

Universität Stuttgart

Grundlagen der Mess- und Probennahmetechnik I

-Skript-

G-02 Umweltmesswesen I

Dr. Ing. Baldur Barczewski

Stand: Oktober 2002

Institut für Wasserbau
Lehrstuhl für Hydraulik und Grundwasser

70550 Stuttgart Pfaffenwaldring 61

INHALTSVERZEICHNIS

1	MESSEN IN NATURWISSENSCHAFT UND TECHNIK	
1.1	Vorbemerkung	1
1.2	Begriffe (nach DIN 1319-1 vom Januar 1995)	1
1.3	Maßeinheiten	6
1.4	Rechtsvorschriften, Richtlinien und Normen	14
2	MESSEN IM UMWELTSCHUTZ	
2.1	Aufgaben der Messtechnik im Umweltschutz	15
2.3	Größenbereiche für Umweltmessungen	16
3	MESSUNG ELEKTRISCHER GRÖßEN	
3.1	Messumformer	17
3.2	Signalübertragung, -wandlung und Fehler	17
3.3	Kennlinienfehler	18
3.4	Mindestmessfrequenz bei zeitlich variablen Größen (Abtasttheorem)	20
3.5	A/D-Wandler; D/A-Wandler	21
4	DIE MESSUNG DER LÄNGE	
4.1	Allgemeines	22
4.2	Direkte Messung	23
4.3	Indirekte Messung	24
4.3.1	Basislattenmessung	24
4.3.2	Interferometer	24
4.3.3	Laufzeit	25
4.4	Triangulation/Global Positioning System	26
5	MESSUNG VON STOFFEIGENSCHAFTEN	
5.1	Die Dichte	27
5.1.1	Festkörper	27
5.1.2	Flüssigkeiten	28
5.1.3	Gase	30
5.1.4	Kontinuierliche Dichtemessung mittels γ -Absorption	31
5.2	Zähigkeit/Viskosität	31
5.2.1	Festkörper	31
5.2.2	Fluide	33
5.2.3	Anwendungsbereiche der verschiedenen Viskositätsmessverfahren, Wertetabellen	38
5.3	Die Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung	41
5.3.1	Kapillare Steighöhe	41
5.3.2	Die Bügeldrahtmethode (Oberflächenspannung)	42
5.3.3	Blasendrucktensiometer	44
5.3.4	Tropfenvolumen-Tensiometer	44
5.3.5	Spinning-drop-Methode	45
5.3.6	Randwinkelmethode (Grenzflächenspannung)	46
5.4	Wärmeleitfähigkeit	49
5.4.1	Allgemeines	49
5.4.2	Messmethoden	50

5.5	Spezifische Wärme	53
5.6	Diffusion	54
	5.6.1 Gase	55
	5.6.2 Flüssigkeiten	55
	5.6.3 Festkörper	56
6	MESSUNG THERMISCHER UND KLIMATOLOGISCHER GRÖßEN	
6.1	Einführung	57
6.2	Die Temperatur	57
	6.2.1 Berührungs- oder Ausdehnungsthermometer	57
	6.2.2 Widerstandsthermometer	59
	6.2.3 Thermoelemente	62
	6.2.4 Quarzkristallthermometer	64
	6.2.5 Strahlungsthermometer	64
	6.2.6 Probleme bei Präzisionsmessungen	68
6.3	Luftfeuchtigkeit	71
	6.3.1 Haarhygrometer	72
	6.3.2 Taupunktmethode	72
	6.3.3 Psychrometer	74
	6.3.4 Elektronische Verfahren (Kapazitätsmessung)	76
6.4	Der Bodenwassergehalt	76
	6.4.1 Gravimetrische Messung	76
	6.4.2 Messung über die Dielektrizitätskonstante	76
	6.4.3 TDR	77
7	VERFAHREN DER WASSERGÜTEMESSTECHNIK	
7.1	pH-Wert und Redoxpotential (Potentiometrie)	78
	7.1.1 Definitionen	78
	7.1.2 pH-Messtechnik	79
7.2	Elektrische Leitfähigkeit (Conductometrie)	83
	7.2.1 Stromleitung in Elektrolyten	83
	7.2.2 Definitionen	84
	7.2.3 Messtechnik	86
7.3	Gelöst-Sauerstoffmessung (Amperometrie)	88
	7.3.1 Messverfahren	88
	7.3.2 Amperometrisches Messprinzip	90
7.4	Trübungsmessung	94
	7.4.1 Grundlagen	94
	7.4.2 Messverfahren	95
	7.4.3 Anwendungsmöglichkeiten	96
8	PROBENNAHME	
8.1	Probennahme in Oberflächengewässern	103
	8.1.1 Beprobung auf gelöste Stoffe	103
	8.1.2 Beprobung auf Schwebstoffe	104
	8.1.3 Beprobung von Sedimenten	105
8.2	Grundwasser-Probennahme	106
	8.2.1 Grundlagen	106
	Arten der Grundwassermessstellen	107

8.2.3	Entnahmebereich bei der Probennahme	110
8.2.4	Arten der Grundwasserprobennahme	111
8.2.5	Überprüfung der Tauglichkeit von Grundwassermessstellen für Beschaffheitsuntersuchungen	122
8.3	Bodenprobennahme	126
8.3.1	Generelles zur Bodenprobennahme	126
8.3.2	Verfahren zur Bodenprobennahme	127
8.3.3	Probenbehandlung	136
8.3.4	Spezielle Probleme bei der Beprobung von Altlasten	137
9	KONZENTRATIONSMESSUNGEN	
9.1	Probenaufbereitung	142
9.2	Anwendungsbereiche von Konzentrationsmessverfahren	143
9.3	Polarographie	144
9.4	Photometrie	145
9.4.1	Grundlagen	145
9.4.2	Messgeräte	147
9.4.3	Durchführung einer Konzentrationsmessung	149
9.4.4	Anwendungsgrenzen	149
9.4.5	Konzentrationsmessung von Mehrkomponentensystemen	150
9.4.6	Faseroptische Methoden	151
9.5	Fluoreszenz-Spektrometrie	152
9.5.1	Prinzip der Fluorometrischen Konzentrationsmessung	154
9.5.2	Faseroptische Fluorometer	157
9.5.3	pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz	157
9.6	Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)	158
9.6.1	Flammen-AAS	159
9.6.2	Graphitrohrtechnik	160
9.6.3	Hydridtechnik	161
9.6.4	Kaltdampftechnik	161
9.6.5	ICP-Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES)	161
9.7	Massenspektrometrie	165
9.7.1	Funktion und Massenspektrometertypen	165
9.7.2	Ionenquellen	174
10	Chromatographie	
10.1	Papierchromatographie (PC)	177
10.2	Dünnschichtchromatographie (DC)	178
10.2.1	Eindimensionale DC	178
10.2.2	Zweidimensionale DC	179
10.3	Gaschromatographie (GC)	180
10.3.1	Aufbau	181
10.3.2	Probengeber	182
10.3.3	Headspace-Analytik (Dampfraumanalyse HS-GC)	183
10.3.4	Trennsäule	184
10.3.5	Detektoren für GC	190
10.4	Hochdruck/-leistungs-Flüssigkeitschromatographie	196
10.4.1	Aufbau	197
10.4.2	Detektoren für HPLC	200

