltung störend auswirkt.

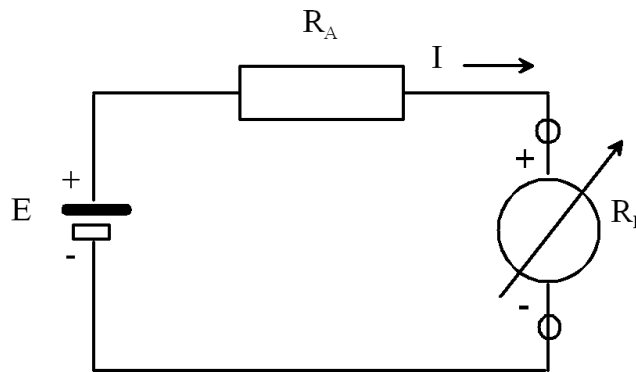


Abbildung 5.5: Reihenschaltung eines Amperometers

Die Störung wird umso **kleiner**, je **kleiner** der Strommesserwiderstand R_I im Vergleich zu dem in die Schaltung hineingemessenen Widerstand R_A ist.

Die Messwerke besitzen einen sehr verschiedenen Innenwiderstand, der stark vom Aufbau abhängt. Spezielle Messwerke, die nur zur Strommessung dienen, haben einen **geringen** Widerstand.

Damit ein Messwerk über einen großen Strombereich verwendet werden kann, werden zusätzliche **Parallelwiderstände**, so genannte **Shunts**, (siehe Abbildung 5.6) geschaltet.

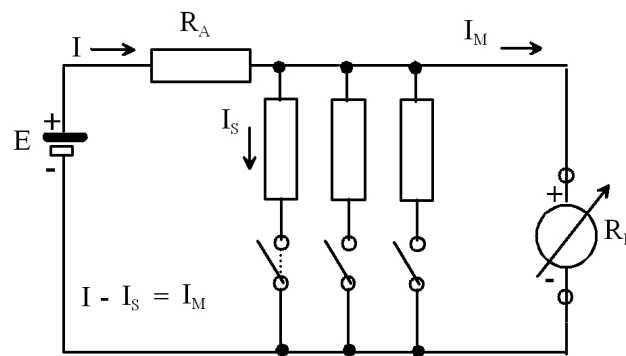


Abbildung 5.6: Messbereichserweiterung durch Parallelwiderstände (Shunts)

5.2.2 Spannung

Für die Messung der Spannungen wird das **Voltmeter parallel** (siehe Abbildung 5.7) zu der gesuchten Spannung geschaltet.

Bei der Spannungsmessung tritt auch ein Fehler auf Grund des endlichen Innenwiderstandes R_U des Messinstrumentes auf.

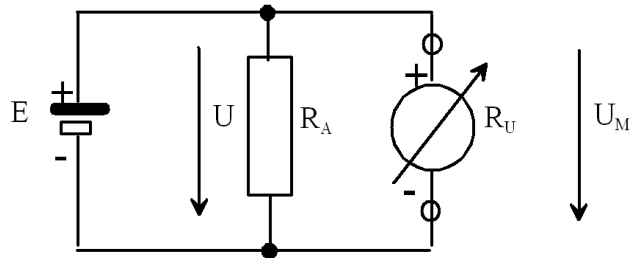


Abbildung 5.7: Parallelschaltung eines Voltmeters

Die Störung wird um so **kleiner**, je **größer** der Spannungsmesserwiderstand im Vergleich zu dem in die Schaltung hineingemessenen, wirksamen Innenwiderstand R_A ist. Die Messwerke, die als Spannungsmesser eingesetzt werden, besitzen deshalb einen großen Innenwiderstand.

Um mit einem Messwerk verschiedene Spannungsbereiche überstreichen zu können, werden zusätzliche Vorwiderstände (siehe Abbildung 5.8) in den Stromkreis eingeschaltet.

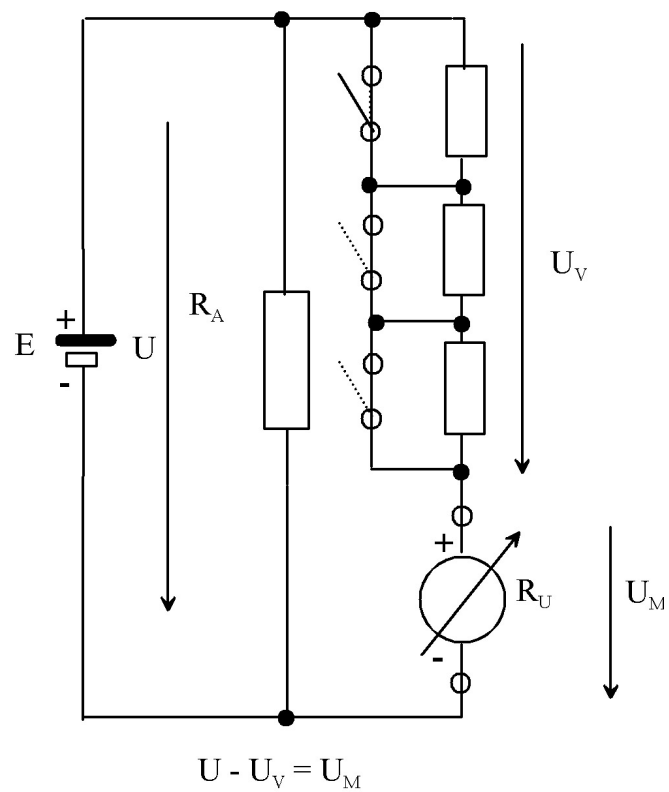


Abbildung 5.8: Messbereichserweiterung durch Vorwiderstände

5.2.3 Widerstand

Die elektrischen Widerstände werden durch zwei Gleichungen beschrieben:

- Strom-Spannungsbeziehung (Gleichung 5.1)
- Materialabhängigkeit (Gleichung 5.2)

Die erste Definitionsgleichung wird auch als OHMSches Gesetz bezeichnet, welches aussagt, dass über einen stromdurchflossenen Widerstand (Leiter) eine Spannung U abfällt, die proportional der Stromstärke I und proportional dem Widerstandswert R ist.

$$U = I \cdot R \quad (5.1)$$

Die Bestimmungsgleichung aus den Materialkennwerten und geometrischen Abmessungen besagt, dass der Widerstandswert proportional einer Materialkonstanten, der spezifische Widerstand ρ , der Länge l und indirektproportional der durchschtrömten Fläche A ist. Es wird auch oft mit dem Kehrwert des Widerstandes, dem Leitwert G , gearbeitet. Die Materialkonstante ist in diesem Fall der spezifische Leitwert \varkappa

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (5.2)$$

$$G = \frac{1}{R} = \varkappa \cdot \frac{A}{l} \quad (5.3)$$

Dabei kann die Materialkonstante temperaturabhängig sein. Bei einfacher linearer Temperaturabhängigkeit wird der Temperaturkoeffizient TK eingeführt.

$$R_{\delta} = R_0 \cdot (1 + TK \cdot \Delta\delta) \quad (5.4)$$

Für die Widerstandsmessung gibt es zwei gebräuchliche Methoden:

- Strom-Spannungsmethode
- Brückenschaltung.

Bei der **Strom-Spannungs-Methode** wird der Widerstand an Hand des **OHMSchen Gesetzes**

$$R = \frac{U}{I} \quad (5.5)$$

bestimmt. Hier kann durch die gleichzeitige Messung des Spannungsabfalles U und des durchfließenden Stromes I der Widerstand R berechnet werden. Es ist auch möglich einen konstanten Strom I in den Widerstand einzuspeisen. In diesem Fall ist der Widerstandswert R proportional zum Spannungsabfall U . In beiden Fällen müssen auch die Fehlerquellen, wie sie bei der Strom- und Spannungsmessung auftreten, berücksichtigt und entsprechend der Fehlergesetze addiert werden (siehe Abschnitt 6.4.3 Methode der Fehlerfortpflanzung, S. 204). Besonders bei gleichzeitiger Messung von Strom und Spannung ist der **Fehlereinfluss** durch eine gegenseitige Beeinflussung evident.

Während die erwähnte Methode hauptsächlich zur Aufnahme der $U - I$ -Kennlinien benutzt wird, ist die WHEATSTONESche **Brückenschaltung** (siehe Abbildung 5.9) das wichtigere Gerät zur Bestimmung unbekannter Widerstände.

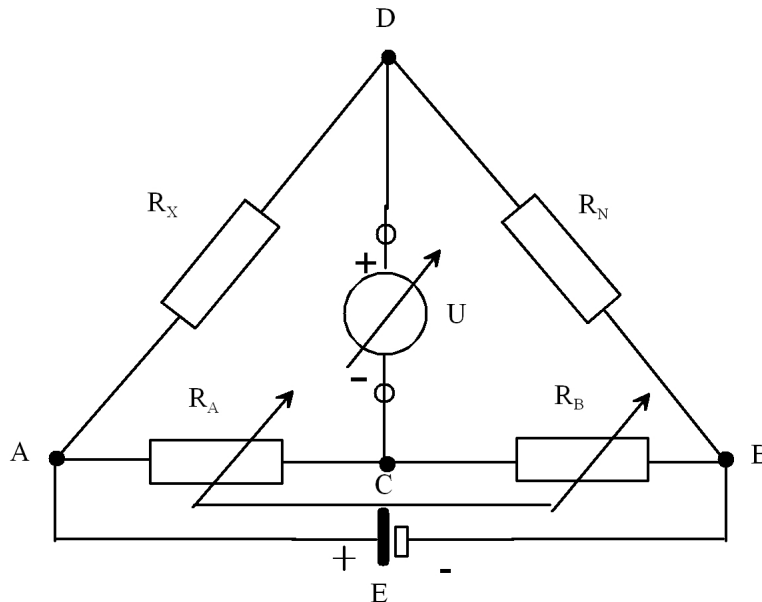


Abbildung 5.9: Wheatstonesche Brücke

Für die "abgegliche Brücke", d.h. die Spannung zwischen den Punkten CD ist Null $U_{CD} = 0$, gilt:

$$\frac{R_X}{R_N} = \frac{R_A}{R_B} \quad (5.6)$$

Dabei können die Widerstände R_A , R_B als ein geeichtes Potentiometer betrachtet werden, das einen konstanten Summenwiderstand besitzt. Die Genauigkeit des Messergebnisses hängt außer von der Empfindlichkeit des in der Brücke verwendeten Nullinstrumentes auch davon ab, auf welchem Teil des Potentiometers der Abgriff sitzt. Die Messgenauigkeit der Brücke ist am größten, wenn sich der Abgriff bei abgeglichener Brücke etwa in der Mitte

befindet, d.h. wenn $R_A \approx R_B$ ist. Deshalb werden verschiedene Normalwiderstände R_N eingesetzt, mit denen der Bereich eingeschaltet wird, d.h. dass R_N in der gleichen Größenordnung wie der unbekannte Widerstand ist. Spannungsschwankungen der Spannungsquelle beeinflussen das Messergebnis nicht.

Die Bestimmung von **Leitwerten** ist durch die vorhandene indirekte Proportionalität zum Widerstand ähnlich der Widerstandsmessmethoden.

$$G = \frac{1}{R} = \frac{I}{U} \quad (5.7)$$

Auch hier werden beide Methoden, die Strom-Spannungs-Methode und die WHEATSTONE'sche Brückenschaltung benutzt. Bei der Strom-Spannungs-Methode wird hier oft eine konstante Spannungsquelle über den Leitwert angelegt und dann der Strom gemessen. In diesem Fall ist der Leitwert dann proportional dem durchfließenden Strom.

5.2.4 Übungsaufgaben

1. Berechnen Sie den absoluten Quantisierungsfehler für einen dezimalen ADU mit einer maximalen Anzeige von $999mV$ (3 signifikante Ziffern).
Wie groß ist der relative Fehler, wenn eine Spannung von $10mV$ (z.B. pH-Sonde) gemessen werden soll?
2. Wozu wird eine WHEATSTONESche Brückenschaltung benutzt?
Was verstehen Sie unter dem Begriff einer "abgeglichenen Brücke"?

5.3 Messung nichtelektrischer Größen

In diesem Abschnitt werden einige wichtige Messverfahren für nichtelektrische Größen, die auf die Messung elektrischer Größen zurückgeführt werden, beschrieben. Dabei soll es um die Darstellung prinzipieller Zusammenhänge gehen. Als Ergänzung wird auf entsprechende Firmenschriften hingewiesen.

Die Messung nichtelektrischer Größen über den Umweg der Bestimmung elektrischer Größen hat gegenüber der reinen mechanischen Messung sehr viele Vorteile, wodurch das starke Vordringen dieser Messverfahren in allen technischen Disziplinen zu erklären ist.

Als **Vorteile** sind vor allem zu nennen:

- Messung und Registrierung können an **örtlich getrennten** Punkten erfolgen,
- fast **beliebige Übertragungsentfernungen** können überbrückt werden,
- **automatische Steuerung** des Messvorganges,
- Messgeber können den speziellen Problemen **leicht angepasst** werden,
- **hohe Empfindlichkeit** des Messgerätes und geringe Rückwirkung auf das Messobjekt,
- fast **trägheitsloser Messvorgang**, dadurch **hohe Messfrequenzen**,
- sehr **hohe Verstärkung** der Messsignale und
- bequeme Ausführung mehrerer **gleichzeitiger Messungen**.

Als **Nachteil** wäre zu nennen, dass diese Verfahren für den nicht speziell ausgebildeten Ingenieur eine geringe Anschaulichkeit besitzen.

Kernstück aller derartigen Messgeräte ist ein physikalischer bzw. chemischer Wandler, auch als Geber oder Sensor bezeichnet. Das Schaltsymbol eines Wandlers, bei dem die Eingangsgröße x_e in eine Ausgangsgröße x_a umgewandelt wird ist in der Abbildung 5.10 dargestellt. Dabei müssen x_e und x_a nicht die gleiche physikalische oder chemische Dimension besitzen. Es ist auch ein Wechsel zwischen physikalischen und chemischen Dimensionen zulässig. Insbesondere wird oft die Wandlung von einer allgemeinen physikalischen oder chemischen Größe in eine elektrische anzutreffen sein. Von einem idealen Wandler wird erwartet, dass er die Eingangsgröße x_e proportional in die Ausgangsgröße x_a umwandelt und dabei keine Änderung der zeitlichen Dynamik auftritt.

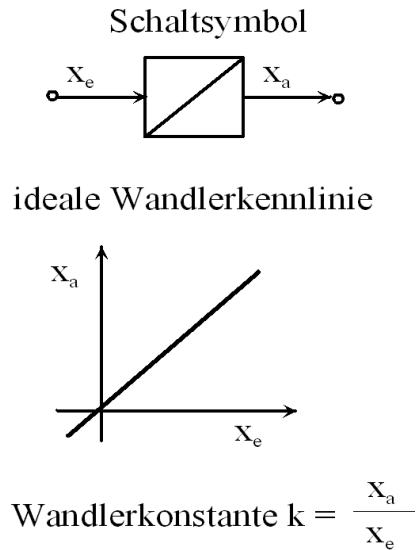


Abbildung 5.10: Schaltsymbol und Kennlinie eines Wandlers

Die Wandler können nach der Wandlungsart in die aktiven und passiven Wandler (siehe Tabelle 5.1) eingeteilt werden.

- Bei den **aktiven** Wandlern wird die elektrische Größe durch Energieumwandlung erzeugt. Beispiele der Erzeugung elektrischer Größen (Spannung U , Strom I) aus physikalischen sind die folgenden Wirkprinzipien. Dabei wird auch oft der Umweg über magnetische Größen (Induktion B , magnetische Feldstärke H) oder elektrostatische Größen (Ladung Q , elektrische Feldstärke E) gegangen. Die aktiven Wandler haben die Eigenschaft, dass der physikalische Effekt der Energieumwandlung umkehrbar ist und meist eine technisch weit verbreitete Anwendung findet.
- Bei den **passiven** Wandlern wird die elektrische Größe durch die physikalische bzw. chemische Größe beeinflusst. Die Geber, die elektrische Größen beeinflussen, wirken meist indirekt. Der physikalische Messwert verändert eine zugeführte elektrische Größe mittels z.B. mechanisch variabler Bauelemente. Die größte Verbreitung finden dabei die Widerstandsgeber, bei denen die physikalische Größe den OHMSchen Widerstand ändert und daraus eine Spannungs- oder Stromänderung ableitbar ist.

Eine andere Form ist die Einteilung nach den zu messenden Größen in Wandler für **physikalische** und für **chemische** Größen.

Damit ergeben sich entsprechend Tabelle 5.1 vier Wandlertypen:

Tabelle 5.1: Einteilung der Wandlertypen mit Beispielen

		Art der Messgröße	
		physikalische Größe	chemische Größe
Energiebe- handlung	aktiv	Fotoelement	Potentialelektroden
	passiv	Thermowiderstand	Konduktometrie

In dem Prozess der Messwertübertragung von der Informationsgewinnung bis zur -auswertung müssen die Messwerte eine Reihe von Geräten passieren und unterliegen dabei einigen Wandlungen. Man spricht dabei davon, dass das Signal eine Messkette (siehe Abbildung 7.13) durchlaufen muss. Das heißt, dass die Signalträger gewandelt werden. Während dieses Prozesses darf sich aber der Informationsparameter, d.h. der eigentliche Messwert, nicht verändern.

Im folgenden werden zuerst die Wandler für physikalische Größen beschrieben. Dabei wird hier auf die Grundgrößen wie Wasserstand, Druck, Durchfluss und Temperatur eingegangen. Die Wandlung chemischer Größen wird im Abschnitt 5.4 Wasserinhaltsstoffe, Seite 137, beschrieben. Weitere messtechnische Wandler zur Ermittlung von physikalischen Zustandsgrößen der ungesättigten Bodenzonen, wie Bodenfeuchte, Wassergehalt und die Saugspannungs-Sättigungslinien sind im Abschnitt ?? Messung von Bodenparametern und Zustandsgrößen, Seite ?? ff, beschrieben.

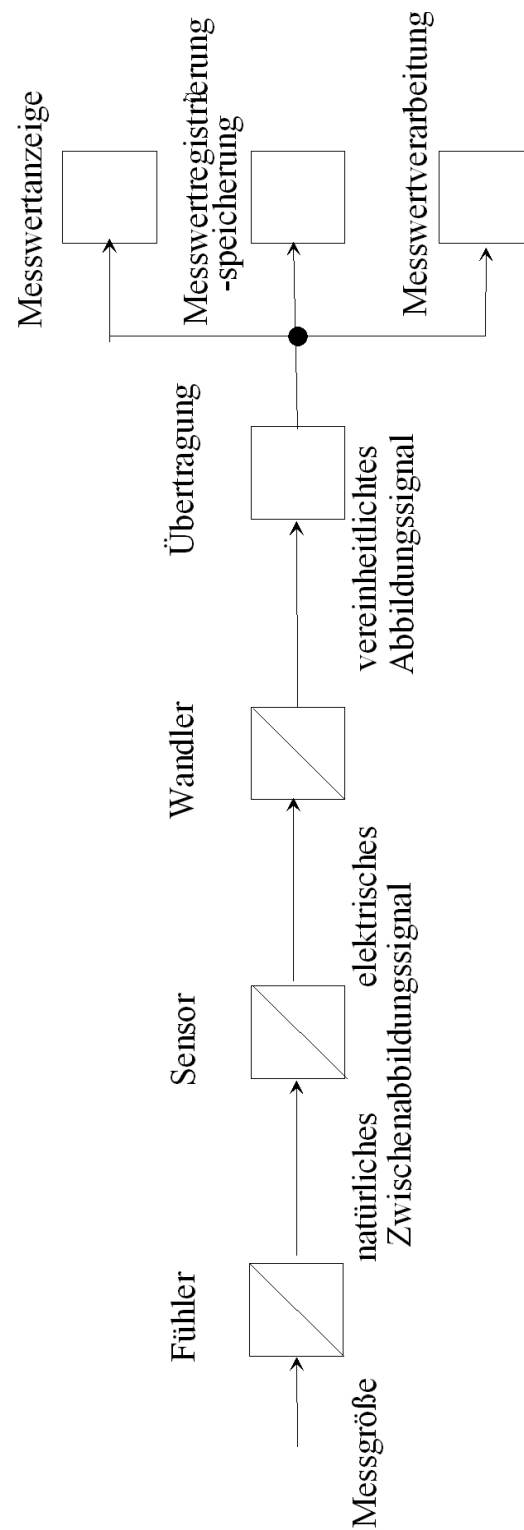


Abbildung 5.11: Messkette von der Informationsgewinnung bis zur Auswertung

5.3.1 Wasserstand

5.3.1.1 Schwimmerprinzip

Die einfachste Füllstandmessung ist die Grenzwertschaltung. Mittels eines Schwimmers wird ein oder mehrere Kontakte geöffnet bzw. geschlossen. Die Kontakte können als mechanische Schalter ausgeführt sein. Es gibt aber auch Ausführungen, die auf Basis von Relais (z.B. Schutzgasrelais) arbeiten.

Bei den kontinuierlich arbeitenden Schwimmern wird die Schwimmerbewegung über ein Seil einem passiven Wandler zugeführt (siehe Abbildung 5.12). Dabei werden Winkelpotentiometer oder Winkel-Inkrementalgeber vorrangig verwendet.

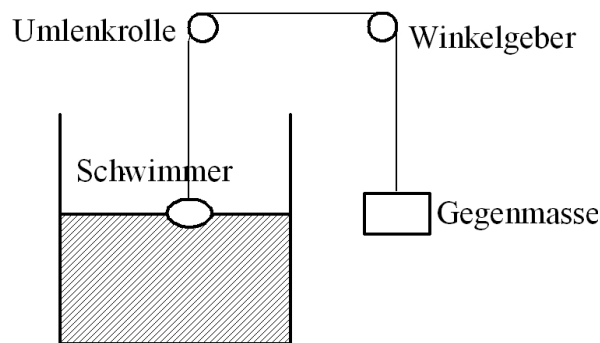


Abbildung 5.12: Wasserstandsmessung nach dem Schwimmerprinzip

Widerstandsgeber Allen Widerstandsgebern ist gemein, dass eine Änderung der Variablen in der Bestimmungsgleichung des **OHMSchen Widerstandes**

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (5.8)$$

herbeigeführt wird. Dabei können sowohl die geometrischen Größen, wie Länge l und Querschnitt A , als auch der spezifische Widerstand ρ variiert werden. Die Änderung des OHMSchen Widerstandes kann durch eine Konstantstromspeisung in eine Spannungsänderung überführt werden ($R = U/I$).

Bei dem **Schleifkontaktgeber** (Potentiometer, siehe Abbildung 5.13, links) wird durch die Bewegung des Schleifers (Bürste) die Länge der wirksamen Widerstandsbahn s geändert.

Der **Winkelgeber** (siehe Abbildung 5.13, rechts) ist analog zu dem Potentiometer aufgebaut. Die Schleifbahn ist jedoch in diesem Fall kreisförmig angeordnet, womit sich eine

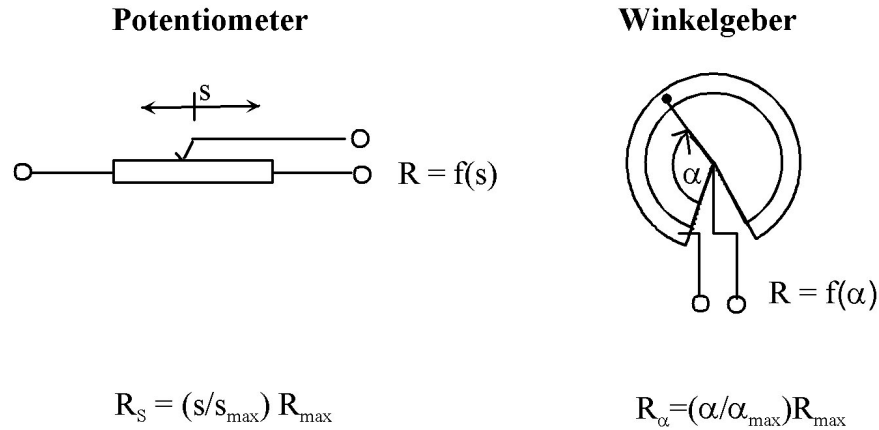


Abbildung 5.13: Prinzip der Schleifkontaktgeber

Widerstandsänderung ergibt, die proportional zum Kreissegment und damit zum Drehwinkel α ist. Werden Drehwinkel von mehr als 360° bzw. 2π benötigt, so wird die Schleifbahn spiralförmig angeordnet.

Inkrementalgeber Die **Impuls-** bzw. **Frequenzgeber** (siehe Abbildung 5.14) beruhen auf einer pulsförmigen Unterbrechung elektrischer Größen. Mit diesen Gebern wird die Messung von Drehwinkeln (z.B. als Vielfaches von 360°) und Drehrichtungen ermöglicht.

Als Indikatoren werden optische Systeme verwendet. Neben dem dargestellten Durchlichtverfahren (siehe Abbildung 5.14) wird auch das Reflexionsverfahren benutzt. Aber auch induktive Geber, bei denen statt der Lochblende kleine Permanentmagneten angebracht sind, finden Anwendung. Bei dem Vorbeilaufen an einem Spulensystem wird eine elektrische Spannung induziert. Statt einem Spulensystem wird in miniaturisierten Gebern ein so genannter Hallsensor eingesetzt.

Durch die Inkrementalgeber wird die analoge Größe des Drehwinkels quantisiert. Der Quantisierungsfehler beträgt dabei

$$\Delta\alpha = 2\pi \quad (5.9)$$

Beachtet man, dass die eigentliche Messgröße eine Höhenänderung ist, die über die Umlenkrolle in eine Drehbewegung umgeformt wird, so beträgt der Höhenquantisierungsfehler bei einem Scheibenradius r

$$\Delta h = 2\pi \cdot r \quad (5.10)$$

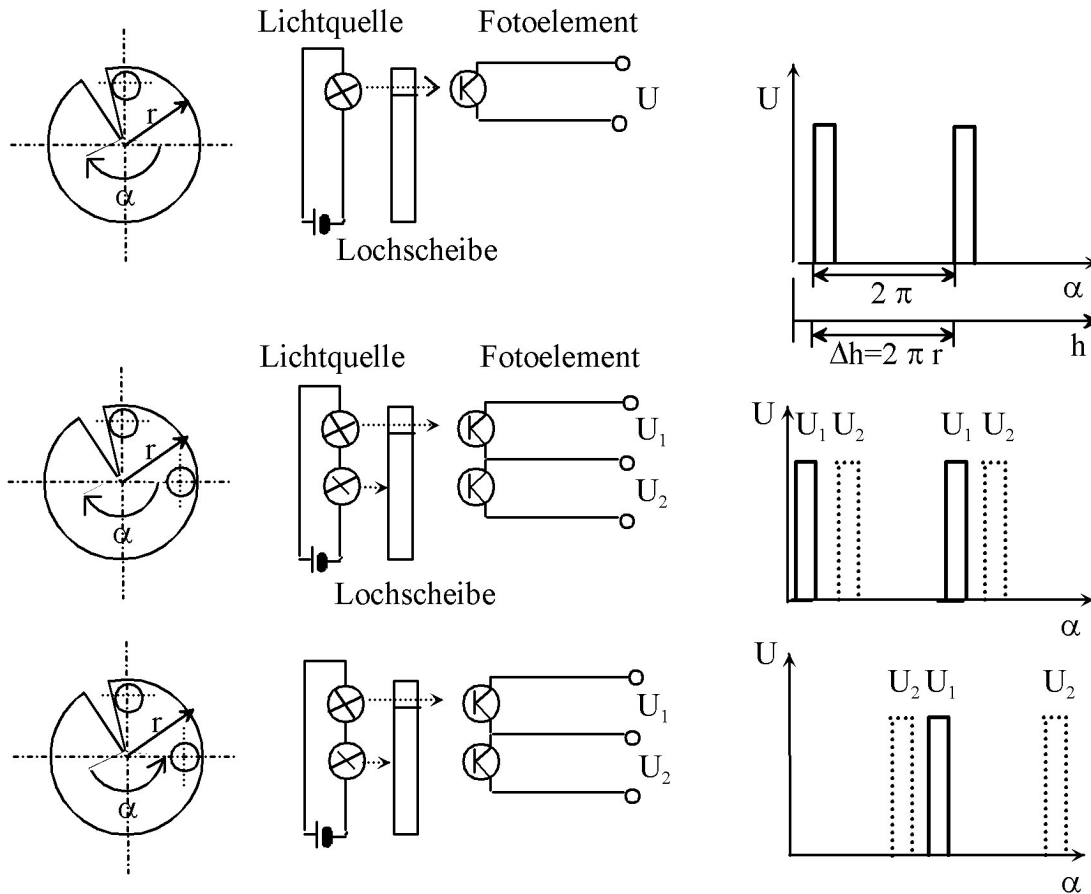


Abbildung 5.14: Prinzip der Impulsgeber mit ein und zwei Lichtschranken

Der Quantisierungsfehler hängt dabei auch von der Anzahl n der Initiatoren (z.B. Löcher) ab.

$$\Delta\alpha = \frac{2\pi}{n} \quad \text{bzw.} \quad (5.11)$$

$$\Delta h = \frac{2\pi}{n} \cdot r \quad (5.12)$$

Daraus ist abzulesen, dass der Quantisierungsfehler Δh proportional zum Scheibenradius r und indirekt proportional zur Anzahl n der Initiatoren ist.

Bei der Verwendung mehrerer Sende-Empfangs-Kombinationen kann durch die zeitlich unterschiedliche Reihenfolge der Impulse auf die Drehrichtung geschlossen werden. Die Auswertung der Impulse geschieht mittels elektromechanischer oder elektronischer Zähler.

5.3.1.2 Widerstandskette

Bei der Widerstandsmesskette wird die gute elektrische Leitfähigkeit des Wasser ausgenutzt. Durch die elektrische Leitfähigkeit des Wasser werden die Widerstände, deren Verbindungsstellen mit Wasser in Berührung kommen, kurzgeschlossen (siehe Abbildung 5.15). Voraussetzung dafür ist, dass der Wasserwiderstand wesentlich kleiner als der Kettenwiderstand ist und dass durch den elektrischen Stromfluss keine Dissoziation des Wassers auftritt. Deshalb muss die Widerstandskette mit Wechselspannung betrieben werden. Die Messwerte können nur in diskreten Werten abgenommen werden. Handelsübliche Ketten haben eine Quantisierungsbreite von 10cm bzw. 5cm .

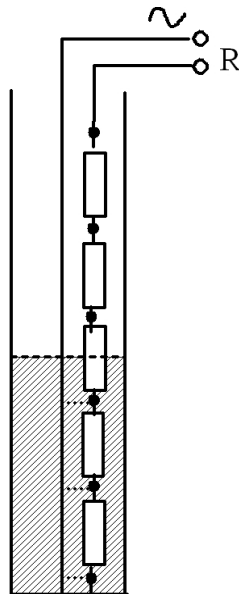


Abbildung 5.15: Wasserstandsmessung mittels Widerstandskette

5.3.1.3 Kapazitive Füllstandsmessung

Bei der kapazitiven Füllstandsmessung (siehe Abbildung 5.16) wird der starke Unterschied der Dielektrizitätskonstante von Luft und Isolator (z.B. Glas, Plaste), die Abstandsänderung und die gute Leitfähigkeit des Wassers ausgenutzt.

Allgemein ergibt sich die Kapazität eines Plattenkondensators zu:

$$C = \varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad (5.13)$$

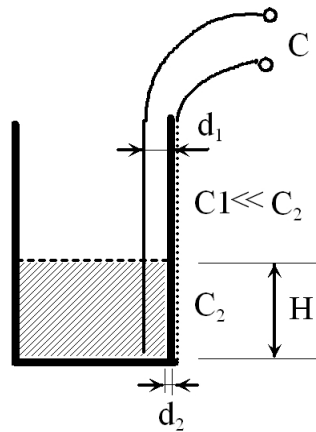


Abbildung 5.16: Wasserstandsmessung mit einem kapazitiven Wandler

Darin bedeuten:

ε_0 absolute Dielektrizitätskonstante des Vakuums

ε_r relative Dielektrizitätskonstante

A Fläche der parallelen Platten

d Abstand der beiden Platten

Die Kapazität C für die in der Abbildung 5.16 dargestellten Anordnung ergibt sich aus der Parallelschaltung der Teilkondensatoren C_1 (Luft) und C_2 (Wasser) zu:

$$C = C_1 + C_2 \quad (5.14)$$

Bei der Relation zwischen C_1 und C_2 folgt:

$$C \approx C_2 = \frac{\varepsilon_0 \cdot \varepsilon_r \cdot A_2}{d_2} \approx H \quad (5.15)$$

$$(C_1 = \frac{\varepsilon_0 \cdot A_1}{d_1} \ll C_2) \quad (5.16)$$

5.3.1.4 Echogramm

Bei den Echogrammen (siehe Abbildung 5.17) wird die Laufzeit von Ultraschallimpulsen gemessen. Da der Ultraschall auch durch das Wasser dringt und grundsätzlich an jeder

Grenzschicht von Medien mit unterschiedlicher Ausbreitungsgeschwindigkeit für Schallwellen reflektiert wird, lassen sich damit auch Schichtungen (z.B. Schlammspiegellagen in Klärbecken) messen.

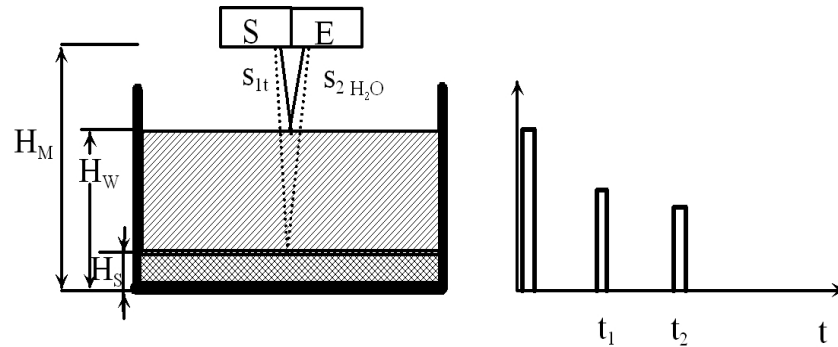


Abbildung 5.17: Wasserstandsmessung nach dem Echolotprinzip

Die Lage des Wasserstandes berechnet sich nach:

$$H_w = H_M - s_1 = H_M - t_1 \cdot v_{SLuf}/2 \quad (5.17)$$

und die des Schlammspiegels:

$$H_S = H_M - s_2 = [H_M - t_1 \cdot v_{SLuf}/2] - [(t_1 - t_2) \cdot v_{sH_2O}/2] \quad (5.18)$$

Tabelle 5.2: Schallgeschwindigkeiten in Abhängigkeit vom Medium und der Temperatur

Medium	Temperatur in °C	v_s in $[ms^{-1}]$
Wasser	25	1497
	10	1440
Luft	20	343
	0	331
Feststoff		3000 - 5000

5.3.2 Druck

Die Druckmessung spielt in wasserwirtschaftlichen Anwendungen neben der Wasserstands- und Durchflussmessung eine dominierende Rolle. Einerseits gibt es zahlreiche Anwendungen, bei denen die Größe des Druckes direkt gemessen werden muss. Zum anderen werden sowohl der Wasserstand als auch der Durchfluss über entsprechende physikalische Beziehung auf eine Druckbestimmung zurückgeführt. Man unterscheidet drei Arten von Druckaufnehmern bezüglich des Anlegens von Mess- bzw. Vergleichsdruck (siehe Abbildung 5.18):

- Absolutdruckgeber
- Relativdruckgeber
- Differenzdruckgeber

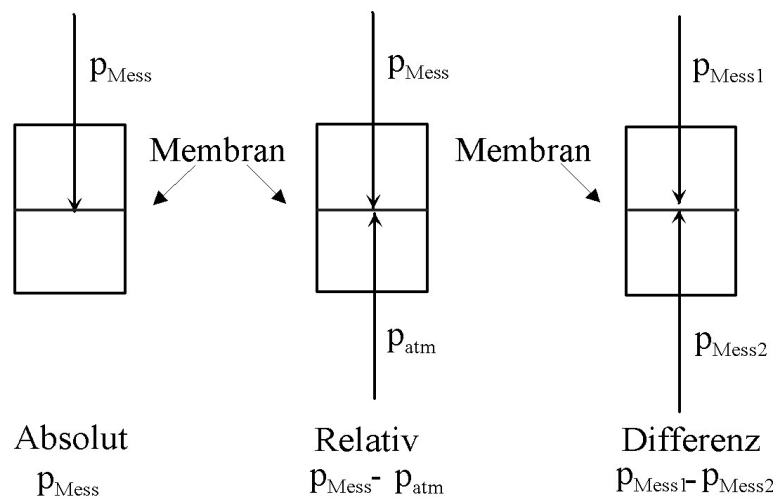


Abbildung 5.18: Messtechnisch erfassbarer Druck bei verschiedenen Aufnehmertypen

Bei dem Druckmessverfahren wird der hydrostatische Druck (siehe Abbildung 5.19) des Wassers als Maß des Wasserstandes ausgenutzt. Bezugspunkt ist ein relativer Nullpunkt, der identisch mit der Wandlerlage ist. Dieser Bezugspunkt sollte unterhalb des Schwankungsbereiches der Wasserspiegellage angeordnet sein. Anschließend kann die darüber liegende Wassersäule gemessen werden.

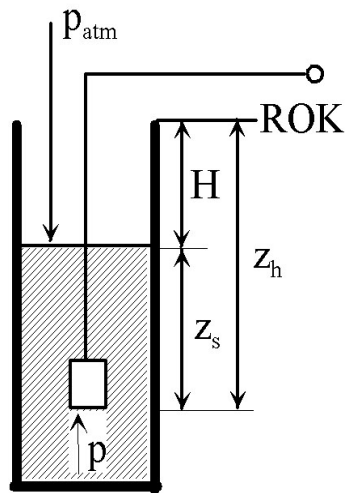


Abbildung 5.19: Definition des hydrostatischen Druckes

Die Wasserhöhe ergibt sich zu:

$$p = z_s \cdot \rho \cdot g + p_{atm} \quad (5.19)$$

$$H = z_h - (p - p_{atm}) / (\rho \cdot g) \quad (5.20)$$

g	Erdbeschleunigung
H	gesuchter Wasserstand unter Rohroberkante
p	hydrostatischer Druck = Messdruck
p_{atm}	Atmosphärischer Luftdruck
z_h	Lage des Druckwandlers, bezogen auf die Rohroberkante (ROK)
z_s	wirksame Wasserhöhe
ρ	Dichte des Wassers

Aus diesen Gleichungen ist zu ersehen, dass günstigerweise ein Relativdruckaufnehmer benutzt werden sollte. Bei diesem liegt der atmosphärische Luftdruck auf der Gegenseite der Druckmessmembrane an. Damit wird nur der Differenzdruck zur Atmosphäre gemessen. Die Atmosphärendruckleitung kann dabei über pneumatisch sehr dünne Leitungen erfolgen, da keine schnellen dynamischen Vorgänge zu erwarten sind.

Durch die Veränderung der Dichte des Wassers ist ein weiterer Fehlereinfluss möglich. Abhängigkeiten bestehen dabei vor allem von der Temperatur und der chemischen Belastung sowie bei sehr genauen Messungen von der veränderlichen Erdbeschleunigung.

Der Temperaturbereich des Grundwassers schwankt z.B. zwischen 4°C und 20°C . Beim Übergang von 4°C auf 20°C ist eine Dichteänderung von 0,99997 auf $0,99820\text{g/cm}^3$ spürbar, das sind 0,17%. Durch Beimengungen chemischer Konzentrationen zum destillierten Wasser entsteht eine Dichtevergrößerung entsprechend der Verunreinigung. Selbst das natürliche Grundwasser hat eine Dichteerhöhung von ca. 1mg/cm^3 , solange es noch als Süßwasser bezeichnet wird. Dieser Effekt wirkt sich besonders stark bei den so genannten Gütepumpversuchen aus, bei denen mit Tracern hoch konzentrierter Beimengungen (z.B. NaCl) gearbeitet wird. Auf Grund dieser physikalischen Gesetzmäßigkeiten kann ein objektiver Messfehler von ca. 0,5% erwartet werden.

5.3.2.1 Schwingsaitengeber

Das physikalische Prinzip der Schwingsaitengeber (siehe Abbildung 5.20) besteht darin, dass die Eigenfrequenz einer zweiseitig eingespannten Saite von ihrer mechanischen Spannung quadratisch abhängt. Die über der Saite stehende Wassersäule wird über eine Membran auf die eine Einspannstelle übertragen. Mittels magnetischer Induktion wird die mechanische Schwingfrequenz der Saite in einen Magnetkreis eingekoppelt und steht dort als Frequenz zur Verfügung.

Das Arbeitsprinzip besteht darin, dass die Schwingsaite durch einen elektrischen Impuls angeregt wird. Nach Abschalten des Impulses schwingt sie mit ihrer Eigenfrequenz weiter. Diese Frequenz wird mittels eines Frequenzzählers gemessen. Für dieses Messprinzip ist jedoch ein relativ aufwendiges Messsystem erforderlich. Die Saite ist anzuregen, die Frequenz zu messen und die Umrechnung von Frequenz in Wasserhöhe durchzuführen. Weiterhin muss für jeden Geber der Übertragungsfaktor bekannt sein. Bei den Schwingsaitengebern, als Absolutdruckmesser, erfolgt keine explizite Kompensation des Luftdruckes. Dieser muss dann nachträglich rechnerisch berücksichtigt werden. Die Geber unterliegen einer relativ großen Temperaturabhängigkeit. Auch die Übertragung des Frequenzsignals kann durch Einstreuungen verfälscht werden.

5.3.2.2 Piezoelektrische Geber

Bei bestimmten Kristallen (z.B. Quarz, Turmalin, Seignettesalz, Bariumtitanat) und Keramiken entsteht durch Druck, Belastung (Kraft) bzw. Beschleunigung eine elektrische Ladung.

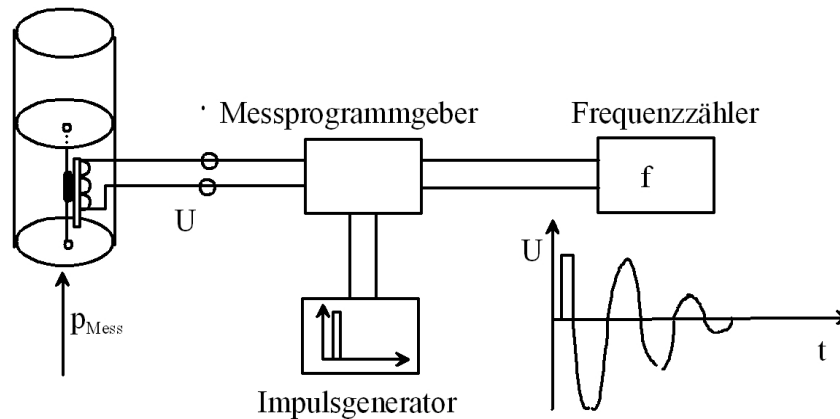


Abbildung 5.20: Schema des Schwingsaitenmessprinzips

Mit solchen Materialien lassen sich aktive Wandler aufbauen, die eine elektrische Ladung erzeugen. Die Messung der elektrischen Ladung ist im Allgemeinen relativ schwierig. Werden sich schnell ändernde Drücke gemessen, so kann anstelle der elektrischen Ladung ein elektrischer Strom gemessen werden. Das Hauptanwendungsgebiet der piezoelektrischen Geber ist die Messung relativ schneller dynamischer Drücke. Anstelle der Ladung kann da ein elektrischer Strom gemessen werden.

Die Umkehrung dieses Effektes wird in Schwingquarzen zur Frequenzstabilisierung verwendet (siehe Abbildung 5.21).

Da im Bereich des Wasserwesens nur relativ langsame Prozesse verfolgt werden, ausgenommen Druckstöße in Rohrleitungen, haben sich die piezoelektrischen Geber hier nicht durchgesetzt.

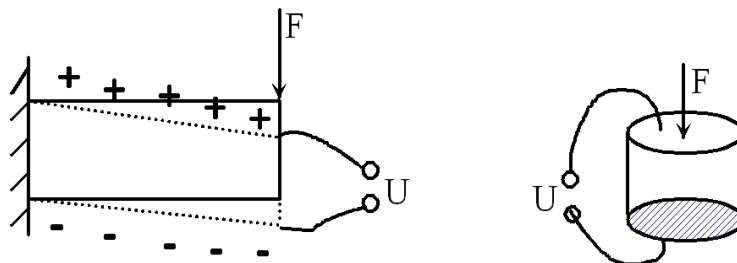


Abbildung 5.21: Piezoelektrischer Effekt

5.3.2.3 Piezoresistive Geber

Bei den piezoresistiven Gebern handelt es sich um passive Wandler, die zur Gruppe der Widerstandsgeber gehören. Das Prinzip der piezoresistiven Druckwandler, die ausschließlich im folgenden betrachtet werden, besteht darin, dass verschiedene Elemente, besonders Halbleiter, ihren spezifischen Widerstand in Abhängigkeit von der mechanischen Belastung ändern.

Bei **Dehnmessstreifen** werden durch Dehnung bzw. Stauchung von Widerstandsdrähten oder Halbleiterbahnen sowohl die Länge l , der Querschnitt A als auch der spezifische Widerstand ρ und damit der OHMSche Widerstand R geändert (siehe Abbildung 5.22).

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \sim \rho \quad (5.21)$$

Es hat sich gezeigt, dass die Widerstandsänderung vor allem auf die Änderung des spezifischen Widerstandes zurückzuführen ist.

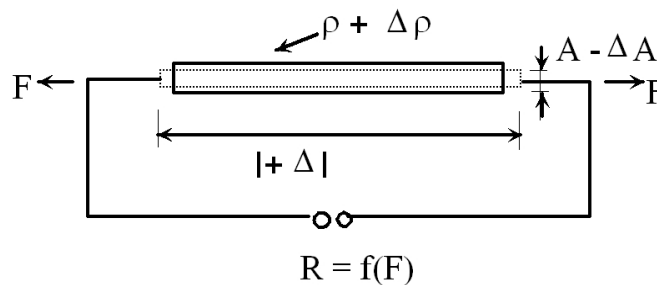


Abbildung 5.22: Piezoresistiver Effekt

Der besondere Vorteil von **Halbleiterdruckwandlern** gegenüber Dehnmessstreifen auf Halbleiterbasis besteht darin, dass der elektrisch/mechanisch wirksame Teil des Wandlers in der Halbleitertechnologie herstellbar ist und dass damit wesentlich andere Güteanforderungen und geometrische Größen technologisch beherrschbar sind.

Praktische Bedeutung derartig integrierter Halbleiterdruckwandler haben die Biegestäbe und -platten erlangt, wobei vor allem die Biegeplatten in Druckaufnehmern verwendet werden. Dabei sind kreisförmige und rechteckige Platten üblich, die an ihren Rändern fest eingespannt sind. Diese Platten werden dann auf Grund des anliegenden Messdruckes verformt. Die Leiterbahnen, die den piezoresistiven Effekt hervorrufen, werden auf das Silizium-Trägermaterial diffundiert und mit Anschlüssen versehen. Diese Leiterbahn kann dann als veränderlicher Widerstand an eine Brückenschaltung angeschlossen werden. Eine Steigerung der Empfindlichkeit kann erreicht werden, wenn vier Leitungsbahnen auf der Platte angebracht werden, und zwar so, dass sich zwei parallel auf der Oberseite und zwei auf

der Unterseite der Platte befinden. Das hat den Vorteil, dass der doppelte Wandlereffekt (Dehnung und Stauchung) auftritt und dass alle Leiterbahnen durch die gleiche Temperatur beeinflusst werden.

Die Auswertung der Widerstandsänderung kann mit den Methoden der Widerstandsmessung erfolgen. Günstigerweise erfolgt der Einsatz von WHEATSTONEsche Brückenschaltung (siehe Abschnitt 5.2.3 Widerstandsmessung). Bei den Brückenschaltungen können so genannte Voll- oder Halbbrücken mit Strom- oder Spannungsspeisung zum Einsatz kommen (siehe Abbildung 5.23).

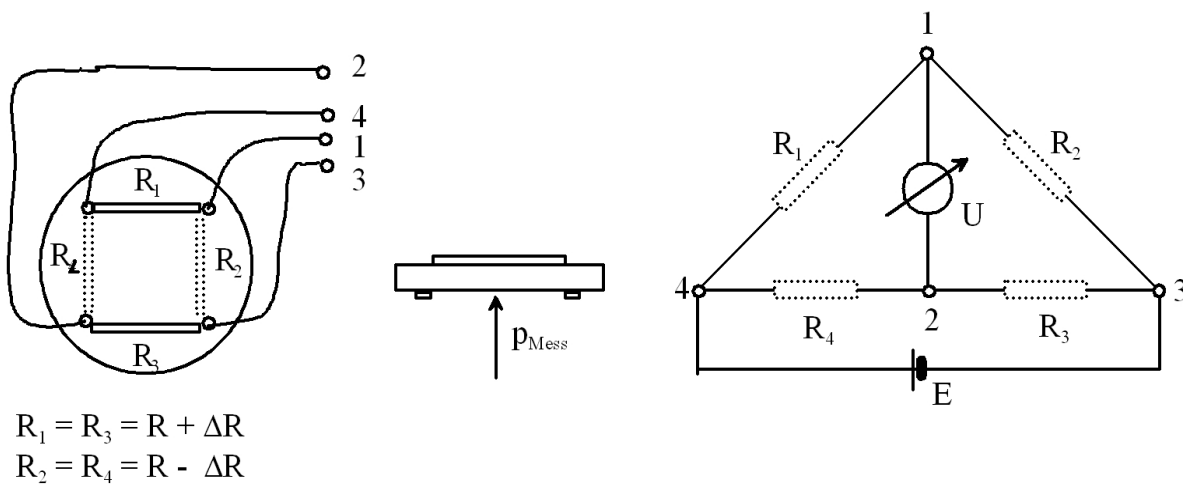


Abbildung 5.23: Anordnung einer Vollbrücke auf einer rechteckigen Biegeplatte

Ist die WHEATSTONEsche Brückenschaltung abgeglichen, so gilt, dass die Widerstände in folgendem Verhältnis stehen

$$\frac{R_1}{R_4} = \frac{R_2}{R_3} \quad (5.22)$$

Berücksichtigt man jetzt die Veränderung der Widerstände infolge der Membrandurchbiegung so ergibt sich

$$\frac{R + \Delta R}{R - \Delta R} \gg \frac{R - \Delta R}{R + \Delta R} \quad (5.23)$$

Aus der spezielle Anordnung der Widerstände folgt damit eine Messeffektverstärkung und es wird nicht nur die Widerstandsänderung eines einzelnenpiezoresitiven Widerstandes ausgewertet.

Betrachtet man den Einfluss von Temperaturänderungen, so erhält man eine Widerstandsän-

derung (siehe Abschnitt 5.3.4.1 Temperaturabhängig Widerstände)

$$R_\delta = R_0 \cdot (1 + (\delta - 0^\circ C) \cdot TK) = R + \Delta R_\delta \quad (5.24)$$

Setzt man dies unter Beachtung, dass alle vier Widerstände gleichen Temperatureinflüssen unterliegen, in die Brückgleichung 5.22 ein

$$\frac{R + \Delta R_\delta}{R + \Delta R_\delta} = \frac{R + \Delta R_\delta}{R + \Delta R_\delta} \quad (5.25)$$

so erkennt man, dass durch Temperaturschwankungen die abgegliche Brücke nicht verschoben wird.

Nach den Gesetzen für eine nicht abgegliche Vollbrücke ergibt sich in erster Näherung bei Spannungsspeisung der Brücke eine Messspannung von:

$$U \approx E \cdot \frac{4 \cdot \Delta R}{R} \quad (5.26)$$

Damit steht ein Auswerteverfahren bereit, bei dem die Widerstandsänderung in eine proportionale Spannungsänderung umgeformt wird.

Bei dem Einsatz einer spannungsgespeisten Vollbrücke ergibt sich bei einer Speisespannung von 5V und einem maximalen Druck von $4,36 \cdot 10^4 N/m^2$ eine maximale Brückenspannung von 15mV.

Bei größeren Drücken wächst die Nichtlinearität und die Hysterese meist stark an. Beim Einsatz dieser Wandler in Grundwassermonitoringsystemen muss vor allem auf die Resistenz der Wandlerteile wie Membran, elektrische Anschlüsse, Gehäuse u.a. gegenüber einer Langzeiteinwirkung von Wasser geachtet werden.