10.5	Ionenchromatographie	202
10.6	Kapillarelektrophorese (CE)	203
10.7	TOC (Total Organic Carbon)	206
10.8	Refraktometrie, Polarimetrie	208
10.9	Literatur	210
10.10	Abkürzungsverzeichnis	210
11	MESSUNG IONISIERENDER STRAHLUNG UND STRAHLENSCHUTZ	
11.1	Grundlagen	212
11.2	Dosimetrie	212
11.3	Strahlenphysikalische Grundlagen	213
11.4	Messverfahren	215
	11.4.1 Ionenkammer (Ionisationskammer)	216
	11.4.2 Halbleiterdetektor	217
	11.4.3 Szintillationszähler	217
11.5	Strahlenbelastung	219
11.6	Strahlenschutz	220
12	ELEKTROMAGNETISCHE STRAHLUNG	
12.1	Eigenschaften	227
12.2	Strahlungsphysikalische Größen	228
12.3	Absorptionsbereiche der Erdatmosphäre	230
12.4	Das Auge	231
12.5	Spektralbereiche einiger Halbleiterdetektoren	232
12.6	Messmethoden und Anwendungen	232
	12.6.1 Dispersion	232
	12.6.2 Interferenzfilter	233
	12.6.3 Polarisation	234
	12.6.4 Innerer und äußerer fotoelektrischer Effekt	235
	12.6.4.1	235
12.7	Abnahme des stratosphärischen Ozons	238
13	LITERATUR	

1 MESSEN IN NATURWISSENSCHAFT UND TECHNIK

1.1 Vorbemerkung

Der Vorgang des Messens ist so alt wie die Zivilisation selbst, da Maße für den Handel, für Wegstrecken oder Zeiten benötigt wurden. Das Messen stellt somit eine der häufigsten Tätigkeiten überhaupt dar (z.B. Messen von Zeit, Temperatur, Geschwindigkeit, Gewicht, Volumen, Energie, Luftdruck, Luftfeuchte, Drehzahl, Frequenz, u.s.w.). Auch intuitiv führen wir ständig Messungen aus: heiß - kalt, hell - dunkel, laut - leise, nass - trocken, u.s.w.

Systematisches Messen ist aber erst durch die Entwicklung in den Naturwissenschaften möglich geworden nachdem entsprechende Größen eingeführt wurden, z.B. Länge, Masse, Zeit, Kraft, Ladung, u.s.w. Diese Begriffe sind physikalisch nicht näher erklärbar, man definiert sie also über ihre Wirkung oder durch den Vergleich mit einer Einheitsgröße.

Gemessen wird durch den Vergleich der physikalischen Größe A mit einer vorher festgelegten Einheitsgröße, das ergibt den Zahlenwert a (Vielfaches der Einheitsgröße) der Einheit $[a]$ (Dimension):

$$A = a \cdot [a]$$

Durch diesen Kunstgriff wird die Physik (bzw. die Natur- und Ingenieurwissenschaften überhaupt) zu einer quantitativen Wissenschaft, im Gegensatz zur früheren und teilweise noch heutigen empirischen Medizin (wie messe ich Schmerz, Angst, Trauer, ...), den Geisteswissenschaften oder der Kunst.

"Physik ist das, was man messen kann."

Max Planck

Das Wesen und der Inhalt naturwissenschaftlicher Gesetze lassen sich nicht durch reines Nachdenken erarbeiten. Es bedarf des Experiments als Frage an die Natur.

1.2 Begriffe (nach DIN 1319-1 vom Januar 1995)

- Messung** = der experimentelle Vorgang, durch den eine Messgröße in Vielfachen einer Einheit bestimmt wird.
- Messgröße** = beschreibt oder definiert eine physikalische Eigenschaft (Länge, Kraft, ...)
- Einheit** = Maßstab oder Bezugssystem, das eine vorher festgelegte Quantität dieser Größe festsetzt (1 Meter, 1 Kilogramm, ...).
- Messwert** = Wertangabe in Einheiten, z.B. "Die Länge von xy beträgt 8 Meter".

Gesucht ist stets der **wahre Wert** der zu bestimmenden Größe.

Eine Messung ist jedoch nie fehlerfrei! Daher müssen wir zwischen verschiedenen Auslegungen des Begriffs "Messwert" unterscheiden:

wahrer Messwert = Wert den man ermitteln würde, gäbe es keine Messfehler¹

Damit ist der **wahre Messwert eine Idealvorstellung**. Er ist durch keine Messung zugänglich; streng physikalisch ist damit sogar seine Existenz in Frage gestellt. Dem wahren Wert können wir nur beliebig nahe kommen, indem systematische Fehler soweit als möglich vermieden und statistische Fehler durch häufige Messwiederholung minimiert werden.

richtiger Wert = ein zu Vergleichszwecken herangezogenen Wert, dessen Abweichung vom wahren Wert als vernachlässigbar angenommen wird, z.B. für eine Kalibrierung.

Messergebnis = Menge aller Messwerte einer Messung und der daraus abgeleiteten **Beziehung** unter diesen Messwerten.

Ein Messergebnis kann im einfachsten Fall natürlich auch nur einen einzigen Messwert enthalten. Darüber hinaus sollte ein Messergebnis aber auch **Angaben über die Bedingungen** enthalten, die bei der Messung eine Rolle gespielt haben oder der Messwert muss auf Normbedingungen umgerechnet werden. Bei einer Siedepunktsbestimmung etwa ist die Angabe des zur Zeit der Messung herrschenden Luftdrucks unerlässlich. Da jede Messung mit Fehlern behaftet ist, muss des weiteren eine Angabe über systematische und statistische Fehler gemacht werden, um Grenzen anzugeben, innerhalb welcher der **wahre Messwert** zu finden ist, z.B. "Die Länge der großen Rinne wurde mit einem auf Dezimeter geeichten Maßstab gemessen, ihre Länge wurde ermittelt zu $13,2 \text{ m} \pm 0,1 \text{ m}$ ".

Messprinzip = Der **physikalische Zusammenhang**, auf den bei einer Messung zurückgegriffen wird.

So kann eine Temperaturmessung mit einem Ausdehnungsthermometer durchgeführt werden, das Messprinzip heißt hier Volumenvergrößerung.

Die Anwendung eines Messprinzips, um zu einem Messwert zu gelangen, führt zum Begriff des **Messverfahrens**:

Direkte Messverfahren sind solche, die zur Messung einer Messgröße auf einen Vergleichswert derselben Messgröße zurückgreifen. Die Längenmessung mit einem Längennormal (Meterstab) ist ein direktes Messverfahren.

Indirekte Messverfahren bestimmen die gesuchte Messgröße aus einer anderen, meist einfacher und genauer zu bestimmenden Größe und leiten die gesuchte Größe aus der gemessenen durch einen gegebenen physikalischen Zusammenhang ab. Die Dichtebestimmung aus Masse und Volumen oder die Temperaturbestimmung über die Längenänderung sind Beispiele für indirekte Messverfahren.

Messumformer = Ein Sensor oder Messaufnehmer, der eine Messgröße mittels eines physikalischen Zusammenhangs aus einer anderen bestimmt.

Messeinrichtung = der konkrete technische Aufbau, der die Messung ermöglicht. Es handelt sich dabei um das Messgerät und

¹ In der DIN wird kein "Messfehler", sondern der Begriff "Messunsicherheit" bzw. "Unsicherheit beim Messen" definiert.

Zusatzeinrichtungen wie Registriergeräte und elektronische Datenverarbeitungsanlagen.

Das Messgerät ordnet dabei der Messgröße über ein Messsignal einen eindeutigen Zahlenwert zu.

Messbereich = Bereich von Messgrößen, innerhalb dessen Messabweichungen des Messgeräts festgelegte Grenzen nicht überschreiten.

Analoge und digitale Messverfahren unterscheiden sich in ihrer Art, Messgrößen einen Wert zuzuordnen:

Analoge Verfahren produzieren eine stetige Darstellung der Messgröße, d.h. jede noch so kleine Änderung der Messgröße erzeugt eine Änderung des Messsignals.