5.3.3 Durchfluss

Volumen und Durchfluss (Volumen- bzw. Massendurchfluss) sind unmittelbar miteinander verkoppelt. Der Durchfluss ist das durchgeflossene Volumen (bzw. Masse) pro Zeiteinheit.

$$\dot{V} = \frac{dV}{dt} = \bar{v} \cdot A \quad (5.27)$$

$$\dot{M} = \frac{dm}{dt} = \bar{v} \cdot \rho \cdot A \quad (5.28)$$

Dabei stellt \bar{v} die mittlere Geschwindigkeit des Wassers im Querschnitt A und ρ die Dichte dar.

In Tabelle 5.3 ist eine Übersicht über gängige Durchflussmessverfahren aufgezeigt. Darin werden auch Parameter der einzelnen Verfahren hinsichtlich Genauigkeit und Einsatzbereich aufgeführt.

5.3.3.1 Drosseln

Durch den Einbau von Drosseln (siehe Abbildung 5.24), d.h. Verengungen des Rohrquerschnittes, kommt es zu einer Änderung des Druckverlaufes entlang des Rohres. Unmittelbar vor der Drossel vergrößert sich in Rohrwandnähe der Druck (Staudruck). Hinter der Drossel kommt es zu einer Druckabsenkung.

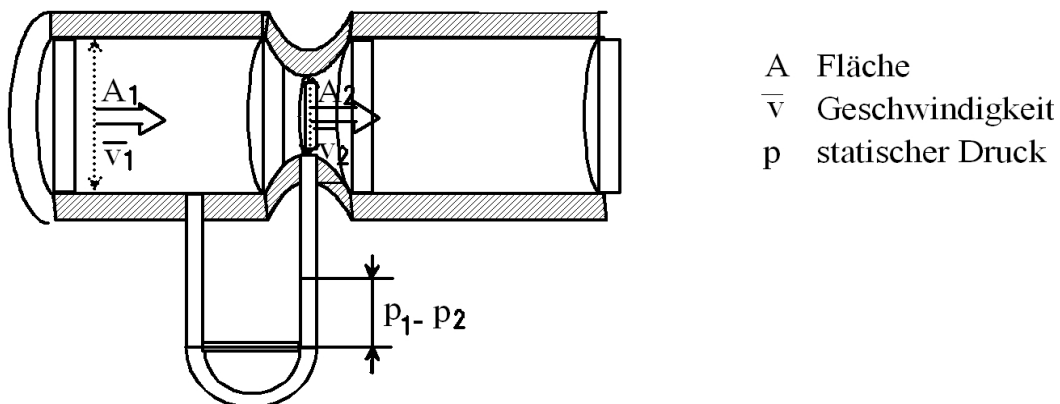


Abbildung 5.24: Wirkung einer Druckdifferenz an einer Querschnittsverengung

In offenen Gerinnen (Kanälen, Messkästen) entsteht eine Pegelanhebung (Aufstau) vor und eine Pegelabsenkung in bzw. hinter der Querschnittseinengung.

Tabelle 5.3: Übersicht über Durchflussmessverfahren

Messverfahren Eigenschaften	Ovalrad	Ringkolben	Turbinen	Wirbel - & Drall	Wirk- druck	Schwebe- körper	MID	Ultra- schall
Messspanne/ -dynamik	1:10 bis 1:30	1:10 bis 1:30	1:15 bis 1:150	1:15	1:3 bis 1:10	1:12,5	1:20 bis 1:50	1:20
Fehlergrenzen	0,1% bis 1% v. M.	0,1% bis 0,5% v. M.	0,5% v. M. ¹⁾ 2% v. M. ²⁾	0,5% bis 1% v. M.	1% bis 3% v. E.	1,5% v. M. +0,5% v. E.	0,5% v. M.	1% v. E. 10% ³⁾
Einfluss v. Dichte, Druck, Temp		geringer Fehler		Gase	Druckänd.	Auftriebänd.	-	Schall- geschw.
Gasanteile	Fehler	Fehler			Fehler	Fehler	Fehler	bis 5%
max. zul. Druck	PN 400	PN 100	PN 400 ¹⁾ PN 40 ²⁾	PN 100	PN 630	PN 100	PN 250	PN 40
Druckverluste bei Viskosität 1 mPas	0,3 bar	0,5 bar	0,4 bar ¹⁾ 0,1 bar ²⁾	0,05 bar bis 0,1 bar	-	max. 0,2 bar	-	-
Nennweiten	6 bis 400	10 bis 100	5 bis 600 ¹⁾ 50 bis 500 ²⁾	25 bis 250 ⁴⁾ 15 bis 400 ⁵⁾	20 bis 1000 (2000)	1,6 bis 150	2 bis 2000	15 bis 2200
¹⁾ Turbine ²⁾ Woltmannzähler	³⁾ Dopplereffekt		⁴⁾ Wirbelzähler	⁵⁾ Drallzähler				

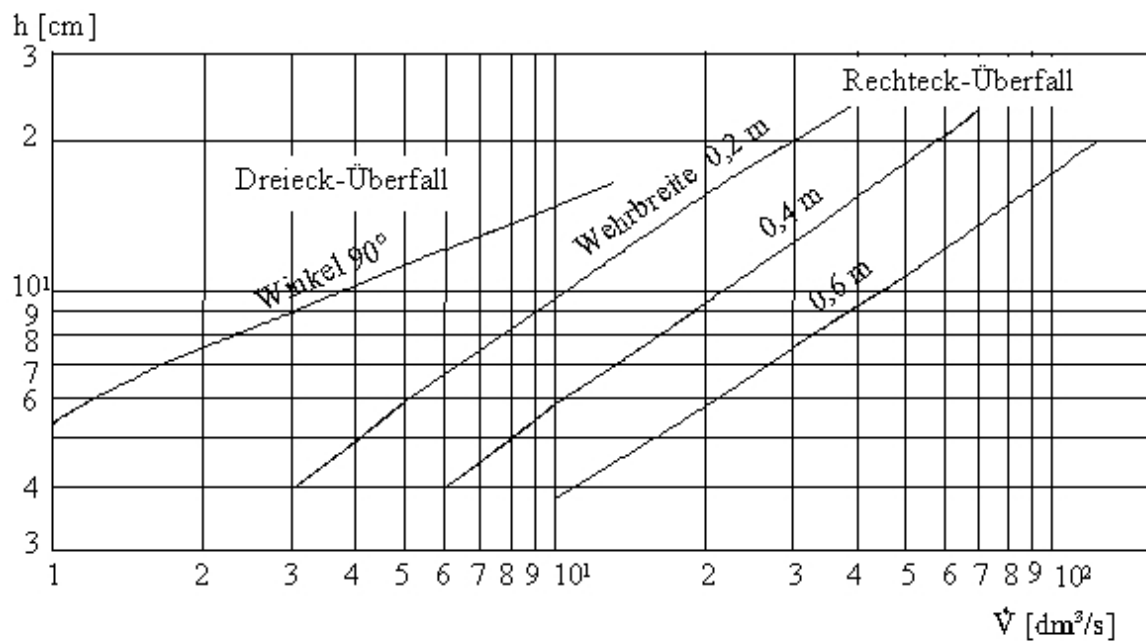
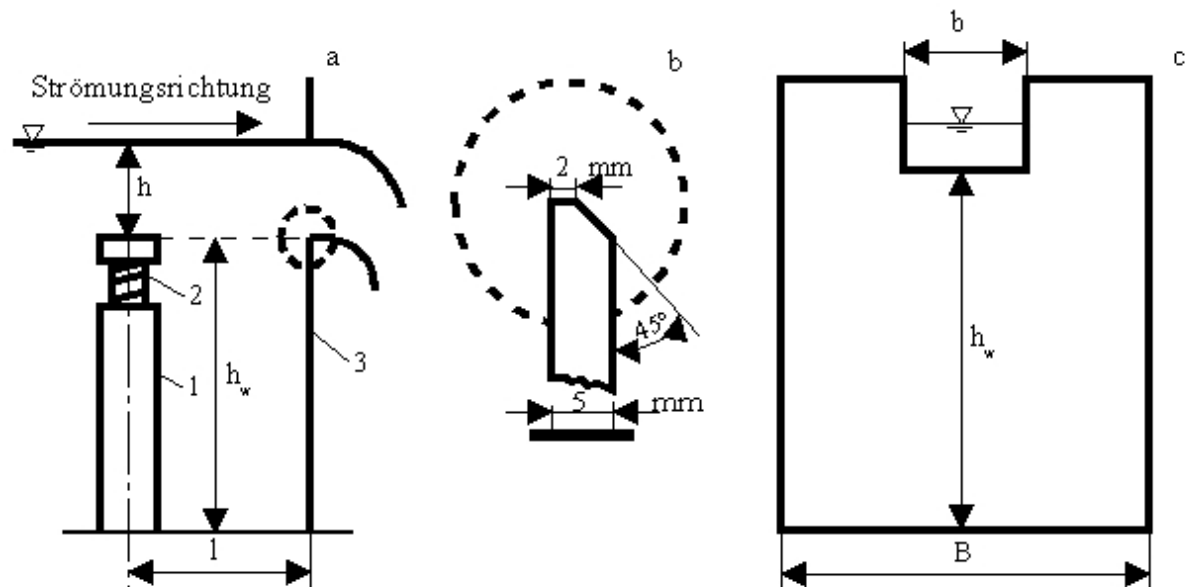


Abbildung 5.25: Rechteck-Überfall und Eichkurve zur Durchflussbestimmung in offenen Gerinnen

Nach der BERNOULLIschen Gleichung und den daran geknüpften Bedingungen (stationäre, reibungsfreie Strömung einer inkompressiblen Flüssigkeit) gelten

die **Volumendurchflussgleichung**:

$$\dot{V} = m \cdot \alpha \cdot A_1 \cdot \sqrt{\frac{2}{\rho} \cdot (p_1 - p_2)} \quad (5.29)$$

und die **Massendurchflussgleichung**:

$$\dot{M} = m \cdot \alpha \cdot A_1 \cdot \sqrt{2 \cdot \rho \cdot (p_1 - p_2)} \quad (5.30)$$

α	Durchflusszahl
A_1	durchströmte Fläche
m	Masse
p	Druckverhältnisse
ρ	Dichte des strömenden Mediums

Damit ist die Durchflussmessung auf eine Druckmessung zurückgeführt worden, für die die entsprechenden Sensoren (siehe Abschnitt 5.3.2 Druckmessung) zum Einsatz kommen.

Für verschiedene Anwendungen gibt es die standardisierten Normblenden, Normdüsen und Normventuridüsen (siehe Abbildung 5.26). Anhand von Diagrammen lassen sich die Durchflusszahlen α ermitteln. Weitere Hinweise sind vor allem der Fachliteratur über Hydraulik (z.B. Rohr- und Gerinnehydraulik) zu entnehmen.

Für den Wehrüberfall (siehe Abbildung 5.25) gelten die Eichkurven, die sich für das Dreieck- und das Rechteckwehr unterscheiden. Der Einsatzbereich dieser Wehre unterscheidet sich entsprechend der Eichkurven. Während das Dreieckwehr für Volumenströme von $\dot{V} = 0,25\text{ l/s}$ bis 50 l/s vorteilhaft eingesetzt werden kann, gilt dies für das Rechteckwehr bei großen Volumenströmen von $\dot{V} = 10\text{ l/s}$ bis 200 l/s . Die Volumenströme berechnen sich entsprechend aus der Überfallhöhe h :

Dreieckwehr

$$\dot{V} = \frac{8}{15} \cdot \mu \cdot \sqrt{2g} \cdot \tan \alpha \cdot h^{\frac{5}{2}} \quad (5.31)$$

Für einen Öffnungswinkel $\beta = 2\alpha = 90^\circ$ wird der Abflussbeiwert μ nach STRICKLAND wie folgt berechnet:

$$\mu = 0,565 + \frac{0,0087}{\sqrt{h}} \quad (5.32)$$

Rechteckwehr

$$\dot{V} = \frac{2}{3} \cdot \mu \cdot b \cdot \sqrt{2g} \cdot h^{\frac{3}{2}} \quad (5.33)$$

Hier wird der Abflussbeiwert μ nach REHBOCK berechnet:

für $\frac{b}{B} = 1$

$$\mu = 0,615 \cdot \left(1 + \frac{1}{1000 \cdot h + 1,6}\right) \cdot \left[1 + 0,5 \cdot \left(\frac{h}{h + w_0}\right)^2\right] \quad (5.34)$$

bei $\frac{b}{B} < 1$ wird dieser Quotient mit in die Formel aufgenommen:

$$\mu = \left[0,578 + 0,037 \left(\frac{b}{B}\right)^2 + \frac{3,615 - 3 \left(\frac{b}{B}\right)^2}{1000 \cdot h + 1,6}\right] \cdot \left[1 + 0,5 \left(\frac{b}{B}\right)^4 \cdot \left(\frac{h}{h + w_0}\right)^2\right] \quad (5.35)$$

wobei b die Breite der Öffnung und B die Gesamtbreite des Messkastens ist.

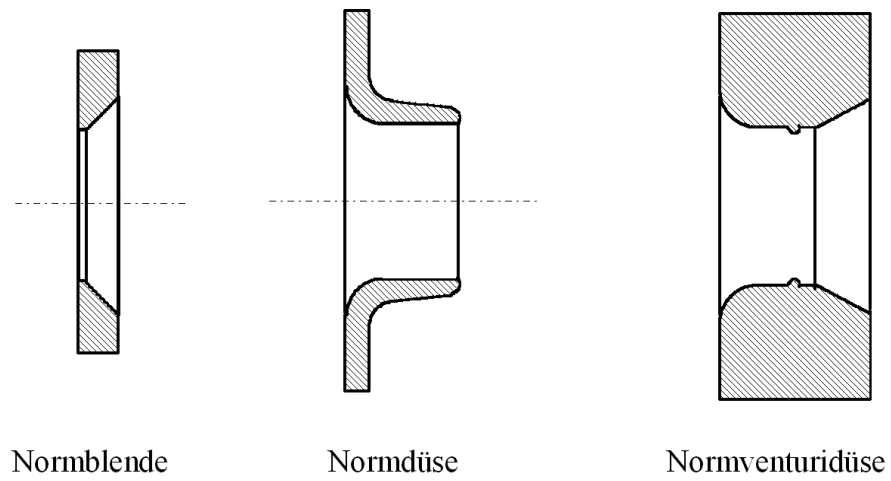


Abbildung 5.26: Genormte Drosselgeräte

5.3.3.2 Flügelrad

Das Prinzip der Flügelrad-Messsysteme (siehe Abbildung 5.27) ist, dass Flügelräder in der strömenden Flüssigkeit hängen, deren Drehgeschwindigkeit und eventuell Drehrichtung abgegriffen und angezeigt werden. Je nach konstruktivem Aufbau und Einsatzcharakteristik unterscheidet man zwischen den Turbinenzählern und den Messflügeln.

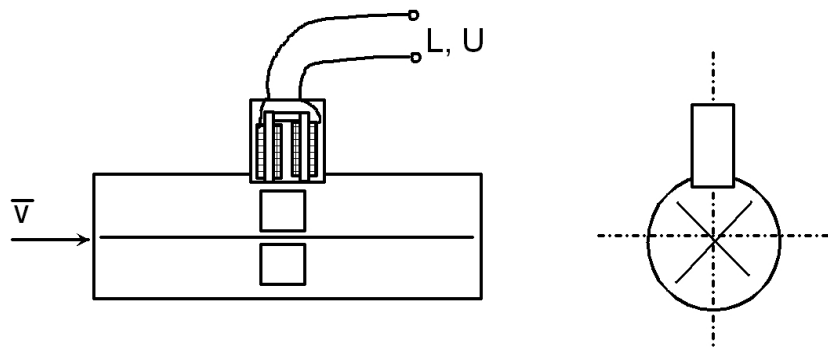


Abbildung 5.27: Turbinendurchflussmesser

Durch die vorbeilaufenden Flügel wird eine impulsförmige elektrische Größe, z.B. Spannung U oder Induktivität L , erzeugt oder beeinflusst und kann über die Impulszähler ausgewertet werden (siehe Impulsgeber).

Der **Messflügel** besitzt im Unterschied dazu keinen Rohranschluss, sondern wird in den freien Wasserstrom eingebracht. Dadurch entsteht ein relativ großer Messfehler. Der Impulsgeber des Messflügels sitzt meist auf der Flügelachse.

5.3.3.3 Induktive Durchflussmesser

Das Messprinzip beruht auf der Ausnutzung des **Induktionsgesetzes**, wonach eine elektrische Spannung in einen bewegten Leiter induziert wird, der sich in einem Magnetfeld befindet. Man kann dabei die Induktion durch translatorische und durch rotatorische Bewegung erzeugen (siehe Tabelle 5.4).

Für die Anwendung zur Strömungsgeschwindigkeitsmessung des Wassers in Rohrleitungen wird der translatorische Vorgang ausgenutzt. Der Messwertgeber (siehe Abbildung 5.28) besteht somit aus einem elektrisch nicht leitendem unmagnetisierbarem Messrohr, den Magnetspulen und zwei Elektroden. Zur Abnahme der induzierten Spannung stehen die zwei Elektroden senkrecht zu dem Magnetfeld der beiden Spulen.

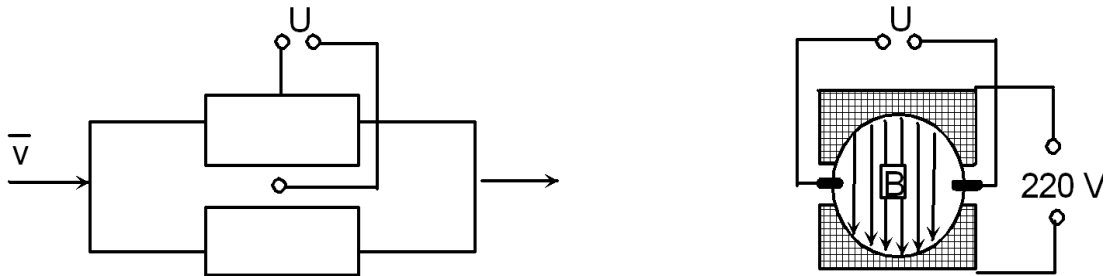


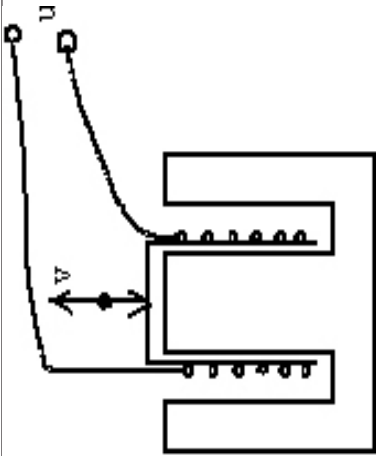
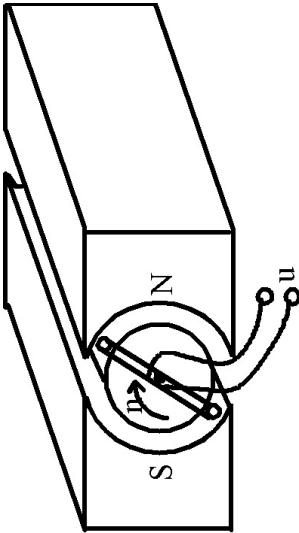
Abbildung 5.28: Magnetisch-Induktiver Durchflussmesser (MID), Prinzipskizze

Die induzierte Spannung U beträgt nur wenige Millivolt, so dass eine elektrische Verstärkung vor einer Übertragung bzw. Weiterleitung erfolgen muss. Die Magnetspulen können direkt aus dem Wechselstromnetz (z.B. 220/380V) gespeist werden.

Voraussetzung für den Einsatz dieser Geber ist, dass das fließende Medium eine Mindestleitfähigkeit von ca. $0,1 \text{ mS/m}$ (Leitungswasser $> 50 \text{ mS/m}$) besitzt, und dass das Messrohr stets vollständig gefüllt sein muss. Dazu ist es erforderlich, zuvor den ungefähren Durchfluss abzuschätzen und die erforderlichen Nennweiten auszuwählen. Induktive Durchflussmesser werden mit Nennweiten zwischen $NW20$ und $NW2000$ industriell hergestellt. Der durchschnittliche Messfehler dieser Geber liegt bei $\pm 1\%$.

Der besondere Vorteil dieses Gebers liegt in der Unempfindlichkeit gegen Verschmutzung des Messmediums. Er lässt sich damit problemlos auch für Abwasser einsetzen. Der Einsatzbereich liegt bei Durchflussgeschwindigkeiten über $v = 0,5 \text{ m/s}$. Das entspricht Volumenströmen von $\dot{V} = 0,3$ bis $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$.

Tabelle 5.4: Elektromagnetische Induktionsprinzipien

Elektromagnetische Induktion		
Bewegungsart	translatorisch	rotatorisch
		
Induktionsgesetz	$u_{ind} = -v_s \cdot B \cdot I_s$ v_s Geschwindigkeit des Leiters senkr. z. Magnetfeld	$u_{ind} = -\omega \cdot B \cdot I_s \cdot \sin(\omega t)$ $\omega = 2 \pi n / 60$
Wandlerkonst.	ca. 10 bis 30mV/(mm · s)	ca. 50mV/min
Frequenzbereich	ca 10 bis 3000Hz	ca. 0 bis 3000U/min

5.3.3.4 Wirbelstromablöseverfahren

Bei Einbringen eines Hindernisses in eine strömende Flüssigkeit entstehen an der Rückseite Wirbel, die von der Flüssigkeit mitgerissen werden (siehe Abbildung 5.29).

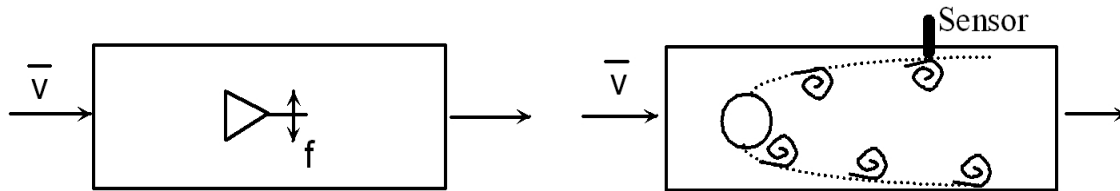


Abbildung 5.29: Wirbelablösedurchflussmesser

Wird z.B. ein prismatischer oder zylindrischer Körper eingebracht, dann kommt es hinter diesem Körper zur wechselseitigen Ablösung von Wirbeln. Es bildet sich die so genannte **KARMANNsche Wirbelstraße** aus. Dafür gilt:

$$f = \frac{St \cdot \bar{v}}{d} \quad (5.36)$$

Dabei ist St die **STROUHAL-Zahl**. Die Frequenz f dieser Wirbel, d.h. die Anzahl pro Zeiteinheit, ist proportional der Strömungsgeschwindigkeit. Bei geeigneten Formgebungen des Hindernisses (zylindrisch, prismatisch u.a.) bleibt die STROUHAL-Zahl für bestimmte Bereiche der REYNOLDSzahlen konstant. Damit ist die Frequenz ein Maß für die Strömungsgeschwindigkeit. Die Wirbelfrequenz kann mit verschiedenen Sensoren gemessen werden. So kann die Schwingfrequenz der Fahne (siehe Abbildung 5.29, links) mittels piezoelektrischer, piezoresistiver oder magnetischer Sensoren abgetastet werden. Bei der rechten Anordnung (siehe Abbildung 5.29, rechts) haben sich Thermistoren (Abkühlung eines erhitzten Temperatursensors) und Druckmesser (piezoelektrisch, piezoresistiv) bewährt.

Die Wirbeldurchflussmesser werden aus korrosionsbeständigem Material hergestellt und auch bei aggressiven Medien eingesetzt. Die Flüssigkeit muss eine REYNOLDSzahl $Re > 2 \cdot 10^{-4}$ besitzen. Die Geräte werden mit Rohrdurchmessern in den Nennweiten von $NW = 50mm$ bis $1500mm$ hergestellt. Die Messgenauigkeit liegt ungefähr bei 0,5 bis 1%.

5.3.3.5 Schwebekörperdurchflussmesser

Bei dem Schwebekörpermessverfahren (siehe Abbildung 5.30) wird der Strömungswiderstand eines Hindernisses in einer strömenden Flüssigkeit ausgenutzt. Dabei entsteht ein Gleichgewicht zwischen der Gewichtskraft (F_G), der Auftriebs- (F_A) und der Strömungswiderstandskraft (F_W).

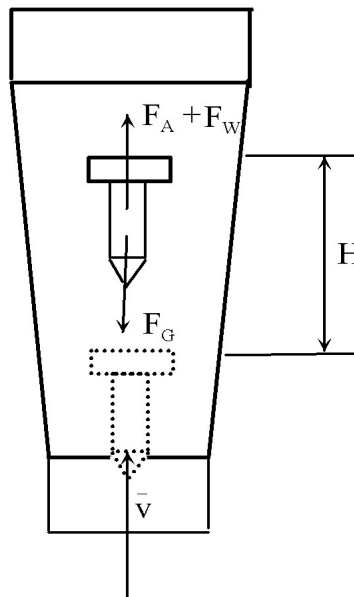


Abbildung 5.30: Prinzip des Schwebedurchflussverfahrens

In Abhängigkeit des Durchflusses wird der Schwebekörper in die Höhe gehoben. Die Höhe H ist dem Durchfluss \dot{V} direkt proportional. Die Messung der Höhe erfolgt über Ablesen oder magnetischem Abgriff. Der Rohrdurchmesser nimmt in Abhängigkeit mit H um 30% zu. Schwebekörperdurchflussmesser werden für Durchflüsse zwischen $\dot{V} = 0,025\text{ l/h}$ ($d = 1,6\text{ mm}$) und $\dot{V} = 40000\text{ l/h}$ ($d = 95\text{ mm}$) hergestellt. Die Messgenauigkeit beträgt 1% bis 3%. Vor dem Einsatz des Schwebekörperdurchflussmessers ist dessen Eichung notwendig.

5.3.3.6 DOPPLER-Anemometer

Bei den DOPPLER-Anemometern (siehe Abbildung 5.31) wird die Frequenzverschiebung eines sinusförmigen Sendesignals durch das Übertragungsmedium entsprechend des DOPPLER-Effektes ausgenutzt. Als Trägerfrequenz kommen dabei sowohl Ultraschall als auch Laserstrahlen zum Einsatz.

Bei der Auswertung wird die Frequenz des Sendersignals mit der des Empfängersignals verglichen. Die Frequenzdifferenz ist dabei proportional der Strömungsgeschwindigkeit. Die Messung ist unabhängig von der Leitfähigkeit und der Viskosität des Mediums. Nachteilig kann die Änderung der Übertragungsgeschwindigkeit (insbesondere die Schallgeschwindigkeit) in Abhängigkeit von der Temperatur sein. Der Messfehler liegt unter 1%.

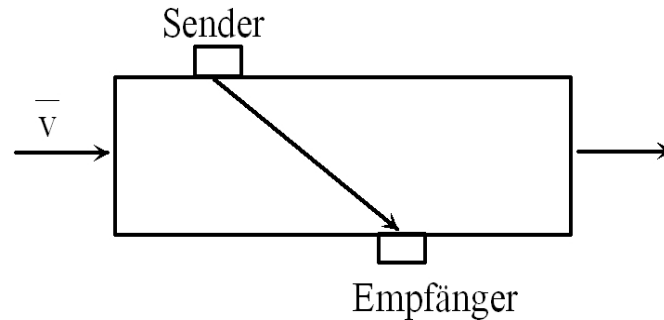


Abbildung 5.31: Prinzip des DOPPLER-Aneometers

5.3.3.7 CORIOLIS-Massedurchflussmesser

Die CORIOLIS-Massedurchflussmessung (siehe Abbildung 5.32) gehört zu den neuen Verfahren der Durchflussmesstechnik, die ein direktes Messsignal liefern. Der Massestrom von Flüssigkeiten wird unabhängig von den Stoffeigenschaften wie Leitfähigkeit, Dichte, Viskosität und Temperatur erfasst.

Das Messprinzip basiert auf der kontrollierten Erzeugung von CORIOLIS-Kräften. Diese Kräfte treten in einem System immer dann auf, wenn gleichzeitig eine translatorische und eine rotatorische Bewegung vorliegt. Für den Fall, dass die translatorische und die rotatorische Bewegungskomponente senkrecht zueinander stehen, ergibt sich die CORIOLIS-Kraft zu:

$$F_C = 2m \cdot \omega \cdot v \quad (5.37)$$

wobei:

- m die bewegte Masse,
- ω die rotatorische Winkelgeschwindigkeit und
- v die translatorische Geschwindigkeit ist.

Bei der industriellen Umsetzung dieses Messprinzips wird anstelle der Drehbewegung eine Oszillation gesetzt. Zwei vom Produkt durchströmte Rohre werden in Schwingung (Resonanz) versetzt und bilden eine Art "Stimmgabel". Mit dem Massenstrom wird die Phasenlage der Schwingung ein- und auslaufseitig verändert und über optische Sensoren erfasst. Je größer der Massedurchfluss ist, desto größer auch die Phasendifferenz.

Die Erregerfrequenz wird nun selbsttätig nachgeregelt bis die Resonanzfrequenz erreicht ist.

Dieser Regelvorgang wird genutzt, um mit Hilfe eines Mikroprozessors ein Dichtesignal zu errechnen. Zusätzlich wird zur Kompensation von Temperatureinflüssen auf das Messsignal gleichzeitig eine Temperaturmessung durchgeführt.

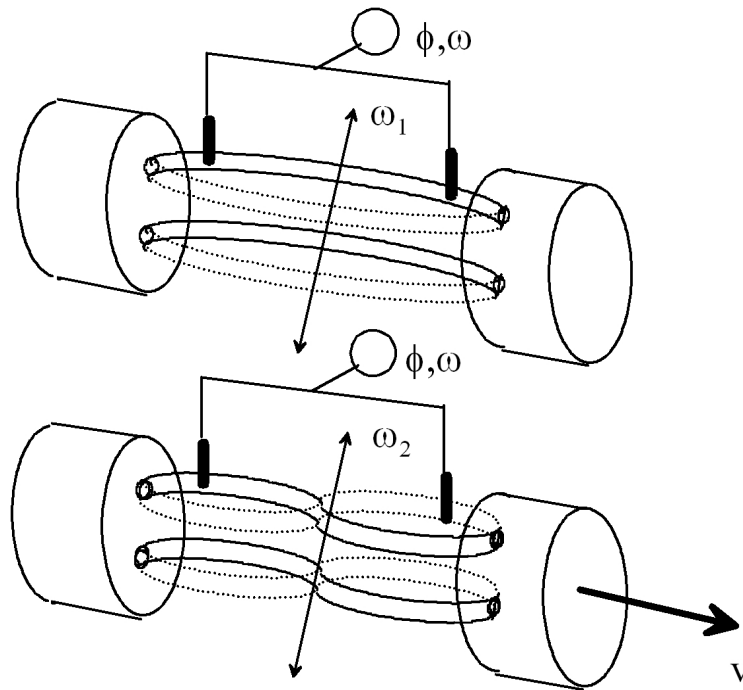


Abbildung 5.32: Prinzip des CORIOLIS-Massedurchflussmessers

5.3.4 Temperatur

Bei der Temperaturmessung wird zwischen berührungslosen und Berührungs-Thermometern (siehe Tabelle 5.5) unterschieden.

- **Berührungsthermometer** (Kontaktthermometer) sind Temperaturfühler, die mit dem Medium in Kontakt, in Berührung gebracht werden müssen. Die Arbeitsweise beruht auf dem Wärmeübergang zwischen Medium und Thermometer auf Grund der Konvektion (Leitung, Wärmestrom infolge eines Temperaturgradienten). Messfehler können durch große Wärmeübergangswiderstände, die sich zwischen Medium und Messfühler befinden, hervorgerufen werden.
- **Berührungslose Thermometer** (Strahlungsthermometer, Pyrometer) sind Temperaturfühler, die keine Wärmeleitung mit dem Medium haben. Grundlage der Arbeitsweise ist die Wärmeübertragung durch Strahlung.

Tabelle 5.5: Beispiele von Thermometern

	Thermometerart	Bauform/phys. Effekt	Temperaturbereich [$^{\circ}\text{C}$]
Wärmeleitung	mechanische Thermometer	Stabausdehnung	0 - 1000
		Bimetall	-100 - 500
		Flüssigkeitsausdehnung	-200 - 500
		Gasausdehnung	-100 - 500
	elektrische Thermometer	Thermoelement	-200 - 1800
		Pt 100-Widerstand	-150 - 800
		Ni 100-Widerstand	-50 - 200
		NTC-Widerstand	-50 - 500
Wärmestrahlung		PTC-Widerstand	-50 - 200
		Quarzkristall	-100 - 200
		Gesamtstrahl. Pyrometer	-2000 - 50

5.3.4.1 Widerstandsthermometer

Bei den **Thermowiderständen** wird durch Erwärmung der spezifische Widerstand ρ und damit der OHMsche Widerstand $R = \rho \cdot l/A$ geändert. Für die Berechnung der Temperaturabhängigkeit wird der Widerstand R_δ auf eine definierte Temperatur δ_V bezogen. Dabei haben die Temperaturen $\delta_V = 0^\circ C$ und $\delta_V = 20^\circ C$ praktische Relevanz. Der temperaturbezogene Widerstand ergibt sich zu:

$$R_\delta = R_{20} \cdot (1 + (\delta - 20^\circ C) \cdot TK) = R_0 \cdot (1 + (\delta - 0^\circ C) \cdot TK) \quad (5.38)$$

R_δ	Widerstand bei der Temperatur δ
R_0	Widerstand bei einer Vergleichstemperatur $\delta_0 = 0^\circ C$
R_{20}	Widerstand bei einer Vergleichstemperatur $\delta_0 = 20^\circ C$
δ	Temperatur δ
δ_0	Vergleichstemperatur, $0^\circ C$
δ_{20}	Vergleichstemperatur, $20^\circ C$
TK	Temperaturkoeffizient

Dabei gibt es Widerstände (siehe Abbildung 5.33) mit positiven Temperaturkoeffizienten, so genannte **Kaltleiter** (z.B. Metalle) und die **Heißeiter** (Halbleiter, Kohlenstoff), die einen negativen Temperaturkoeffizienten besitzen.

Die gebräuchlichsten Widerstandsthermometer sind das **Pt100** und das **Ni100** (siehe Abbildung 5.34). Dabei deutet die Zahl 100 auf den Widerstandswert ($R_0 = 100\Omega$) bei $0^\circ C$.

Der Grundwiderstand der Widerstandsthermometer Pt100 und Ni100 ist mit

$$R_0 = 100\Omega \pm 0,1\Omega \quad (5.39)$$

bei $\delta = 0^\circ C$ festgelegt.

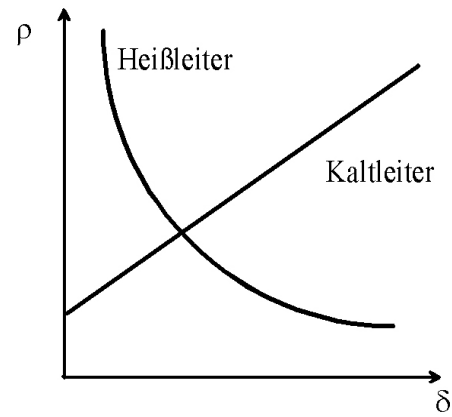


Abbildung 5.33: Kennlinien des spezifischen Widerstandes in Abhängigkeit von der Temperatur

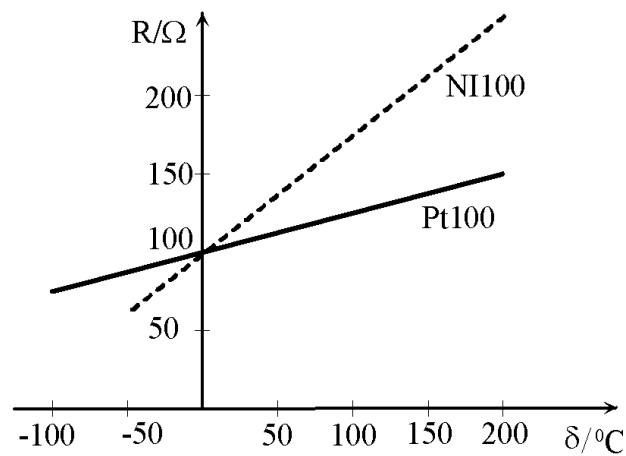


Abbildung 5.34: Kennlinien von Widerstandsthermometern (Pt100, Ni100)

Beim Einsatz von Widerstandsthermometern geht der Leitungswiderstand direkt in die Messung ein. Der Leitungswiderstand einer Kupferleitung von 1Ω verursacht, z.B. bei Einsatz eines Pt100, einen Messfehler von $\Delta\delta = \pm 2,5^\circ\text{C}$. Von besonderer Bedeutung kann auch die Temperaturabhängigkeit der Kupferverbindungsleitung sein (siehe Abschnitt 7.1.2 Zweidrahtleitung, Seite 220).

5.3.4.2 Halbleitertemperatursensoren

Für die Messung sehr kleiner Temperaturänderungen, wie dies bei Grundwassermonitoringssystemen der Fall ist, haben sich auch die Halbleitertemperatursensoren (siehe Abbildung 5.35) bewährt. Dabei haben sich die so genannten p-n-Übergänge als besonders temperaturabhängig erwiesen. Als günstigster Parameter (hohe Empfindlichkeit, lineare Kennlinie) tritt die Basis-Emitter-Spannung von Transistoren in Erscheinung. Im Allgemeinen ist die Temperaturabhängigkeit dieser Spannung U_{BE} linear und beträgt ca. $2,5\text{mV}/\text{K}$ bei konstant gehaltenem Emitter-Strom. Auf Grund der gleichzeitigen Verstärkerwirkung des Transistors lässt sich die Empfindlichkeit leicht auf ca. $100\text{mV}/\text{K}$ erhöhen. Gleichzeitig wird mit dieser Methode der Einfluss der Übertragungsleitung minimiert.

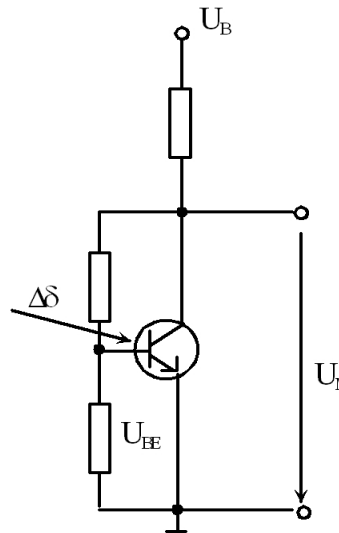


Abbildung 5.35: Elektrische Schaltung eines Halbleitertemperatursensors (Thermotransistor)

Eine gewisse Problematik stellt die Ansteuerung des Messfühlers durch die notwendige Batteriespannung dar, die selbst eine Temperaturabhängigkeit besitzen kann. Dieser Fehler pflanzt sich in der Messspannung fort. Als Spannungsquellen sollten spezielle Referenzelemente oder temperaturkompensierte Verstärkerschaltungen eingesetzt werden. Bei der Schaltung des Messtransistors muss darauf geachtet werden, dass die zugeführte elektrische

Verlustleistung klein genug gehalten wird, um so eine Eigenerwärmung des Messfühlers zu verhindern. Dies gilt für den Einsatz der Widerstandsthermometer genauso.

5.3.4.3 Thermoelemente

Bei den Thermoelementen (siehe Abbildungen 5.36 und 5.37) wird durch ein Wärmegefälle eine Thermospannung hervorgerufen (SEEBECK-Effekt). Die Umkehrung, d.h. das Erzeugen von Temperaturunterschieden durch Strom, wird PELLETIER-Effekt genannt und kommt bei Kühlelementen zum Einsatz.

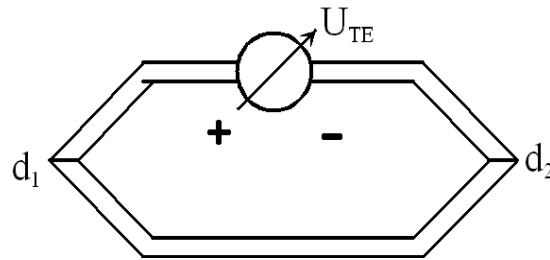


Abbildung 5.36: Prinzip eines Thermoelementes

Die Verbindungsstelle von zwei verschiedenen Metallen, Legierungen oder Halbleiter wird der Temperatur δ_M ausgesetzt. Das Messinstrument zeigt

$$U_\delta = k(\delta_M - \delta_V) \quad (5.40)$$

an, wobei δ_V die Vergleichstemperatur ist.

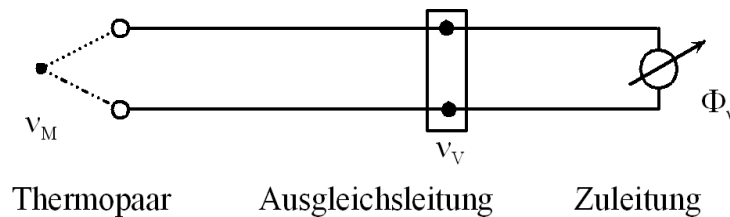


Abbildung 5.37: Thermoelement

Gebräuchliche Thermopaare sind:

- NiCr - Konst
- Fe - Konst

- NiCr - Ni
- PtRh - Pt

Für das Paar NiCr - Konst beträgt die Empfindlichkeit $U_\delta = 80\mu V/^\circ C$.

Die Genauigkeit der Thermoelemente hängt proportional von der Genauigkeit und Konstanz der Vergleichstemperaturstelle ab. Als einfache Vergleichstemperaturstelle kann die Temperatur $\delta_V = 0^\circ C$ verwendet werden. Diese lässt sich relativ problemlos mit schmelzendem Eis erzeugen.

5.3.4.4 Temperaturmessfehler

Die Temperatur δ_F des Messfühlers eines Berührungsthermometers weicht von der Temperatur δ des Messmediums ab. Dieser Temperaturfehler ist um so größer, je größer der Wärmewiderstand zwischen Messmedium und Fühler ist. Insbesondere ist zu beachten, dass Lufteinschlüsse sehr große Wärmewiderstände verursachen. Der Wärmewiderstand wird um so kleiner, je größer die Berührungsfläche zwischen Fühler und Messmedium ist. Die Eigenkapazität des Fühlers kann zu einer Wärmespeicherung des Messfühlers führen. Dadurch kommt es zu einer zeitlichen Verzögerung zwischen dem Messobjekt und der angezeigten Temperatur (siehe Abbildung 5.38).

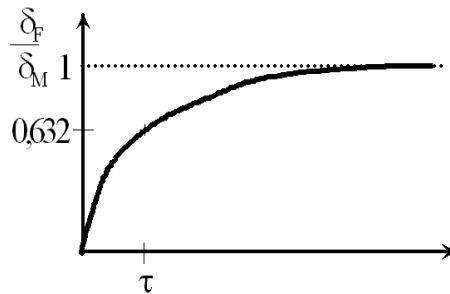


Abbildung 5.38: Zeitliche Verzögerung der Messfühlertemperatur

Neben den Fehlern des Fühlers ist auch auf einen sachgerechten Einbau zu achten. Durch den Einbau von Temperaturmessfühler kann es zu einer Störung des Temperaturfeldes kommen. Weiterhin treten die Effekte der unerwünschten Wärmeabstrahlung, der mangelnden Wärmeleitung und der Wärmeableitung auf. Deshalb sind folgende Einbaurichtlinien zu beachten:

- genügende Einbautiefe,

- Isolierung der Rohr- und Behälterwände,
- Wahl eines der Messaufgabe angepassten Schutzrohres,
- ausreichende Strömungsgeschwindigkeit oder große Wärmekapazität des Messmediums, erforderlichenfalls durch künstliche Maßnahmen (Rührer, Pumpen usw.) erzwingen, sowie
- guter Wärmekontakt zwischen Schutzrohr und Messeinsatz.

5.3.5 Übungsaufgaben

1. Berechnen Sie den absoluten Quantisierungsfehler bei einem Inkrementalgeber (Einlochanordnung, $r = 0,5\text{cm}$).
2. Was verstehen Sie unter aktiven und passiven Sensoren/Wandlern?
Nennen Sie für jede Gruppe zwei Beispiele.
3. Skizzieren Sie die Wirkungsweise eines Magnetisch-Induktiven-Durchflussmessers.
Warum muss bei dessen Einsatz mit unterschiedlichen Nennweiten gearbeitet werden?
4. Für die Ermittlung des Saugspannungs-Sättigungsverhaltens wird eine automatische Anlage eingesetzt. Als Ergebnis wird eine Funktion gewonnen, die das entwässerte Volumen als Funktion des angelegten Druckes darstellt. Als Druckgeber werden Halbleiterdruckwandler eingesetzt. Die Wasservolumenmessung wird auf Basis einer kapazitive Wasserstandsmessung durchgeführt.
Skizzieren und beschreiben Sie die Wirkungsweisen der eingesetzten Sensoren und deren möglichen Mess- und Wandlerfehler.
5. Bei der Echolotmessung wird die Wasserspiegellage über die Laufzeit des Ultraschalls bestimmt. Zur Durchflussmessung mittels Messkastens soll das Echolotprinzip eingesetzt werden.
Fertigen Sie eine Skizze zur beschriebenen Messanordnung an.
6. Die Gesamtwassertiefe und die Schichtdicke der Ablagerungen einer Talsperre sollen entlang einer Schnittachse vermessen werden.
Skizzieren und beschreiben Sie dazu passende Messverfahren und diskutieren Sie die auftretenden Messfehler.
7. Erklären Sie die Wirkungsweise und die Fehlergrößen bei einem Inkrementalgeber.
Wie erzielt man eine Fehlerverkleinerung und eine Auf-/Abwärtszählung?
8. Der Wasserstand in einem Brunnen soll zum Schutz des Trockenfallens der Pumpen mittels eines piezoresistiven Halbleiterdruckwandlers gemessen werden.
Skizzieren Sie dessen Wirkungsprinzip und die Messfehlermöglichkeiten.
9. In Wasserwerken werden sehr oft Magnetisch-Induktive-Durchflussmesser eingesetzt.
Begründen Sie diese Wahl und zeigen Sie deren Einsatzgrenzen auf.
10. Der Zufluss zu den Absetzbecken einer Kläranlage soll mittels eines VENTURI-Kanals bestimmt werden. Die Messwertübertragung erfolgt mittels des Einheitsstromsignals.
Welches Geberprinzip benutzen Sie um den Durchfluss im VENTURI-Kanals zu bestimmen?
Begründen Sie Ihre Auswahl.

11. Beschreiben Sie die Übertragungsfunktion, wenn bei der Wasserstandsmessung ein piezoresistiver Druckgeber verwendet wird.
12. Der Wasserstand wird mittels eines Schwimmers und eines Inkrementalgebers gemessen. Auf dem Inkrementalgeber sind vier Lichtschranken angeordnet.
Wie groß ist der Diskretisierungsfehler bei einem Scheibendurchmesser von $d = 2\text{cm}$?
13. Welche Verfahren benutzen Sie zur Messung des Durchflusses bei einer Abwassereinleitung?
Begründen Sie Ihre Entscheidung?
14. Was verstehen Sie unter einem Pt100?
15. In einem Wasserwerk soll der abgegebene Wasservolumenstrom gemessen werden.
Welches Messverfahren würden Sie einsetzen und was ist dabei zu beachten?

5.4 Messverfahren für Wasserinhaltsstoffe

Von den 92 chemischen Elementen sind in natürlichen Wässern ungefähr 45 in größeren Mengen vorhanden. Zu diesen natürlichen Wasserinhaltsstoffen kommen immer mehr Verunreinigungen hinzu. Dabei spielen diese Verbindungen, vor allem auch die organischen Makromoleküle, eine zunehmende Rolle. Es ist sehr aufwendig, alle im Wasser enthaltenen Stoffe qualitativ und quantitativ zu erfassen. Für eine Wasseranalyse, die ökonomisch vertretbar ist, muss eine sinnvolle Auswahl der zu bestimmenden Stoffe getroffen werden.

Die Analysen- und Sensortechnik wird sich sehr stark nach Ziel und Charakter der Messaufgabe richten. Nach ALBRECHT/LOEFFLER lassen sich die Inhaltsstoffe des Wassers nach verschiedenen Gesichtspunkten einteilen:

- ihrem mengenmäßigen Anteil

Hauptinhaltsstoffe	$> 1,0 \text{ mg/l}$ bzw. $> 1,0 \text{ ppm}$
Begleitstoffe	$0,1$ bis $1,0 \text{ mg/l}$
Spurenstoffe	$< 0,1 \text{ mg/l}$ bzw. $< 100 \text{ ppb}$

- der Art der Verteilung im Wasser

echt gelöst

kolloidal gelöst

suspendiert

- ihrer chemischen Konstitution

gelöste Gase

dissoziierte Stoffe

gelöste organische Moleküle (molekulardispers verteilt)

Folgende Wasserinhaltsstoffe sind bei der Erkundung und Erschließung sowie Aufbereitung und schließlich Verwendung von Grundwasser als Trink- und Brauchwasser von Bedeutung und ihre analytische Kontrolle daher notwendig:

- gelöste Gase

O₂, CO₂, H₂S

in besonderen Fällen auch N₂, He und CH₄

- gelöste Salze

Kationen: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ als Hauptbestandteile

Fe²⁺, Fe³⁺, Mn⁺, NH₄⁺, Cu, Pb, Cd, Zn, Ni, Cr,

As, Hg als Begleit- bzw. Spurenbestandteile

Anionen: Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻ als Hauptbestandteile

NO₃⁻, NO₂⁻, PO₄³⁻, F⁻, Kieselsäure als Begleit- bzw. Spurenbestandteile

- gelöste organische Stoffe

kupplungsfähige Substanzen (z.B. Phenole)

Aus der bisherigen chemischen Analytik und den zu erwartenden Aufgaben in der Trinkwasserförderung können chemische Messgrößen mit ihren Konzentrationsbereichen gemäß Tabelle 5.6 erwartet werden.

Für die Spurenelemente Cd, Hg, Pb, Cu, Cr liegen die Konzentrationen im *ppb* - Bereich ($\mu\text{g/l}$).

In den folgenden Abschnitten werden die gebräuchlichsten Messverfahren vorgestellt. Jedes Verfahren besitzt für die einzelnen Anwendungsgebiete Vor- und Nachteile, so dass entsprechend der Aufgabenstellung das geeignetste Verfahren ausgewählt werden muss. In den Tabellen ?? Teil 1 bis Teil 3 auf den Seiten ??ff werden für einige Elemente und Verbindungen die Grenzwerte und die empfohlenen Analyseverfahren entsprechend der Grundwasserrichtlinie und der Trinkwasserverordnung dargestellt.

Im Weiteren stehen hier nur Verfahren zur Diskussion, die im Hinblick auf die Automatisierung bzw. automatische Messwerterfassung und deren Kopplung an Rechner eine Rolle spielen. Bei der Beurteilung der Verfahren spielt dieser Gesichtspunkt eine entscheidende Rolle.

Tabelle 5.6: Messgrößen und deren Konzentrationsbereiche

Bezeichnung	Bereich in [mg/l]
pH-Wert	2 bis 12
Fe ²⁺	100
Mn ²⁺	20
O ₂	10
Ca ²⁺	300
Na ²⁺	1000
K ⁺	10
NO ³⁻	100
Cl ⁻	1000
SO ₄ ²⁻	350

Unter **elektrochemischen Sensoren** sollen hier all die Wandler verstanden werden, die aus den elektrischen Ladungen dissoziierter Moleküle (z.B. Säuren, Salze) und Gasen (z.B. O₂, H₂S) eine elektrische Größe (Potential, Strom, Leitfähigkeit) ableiten.

In der Literatur sind dabei die Verfahren der

- Konduktometrie - Messung der Leitfähigkeit
- Potentiometrie - elektrochemische Potentialmessung
- Amperometrie - Messung des Neutralisationsstroms
- Voltametrie - gleichzeitige Messung von Strom und Spannung

beschrieben (siehe z.B. Lehrwerk Chemie Bd. 5, SCHWABE). Im Folgenden sollen für die einzelnen Verfahren ein grober Wirkungsmechanismus, die Anwendungsbereiche und mögliche Fehlerquellen angegeben werden.