Digitale Verfahren ordnen einer Einzelmessung einen eindeutigen Zahlenwert mit einem fest vorgegebenen kleinsten Schritt zum nächstgelegenen Zahlenwert zu und arbeiten daher mit digitalen Signalen.

Beispiele: Wird die Drehzahl eines Generators aus der abgegriffenen elektrischen Spannung mittels Spulenmessinstrument bestimmt, handelt es sich um eine **analoge Bestimmung** der Drehzahl, da am Spuleninstrument im Prinzip alle möglichen Zwischenwerte abgelesen werden können.

Bei der photoelektrischen Bestimmung mittels Lichtimpulsen greifen wir auf ein **digitales Verfahren** zurück, da die Anzahl der gemessenen Lichtimpulse pro Zeiteinheit sich bei unterschiedlichen Drehzahlen immer mindestens um 1 unterscheidet.

Jedes Messgerät hat ein bestimmtes **Auflösungsvermögen**. Das Auflösungsvermögen ist die kleinste Änderung der Messgröße, die noch eine eindeutige Änderung des Messwerts hervorruft.

Um überhaupt einen Messwert ungleich 0 aufnehmen zu können, muss die Messgröße den **Schwellenwert** (auch Ansprechempfindlichkeit genannt) des Messgeräts überschreiten.

Empfindlichkeit des Messgeräts ist das Verhältnis der Änderung der Ausgangsgröße zur Änderung der Eingangsgröße (Messgröße).

Dynamische Messungen beruhen entweder darauf, dass die Ermittlung einer Messgröße sich aus der zeitlichen Entwicklung einer anderen Messgrößen ergibt, oder die Messgröße selbst zeitlich veränderlich ist.

Bei **statischen Messungen** liegt weder bei der Messgröße noch beim Messprinzip Zeitabhängigkeit vor.

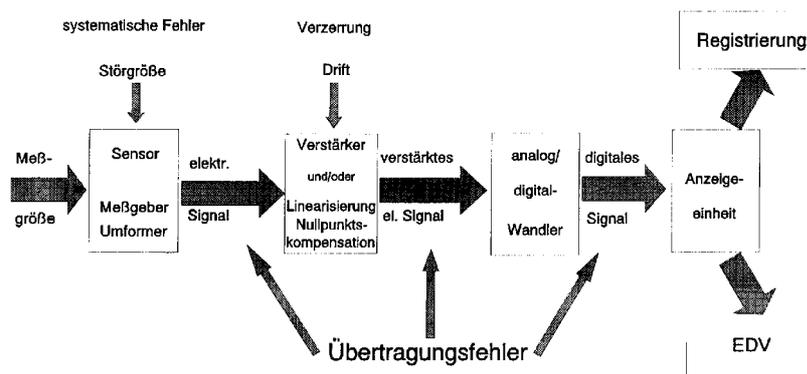
Unter einer **Prüfung** versteht man den Vergleich eines Messwertes mit einer festgelegten oder vereinbarten Forderung (Beispiel: Härteprüfung nach Vickers).

Eine **Kalibrierung** stellt einen **theoretischen** Zusammenhang zwischen dem Messwert und dem wahren Wert, vertreten durch den richtigen Wert, her bzw. prüft diesen Zusammenhang. Eine Kalibrierung bedeutet **keinen** Eingriff oder Veränderung am Messgerät.

Im Gegensatz dazu wird bei der **Justierung** ein Abgleich (Eingriff) am Messgerät vorgenommen, etwa um systematische Abweichungen zu beseitigen.

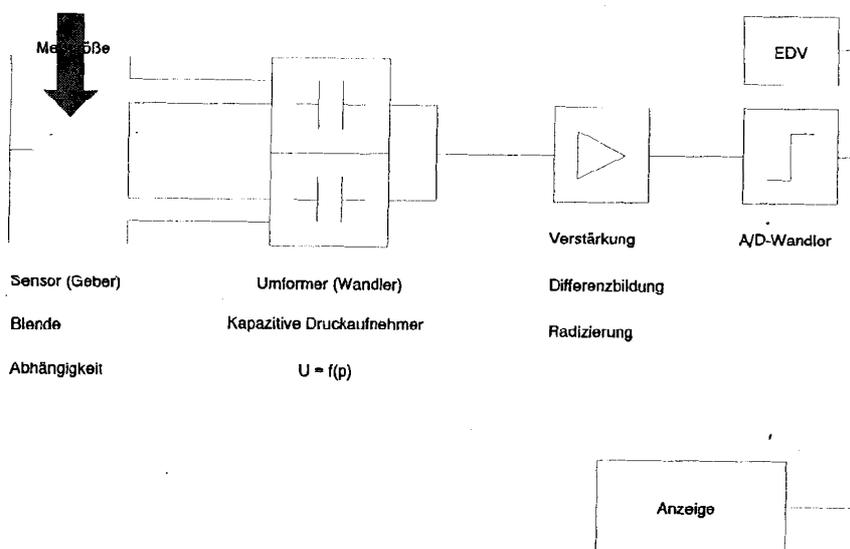
Unter **Wiederholbedingung** einer Messung versteht man Bedingungen, die erfüllt sein müssen, damit bei mehrmaliger Messung derselben Messgröße unabhängig voneinander dieselben Messwerte ermittelt werden, unter Auftreten desselben systematischen Messfehlers. Als solche Bedingungen treten auf:

- derselbe Beobachter
- dasselbe Messverfahren
- dieselbe Messeinrichtung
- dieselben Rand- und Anfangsbedingungen.



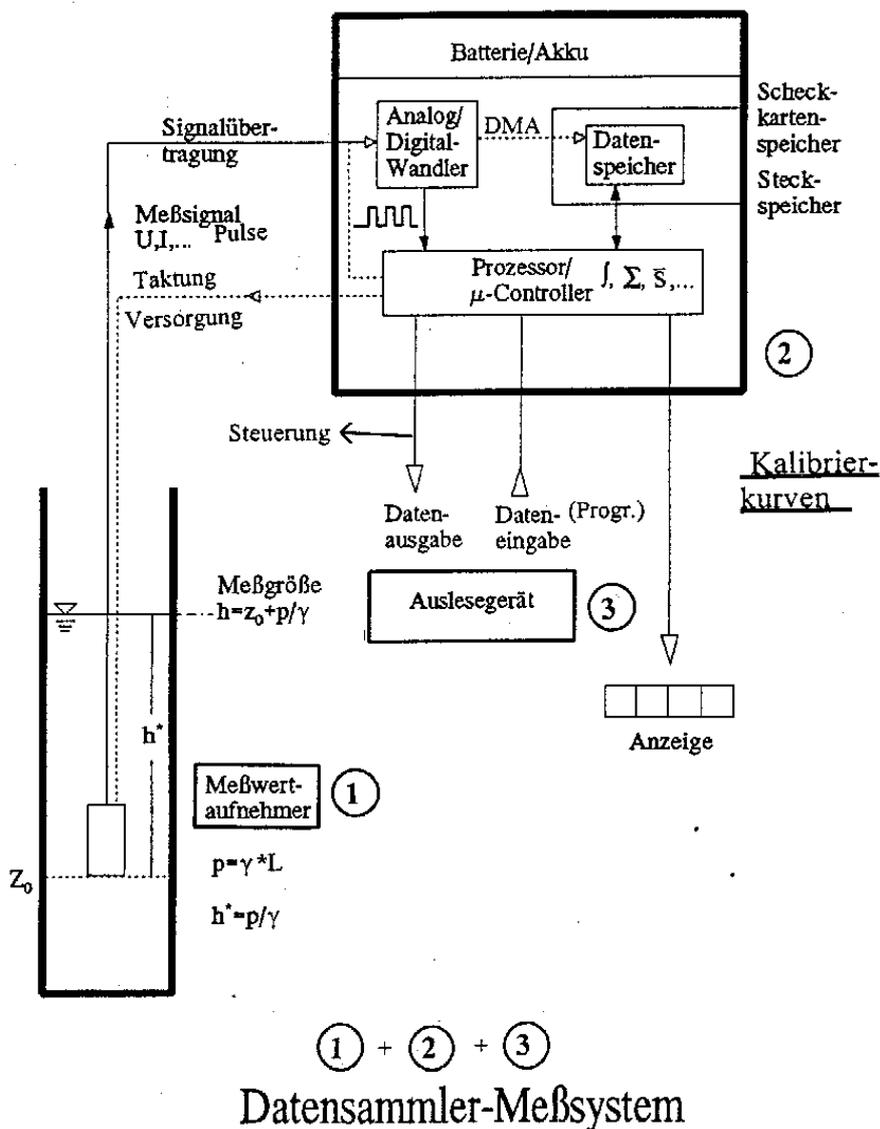
Blockschaltbild einer Messanordnung.

Die Messgröße wird über einen Sensor bzw. Umformer in ein elektrisches Signal umgewandelt, das in einem Verstärker verstärkt und ggf. nullpunktkompensiert wird. Das Analogsignal wird in ein digitales Signal umgewandelt, um rechnergestützt weiter ausgewertet und angezeigt zu werden. In jedem Verarbeitungsschritt beeinträchtigen Störeinflüsse die Qualität des Signals wie Störgrößen, Drifts, systematische Fehler oder Verzerrungen der Verstärkung. Auch die Weiterleitung des Signals kann durch Übertragungsfehler zu Beeinträchtigungen des Messsignals führen.



Beispiel einer analogen Messeinrichtung zur Durchflussbestimmung

Die Funktion des Sensors übernimmt eine Blende, die auf ihrer Vorder- bzw. Rückseite für unterschiedliche Drücke sorgt. Diese werden einzeln abgegriffen und kapazitiven Druckaufnehmern zugeführt. Diese fungieren als Wandler, denen die Kalibrierung "Querschnittsfläche der Blende als Funktion der Druckdifferenz" $\Delta p = c \cdot Q^2$ eingepreßt ist.



Datensammler-Messsystem zur Wasserstandsmessung und Registrierung, als Beispiel für ein computergesteuertes Mess- und Datenerfassungssystem

1.3 Maßeinheiten

Das aus dem metrischen System weiterentwickelte Internationale Einheitensystem SI hat sieben Basiseinheiten.

Abgeleitete SI-Einheiten werden durch Multiplikation und Division aus den SI-Basiseinheiten immer mit Faktor 1 gebildet.

Für viele abgeleitete SI-Einheiten wurden besondere Namen und Einheitenzeichen festgelegt, z.B. Newton (N) für Kraft und Volt (V) für die elektrische Spannung.

Das SI ist weltweit von der internationalen und nationalen Normung übernommen worden (z.B. ISO 1000, DIN 1301). In den EG-Mitgliedstaaten ist es die Grundlage für die Richtlinie über Einheiten im Messwesen (EWG-Richtlinien 80/181 und 89/617).

In der Bundesrepublik Deutschland ist das Gesetz über Einheiten im Messwesen die Rechtsgrundlage für die Angabe physikalischer Größen in gesetzlichen Einheiten. Es verpflichtet zu ihrer Verwendung im geschäftlichen und amtlichen Verkehr.

Die Ausführungsverordnung zum Gesetz über Einheiten im Messwesen (Einheitenverordnung) verweist auf die Norm DIN 1301. In der Anlage zur Einheitenverordnung sind die gesetzlichen Einheiten in alphabetischer Reihenfolge aufgeführt.

Um eine Messgröße quantitativ beschreiben zu können, benötigen wir als Bezugsmass eine Einheit. Diese ist zunächst natürlich frei wählbar; es gibt keinen zwingenden Grund, als Einheit für die Masse gerade 1 kg zu wählen. Sobald jedoch Einheiten aus anderen Einheiten abgeleitet werden oder mit anderen Einheiten weiter verrechnet werden sollen, ist ein **Einheitensystem** unabdingbar, sollen umständliche Umrechnungen vermieden werden. Als dieses dient das Internationale Einheitensystem der **SI-Einheiten**.

Daneben existieren weitere Einheitensysteme, die in unterschiedlichen Bereichen der Physik oder der Ingenieurwissenschaften Anwendung finden.

Das **MKS-System** (Meter, Kilogramm, Sekunde) ist Teil des SI-Systems und gebräuchlich in der Mechanik. Aus diesem dreidimensionalen System werden die Einheiten der Mechanik abgeleitet, also etwa Energie, Kraft, Leistung:

$$1J = 1 \frac{kg \cdot m^2}{s^2} = 1Nm \qquad 1N = 1 \frac{kg \cdot m}{s^2} \qquad 1W = 1 \frac{kg \cdot m^2}{s^3} = 1 \frac{Nm}{s}$$

Als Erweiterung zur Elektrodynamik muß dem MKS-System eine elektrische Größe gegeben werden, diese ist die Stromstärke in Ampere, das System heißt MKSA-System. Es ist ebenfalls Teil des SI-Systems. Ein in der Elektrodynamik und Atomphysik gebräuchliches System ist das dreidimensionale **cgs-System**, das auf cm, Gramm, Sekunde beruht. Es drückt die elektrische Größe der Ladung durch mechanische Grundgrößen und den Faktor $4\pi\epsilon_0$ (ϵ_0 - Dielektrizitätskonstante) aus. Die elektrostatische Energie zweier Punktladungen e im Abstand r ist im cgs-System dann einfach e^2/r , im SI dagegen $e^2/4\pi\epsilon_0 r$.

Auszug aus dem Informationsblatt über Einheiten der Physikalisch-technischen Bundesanstalt in Braunschweig:

SI-Basiseinheiten

Basisgröße	Basiseinheit		Definition (siehe auch DIN 1301)
	Name	Zeichen	
Länge	Meter	m	Die Basiseinheit 1 Meter ist die Länge der Strecke, die Licht im Vakuum während der Dauer von 1/299 792 458 Sekunden durchläuft.
Masse	Kilogramm	kg	Die Basiseinheit 1 Kilogramm ist gleich der Masse des Internationalen Kilogrammprototyps.
Zeit	Sekunde	s	Die Basiseinheit 1 Sekunde ist das 9 192 631 770fache der Periodendauer der dem Übergang zwischen den beiden Hyperfeinstrukturniveaus des Grundzustands von Atomen des Nuklids ^{133}Cs entsprechenden Strahlung.
elektrische Stromstärke	Ampere	A	Die Basiseinheit 1 Ampere ist die Stärke eines zeitlich unveränderlichen elektrischen Stromes, der durch zwei im Vakuum parallel im Abstand 1 Meter voneinander angeordnete, geradlinige, unendlich lange Leiter von vernachlässigbar kleinem, kreisförmigem Querschnitt fließend, zwischen diesen Leitern je 1 Meter Leiterlänge die Kraft $2 \cdot 10^{-7}$ Newton hervorrufen würde.
Temperatur	Kelvin	K	Die Basiseinheit 1 Kelvin ist der 273,16te Teil der thermodynamischen Temperatur des Tripelpunktes des Wassers.
Stoffmenge	Mol	mol	Die Basiseinheit 1 Mol ist die Stoffmenge eines Systems, das aus ebensovielen Einzelteilchen besteht, wie Atome in 0,012 Kilogramm des Nuklids ^{12}C enthalten sind. Bei Benutzung des Mol müssen die Einzelteilchen des Systems spezifiziert sein und können Atome, Moleküle, Ionen, Elektronen sowie andere Teilchen oder Gruppen solcher Teilchen genau angegebener Zusammensetzung sein.
Lichtstärke	Candela	cd	Die Basiseinheit 1 Candela ist die Lichtstärke in einer bestimmten Richtung einer Strahlungsquelle, die monochromatische Strahlung der Frequenz $540 \cdot 10^{12}$ Hertz aussendet und deren Strahlstärke in dieser Richtung 1/683 Watt durch Steradian beträgt.