5.4.1 Konduktometrie

Die Konduktometrie ist der Oberbegriff für die Leitfähigkeitsmesstechnik in elektrolytischen Lösungen. Im Zusammenhang mit der Messung für Grundwassermonitoringsysteme interessieren vorrangig die wässrigen Lösungen von Salzen, Säuren oder Basen in relativ schwachen Konzentrationen.

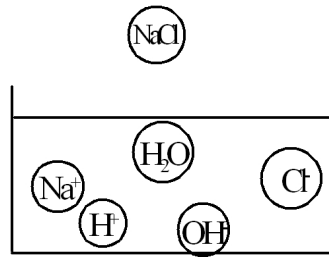


Abbildung 5.39: Schema einer Dissoziation

Die elektrische Stromleitung wird in Flüssigkeiten durch die dissoziierten Stoffe ermöglicht (siehe Abbildung 5.39). Die bei der Dissoziation entstehenden positiv (Kationen) und negativ (Anionen) geladenen Ionen realisieren den Ladungstransport zwischen den beiden Elektroden, der Anode und der Katode. Der Trennvorgang, die elektrolytische Dissoziation, ist um so stärker ausgeprägt, je größer die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels ist. Wasser besitzt eine sehr hohe Dielektrizitätskonstante. Deshalb dissoziieren die Stoffe in wässrigen Lösungen sehr stark.

Bei dem Ladungsausgleich an den Elektroden erhalten die positiven Kationen an der Katode bzw. verlieren die negativen Anionen an der Anode soviel Elektronen, dass es zur Neutralisierung kommt (siehe Abbildung 5.40). Sind die beiden Elektroden außerhalb der Lösung mit einer Spannungsquelle verbunden, fließt ein entsprechender Strom. Dieser Stromfluss bedingt, dass pro Zeiteinheit die gleiche Anzahl von Elektronen an der Katode bzw. Anode ausgetauscht wird. Der elektrische Strom ist definiert als fließende Ladungen, bzw. Ladungsaustausch pro Zeiteinheit:

$$I = Q/t = \left[\frac{A \cdot s}{s} \right] = [A] \quad (5.41)$$

Die kleinste Ladung ist die Elementarladung des Elektrons $e^- = -1,60216 \cdot 10^{-19} As$. Damit kann der Strom immer nur ein ganzzahliges Vielfaches dieser Elementarladung sein.

Der Leitwert G ist entsprechend dem OHMSchen Gesetz definiert zu $G = \frac{1}{R}$ (siehe Abschnitt 5.2.3, Seite 93), andererseits über die Materialgleichungen

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A} \quad (5.42)$$

$$G = \kappa \cdot \frac{A}{l} \quad (5.43)$$

bestimmt. Daraus ergibt sich die Definition des Leitwertes (bei parallelen Plattenabständen)

zu

$$G = \kappa \cdot \frac{A}{l} = \frac{I}{U}, \quad \text{mit } G \sim I \quad (5.44)$$

$$\kappa = \frac{I}{U} \cdot \frac{l}{A} \quad (5.45)$$

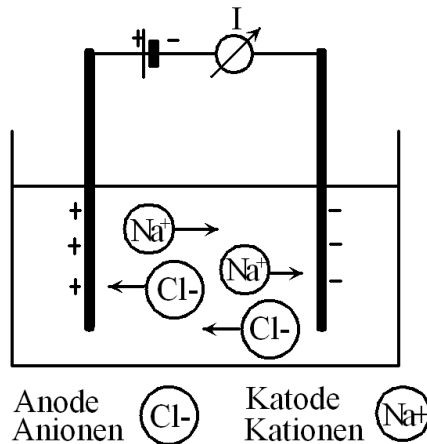


Abbildung 5.40: Schema des elektrischen Stromflusses im Elektrolyten

Der Stromfluss ist abhängig von

- Beweglichkeit
- Äquivalent-Leitfähigkeit
- Dissoziationsgrad
- Temperatur

Die Viskosität (Zähigkeit) des Lösungsmittels (Wasser) und die interionische Wechselwirkung behindern dabei die Bewegung je nach Größe der Ionen.

Die Verbindung zwischen Elektronenübergang und Stromfluss stellt das **1. FARADAYSche Gesetz** dar, das den Zusammenhang zwischen Stromfluss und abgeschiedener Ionenmenge bei der Elektrolyse angibt. Das Produkt aus der FARADAY-Konstante und der Beweglichkeit ist der Beitrag eines Einzelions zur Leitfähigkeit, seine Äquivalent-Leitfähigkeit (siehe Tabelle 5.7). Die Gesamtleitfähigkeit setzt sich aus der Summe der Leitfähigkeiten der am

Ladungstransport beteiligten Stoffe zusammen. Die einzelnen Stoffleitfähigkeiten wiederum sind das Ergebnis der Äquivalent-Leitfähigkeiten, multipliziert mit der Konzentration und der Wertigkeit des betrachteten Ions.

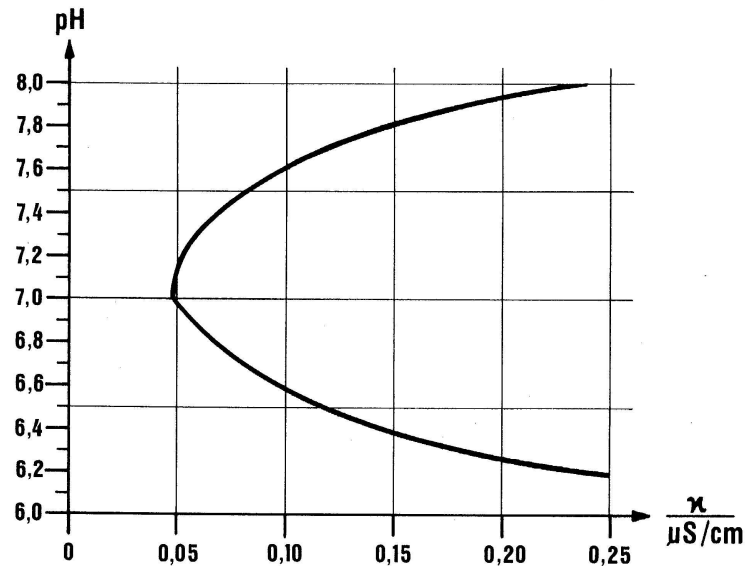


Abbildung 5.41: Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und pH-Wert

Daraus ist zu erkennen, dass es sich bei der Konduktometrie stets um eine **Summenmethode** handelt und kein ionenspezifisches Messverfahren vorliegt. In der Abbildung 5.41 ist der Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und pH-Wert zu sehen. Man erkennt daran die Doppeldeutigkeit der Leitfähigkeitswerte in der Zuordnung zu den pH-Werten. Diese Doppeldeutigkeit beruht darauf, dass sowohl H^+ - als auch OH^- -Ionen zur Leitfähigkeit parallel beitragen.

Aus Tabelle 5.7 ist zu ersehen, dass sich die Äquivalent-Leitfähigkeiten der H^+ - und OH^- -Ionen um eine Zehnerpotenz von den anderen Ionen unterscheiden.

Bei idealen Elektrolyten besteht ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration und spezifischem Leitwert (siehe Abbildung 5.43)

Die realen Elektrolyte weichen in ihrem Verhalten recht erheblich von dem der idealen ab (siehe Abbildung 5.42). Durch interionische Wechselwirkungen beeinflussen sich die Ionen untereinander in ihrer Beweglichkeit so stark, dass mit steigender Konzentration, besonders bei schwachen Elektrolyten, die Leitfähigkeit sinkt (siehe Abbildung 5.44).

Tabelle 5.7: Äquivalentleitfähigkeiten verschiedener Wasserinhaltsstoffe

Äquivalent-Leitfähigkeit		
Ionen	$\Omega^{-1}cm^2mol^{-1}$	$\Omega^{-1}cm^2g^{-1}$
H^+	349,8	352,6
Na^+	50,1	1157,8
K^+	73,5	2873,9
Mg^{2+}	53,1	1290,9
Ca^{2+}	59,5	2384,8
OH^-	197,6	3359,2
CL^-	76,3	2704,8
NO_3^-	71,4	4427,5
J^-	76,8	9745,9

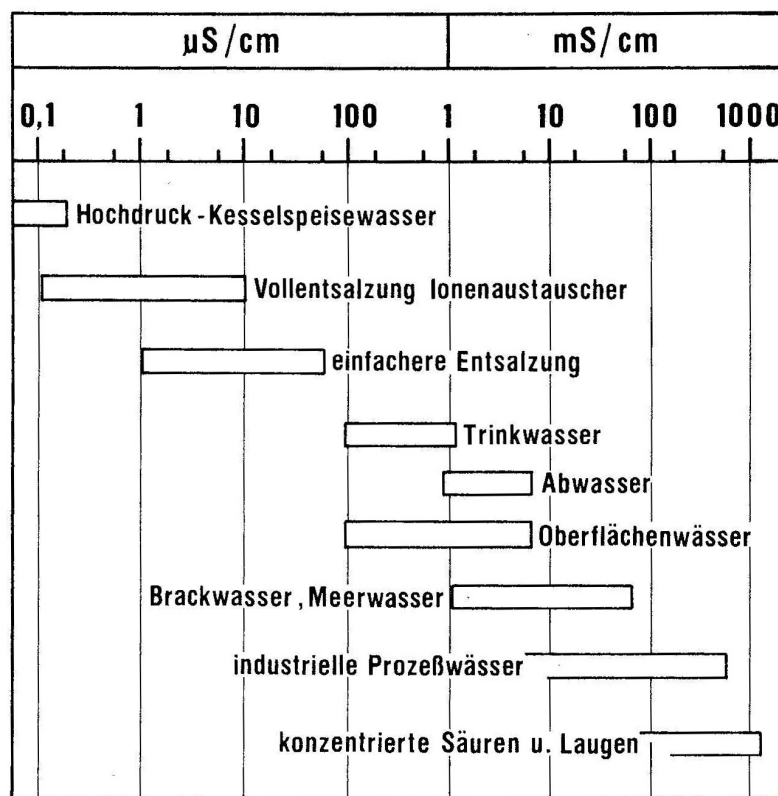


Abbildung 5.42: Leitfähigkeit verschiedener Wässer

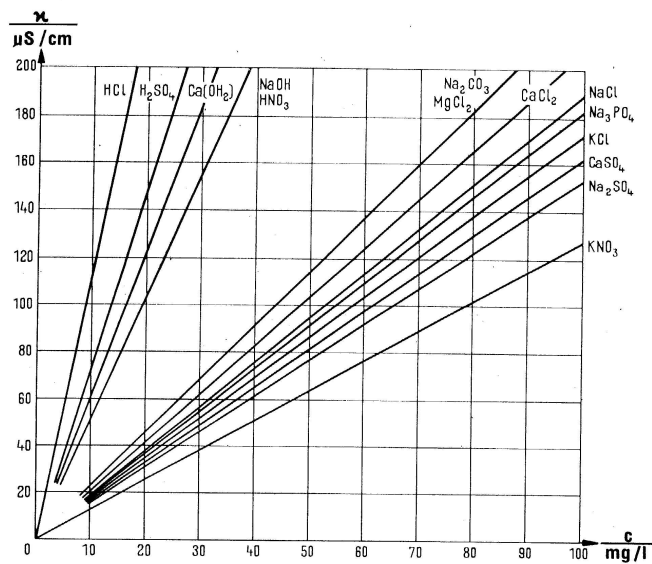


Abbildung 5.43: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration bei schwachen Elektrolyten

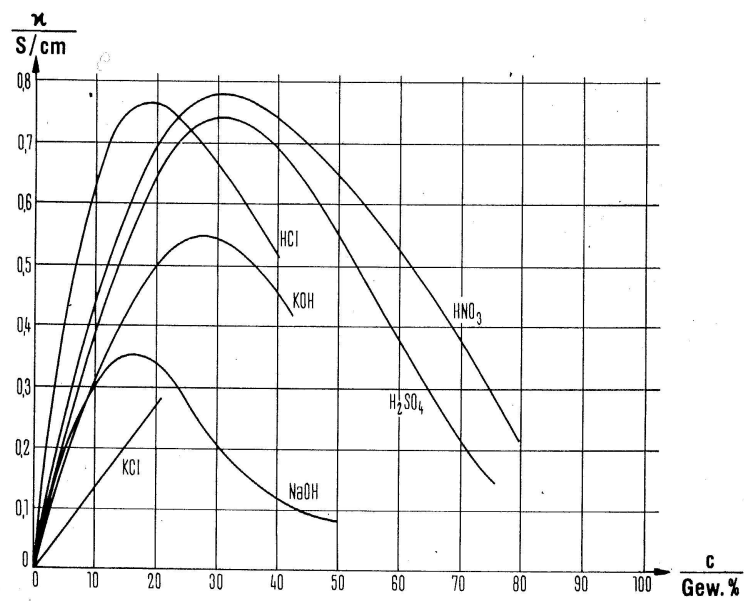


Abbildung 5.44: Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Konzentration bei starken Elektrolyten

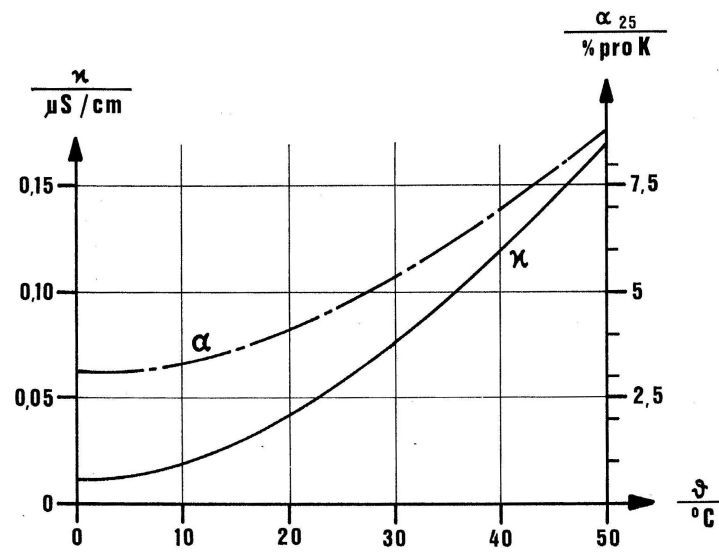


Abbildung 5.45: Leitfähigkeit und Temperaturkoeffizient von Wasser, auf 25°C bezogen

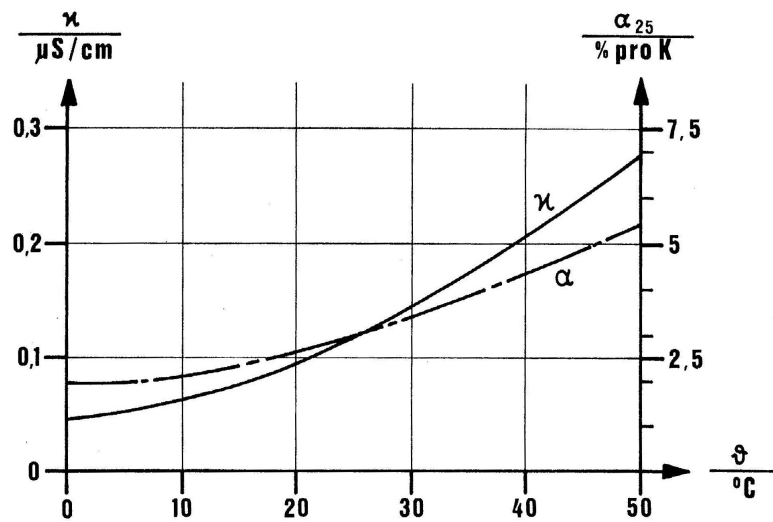


Abbildung 5.46: Leitfähigkeit und Temperaturkoeffizient einer $0,5 \cdot 10^{-6}$ normalen NaCl-Lösung

Die Leitfähigkeit von Elektrolyten ist stark temperaturabhängig (siehe Abbildung 5.45), da sich sowohl die Beweglichkeit der Ionen als auch die Anzahl der dissoziierten Moleküle mit steigender Temperatur erhöhen. Generell differieren die Temperaturkoeffizienten α stark innerhalb der verschiedenen Elektrolyttypen. Zusätzlich sind sie konzentrations- und selbst wiederum temperaturabhängig (siehe Abbildung 5.46). Der Leitwert G bzw. κ von Lösungen wird deshalb stets temperaturbezogen angegeben:

$$G_{\delta} = G_{\delta_0} (1 + \alpha (\delta - \delta_0)) \quad (5.46)$$

bzw. als längenbezogene Größe, die spezifische Leitfähigkeit

$$\kappa_{\delta} = \kappa_{\delta_0} (1 + \alpha (\delta - \delta_0)) \quad (5.47)$$

Als Bezugstemperatur δ_0 wird meistens 25°C benutzt, α wird als Temperaturkoeffizient bezeichnet.

Die starke Zunahme der Leitfähigkeit und des Temperaturkoeffizienten hat zwei wesentliche Ursachen:

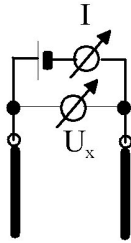
- Zunahme der Dissoziation und damit Zunahme der Ionen, die zur Leitfähigkeit beitragen; im Bereich von 0 bis 50°C steigt die Leitfähigkeit um den Faktor 7,22
- Zunahme der Beweglichkeit durch abnehmende Reibungskräfte der Ionen und damit verbundenen eine Erhöhung der Äquivalent-Leitfähigkeit im Bereich von 0 bis 50°C um den Faktor 2,36

Wie Versuche gezeigt haben und in der Literatur bestätigt wurde (PHILLIPOW), gilt für den Temperaturbereich des Grundwassers bei sehr unterschiedlicher Leitfähigkeit ein Temperaturkoeffizient von ca. $\alpha \approx 2,3\%/K$.

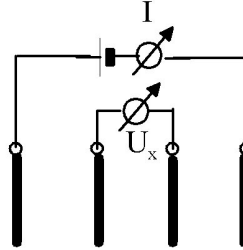
Für die Messung der Leitfähigkeit werden so genannte Messzellen mit zwei, vier oder sechs Elektroden angewendet (siehe Abbildung 5.47).

Die einfachste Messzelle (**KOHLRAUSCH-Zelle**) besteht aus zwei parallelen Elektroden. An Hand der geometrischen Abmessungen und der gemessenen Leitfähigkeit zwischen den Elektroden kann die spezifische Leitfähigkeit der Lösung ermittelt werden.

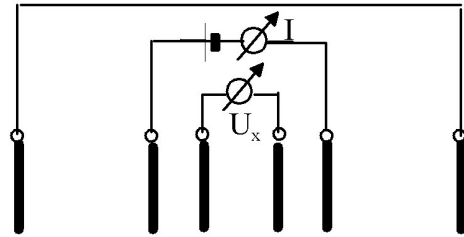
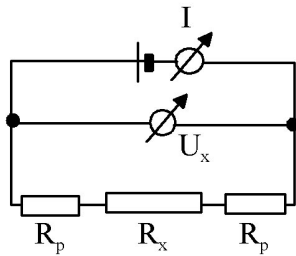
Als größte Fehlerquelle tritt bei der KOHLRAUSCH-Zelle der Polarisierungseffekt an den Elektrodenflächen auf. Unter Polarisierung einer Leitfähigkeits-Messzelle werden alle Effekte

Kohlrausch-Zelle**Vier-Elektroden-Messzellen**

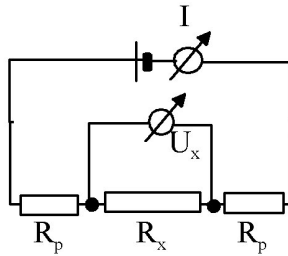
ohne Abschirmelektroden



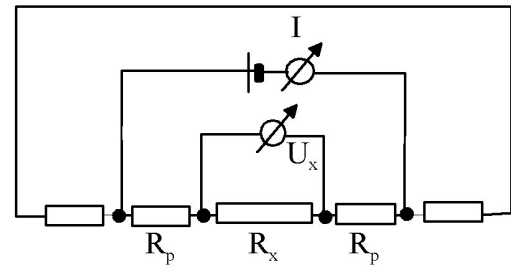
mit Abschirmelektroden

**Ersatzschaltbilder**

$$U_x = (R_x + 2 R_p) I$$



$$U_x = R_x I$$



$$U_x = R_x I$$

Abbildung 5.47: Leitfähigkeitsmesszellen

zusammengefasst, die an der Grenzfläche zwischen Metall und Flüssigkeit bei Stromfluss auftreten und die Leitfähigkeit der Lösung kleiner erscheinen lassen. Die Wirkung ist vergleichbar mit einem zusätzlichen Reihenwiderstand. Die Polarisierungseffekte verringern sich mit steigender Messfrequenz und mit steigender Elektrodenoberfläche. Außerdem spielt das Elektrodenmaterial eine wesentliche Rolle. Als geeignetstes Material hat sich dabei platinisiertes Platin erwiesen. Solche Elektroden lassen sich bis zu einer mittleren spezifischen Leitfähigkeit von $\kappa \approx \text{ca.} 10 \text{ bis } 20 \text{ mS/cm}$ einsetzen.

Zur Vermeidung der Polarisierungseinflüsse, die nur an den stromdurchflossenen Elektroden auftreten, können die **Vier-Elektroden-Messzellen** eingesetzt werden. Die Messung der Leitfähigkeit wird auf die Spannungsmessung entlang einer Strombahn zurückgeführt. Das Messprinzip beruht dabei darauf, dass an den äußeren Elektroden der Messstrom I eingespeist und an den dazwischen liegenden Elektroden der Spannungsabfall U_x stromlos gemessen wird. Aus dem Quotienten zwischen Strom und Spannung lässt sich der Leitwert ermitteln. Bei bestimmten Ausführungen ist für den Messbereich von $\kappa \approx 10 \mu\text{S/cm}$ bis 1000 mS/cm nur ein Sensor notwendig.

Als Fehlerquellen können hier der Polarisations- und der Kabelwiderstand sowie die Zell-

und die Kabelkapazität auftreten (siehe Abbildung 5.48). Bei hoher Leitfähigkeit stören vor allem die Kabelwiderstände, bei kleinerer die Kabelkapazitäten. Deshalb sollte die Messfrequenz bei kleiner Leitfähigkeit relativ niedrig gehalten werden. Die Zellkapazität kann für Grundwasser mit $C \approx 7 \cdot d/A = [pF/cm]$ angegeben werden (d Abstand und A die Fläche der Spannungsmesselektroden).

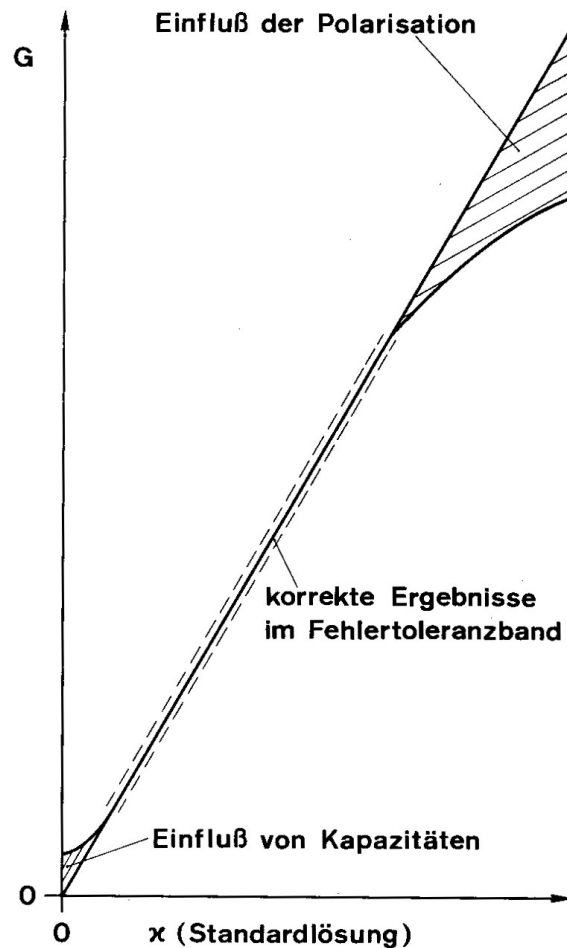


Abbildung 5.48: Einfluss von Polarisation auf die Leitfähigkeitsmessung

Für die Unterdrückung störender elektrischer Einstrahlungen auf die Messelektroden können noch zwei **Abschirmelektroden**, die elektrisch leitend verbunden sind, angebracht werden (GRAEBER). Es ist möglich, diese auch noch zusätzlich mit der Abschirmung der Zuleitung zu verbinden.

Als Auswertegeräte für Leitfähigkeitssonden finden vor allem die wechselstromgespeiste WHEATSTONEsche Brückenschaltung und die Stromspeisemethode Anwendung. Bei der Brückenschaltung ist darauf zu achten, dass auch die kapazitive Komponente abgeglichen

werden muss. Der Realteil der Brücke zeigt die Größe des OHMschen Widerstandes der wässrigen Lösung einschließlich der Polarisations- und Kabelwiderstände an. Für die einfachen und schnellen, direkt anzeigenden Messgeräte werden genaue Wechselstrommesser und eine phasenempfindliche Spannungsgleichrichtung benötigt. Aus dem Quotienten zwischen dem eingespeisten Strom und der Spannung ist sofort der Leitwert bestimmbar.

Anwendungsbeispiele

Obwohl die Leitfähigkeitsmessung einer unbekannten Wasserprobe nur eine summarische Aussage darüber gibt, ob es sich um eine hohe oder niedrige Leitfähigkeit handelt, wird diese Methode häufig eingesetzt. Folgende Anwendungsfälle haben sich in der wasserwirtschaftlichen Praxis durchgesetzt:

- Indikator bei der Wasserüberwachung

Auf Grund ihres summarischen Charakters kann die Konduktometrie als globaler Indikator bei der Wasserüberwachung (Gewässerschutz, Rohwasserförderung, Destillationsgeräte) angewendet werden. Bei Überschreitung eines Grenzwertes sind weitere differenzierte Methoden (Laboruntersuchungen, ionensensitive Elektroden) einzusetzen. Es ist auch möglich, mittels der Konduktometrie in sehr reinem Wasser den pH-Wert, vorzugsweise im Bereich von 6 bis 8, zu messen.