SI-Vorsätze

Potenz	Name	Zeichen	Potenz	Name	Zeichen
10^{24}	Yotta	Y	10^{-1}	Dezi	d
10^{21}	Zetta	Z	10^{-2}	Zenti	c
10^{18}	Exa	E	10^{-3}	Milli	m
10^{15}	Peta	P	10^{-6}	Mikro	μ
10^{12}	Tera	T	10^{-9}	Nano	n
10^9	Giga	G	10^{-12}	Piko	p
10^6	Mega	M	10^{-15}	Femto	f
10^3	Kilo	k	10^{-18}	Atto	a
10^2	Hekto	h	10^{-21}	Zepto	z
10^1	Deka	da	10^{-24}	Yocto	y

Gesetzliche / nicht-gesetzliche Einheiten

Größe	Einheitenname	Zeichen	Beziehungen und Bemerkungen	
Länge	Meter	m	SI-Basiseinheit	
	Astronomische Einheit*	AE	1 AE = 149,597 870 · 10 ⁹ m	
	Parsec	pc	1 pc = 206 265 AE = 30,857 · 10 ¹⁵ m	
	Lichtjahr	Lj	1 Lj = 9,460 530 · 10 ¹⁵ m = 63,240 AE = 0,30659 pc	
	Ångström	Å	1 Å = 10 ⁻¹⁰ m	
	typographischer Punkt	p	1 p = 0,376 065 mm	
	inch**	in	1 in = 2,54 · 10 ⁻² m = 25,4 mm***	
	foot	ft	1 ft = 0,3048 m = 30,48 cm	
	yard	yd	1 yd = 0,9144 m	
	mile	mile	1 mile = 1609,344 m	
	Internationale Seemeile	sm	1 sm = 1852 m	
	ebener Winkel	Radian	rad	1 rad = 1 m/m
		Vollwinkel		= 2π · rad = 360° = 400 gon
		Grad	°	1° = (π/180) rad = 1,1111 gon
Minute		'	= 1°/60	
Sekunde		"	= 1'/60 = 1°/3600	
Gon		gon	1 gon = (π/200) rad = 0,9°	
Neugrad		g	1 g = 1 gon = 0,5π · 10 ⁻² rad	
Neuminute		g'	= 10 ⁻² gon = 0,5π · 10 ⁻⁴ rad	
Neusekunde	g''	= 10 ⁻⁴ gon = 0,5π · 10 ⁻⁶ rad		
räumlicher Winkel	Steradian	sr	1 sr = 1 m ² /m ²	
Brechkraft	Dioptrie	dpt	= 1	
Fläche	Quadratmeter	m ²		
	Ar	a	1 a = 100 m ²	
	Hektar	ha	1 ha = 100 a = 10 ⁴ m ²	
	Barn	b	1 b = 10 ⁻²⁸ m ²	
	Morgen		1 Morgen = 0,25 ha = 2500 m ²	
	square foot	sq ft	1 sq ft = 0,09290306 m ²	
acre	ac	1 ac = 4046,856 m ²		

* etwa mittlere Entfernung zwischen Erde und Sonne

** kursivgedruckt: gemäß EG-Richtlinie in einigen Ländern zulässig

*** fettgedruckte Endziffer: Wert gilt als exakt (siehe auch ISO 31)

Größe	Einheitenname	Zeichen	Beziehungen und Bemerkungen	
Volumen	Kubikmeter	m ³		
	Liter	l oder L	1 l = 1 L = 10 ⁻³ m ³ = 1 dm ³ = 10 ³ cm ³	
	Festmeter	Fm	1 Fm = 1 m ³	
	Raummeter	Rm	1 Rm = 1 m ³	
	barrel	bbl	1 barrel = 158,988 l	
	fluid ounce	fl oz	1 fl oz = 28,4131 · 10 ⁻⁶ m ³ = 28,4131 ml	
	<i> pint</i>	pt	1 pt = 0,568 262 · 10 ⁻³ m ³ = 568,262 ml	
	quart	qt	1 qt = 1,13 652 · 10 ⁻³ m ³ = 1,13 652 l	
	gallon	gal	1 gal = 4,54 609 · 10 ⁻³ m ³ = 4,54 609 l	
Raummaß für Schiffe	Registertonne	RT	1 RT = 100 ft ³ = 2,83 168 m ³	
	Brutto-RT	BRT	amt umbr Raum des Schiffes in RT	
	Netto-RT	NRT	Gesamtrauminhalt ohne für Schiffsbetrieb erforderliche Räume in RT	
Volumenstrom, Volumendurchfluß		m ³ /s	1 m ³ /s = 60 · 10 ³ l/min = 3600 m ³ /h	
spezifisches Volumen		m ³ /kg	1 m ³ /kg = 1 l/g	
Masse	Kilogramm	kg	SI-Basiseinheit	
Gewicht (Wägewert von Warenmengen im geschäftlichen Verkehr)	Gramm	g	1 g = 10 ⁻³ kg	
	Tonne	t	1 t = 10 ³ kg	
	metrisches Karat		1 Karat* = 0,2 g = 0,2 · 10 ⁻³ kg	
	atomare Masseneinheit***	u	1 u = 1,6605 655 · 10 ⁻²⁷ kg	
	Pfund	Ⓕb	1 Ⓕb = 0,5 kg	
	Zentner	Ztr	1 Ztr = 50 kg	
	Doppelzentner	dz	1 dz = 100 kg	
	ounce (avoirdupois)	oz	1 oz = 28,3495 · 10 ⁻³ kg = 28,3495 g	
	<i>troy ounce</i>	oz tr	1 oz tr = 31,10 · 10 ⁻³ kg = 31,10 g • für Gold	
	pound	lb	1 lb = 0,45 359 237 kg = 453,59 237 g	
	Gewichtstonne	tons/deadweight	ton dw	1 ton dw = 1016 kg
			t dw	/dw = 10 kg
	längenbezogene Masse	Tex	tex	1 tex = 10 ⁻⁶ kg/m = 1 g/km
Denier		den	1 den = 1/9 tex = 1/9 g/km	
flächenbezogene Masse		kg/m ²	1 kg/m ² = 1 mg/mm ²	
Massenstrom		kg/s	1 kg/s = 60 kg/min = 3,6 t/h = 86,4 t/d	
Dichte		kg/m ³	1 kg/m ³ = 1 g/l = 10 ⁻³ kg/l	
Mostgewicht	Öchslegrad	Oe ^o	Das Mostgewicht in Öchslegrad entspricht dem Zahlenwert der Dichte (von Traubenmost) in kg/m ³ minus 1000.	