- Konzentrationsbestimmungen

Bei Gütepumpversuchen wird ein künstlicher Tracer, meist in Form einer Infiltration, in den Erdboden eingebracht. Die Leitfähigkeit des Grundwassers ist in diesem Fall von den dominierenden Tracerionen eindeutig abhängig. Damit ist es möglich, an Hand der Leitfähigkeitsmessung auf die Konzentration des Tracers und damit auf das Migrationsverhalten der Boden- und Grundwasserzone zu schließen.

- Wassergehaltsbestimmung

Eine sehr wichtige Anwendung der Konduktometrie ist die Bestimmung der Bodenfeuchte. Das Problem besteht darin, dass zur Leitfähigkeitsmessung des Bodens nur die Protonenleitfähigkeit benutzt werden darf. Zu diesem Zweck sind die speziellen Elektroden mit einem Gipsblock, der nur die H^+ - und die OH^- - Ionen aufnimmt, ummantelt. An Hand einer empirisch aufgenommenen Eichkurve wird aus der Leitfähigkeit auf den Wassergehalt des Bodens geschlossen.

5.4.2 Potentiometrie

Unter Potentiometrie versteht man die elektrochemische Messung von Potentialen, also von **elektromotorischen Kräften (EMK)**, deren Größe jeweils von der Aktivität der zu bestimmenden Ionen abhängt. Zur Potentialausbildung in wässrigen Lösungen dient ein Elektrodensystem, dessen messender Teil vorwiegend auf die Charakteristik einer Ionenart anspricht (siehe Abbildung 5.49). Die Ionenaktivität steht mit der Ionenkonzentration im ursächlichen Zusammenhang. Wie im Abschnitt 5.4.1 angeführt, ist die Aktivität vom Dissoziationsgrad, der Beweglichkeit und der Temperatur abhängig. Potentiometrische Elektrodensysteme bestehen jeweils aus einer Messelektrode, auf die die charakteristische Ionenaktivität anspricht, und einer Referenzelektrode, oft auch als Bezugslektrode bezeichnet. Beide gehören zum grundsätzlichen Aufbau so genannter "Messketten", von denen Potentialdifferenzen ableitbar (messbar) sind. In vielen Fällen, speziell aber zur pH-Messung, werden die Mess- und die Referenzelektrode als konstruktive Einheit, als Einstabketten bzw. -elektroden, zusammengeführt.

Der Messvorgang besteht darin, dass sich beim Eintauchen einer solchen Messkette in eine ionenhaltige wässrige Lösung bei Vorhandensein einer ionencharakteristischen Phasengrenzschicht (bei Glaselektroden die "Glasmembrane") an der Messelektrode ein Potential ausbildet. Dieses wird einerseits über die innere Ableitung der Messelektrode, andererseits über die Bezugslektrode (äußere Ableitung) abgeführt und damit messbar. Für das Zustandekommen einer Phasengrenzschicht an den Messelektroden wird aus praktischen Erwägungen meist eine mechanische Abgrenzung, welche den Charakter einer Membran hat oder einer solchen entspricht, zwischen zwei Phasen (zwei Konzentrationen) geschaffen.

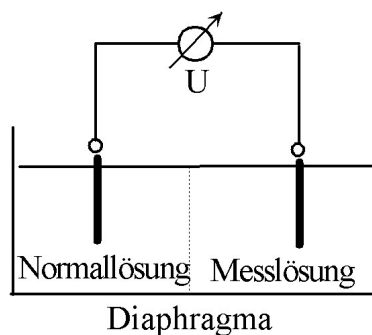


Abbildung 5.49: Schematische Darstellung der potentiometrischen Messung

Die Potentialdifferenz, d.h. die Spannung zwischen den beiden Elektroden, basiert auf der **NERNSTschen Formel** :

$$\varphi = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a}{\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}} \quad (5.48)$$

$$U = \varphi_1 - \varphi_2 = \varphi_M - \varphi_N \quad (5.49)$$

$$U = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \left(\ln \frac{a_{H+M}}{\text{mol} \cdot l^{-1}} - \ln \frac{a_{H+N}}{\text{mol} \cdot l^{-1}} \right) = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \ln \frac{a_{H+M}}{a_{H+N}} \quad (5.50)$$

wobei

F FARADAYSche Konstante ($96500 \text{ As mol}^{-1}$),

R Gaskonstante ($8,31 \text{ W s K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$),

T absolute Temperatur in K ,

U elektrische Spannung und

φ elektrisches Potential

bedeuten.

Diese NERNST-Spannung ist linear von der Temperatur abhängig. Für reale Messketten stellt man fest, dass sich die gemessene EMK aus den Anteilen der einzelnen Ionenarten zusammensetzt. Damit ist auch bei der Potentiometrie, ähnlich wie bei der Konduktometrie, nur für Sonderfälle eine eindeutige Abhängigkeit zwischen EMK und Ionenkonzentration darstellbar.

Die Potentiometrie findet unter Ausnutzung der NERNST-Spannung bei der Messung von pH-Werten, von Redoxpotentialen und von ionensensitiven Potentialen Anwendung. Geht es um die Bestimmung von ionensensitiven Potentialen, welche die wirksamen Konzentrationen der Wasserstoffionen (H^+) ausdrücken, dann spricht man von pH-Messungen.

Für die pH-Wert-Messung kann die NERNST-Gleichung in folgender Form geschrieben werden:

$$U = \frac{R \cdot T}{F} \cdot \left(\ln \frac{a_{H+M}}{\text{mol} \cdot l^{-1}} - \ln \frac{a_{H+N}}{\text{mol} \cdot l^{-1}} \right) = \frac{R \cdot T}{F} \cdot (pH_M - pH_N) \quad (5.51)$$

und für den Sonderfall, dass die Normallösung, d.h. die Flüssigkeit an der Bezugselektrode einen pH-Wert von $pH = 7$ hat:

$$U = \frac{R \cdot T}{F} \cdot (pH_M - 7) \quad (5.52)$$

Da die pH-Messung für die meisten technologischen Prozesse sehr bedeutend ist, wurden auch für Wasserstoff die ersten Elektroden entwickelt. Die am weitesten verbreitete Was-

serstoffelektrode ist die **Glaselektrode** (siehe Abbildung 5.50). Zur konstruktiven Vereinfachung und zur besseren Handhabbarkeit werden die Bauformen der Glaselektrode und der Bezugselektrode zu einer Elektrode, der so genannten **Einstabmesskette**, zusammengefasst (siehe Abbildung 5.52). Aber auch andere Bauformen sind gebräuchlich, wie z.B. **Festkörper**-(Solid-State) oder **Ionenaustausch-Elektroden** (siehe Abbildung 5.51). Festkörper-Elektroden unterteilt man nach der Art der Membran in die, die aus einem Kristall bzw. aus einer Kristallschicht oder die aus einem Pressling bestehen, dessen Grenzschicht ionenspezifisch anspricht. Die Wirksamkeit von Ionenaustausch-Elektroden beruht darauf, dass eine Flüssigkeits-Grenzschicht zwischen zwei miteinander nicht mischbaren Flüssigkeiten konstruktiv so angeordnet ist, dass sich an der Membran, welche das Ionenaustauschersystem vom Messgut trennt, ein ionencharakteristisches Potential einstellt.

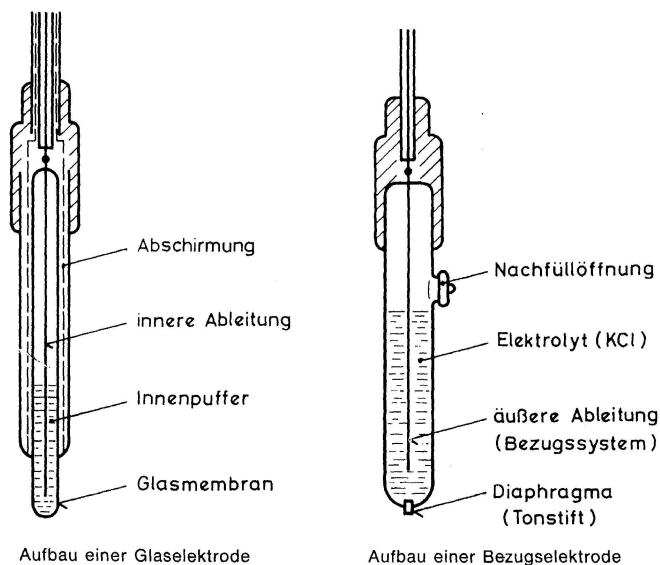


Abbildung 5.50: Aufbau einer Glas- und einer Bezugselektrode

Das Glas hat am messenden Ende so definierte Eigenschaften, dass es nur auf H^+ -Ionen reagiert. Taucht man das Membranglas in eine wässrige Lösung, bildet sich sowohl an der Innen- als auch Außenseite der Membran ein Potential (Phasengrenzpotential) aus, das zum einen durch die bekannte wirksame H^+ -Ionenkonzentration des Innenpuffers und zum anderen durch jene der zu messenden Lösung bestimmt wird. Die Glasoberfläche stellt einen pH-Puffer mit weitgehend konstanter H^+ -Konzentration dar. In der Abbildung 5.53 erkennt man die unterschiedlichen Potentialsprünge, die an jedem Medienübergang auftreten. Das Gesamtpotential dieser Glaselektrode ergibt sich aus der Differenz der Potentiale des Ableitungs- und der Analysenprobe.

Die Kennlinie einer pH-Elektrode ist in Abbildung 5.54 dargestellt. Die Hauptfehler der Glaselektrode liegen in der Asymmetrie und in der realen Steilheit begründet. Taucht man eine pH-Elektrode in eine Lösung mit dem $pH - Wert = 7$, dann dürfte keine Potentialdifferenz zu messen sein. Tatsächlich treten aber u.a. aus fertigungstechnischen Gründen geringe Potentialdifferenzen auf. Das **Asymmetriepotential** ändert sich im Laufe der Zeit, weil die alkalischen Bestandteile des Glases langfristig mit der inneren Bezugslösung reagieren. Deshalb muss die Elektrode entsprechend neu in Pufferlösung geeicht werden.

Dagegen versteht man unter der **Steilheit** der Elektrode die mehr oder weniger große Abweichung vom theoretischen Verlauf der pH-Kennlinie. Im Idealfall sollte die Steilheit der Kennlinie $58,16 mV/pH$ -Einheit (NERNST-Potential) betragen. Sowohl im alkalischen als auch im stark sauren Bereich flacht die Kennlinie ab. Der Grund liegt darin, dass die Glas-

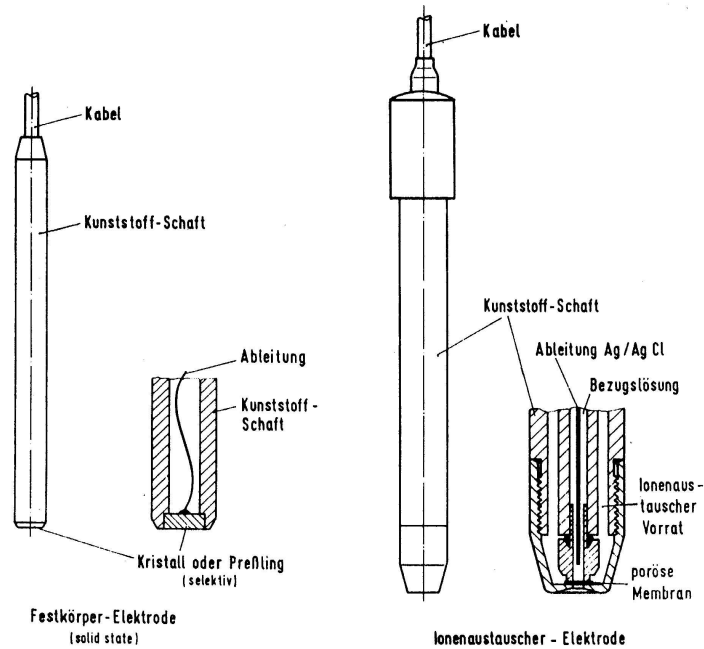


Abbildung 5.51: Aufbau einer Festkörper- und einer Ionenaustauscher-Elektrode

membran Alkalibestandteile enthält, welche die Spannungsdifferenz aus der Aktivität des Innenpuffers und jener von hochalkalischen Messlösungen erheblich herabsetzt. Auch die Steilheit ist zeitabhängig. Man rechnet damit, dass Glaselektroden unter ständigem Einsatz ca. $1\frac{1}{2}$ Jahre arbeitsfähig sind. Bei Lagerung unterliegen sie einem gewissen Alterungsprozess. Bezüglich der Reproduzierbarkeit kann angenommen werden, dass Glaselektroden höchstens auf $\pm 0,015pH$ bzw. $\pm 0,8mV$ reagieren.

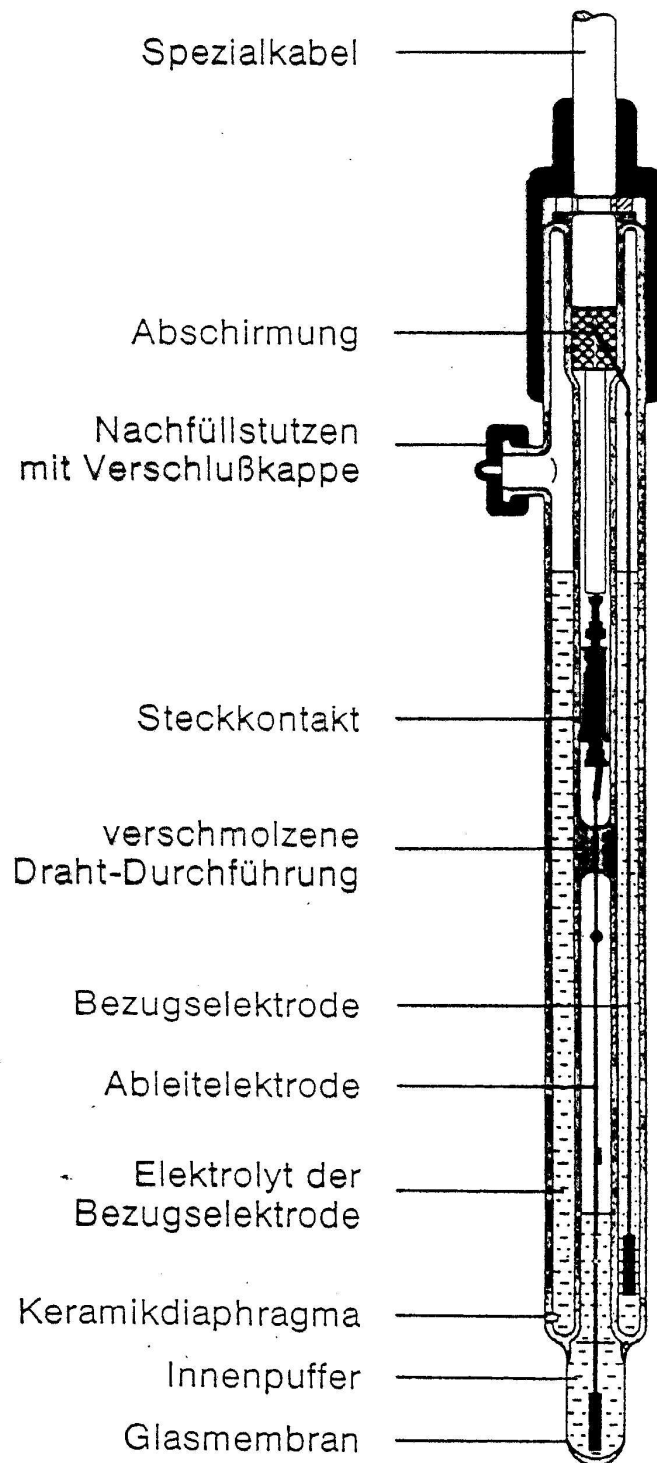


Abbildung 5.52: Aufbau einer Einstab-pH-Wert-Elektrode

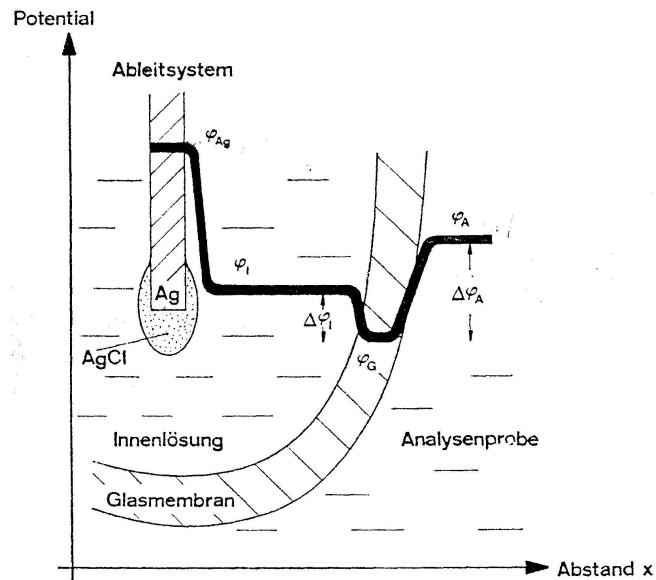


Abbildung 5.53: Schematische Darstellung des Potentialverlaufs an einer Glaselektrode

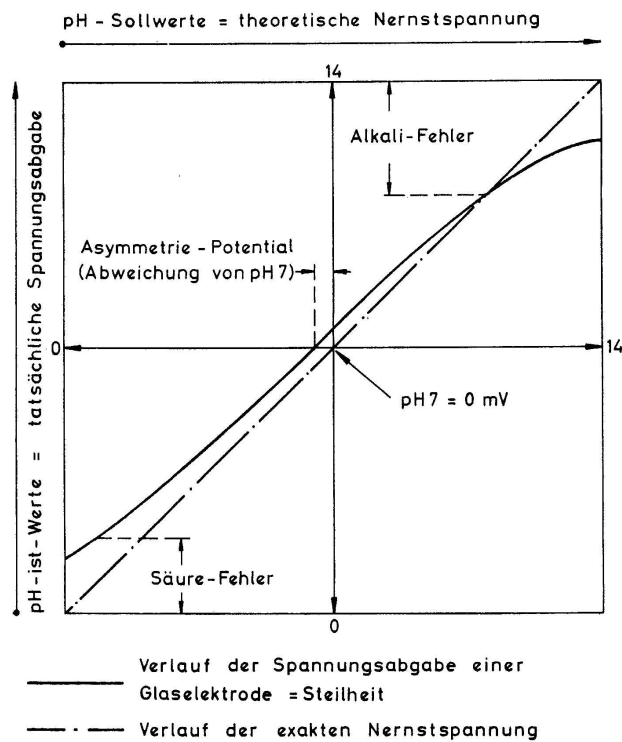


Abbildung 5.54: Kennlinienverlauf einer theoretischen und einer realen pH-Wert-Glaselektrode

Weitere gravierende Fehlerquellen stellen die Pufferlösungen zur Eichung dar. Insbesondere tritt eine Wertverfälschung durch so genannte Diffusionspotentiale, die durch das Diaphragma der Bezugselektrode entstehen, auf. Die pH-Standard-Puffer liefern damit Messfehler von $\pm 0,015$ bis $\pm 0,03pH$. Da bei den Glaselektroden zwei NERNST-Spannungen verglichen werden, dürfte bei vollständiger Symmetrie keine Temperaturabhängigkeit der pH-Elektrode vorhanden sein. Dies ist auch für den Wert $pH = 7$ gegeben. Für die im Grundwasser üblichen Messwerte im Bereich $pH = 6$ bis $pH = 8$ braucht deshalb keine explizite Temperaturkompensation durchgeführt zu werden.

Die Aufbewahrung der Elektroden zwischen den Messterminen hat einen entscheidenden Einfluss auf die Qualität der Messung. Die Aufbewahrung im Trockenem hat grundsätzlich die Zerstörung der Elektrode zur Folge. Eine Aufbewahrung in destilliertem Wasser ist möglich, aber nicht zu empfehlen, da die Verzögerungszeit bis zur vollständigen Einsatzbereitschaft relativ groß wird. In Abbildung 5.55 ist der Potentialverlauf in Abhängigkeit von der Messzeit dargestellt. Als Parameter ist der Einfluss der Konzentration von KCl in der Aufbewahrungsflüssigkeit aufgezeigt.

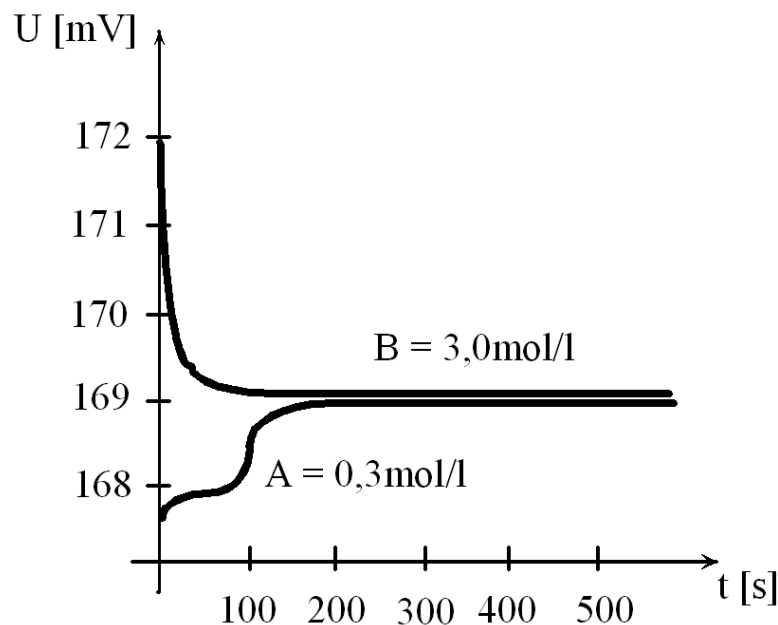


Abbildung 5.55: Potentialverlauf einer Glaselektrode in Abhängigkeit von Messzeit und Konzentration der Aufbewahrungsflüssigkeit KCl

Daneben sind konstruktiv abgewandelte Glaselektroden als **ionensensitive Fühler** für Alkali-Kationen bekannt. Die Funktion der Glaselektrode zur ionensensitiven Potentialmessung wird dadurch ermöglicht, dass das jeweilige Membranglas das zu messende Element (z.B. Na) enthält, welches an der äußeren Grenzschicht mit der ionisierten Form dieses Elementes in der Messlösung die Ausbildung eines Potentials ermöglicht.

Die praktische Methodik fordert im Vergleich zur pH-Messung einen weitaus höheren Aufwand für die Vorbereitung der Proben. Dabei darf man sich nicht von den in den Prospekten oft einfach dargestellten Messungen von beliebigen Ionenkonzentrationen täuschen lassen. Die kontinuierliche Messung von Ionenkonzentrationen bleibt hinsichtlich ihres Aussagewertes oft problematisch, da die ionensensitiven Elektroden, wie auch die pH-Elektrode, nur teilweise selektiv sind.

Diese unvollständige Selektivität (siehe Abbildung 5.56) wird durch eine Selektivitätskonstante, die sich aus Löslichkeit, Verteilungskonstante und Teilchenbeweglichkeit zusammensetzt, bestimmt. Die elektrische Auswertung des elektrochemischen Potentials ist sehr schwierig. Da es sich um eine echte Potentialmessung handelt, muss die Messung theoretisch stromlos erfolgen. Das bedeutet, dass die Messung mittels extrem hochohmiger Messverstärker (ca. 10^{12} bis $10^{14}\Omega$ Eingangswiderstand) oder mit Hilfe von Kompensationsschaltungen durchgeführt werden muss. Neben dem auftretenden Messfehler ist in solchen Systemen die Störeinstrahlung auf die Zuleitungskabel sehr kritisch. Normalerweise wählt man die Verbindung zwischen Sensor und Messgerät sehr kurz und betrachtet eine vollständige Abschirmung. Dies wird beim Einsatz dieser Sensoren im Grundwasser nicht immer möglich sein. In jüngster Zeit zeichnet sich immer mehr der Einsatz von **Ionen-Sensitiven-Feld-Effekt-Transistoren (ISFET)** (siehe Abbildung 5.57) ab. Die ISFET besitzen gegenüber der herkömmlichen Glaselektrode wesentliche Vorteile. Dies sind:

- Miniaturisierung
- Impedanzwandlereffekt
- Möglichkeit der Multisensoren
- einfache Herstellung
- geringe Kosten.

Bei den ISFET wird das Elektrodenpotential zur Steuerung des Widerstandes zwischen Drain und Source ausgenutzt.

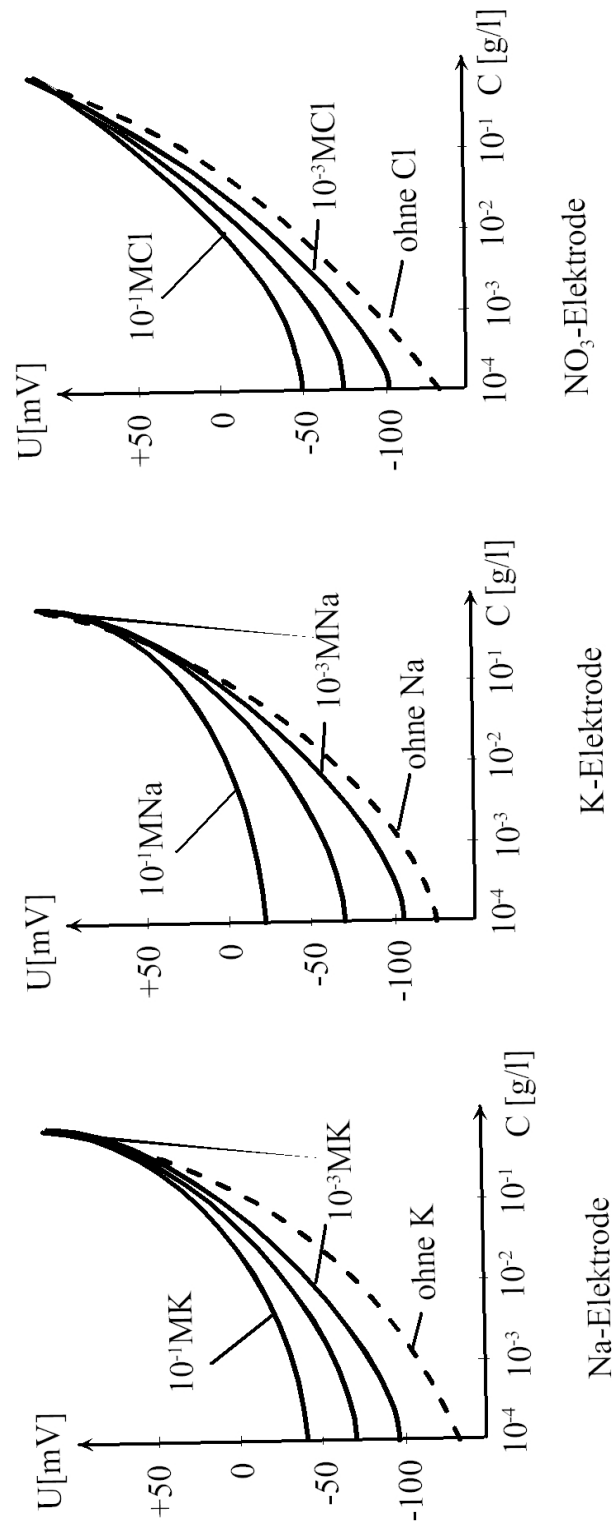


Abbildung 5.56: Unvollständige Selektivität von ionensensitiven Elektroden

Als **Redoxpotential** versteht man eine Spannung, die an einer Edelmetall-Elektrode gegen die Normalwasserstoff-Elektrode beim Eintauchen in eine Lösung (Reduktions-Oxidations-System) gemessen wird. Als Edelmetall-Elektrode verwendet man blankes Platin, Gold oder Palladium. Analog zum pH-Wert stellt der rH-Wert den negativen Logarithmus des Wasserstoffdruckes dar. Den rH-Wert kann man unter Einhaltung einer konstanten Temperatur direkt messen, wenn für den interessierenden rH-Bereich bekannte rH-Pufferlösungen zur Eichung vorliegen. Hierzu werden als Messelektrode ein Edelmetall und als Bezugs-elektrode eine Glaselektrode beliebiger innerer Ableitung verwendet. Beim Einsatz von Einstabketten wird auf das messende Ende einer Glaselektrode zusätzlich eine blanke Platin- oder Goldmanschette aufmontiert.

Es muss festgestellt werden, dass sich bei der Redox-Messung die Potentiale, die sich an der Edelmetallelektrode ausbilden, oft sehr langsam einstellen und durchaus nicht so eindeutig zur Anzeige kommen wie bei der pH-Messung. Außerdem genügen bereits geringfügige Oberflächenfilme an der Metallelektrode, um das Redoxpotential erheblich zu verfälschen. Die Potentialausbildung als Charakteristikum für eine spezifische Ionenstärke erfolgt auch bei den ionensensitiven Messelektroden an der Grenzschicht unterschiedlicher Phasen. Man kann hier ebenfalls von einer inneren und äußeren Potentialausbildung sprechen. Demzufolge bedarf es einer inneren Ableitung in der Messelektrode und einer äußeren Ableitung, also einer Bezugs-elektrode, ähnlich wie bei der pH-Messtechnik.

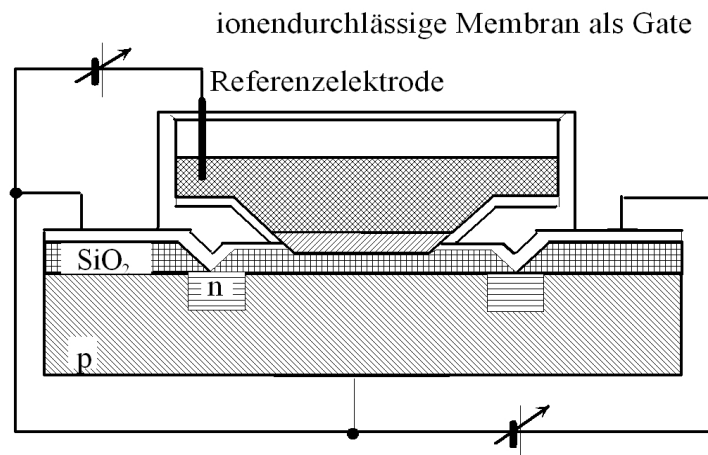


Abbildung 5.57: Schematischer Aufbau eines ISFET

5.4.3 Amperometrie

Im Gegensatz zur Potentiometrie läuft bei der Amperometrie ein echter elektrochemischer Prozess in Form einer Oxydation bzw. Reduktion (Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen an den Elektroden) ab. Diese Reaktion kann nur erfolgen, wenn von außen Elektronen zu- bzw. abgeführt werden, d.h. wenn der elektrische Stromkreis geschlossen ist. Der über den äußeren Stromkreis fließende Strom ist ein Maß für die ablaufende Reaktion. Auf diesem Prinzip beruhen z.B. die elektrochemischen Sauerstoffmessgeräte. Unter Voraussetzung einer genügend hohen Polarisationsspannung an einer Elektrodenkombination (siehe Abbildung 5.58), z.B. Platinkatode und Silber- (Silberchlorid-) Anode, und einer Hilfskatode, tritt molekularer Sauerstoff an der Katode als Depolarisator auf.

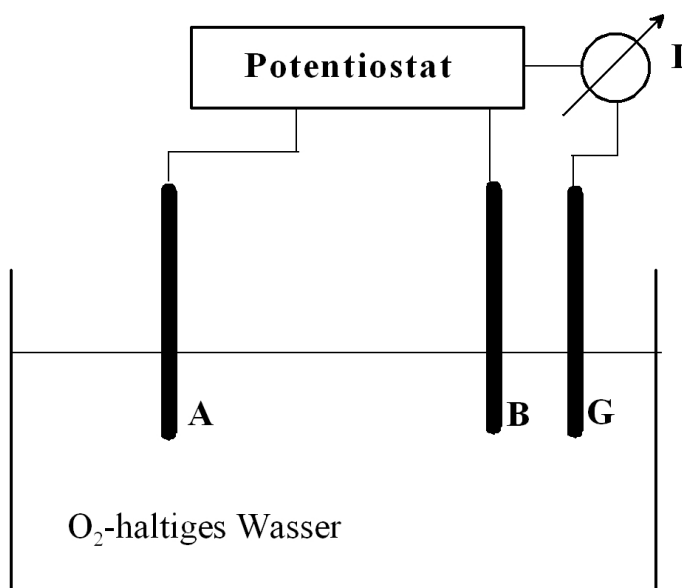


Abbildung 5.58: Polarographische Anordnung zur Messung des gelösten Sauerstoffes (A: Arbeits-, B: Bezugs-, G: Gegenelektrode)

In Gegenwart von Wasser wird jedes Sauerstoffmolekül unter Aufnahme von vier Elektronen zu Hydroxylionen OH^- an der Katode A reduziert, während an der Anode durch Oxydation eine äquivalente Menge Silberionen entsteht, die sich mit den Chloridionen des Elektrolyten zu Silberchlorid umsetzt.



Welcher Stoff an der Anode oxydiert oder an der Katode reduziert wird, kann mit einer Membran beeinflusst werden. Damit ist es möglich, eine Reihe von amperometrischen Elektroden aufzubauen. In der Literatur sind derartige Sensoren für Metalle, besonders Schwermetalle

wie Kupfer, Cadmium, Blei und Zink, beschrieben. Das Messverhalten solcher Sensoren wird weitgehend von den chemischen und physikalischen Eigenschaften der aus hochpolymeren Kunststoffen hergestellten Membran bestimmt. Die große Temperaturabhängigkeit der Sauerstoffdurchlässigkeit der Kunststoffmembran kann durch Thermistorschaltungen ausgeglichen werden. Probleme bei der Anwendung der Amperometrie gibt es vor allem bei Grundwassermessaufgaben dadurch, dass zur Aufrechterhaltung eines stationären Stromflusses ständig eine genügend große Menge umsetzbarer Substanz an den Elektroden vorliegen muss und dass die Reaktionsprodukte genügend schnell abtransportiert werden müssen. Es ist notwendig, für die Sauerstoffmessung im Grundwasser zusätzliche Strömungserzeuger (z.B. Vibratoren, Rührwerke o.ä.) einzusetzen, wodurch die Messanordnung sehr platzaufwendig wird. Die nächste Schwierigkeit besteht darin, wie bei der Potentiometrie eine störungsfreie Messung zu erhalten. Hier wirken sich vor allem auch die endlichen Kabelwiderstände störend aus, so dass versucht werden muss, die speziellen Messverstärker möglichst nah an die Sensoren zu bringen.

5.4.4 Voltametrie

Wie bei der Amperometrie handelt es sich bei der Voltametrie, auch als Polarographie bezeichnet, um die Ausnutzung der elektrochemischen Kinetik der Elektrodenreaktion. Betrachtet man die Strom-Spannungs-Kennlinie (siehe Abbildung 5.59) einer Elektrodenanordnung in einem Elektrolyten, so ergibt sich, dass ein diffusionsbegrenzter Strom mit wachsender Spannung zunächst exponentiell ansteigt und dann einen spannungsunabhängigen Grenzstrom erreicht, der der Konzentration des an der Elektrode umgesetzten Stoffes proportional ist. Der Proportionalitätsfaktor der Grenzstromstärke lässt sich durch Messung einer bekannten Konzentration bzw. durch Eichkurven bestimmen.

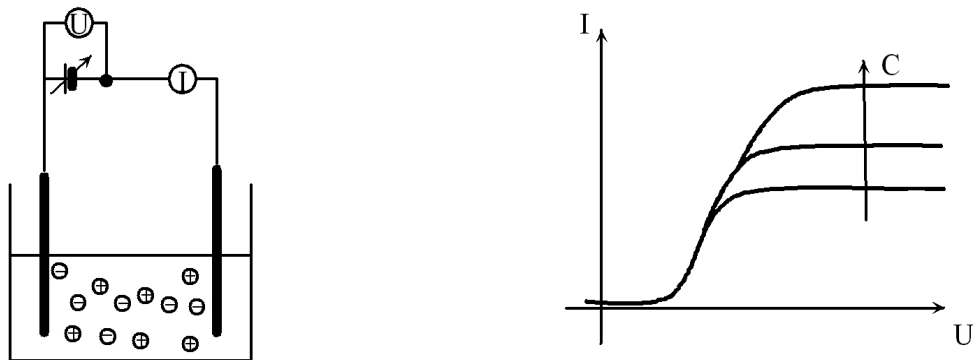


Abbildung 5.59: Strom-Spannungs-Kennlinien bei voltametrischen Messungen

Auf Grund der schwierigen Voraussetzungen, die dieses Verfahren bedingt (Quecksilbertrop-

felektroden, Erzeugung eines strömenden Mediums, komplizierte Mess- und Auswertemethode), wird es nur im Labormaßstab sinnvoll einsetzbar sein. Wie aus Literaturberichten hervorgeht, ist die Voltametrie im Labor aber oft günstiger als die Atomabsorptionsmethode anzuwenden. So besitzt die Voltametrie eine bis um den Faktor 103 höhere Genauigkeit als die Atomabsorptionsspektroskopie.

5.4.5 Biosensoren

Biosensoren bestehen aus einer biochemischen oder biologischen Komponente (Enzyme oder auch Bakterien) und einem physikalisch-chemischen Sensor, der das Messsignal liefert.

Bei der Acetylcholinesterase-Enzym-Elektrode erfolgt die Aktivitätsmessung mittels des Substrates Acetylcholin, aus dem aufgrund der enzymatischen Hydrolyse Essigsäure und Cholin freigesetzt werden. Mittels der Potentiometrie lässt sich die Freisetzung von essigsäure als Maß der Aktivität des Enzyms dann messen, wenn das Enzym auf der sensitiven Oberfläche einer pH-Elektrode immobilisiert wurde. Der charakteristische Teil dieses Biosensors ist eine austauschbare Enzymmembran.

5.4.6 Röntgenfluoreszenzanalyse

Die Methode der **Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA)** fand ab Mitte der fünfziger Jahre Eingang in die Betriebslaboratorien.

Das Grundprinzip der RFA besteht darin, dass von einer röntgenbestrahlten Probe eine sekundäre Röntgenstrahlung (siehe Abbildung 5.60) ausgeht. Diese Strahlung ist charakteristisch für die chemische Zusammensetzung der Probe. Dabei erzeugen die in der Probe enthaltenen Atome mit der Ordnungszahl Z_i die Strahlungskomponente mit der für sie typischen Wellenlänge λ_i . Die Konzentration C_i der Atome hat maßgeblichen Einfluss auf die Intensität I_i , mit denen diese Komponenten in der sekundären Strahlung auftreten. Die Messung von λ_i und I_i erfolgt mit einem Spektrometer und erlaubt die Bestimmung von Z_i und C_i , d.h. die qualitative und quantitative chemische Analyse von Elementen ohne Berücksichtigung ihrer chemischen Bindungsform.

In ihrer Leistungsfähigkeit ist die RFA hinsichtlich solcher Vergleichskriterien, wie erfassbare Elemente und deren Konzentration, Präzision der Ergebnisse sowie Zeit- und Arbeitsaufwand je Bestimmung, vielen klassischen und auch modernen Methoden überlegen. Von Vorteil ist ferner, dass die Röntgenspektren relativ linienarm sind und Linieninterferenzen

seltener als bei optischen Spektralanalysen auftreten. Ebenso vorteilhaft ist die Tatsache, dass sowohl kompakte, pulverförmige als auch flüssige Proben analysiert werden können.

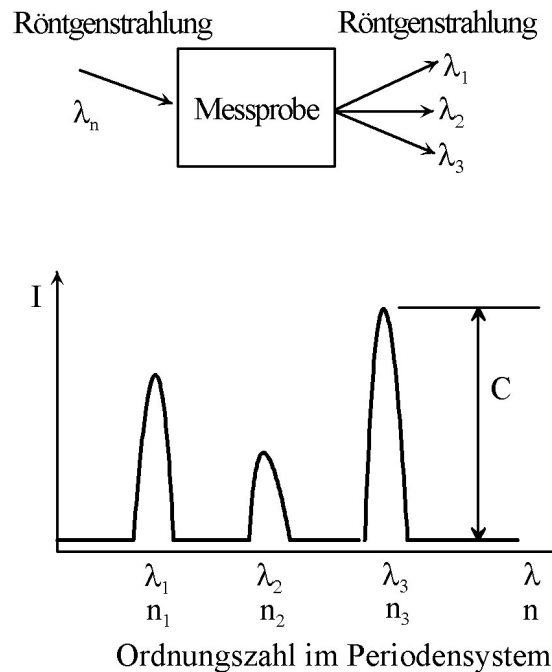


Abbildung 5.60: Prinzip der RFA

Zu den Nachteilen der Methode kann man das im Vergleich zur optischen Spektralanalyse und zur Atomabsorptionsspektroskopie geringere Nachweisvermögen zählen. Der hohen Gerätekosten und der zeitaufwendigen Verfahrensentwicklung wegen ist die RFA zur Lösung analytischer Einzelaufgaben wenig geeignet. Als Relativmethode hängt ihre erfolgreiche Anwendung noch von hinreichend gesicherten Analysewerten der Eichproben ab. Probleme bei der Anwendung der RFA ergeben sich aus den bereits erwähnten, oftmals komplizierten Intensitäts-Konzentrations-Beziehungen. Infolge gleichzeitiger Anwesenheit von mehreren Elementen in einer Probensubstanz treten in Abhängigkeit von der Stellung dieser Elemente im Periodensystem unterschiedlich starke Absorptionen von Primär- und Fluoreszenzstrahlung auf, wodurch eine Proportionalität zwischen der Konzentration des zu bestimmenden Elementes und der Intensität der Fluoreszenzstrahlung nicht gegeben ist. Schließlich hängt die Richtigkeit der Analysewerte noch entscheidend von den verfügbaren Eichproben ab. Systematische Fehler der chemischen Verfahren bei der Analyse des Eichmaterials übertragen sich voll auf den röntgenspektroskopisch ermittelten Analysewert. Neben diesem Faktor ergeben sich Probleme hinsichtlich der Präzision der Resultate. Sie resultieren aus der Probenpräparation, aus elektrischen und mechanischen Instabilitäten der Spektrometer und aus der Zählstatistik.

Die durch den aktuellen technischen und methodischen Entwicklungsstand bedingten Anwendungsleistungen der RFA können global folgendermaßen charakterisiert werden:

- Die Analyse ist im gesamten Elementebereich des Periodensystems von der Ordnungszahl $Z = 9$ (Fluor) an möglich.
- Die RFA erlaubt die quantitative Analyse im Konzentrationsbereich von 10^{-2} bis zu $10^{-4}\%$; nach oben gibt es keine Grenzen, d.h. sie ist bis 100% durchführbar.
- Es werden Analysegenauigkeiten von $\Delta C/C = 0,1$ bis $0,5\%$ erreicht. Im Grenzbereich der niedrigsten Konzentration liegen sie im Bereich der Empfindlichkeit.
- Die Analysegeschwindigkeit ist hoch. Zur Messung einer elementaren Komponente beträgt die Messzeit ca. 1min .
- Die Analysegeräte messen meist die Mittelwerte von Probeflächen mit einem Durchmesser von 40mm .
- Die Analyse ist an kompakten, pulverförmigen und flüssigen Proben möglich.
- Die Analyse erfasst alle Atome eines Elementes, unabhängig von seiner Bindungsform (z.B. Fe_2 , Fe_3 , N , NO_2 , NO_3 , NO_4).

5.4.7 Atomabsorptionsspektroskopie

Die Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) hat sich zu einer universell einsetzbaren, hoch selektiven und empfindlichen physiko-chemischen Analysenmethode entwickelt.

Das Phänomen der Lichtabsorption wurde schon Anfang des 18. Jahrhunderts, hauptsächlich an Kristallen und Flüssigkeiten, untersucht. Dabei wurde beobachtet, dass die ursprüngliche Bestrahlungsstärke in drei Teile zerfällt, in die reflektierte, in die durchgelassene und in die absorbierte Strahlung. Der Effekt der Absorption beruht darauf, dass freie Atome im Grundzustand in der Lage sind, Lichtenergie genau definierter Frequenz zu absorbieren und dabei in einen angeregten Zustand überzugehen (siehe Abbildung 5.61). Die insgesamt pro Zeit- und Volumeneinheit absorbierte Energie ist dabei proportional der Anzahl der freien Atome pro Volumeneinheit, der Lichtenergie und der spektralen Bestrahlungsstärke bei der Resonanzfrequenz.

Der Absorptionskoeffizient ist ein Maß für die Lichtmenge einer Frequenz, die von einem Atom absorbiert werden kann. In der Praxis ist es bequemer, an Stelle des auf ein Atom

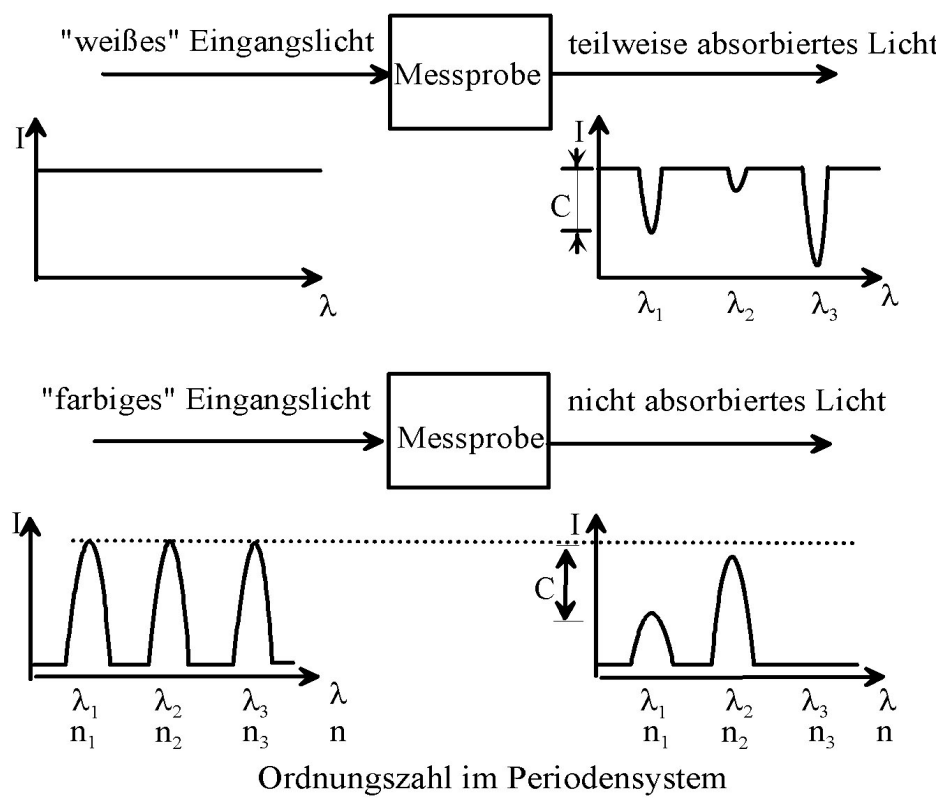


Abbildung 5.61: Schema der Atomabsorptionsspektroskopie

Tabelle 5.8: Empfindlichkeit der Atomabsorptionsspektroskopie

Element	Symbol	$\mu\text{Mol/l}$	$\mu\text{g/l}$
Eisen	Fe	0,360	2,00
Kupfer	Cu	0,240	1,50
Nickel	Ni	0,340	2,00
Kobalt	Co	0,340	2,00
Zink	Zn	0,040	0,25
Natrium	Na	0,065	0,15

bezogenen Absorptionskoeffizienten k den auf die Volumeneinheit bezogenen Absorptionskoeffizienten K zu verwenden.

Weiterführende Angaben sind in entsprechenden Standardwerken, wie z.B. WELZ und den Gerätebeschreibungen zu finden.

Zur Einschätzung des Messverfahrens sollen die nachfolgenden Ausführungen bezüglich Genauigkeit, Grenzen und Handhabbarkeit dienen.

Die Empfindlichkeit und Nachweisgrenze der Atomabsorptionsspektroskopie ist für die einzelnen Elemente sehr unterschiedlich. Nach WELZ schwankt die Nachweisgrenze zwischen $0,1\mu\text{g/l}$ für Magnesium und 100mg/l für Phosphor, die Empfindlichkeit hingegen zwischen $0,01\mu\text{g/l}$ für Magnesium und $3,0\text{mg/l}$ für Phosphor. Da sich die Empfindlichkeit auf das Gewicht bezieht, die Gesamtzahl der Atome N pro Gewichtseinheit aber umgekehrt proportional dem Atomgewicht ist, ist die Empfindlichkeit ebenfalls umgekehrt proportional dem Atomgewicht. Sinnvoller wäre es deshalb, die Empfindlichkeit bezogen auf das Atomgewicht anzugeben. Damit ergibt sich entsprechend Tabelle 5.8 für die Elemente verschiedene Werte.

Da die Atomabsorptionsspektroskopie eine Relativmethode ist, d.h., da quantitative Messungen nur durch Vergleich mit Bezugssubstanzen ausgeführt werden können, bedingt jedes anders geartete Verhalten der Probe, verglichen mit der Bezugssubstanz, eine Störung. Diese Störung, auch als Interferenz bezeichnet, bewirkt, dass die Anzahl der pro Volumeneinheit an der Absorption beteiligten Atome nicht der Konzentration entspricht.

Jedem Element sind charakteristische Frequenzen zugeordnet. Der Abstand zwischen den Spektrallinien ist davon abhängig, welches Stoffgemisch untersucht wird. Jede Spektrallinie besitzt eine Breite, die von der Konzentration abhängt. Schwierigkeiten ergeben sich, wenn mehrere Elemente untersucht werden, die eng beieinander liegende Spektrallinien haben und in stark unterschiedlicher Konzentration auftreten.

Ein weiterer interessanter Punkt besteht darin, dass auf Grund des Wirkungsmechanismus der Atomabsorption alle Atome eines Elementes unabhängig von ihrer Wertigkeit und ihres Bindungszustandes erfasst werden. Dies würde z.B. bei der Eisenkonzentration in Form von zwei- und dreiwertigem Eisen oder bei der Stickstoffbilanz im Boden eine Rolle spielen.

5.4.8 Gaschromatografie

Die Gaschromatografie ist ein Verfahren zur quantitativen und qualitativen Analyse von Gas-mehrstoffgemischen. In der Möglichkeit, alle Komponenten eines Gasgemisches zu bestimmen, liegt die besondere Bedeutung dieses Verfahrens. Flüssigkeiten müssen vor der Untersuchung in die Gasphase überführt werden.

Grundlage der Gaschromatografie ist die physikalische Eigenschaft einiger fester und flüssiger Stoffe, Gas zu binden. Dieser Vorgang wird Sorption genannt, die Freisetzung eines gebundenen Gases in die jeweilige Phase entsprechend als Desorption. Ein derartiger Stoff wird als Sorbens bezeichnet. Er bindet die Gase durch Adsorption, Adsorptionsgaschromatografie, wobei die Zeitdauer zwischen Sorption und Desorption vom Gas abhängt.

Zur gaschromatografischen Analyse (siehe Abbildung 5.62) wird in den konstanten Gasstrom eines Trägergases, auch als Schleppgas bezeichnet, eine kleine Probe des Messgasgemisches durch Injektion eingebracht. Das Schleppgas, die mobile Phase, transportiert das Messgas durch das Sorbens, die stationäre Phase. Diese befindet sich in der so genannten Trennsäule, einem spiral- oder U-förmig gebogenen Rohr von ca. 5mm lichter Weite und 0,5 bis 15m Länge. Die einzelnen Gaskomponenten verlassen nacheinander diese Trennsäule. Mit Hilfe eines Detektors lassen sich Gasart und -menge bestimmen.