** auch Abkürzungen „Kt“ und „ct“ möglich

*** 1/12 der Masse eines Atoms des Nuklids ¹²C

Größe	Einheitenname	Zeichen	Beziehungen und Bemerkungen
Zeit	Sekunde	s	SI-Basiseinheit • Vorsätze nur bei s verwenden
Zeitspanne, Dauer	Minute	min	1 min = 60 s
	Stunde	h	1 h = 60 min = 3600 s
	Tag	d	1 d = 24 h = 1440 min = 86400 s
Frequenz	Hertz	Hz	1 Hz = 1/s
Drehzahl, Dreh- geschwindigkeit*	reziproke Sekunde	1/s	
	reziproke Minute	1/min	1/min = 1/(60 s) • nicht „U/s“ od. „U/min“ verwenden
Geschwindigkeit	Meter durch Sekunde	m/s	1 m/s = 3,6 km/h
	Knoten	kn	km durch (pro) Stunde, nicht „Stundenkilometer“ verwenden 1 kn = 1 sm/h = 0,5144 m/s
Beschleunigung	Gal	Gal	Normalfallbeschleunigung $g_n = 9,80665 \text{ m/s}^2$ 1 Gal = 10^{-2} m/s^2 • nur in der Geodäsie
Winkel- geschwindigkeit		rad/s	
Kraft	Newton	N	1 N = $1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}^2$ • auch Gewichtskraft genannt
	Dyn	dyn	1 dyn = 10^{-5} N
	Pond	p	1 p = $9,80665 \cdot 10^{-3} \text{ N}$ • 1 kp \approx 10 N
Impuls		N · s	1 N · s = $1 \text{ kg} \cdot \text{m/s}$ • Masse · Geschwindigkeit
Schalldruck**	Pascal	Pa	1 Pa = 1 N/m^2
Schalleistung**		W	• DIN 1332
Schallintensität**, Schallenergiefluß- dichte		W/m ²	• DIN 1332
Lärmdosis***		Pa ² · s	• DIN 45 644
Druck, mechanische	Pascal	Pa	1 Pa = $1 \text{ N/m}^2 = 1 \text{ kg/(s}^2 \cdot \text{m)} \approx 0,75 \cdot 10^{-2} \text{ mmHg}$
Spannung	Bar	bar	1 MPa = 1 N/mm^2 • für Festigkeitsangaben
	Millimeter- Quecksilbersäule	mmHg	1 bar = $10^5 \text{ Pa} = 10^3 \text{ mbar} = 10^3 \text{ kg/(s}^2 \cdot \text{m)}$ 1 mmHg = 133,322 Pa = 1,33 322 mbar
	physik. Atmosphäre	atm	1 atm = 1,01 325 bar
	techn. Atmosphäre	at	1 at = $1 \text{ kp/cm}^2 = 0,980665 \text{ bar}$
	Torr	Torr	1 Torr = $(101325/760) \text{ Pa} = 1,333224 \text{ mbar}$
	Meter-Wassersäule	mWS	1 mWS = 9806,65 Pa = 98,0665 mbar
	psi	lb/in ²	1 lb/in ² = 68,950 mbar = 6895,0 Pa

* in der Elektrotechnik Kreisfrequenz

** In der Akustik werden häufig logarithmierte Verhältnism Größen nach DIN 5493 Teil 1 verwendet (z. B. Schalldruckpegel).

*** auf den Nennwert bezogen Schalldosis genannt

Größe	Einheitenname	Zeichen	Beziehungen und Bemerkungen
dynamische Viskosität	Pascalsekunde	Pa · s	1 Pa · s = 1 N · s/m ² = 1 kg/(s · m) • DIN 1342
	Poise	P	1 P = 0,1 Pa · s = 0,1 N · s/m ²
kinematische Viskosität		m ² /s	• DIN 1342
	Stokes	St	1 St = 10 ⁻⁴ m ² /s
Arbeit, Energie, Wärmemenge	Joule*	J	1 J = 1 N · m = 1 W · s = (1/3,6) · 10 ⁻⁶ kW · h = 1 kg · m ² /s ²
	Kilowattstunde	kW · h	1 kW · h = 3,6 MJ = 860 kcal
	Elektronvolt	eV	1 eV = 160,21 892 · 10 ⁻²¹ J
	Erg	erg	1 erg = 10 ⁻⁷ J
	Kalorie	cal	1 cal = 4,1868 J = 1,163 · 10 ⁻³ W · h
Heizwert**		kcal/l	1 kcal/l = 4,1868 kJ/l
		kcal/kg	1 kcal/kg = 4,1868 kJ/kg
	Tonne Steinkohleneinheiten***	t SKE	1 t SKE = 7 · 10 ⁶ kcal = 29,3076 · 10 ⁹ J = 8,141 · 10 ³ kW · h
Wärmekapazität		J/K	1 J/K = 1 m ² · kg/(s ² · K) • Entropie
Energiedichte		J/m ³	1 J/m ³ = 1 kg/(m · s ²)
spezifische Energie		J/kg	1 J/kg = 1 m ² /s ²
molare Energie		J/mol	1 J/mol = 1 W · s/mol = 1 m ² · kg/(s ² · mol)
molare Wärmekapazität		J/(mol · K)	1 J/(mol · K) = 1 m ² · kg/(s ² · K · mol) • molare Entropie
Leistung	Watt	W	1 W = 1 J/s = 1 N · m/s = 1 V · A = 1 m ² · kg/s ³
Energiestrom	Voltampere	VA	1 VA = 1 W • Scheinleistung
Wärmestrom	Var	var	1 var = 1 W • Blindleistung
	Pferdestärke	PS	1 PS = 75 m · kp /s = 0,73 549 875 kW
Heizleistung		kcal/h	1 kcal/h = 1,163 W
Wärmeleitfähigkeit		W/(m · K)	1 W/(m · K) = 1 m · kg/(s ³ · K) ≈ 0,860 kcal/(m · h · °C)
		kcal/(m · h · °C)	1 kcal/(m · h · °C) = 1,163 W/(m · K)
Wärmedurchgangskoeffizient		W/(m ² · K)	1 W/(m ² · K) = 1 m · kg/(s ³ · m · K) ≈ 0,860 kcal/(m ² · h · °C)
		kcal/(m ² · h · °C)	1 kcal/(m ² · h · °C) = 1,163 W/(m ² · K)
Wärmestromdichte, Bestrahlungsstärke		W/m ²	1 W/m ² = 1 kg/s ³
Strahlstärke		W/sr	1 W/sr = 1 m ² · kg/(s ³ · sr)
Strahldichte		W/(m ² · sr)	1 W/(m ² · sr) = 1 kg/(s ³ · sr)

* Aussprache [dʒu:l]

** auch oberer Heizwert genannt

*** Der Einheit „Tonne Steinkohleneinheiten“ liegt ein Heizwert von 7000 kcal/kg zugrunde.

Größe	Einheitenname	Zeichen	Beziehungen und Bemerkungen
elektr. Stromstärke	Ampere	A	SI-Basiseinheit
elektr. Spannung, elektr. Potential, elektromotor. Kraft	Volt	V	1 V = 1 W/A = 1 kg · m ² /(A · s ³)
elektr. Widerstand	Ohm	Ω	1 Ω = 1 V/A = 1/S = 1 W/A ² = 1 kg · m ² /(A ² · s ³)
elektr. Leitwert	Siemens	S	1 S = 1 A/V = 1/Ω = 1 W/V ² = 1 A ² · s ³ /(kg · m ²)
elektr. Ladung, Elektrizitätsmenge	Coulomb Amperestunde	C A · h	1 C = 1 A · s 1 A · h = 3600 A · s = 3600 C
elektr. Ladungsdichte		C/m ³	1 C/m ³ = 1 A · s/m ³
elektr. Flußdichte, Verschiebung		C/m ²	1 C/m ² = 1 A · s/m ²
elektr. Kapazität	Farad	F	1 F = 1 C/V = 1 A · s/V = 1 A ² · s ⁴ /(kg · m ²)
Permittivität		F/m	1 F/m = 1 A · s/(V · m) = 1 A ² · s ⁴ /(kg · m ³)
elektr. Feldstärke		V/m	1 V/m = 1 kg · m/(A · s ³) • DIN 1357
magn. Fluß	Weber	Wb	1 Wb = 1 V · s = 1 T · m ² = 1 A · H = 1 kg · m ² /(A · s ²)
magn. Flußdichte, magn. Induktion	Tesla	T	1 T = 1 Wb/m ² = 1 V · s/m ² = 1 kg/(s ² · A)
Induktivität, magn. Leitwert	Henry	H	1 H = 1 Wb/A = V · s/A = 1 kg · m ² /(A ² · s ²)
Permeabilität		H/m	1 H/m = 1 V · s/(A · m) = 1 kg · m/(A ² · s ²)
magn. Feldstärke	Oersted	Oe	1 A/m = 1 mA/mm 1 Oe = [10 ³ /(4π)] · A/m ≈ 80 A/m
Temperatur	Kelvin	K	SI-Basiseinheit
(thermodyn. T) (Celsius t)	Grad Celsius	°C	1 °C = 1 K Tripelpunkt von H ₂ O = 0,01 °C • als Temperaturdifferenz • t = T - 273,15*
	Degree Fahrenheit	°F	1 °F = (5/9) K • t = (5/9) · (t _F - 32)*
	Grad Kelvin	°K	1 °K = 1 K
	Grad	grd	1 grd = 1 K
Lichtstärke	Candela	cd	SI-Basiseinheit
Leuchtdichte		cd/m ²	• DIN 5031 Teil 3
	Stilb	sb	1 sb = 10 ⁴ cd/m ²
Lichtstrom	Lumen	lm	1 lm = 1 cd · sr • DIN 5031 Teil 3
Beleuchtungsstärke	Lux	lx	1 lx = 1 lm/m ² = 1 cd · sr/m ² • DIN 5031 Teil 3

* Für t, T und t_F sind die jeweiligen Zahlenwerte einzusetzen.

Größe	Einheitenname	Zeichen	Beziehungen und Bemerkungen
Aktivität einer radioaktiven Substanz	Becquerel	Bq	1 Bq = 1/s
	Curie	Ci	1 Ci = 37 GBq
Energiedosis, Kerma	Gray	Gy	1 Gy = 1 J/kg = 1 W · s/kg = 1 m ² /s ²
	Rad	rd	1 rd = 1 cGy = 0,01 Gy
Äquivalentdosis	Sievert	Sv	1 Sv = 1 J/kg = 1 W · s/kg = 1 m ² /s ²
	Rem	rem	1 rem = 1 cSv = 0,01 Sv
Energiedosisleistung oder -rate	Gray durch Sekunde	Gy/s	1 Gy/s = 1 W/kg = 1 m ² /s ³
	Rad durch Sekunde	rd/s	1 rd/s = 0,01 Gy/s
Äquivalentdosisleistung oder -rate	Sievert durch Sekunde	Sv/s	1 Sv/s = 1 W/kg = 1 m ² /s ³
	Rem durch Sekunde	rem/s	1 rem/s = 0,01 Sv/s
Ionendosis	Coulomb je kg	C/kg	1 C/kg = 1 A · s/kg
	Röntgen	R	1 R = 258 · 10 ⁻⁶ C/kg
Stoffmenge	Mol	mol	SI-Basiseinheit
Stoffmengenkonzentration		mol/l	1 mol/l = 10 ³ mol/m ³
		val/l	1 val/l = 1 mol/l
molares Volumen		l/mol	1 l/mol = 10 ⁻³ m ³ /mol
molare Masse		g/mol	1 g/mol = 10 ⁻³ kg/mol
molare Entropie		J/(mol · K)	1 J/(mol · K) = 1 kg · m ² /(s ² · mol · K)
molare innere Energie		J/mol	
Volumenkonzentration*		l/l oder l/m ³	
Stoffmengenanteil**, Molenbruch		l	
Massenanteil**, Massenbruch		l	
Volumenanteil**, Volumenbruch		l	
Massenkonzentration***, Fluidichte***		kg/l oder g/l	1 kg/l = 10 ³ kg/m ³
Teilchenzahlkonzentration		l/m ³	

* Volumenanteil genannt, wenn der Mischvorgang ohne Volumenveränderung erfolgt

** Der Anteil kann auch in Prozent (1% = 1/100) oder Promille (1‰ = 1/1000) angegeben werden.

*** „g/(100 ml)“ nicht „%“ und „mg/(100 ml)“ nicht „mg-Prozent“ nennen (DIN 1310)

1.4 Rechtsvorschriften, Richtlinien und Normen

Gesetz über Einheiten im Messwesen

vom 2. Juli 1969 (BGBl. I S.709) in der Fassung der Bekanntmachung vom 22. Februar 1985 (BGBl. I S. 408).

Ausführungsverordnung zum Gesetz über Einheiten im Messwesen

vom 13. Dezember 1985 (BGBl. I S. 2272) und

Änderungsverordnung vom 22. März 1991.

Gesetz über das Mess- und Eichwesen

(Eichgesetz) in Neufassung vom 23. März 1992 (BGBl. I S. 711 bis 718).

Richtlinie 80/181/EWG

des Rates über Einheiten im Messwesen vom 20. Dezember 1979 (Abl. Nr. L 39/40 vom 15. Dezember 1980), zuletzt geändert durch Richtlinie 89/617/EWG.

DIN 1301 Teil 1, 12.85

Einheiten, Einheitenamen, Einheitenzeichen

DIN 1301 Teil 1 Beiblatt 1, 04.82

Einheiten; Einheitenähnliche Namen und Zeichen

DIN 1301 Teil 2, 02.78

Einheiten; Allgemein angewendete Teile und Vielfache

DIN 1301 Teil 3, 10.79

Einheiten; Umrechnungen für nicht mehr anzuwendende Einheiten

DIN 1304 Teil 1, 03.89

Formelzeichen; Allgemeine Formelzeichen

DIN 5493 Teil 1, Entwurf 08.91

Logarithmische Größen und Einheiten

ISO 1000: 1981

SI units and recommendations for the use of their multiples and of certain other units

ISO 31-0 bis ISO 31-XIII

(enthalten Grundsätze zu Größen und Einheiten sowie Einheiten für spezielle physikalische Größen)

2 MESSEN IM UMWELTSCHUTZ

Nur ein kleiner Teil der gesamten Messtechnik, der sich im wesentlichen mit der Ermittlung von Stoffkonzentrationen, Stofffrachten und Intensitäten befasst, ist Gegenstand dieser Vorlesung. Obwohl damit nur ein Ausschnitt behandelt wird, ergeben sich aufgrund der extremen Bandbreite der zu ermittelnden Werte in vielen Fällen erhebliche Schwierigkeiten, die in anderen Fachbereichen nicht auftreten. Im folgenden Kapitel werden grundsätzlich nur die Messverfahren und Techniken beschrieben, die sich mit Hilfe physikalisch oder physikochemischer Verfahren ermitteln lassen. Auf biologische, toxikologische oder auf nasschemische Verfahren wird nicht eingegangen.