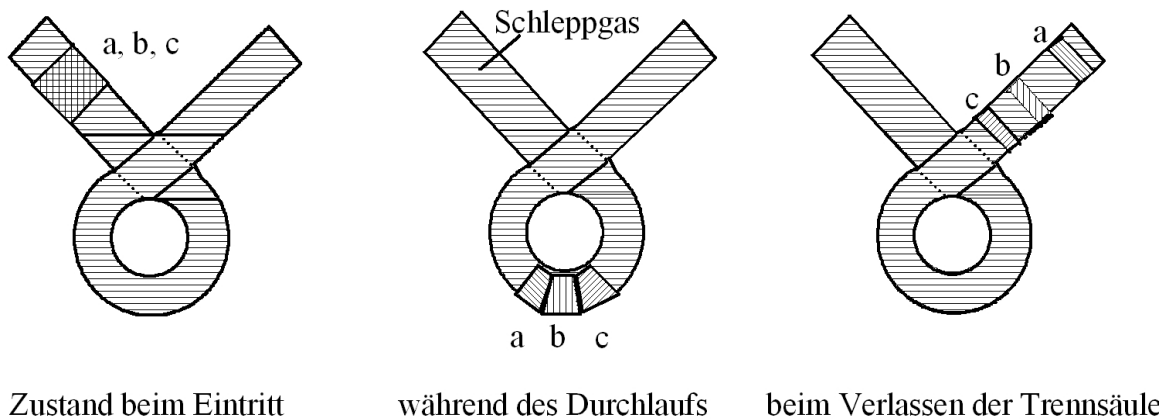


Abbildung 5.62: Trennung des Messgases in die Komponenten a, b und c

Tabelle 5.9: Wärmeleitfähigkeiten verschiedener Gase bei 100 °C

Gasart	$\lambda(\frac{10^4 J}{m.s.K})$
H₂	2290
He	1708
N₂	306
O₂	315
CO₂	209
C₂H₆	322

Gegenwärtig werden vorwiegend Wärmeleitfähigkeitsdetektoren und z.T. die höher empfindlichen Flammenionisationsdetektoren angewendet.

Der Wärmeleitfähigkeitsdetektor (siehe Abbildung 5.63) besteht aus vier geheizten Widerstandsdrähten (Platin), die zu einer Vollbrücke zusammengeschaltet sind. Diese Widerstandsdrähte sind in zwei Kammern eines Metallblockes in der Weise angeordnet, dass jeweils zwei (R_1 und R_4) im Messgas/ Schleppgasstrom und zwei (R_2 und R_3) in einem abgezweigten reinen Schleppgasstrom liegen. Im Ausgangszustand strömt durch beide Kammern Trägergas. Die Brücke ist abgeglichen.

Als Funktion von zugeführter Heizleistung und durch Wärmeleitung (zwischen Draht und Gas) abgeführter Wärmeleistung haben die Drähte eine konstante Temperatur und damit einen konstanten Widerstandswert angenommen. Geringfügige Temperaturänderungen stören den Abgleichzustand nicht, da sich die Widerstandswerte in den vier Zweigen in gleicher Weise ändern (Vollbrücke). Durchströmt eine Komponente des Messgases den Detektor, dann verstimmt sich die Brücke. Voraussetzung ist, dass sich die Wärmeleitfähigkeiten von Messgas und Trägergas unterscheiden. In Tabell 5.9 sind für einige Gase die entsprechenden Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten k bei 100°C zusammengestellt.

Abbildung 5.64 zeigt den Spannungsverlauf am Detektor, der im Allgemeinen von einem Schreiber oder einem Rechner registriert wird, ein so genanntes Chromatogramm.

Die einzelnen Gasbestandteile mit ihren unterschiedlichen Adsorptionskoeffizienten führen zu zeitlich verzögerten Spannungsspitzen, den Peaks. Aus der Zeitdifferenz zwischen Messgaszugabe und Auftreten des Peaks, der so genannten Retentionszeit, lässt sich die Gasart bestimmen. Voraussetzung ist eine konstante Trägergasgeschwindigkeit. Gase mit gleicher oder ähnlicher Retentionszeit können nicht analysiert werden.

Das Maß für die Menge (Konzentration) der Komponente ist die Fläche unter dem jeweiligen Kurvenzug. Symmetrische Verläufe erleichtern die Auswertung.

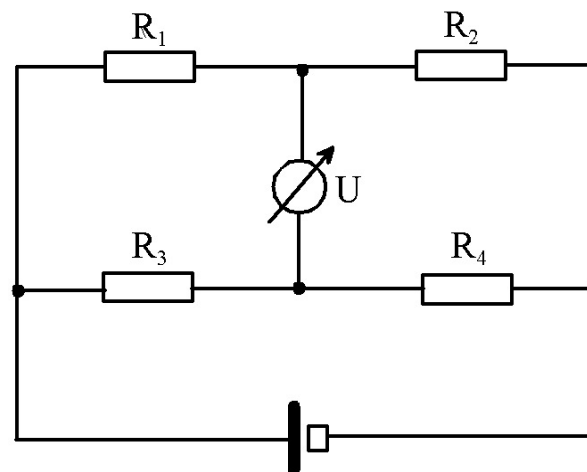
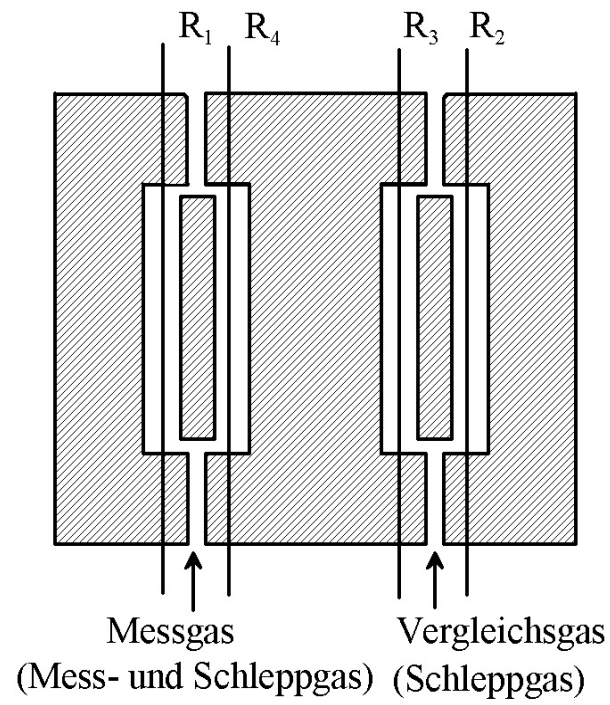


Abbildung 5.63: Wärmeleitfähigkeitsdetektor

Beim Flammenionisationsdetektor wird das Messgas in einer Wasserstoffflamme, Wasserstoff kann gleichzeitig Trägergas sein, verbrannt. Infolge der Verbrennung kommt es zur Ionisation und damit zu einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit. Diese wird mittels zweier in die Flamme ragender Elektroden gemessen. Der Widerstand der reinen Wasserstoffflamme ist sehr hoch, da fast keine Ionen entstehen. Flammenionisationsdetektoren sind nur für solche Stoffe geeignet, bei denen während der Verbrennung Ionen entstehen.

5.4.9 Partikelanalyse

Die Partikelanalyse spielt für die Bestimmung von Schwebeteilchen (z.B. SiO_2 -Gehalt) und für die Messung von Korngrößen eine große Rolle.

Dabei haben sich im optischen Bereich zwei Messverfahren, auch als Trübungsmessung bezeichnet, durchgesetzt, das Durchlicht- und das Streulichtverfahren. Für die feinkörnige Partikelanalyse werden spezielle Lasertechniken verwendet. Die Trübungsmessung wird auch als Nephelometrie bezeichnet.

5.4.9.1 Trübungsmessung

Beim **Durchlichtverfahren** (siehe Abbildung 5.65) wird die Adsorption des Lichtes durch die Partikel, die Schwebeteilchen, ausgenutzt. Vorteil des Verfahrens ist die Einfachheit. Als Nachteil ist die relativ hohe Nachweisgrenze, die bei handelsüblichen Geräten bei $> 500 \text{ mg/l}$ liegt, zu sehen.

Das **Streulichtverfahren** (siehe Abbildung 5.66) beruht auf der Veränderung des Reflexionswinkels eines Lichtstrahles an den Schwebeteilchen gegenüber dem ungestörten Reflexionsverhalten an einer Wasseroberfläche. Der apparative Aufwand bei diesem Verfahren ist höher, wird aber durch die wesentlich niedrigere Nachweisgrenze kompensiert. Bei den handelsüblichen Geräten liegt diese bei $> 5 \mu\text{g/l}$.

Während bei der Trübungsmessung die Lichtschwächung bzw. der prozentuale Anteil von Feststoff im Wasser interessiert, wird bei der **Partikelanalyse** neben der Anzahl der vorhandenen Partikel im Wasser auch die Korngrößenverteilung festgestellt. Der Messbereich liegt zwischen 1 und $100 \mu\text{m}$. Dazu wird der Messbereich in entsprechende Klassen aufgeteilt und das Histogramm der Messwerte (siehe Abschnitt.6.3) aufgezeichnet.

Sowohl beim Durchlicht- als auch beim Streulichtverfahren werden optische Sensoren eingesetzt. Bei dem **Fotowiderstandsgeber** wird durch Belichtung der spezifische Widerstand

und damit der OHMsche Widerstand geändert. In einem homogenen Halbleitermaterial können durch Lichtenergie zusätzlich frei bewegliche Elektronen aus dem Atomverband herausgelöst werden. Die maximale Änderung des Widerstandes zwischen hell und dunkel beträgt ca. 103, wobei der Dunkelwiderstand Werte um $10^5 \Omega$ erreichen kann.

Bei der **Fotodiode** und dem **Fototransistor** (siehe Abbildung 5.67) wird der Sperrstrom eines negativ vorgespannten pn-Halbleiterüberganges durch den Lichtstrom gesteuert. Bei positiver Vorspannung arbeitet der pn-Übergang als Generator, d.h. wie ein Fotoelement (siehe Abschnitt aktive Wandler, Seite 98).

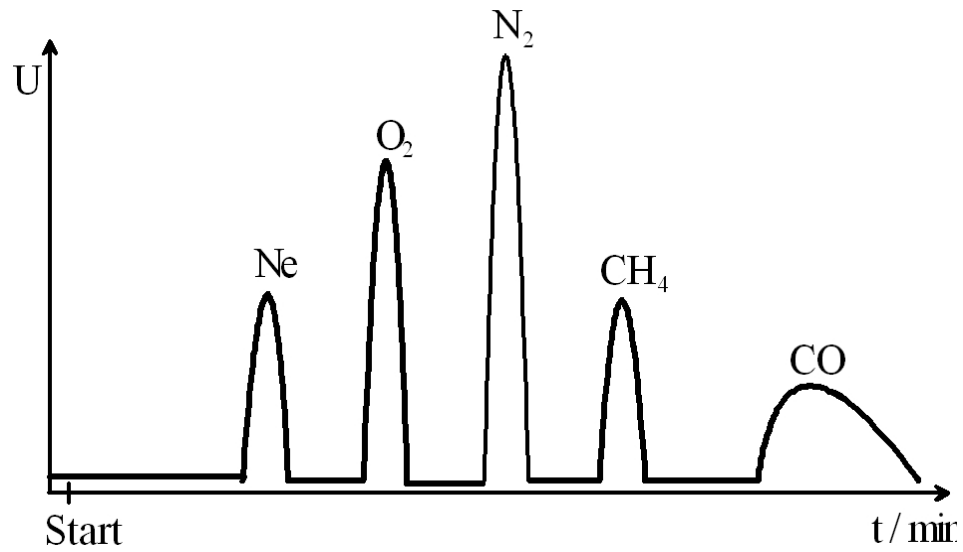


Abbildung 5.64: Chromatogramm eines Gasgemisches

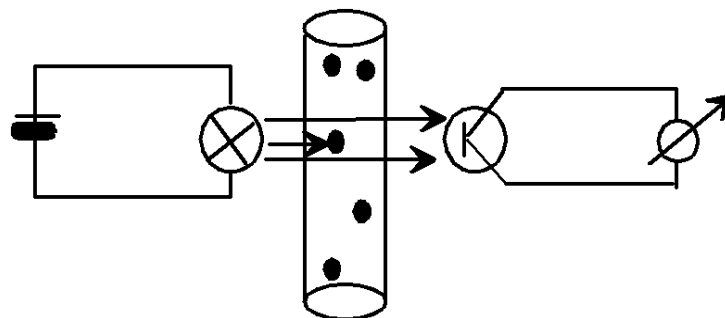


Abbildung 5.65: Schema Durchlichtverfahren

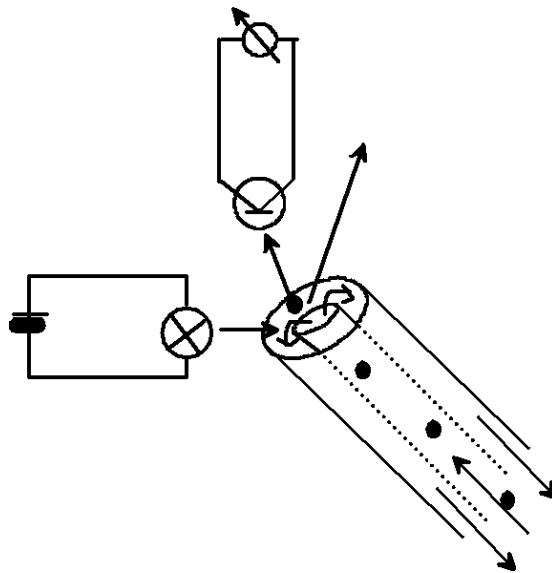


Abbildung 5.66: Schema Streulichtverfahren

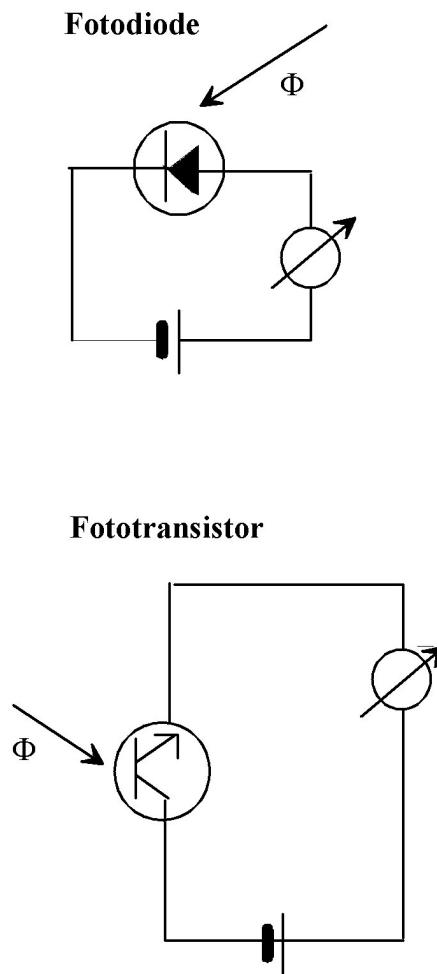


Abbildung 5.67: Schaltung einer Fotodiode und eines Fototransistors

5.4.9.2 Laserbeugung

Die Messungen mittels Laserstreuung ist schnell, verglichen mit Siebung oder Sedimentation und auch deutlich repräsentativer als optische Verfahren wie z.B. die Mikroskopie, bei der nur wenige Partikel aus dem Kollektiv analysiert werden.

Für die Laserpartikelanalyse werden zwei Verfahren, die FRAUNHOFER-Näherung und die MIE-Theorie empfohlen. Während die erste für Partikelgrößen von mehr als $50\mu m$ genutzt werden kann, sollte die MIE-Theorie bei Partikel mit einem Durchmesser von kleiner $50\mu m$ zur Anwendung kommen. Diese Methode ist auch im gesamten Messbereich anwendbar. Die MIE-Theorie bietet die exakte mathematische Berechnung des Lichtstreuverhaltens aller Teilchen unter Berücksichtigung der optischen Eigenschaften, während es sich bei der FRAUNHOFER-Näherung um eine Näherung handelt, die die optischen Eigenschaften der Partikel nicht berücksichtigt.

Die Eigenschaften der Laserbeugungsverfahren, auch als Laserdiffraktometrie bezeichnet, sind entsprechend ISO 13320 definiert.

Die Mie-Ellipsometrie ist ein in-situ Messverfahren zur Bestimmung von u.a. Partikelgrößen, Partikelgrößenverteilungen und dielektrischen Partikeleigenschaften in Gasen, Plasmen und Flüssigkeiten. Das Verfahren beruht auf der Veränderung der Polarisations Eigenschaften von elektromagnetischen Wellen bei der Wechselwirkung mit Partikeln (siehe Abbildung 5.68).

Die in eine Plasmakammer eingestrahlte elektromagnetische Welle (Laserstrahl) streut an den Partikeln im Messvolumen. Der Polarisationszustand des gestreuten Lichts wird unter einem definierten Winkel gemessen. Die Mie-Theorie beschreibt den Zusammenhang zwischen den gesuchten Messgrößen und der Veränderung des Polarisationszustandes.

Der Polarisationszustand einer elektromagnetischen Welle ist durch die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ festgelegt. Hierfür wird der elektrische Feldvektor E in einen parallelen und einen senkrechten Anteil zerlegt, wobei der Tangens von Ψ das Verhältnis der beiden Anteile von E beschreibt und Δ die Phasenverschiebung zwischen diesen beiden Anteilen angibt.

Mit diesem Messsystem werden derzeit von uns Anwachs-, Erosions- und Beschichtungsprozesse mit einer sekundengenauen Zeitauflösung beobachtet und es können Partikel ab einer Größe von ca. $20nm$ diagnostiziert werden.

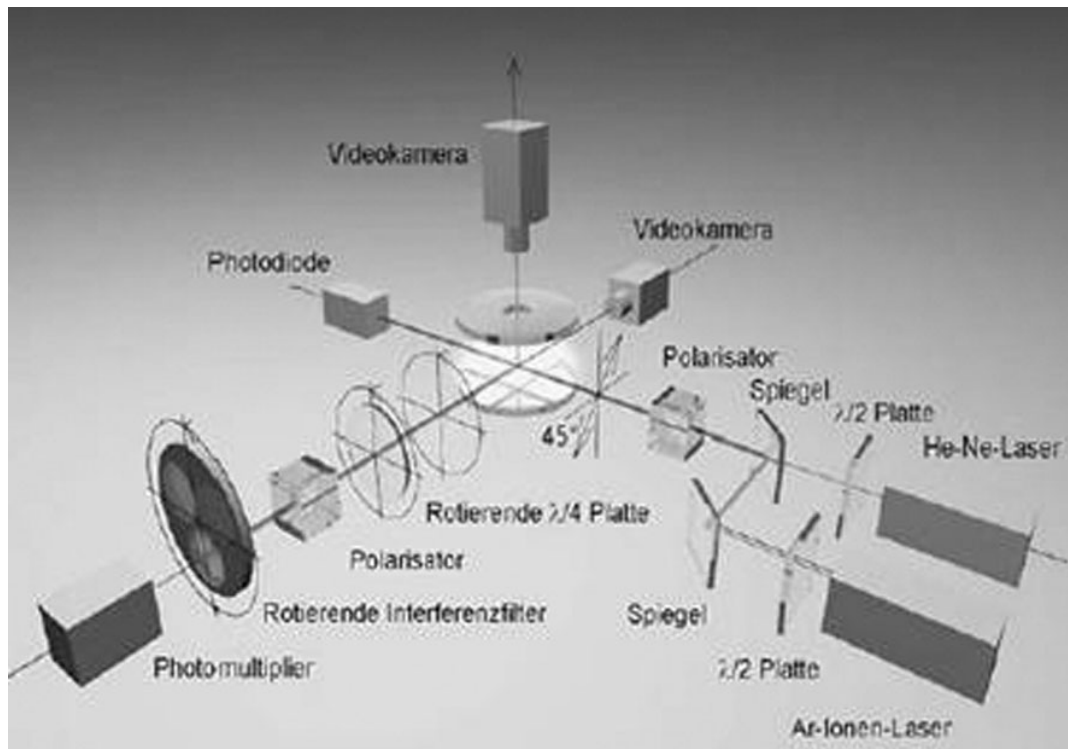


Abbildung 5.68: Anordnung eines MIE-Partikelmessgerätes (nach GEBAUER&GALKA)

5.4.10 Übungsaufgaben

- Bei einem Batchversuch sollen die Ad- und Desorptionsvorgänge in der Bodenmatrix untersucht werden. Dazu wird Wasser im Kreislauf durch die Bodenprobe gedrückt. Als Prozessmessgeräte werden LF-, pH- und O₂-Sonden benutzt, um den Gleichgewichtszustand zu ermitteln.
Auf welche Parameter würden Sie die Wasserprobe noch zusätzlich untersuchen?
Welche Messverfahren würden Sie dabei verwenden?
- Warum sollte bei der Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen stets die Temperatur mitgemessen werden?
Welche Messverfahren zur Bestimmung von Wasserinhaltsstoffen werden hauptsächlich von der Temperatur beeinflusst?
- Eine Wasserprobe liefert die Messwerte $pH = 8,5$ und $LF = 150mS$. Eine Vergleichsprobe zeigt $pH = 7$ und $LF = 100mS$.
Wie beurteilen Sie diese Messwerte und welche weiteren Untersuchungsmethoden schlagen Sie vor?
- Zur Messung von Wasserinhaltsstoffen soll die Potentiometrie verwendet werden.

Welche Gruppen von Inhaltstoffen lassen sich mittels dieser Methode messen?

5. Der pH-Wert lässt sich mittels der NERNST-Gleichung bestimmen.
Geben Sie diese Gleichung an.
6. Welche Stoffgruppen können mit Konduktometrie-, mit RFA- und mit GC-Geäten jeweils gemessen werden?
7. Welche Temperaturabhängigkeit liegt bei der Potentiometrie vor und wie können Sie diesen Fehler eliminieren?
8. Für die Ermittlung der lösbaren Bestandteile (fluide Phase) einer Bodenprobe wird eine so genannte Batch-Versuchsanlage benutzt, die im Kreislauf betrieben wird. Das durchströmende Wasser wird mittels Leitfähigkeits- und pH-Elektrode messtechnisch überwacht.
Welche Aussagen leiten Sie aus der Leitfähigkeitskurve ab?
Welcher Effekt könnte zum Zeitpunkt t_1 aufgetreten sein?
Welchen Vorteil besitzt eine Vier-Elektroden-Messzelle?
Welche wasserwirtschaftlichen und elektrischen Aussagen leiten Sie aus der pH-Kurve ab?
Welcher Effekt könnte zum Zeitpunkt t_1 aufgetreten sein (vergleiche auch die LF)?
Was verstehen Sie unter dem Asymmetriefehler bei der pH-Messung; worauf bezieht sich die Asymmetrie?
9. Bei der Probenahme aus Grundwasserbeobachtungsrohren soll solange abgepumpt werden, bis die Leitfähigkeit konstant ist.
Welche Wasserinhaltsstoffe haben dann eine Konstanz und für welche trifft dies nicht zu?
10. Als Folge des sauren Regens werden Schwermetallionen aus dem Boden ausgetragen. Beschreiben Sie eine Versuchs- und Messapparatur, mit der Sie diesen Vorgang nachbilden und die mobilisierten Schwermetallionen messtechnisch erfassen können.
11. Für die Bestimmung des pH-Wertes soll eine Glaselektrode eingesetzt werden.
Nach welchem elektrochemischen Verfahren arbeitet diese?
Wie stark ist die Temperaturabhängigkeit der Messspannung der Glaselektrode, zu welcher Kennlinienfehlerart gehört dies und wie kann die Temperaturabhängigkeit eliminiert werden?
12. In einer Talsperre sollen entlang einer Schnittachse die Wasserqualität in Abhängigkeit von der Tiefe und das vertikale Profil sowohl der Wassertiefe als auch der Ablagerungen vermessen werden.
Skizzieren und beschreiben Sie dazu passende Messverfahren und diskutieren Sie die auftretenden Messfehler.

13. Auf der Autobahn in der Nähe eines Trinkwasserschutzgebietes ist ein Tanklastzug mit Benzin verunglückt. Deshalb ist das Oberflächen- und Grundwasser im und außerhalb des Trinkwasserschutzgebietes zu untersuchen.
Beschreiben Sie die Messverfahren, die geeignet sind, um die Qualität des Wassers zu bestimmen und um Aussagen über das Schadensausmaß zu erhalten.
14. Der Abbau von verschiedenen Schadstoffen im Boden ist stark abhängig vom Sauerstoffgehalt des Grundwassers.
Erklären Sie den Einfluss der Temperatur.
15. An einer Stelle einer eingestauten Talsperre soll das vertikale Profil von Sauerstoffgehalt, Trübung und Temperatur elektrisch on-line erfasst, gespeichert und grafisch dargestellt werden.
Skizzieren und beschreiben Sie die zu verwendende Gerätetechnik (Sensoren, Übertragung, Auswerteeinheit mit den dazugehörenden Koppelleinheiten).
16. Skizzieren und beschreiben Sie ein Schema zur Überwachung einer Deponie hinsichtlich des Austrages von Schadstoffen in Luft, Vorfluter und Grundwasser.
Begründen Sie den gewählten Messgeräteinsatz.
Beschreiben Sie ein Messverfahren zur Gasanalyse.
17. Sowohl die Leitfähigkeits- als auch die potentiometrische Messung liefern temperaturabhängig Messwerte.
Wie lauten die mathematischen Temperaturabhängigkeiten bei beiden Verfahren?
Welche wesentlichen Unterschiede bei der Kompensation des Temperatureinflusses müssen gemacht werden?
18. Welche Kennlinienfehler treten bei einer pH-Wert-Glaselektrode auf.
Wie werden sie bezeichnet (allgemein und speziell) und wie können sie messtechnisch eliminiert werden?
19. Für die Bestimmung des pH-Wertes soll eine Glaselektrode eingesetzt werden.
Nach welchem Verfahren arbeitet diese?
Wie stark ist die Temperaturabhängigkeit des angezeigten Wertes?
Welche Messfehler treten bei der Glaselektrode auf?
20. Was verstehen Sie unter dem elektrischen Polarisierungseffekt?
Bei welchem Messverfahren tritt er störend in Erscheinung?
Wie kann sein Einfluss minimiert werden?
21. Welche Vor- und Nachteile besitzt die Konduktometrie bei der Wasserüberwachung?

22. In einem Klärwerk wird am Auslauf der pH-Wert, die Leitfähigkeit und die Temperatur gleichzeitig gemessen.
Was können Sie aus den Messwerten ablesen?
23. Wie groß ist die Leitfähigkeit von Trinkwasser?
24. Wie können Sie feststellen, ob eine pH-Elektrode eine Asymmetrie aufweist?
25. Warum ist bei der O_2 -Messung eine Gegenelektrode erforderlich?
Warum sollte die O_2 -Sonde von der Probe umspült werden?
26. Erklären Sie den Begriff Zellkonstante bei der LF-Messung.
Wie wird sie bestimmt?
Welchen Einfluss hat die Temperatur auf die Zellkonstante?