2.1 Aufgaben der Messtechnik im Umweltschutz

- Beschreibung und Quantifizierung eines natürlichen oder technisch veränderten Zustands (z.B. Gewässerqualität, Abfluss, ...)
- Beschreibung von Zustandsveränderungen oder Trends/Vorhersage zukünftiger Zustände
- Beschreibung und Quantifizierung des (dynamischen) Verhaltens von Systemen
- Ermittlung der Wirkung von Ereignissen
- Planung von (technischen) Maßnahmen
- Kontrolle von Maßnahmen
- Quantifizierung technischer Systeme
- Bestimmung von Leistungsparametern technischer Anlagen und Geräte

2.2 Messgrößen der Umweltmesstechnik

- Stoffkonzentration (→ Toxizität) → NO₃, CKW, PBSM, NO_x, anthropogen
oder natürlich erhöhte O₃, CO₂, CH₄,
CaCO₃
- Stofffrachten (Strömung → Schädigung)
- Temperatur → Einfluß auf alle natürlichen Prozesse
- Intensitäten (Strahlung, Schall) → Strahlung: α , β , γ , UV; Energie, λ
→ Schall: Amplitude und Frequenz
- elektrische und magnetische Felder → Amplitude und Frequenz

2.3 Größenbereiche für Umweltmessungen

Räumliche Skalen:

- Global
z.B. Klima, Meeresströmungen - *weltweit*

- Regional
z.B. Ausbreitung von Luftschadstoffen, Transport von Schadstoffen in
Flussströmungen

- *Tausende von Kilometern*

- Großräumig
z.B. Schadstofftransport im Grundwasser - *Kilometer*

- Kleinskalig
z.B. Stofftransport in Böden, technische Anlagen, Laboruntersuchungen

- *wenige Meter, Zentimeter*

- Mikroskalig
z.B. bakterieller Schadstoffabbau, Diffusionsprozesse

- *Millimeter, Mikrometer*

- Molekulare Skala
z.B. chemische Reaktionen

Zeitliche Skalen:

- Klimaveränderungen, Meeresströmungen, Schadstoffablagerungen

- *Jahrhunderte bis Jahrtausende*

- Schadstofftransport im Grundwasser, Vegetationsveränderungen, Abbau
anthropogener Schadstoffe - *Jahrzehnte bis Jahrhunderte*

- Transport von Luftschadstoffen, Schadstofftransport in Fließgewässern, Stofftransport
in Böden, aerober Schadstoffabbau - *Jahre bis Jahrzehnte*

- Wirkungen lokaler Unfälle, Niederschlagsereignisse - *Tage bis Monate*

- Technische Prozesse (z.B. Abwasserreinigung) - *Minuten bis Tage*

- Vermischungsvorgänge - *Sekunden bis Stunden*

- schnelle technische Vorgänge (z.B. Verbrennung) - *Millisekunden bis Sekunden*

- chemische Reaktionen - *Mikrosekunden bis ...*

3 MESSUNG ELEKTRISCHER GRÖßEN

3.1 Messumformer

Unter Messumformern versteht man im einfachsten Fall Bauelemente oder aber Geräte, die eine physikalische Größe in eine elektrische umformen. Diese Umwandlung bietet folgende Vorteile:

- die Registrierung kann automatisiert und von der Messung räumlich getrennt erfolgen
- das Messsignal kann elektronisch verstärkt werden
- durch elektronische Regelung kann die Messanordnung dem jeweiligen Problem gut angepasst werden
- es können mehrere Messungen gleichzeitig erfolgen.

Herzstück einer Messumformung ist ein physikalischer oder chemischer Wandler (Sensor).

Dabei unterscheiden wir zwischen aktiven und passiven Wandlern.

- **Aktive Wandler** erzeugen eine elektrische Größe.
- Bei den **passiven Wandlern** hängt das bereits vorhandene elektrische Signal von einer chemischen oder physikalischen Größe ab.

Zu den aktiven Wandlern gehören alle Elemente, die durch Induktion, den piezoelektrischen Effekt, Seebeck-Effekt oder den Photoeffekt ein elektrisches Signal erzeugen. Als Beispiele können Thermoelemente, Photodioden oder Generatoren genannt werden.

Als passive Wandler fungieren Widerstandselemente (Heiß-, Kaltleiter), Winkelgeber in Form von Potentiometern (Windfahne) und kapazitive Geber (Druckmessung durch Änderung des Plattenabstands, Feuchtigkeitsmesser durch Änderung der relativen Dielektrizitätszahl).

3.2 Signalübertragung, -wandlung und Fehler

Elektrische Signale können auf verschiedene Weise übertragen werden, z.B:

für analoge Signale als:

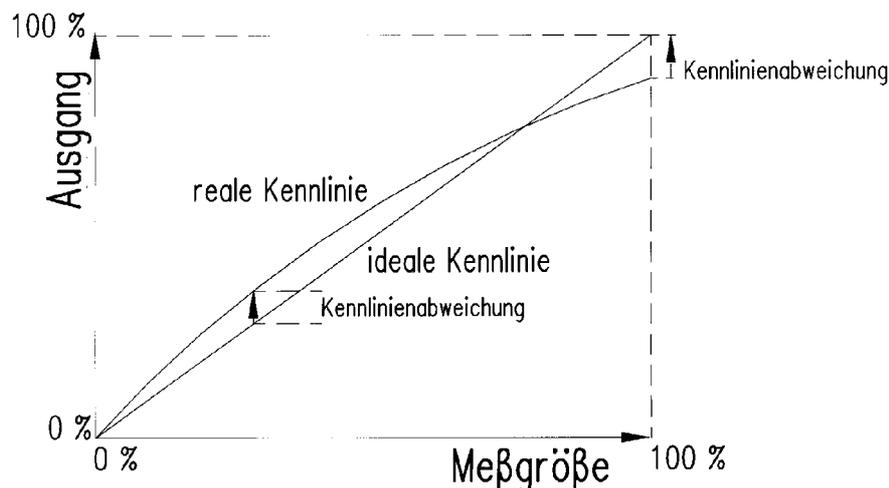
- **Spannungen** (0-1V, 0-10V, +/-5V): Diese Methode ist jedoch stöempfindlich gegenüber Störspannungspulsen und des weiteren nur für kurze Übertragungswege geeignet.
- **Ströme:** bieten den Vorteil, dass lange Übertragungswege möglich sind, elektrische Störsignale sich nicht auswirken, Kabelbrüche erkennbar sind (falls das Signal "kein Strom" nicht definiert ist). Genormt sind die Messbereiche 0 - 20 mA und 4 - 20 mA. Letzteres Signal erlaubt die Erkennung von Kabelbrüchen, da es ein Signal 0 mA nicht als reguläre Information gibt. Es besteht allerdings nach wie vor eine Empfindlichkeit gegen Magnetfelder, da diese Ströme induzieren können.

für digitale Signale als:

- **Frequenz.** Dabei ist allerdings eine Rückwandlung erforderlich. Nachteilig ist, dass diese Übertragung i.A. nicht direkt rechnerfähig ist.
- die **serielle Übertragung** liefert über eine Leitung eine codierte Signalfolge ((0,1)-Pulse). Es ist also eine anschließende Decodierung nötig. Einkoppelnde elektrische Pulse verfälschen u.U. das Signal.
- dies wird vermieden bei der **parallelen Übertragung**, die aber der Anzahl n der bits entsprechend n Leitungen benötigt.
- **digital-optische Übertragungen** (Lichtleiter) schließlich sind völlig unempfindlich gegen elektrische oder magnetische Einflüsse.
- **Funk**

3.3 Kennlinienfehler

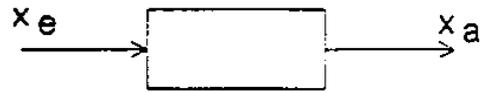
Durch Kennlinienfehler des Messumformers kommt es zu fehlerhafter Zuordnung Messgröße \rightarrow Ausgangssignal. Die Abweichung kann die reale Kennlinie parallel zur idealen verschieben, so dass der Fehler rechnerisch durch Addition eines Gliedes behoben werden kann. Es können aber auch andere Fehler auftreten (siehe Abbildung), so dass die reale Kennlinie die ideale Kennlinie zwar in einzelnen Punkten schneidet, im übrigen aber eine rechnerische Kompensation im allgemeinen nur näherungsweise möglich ist.



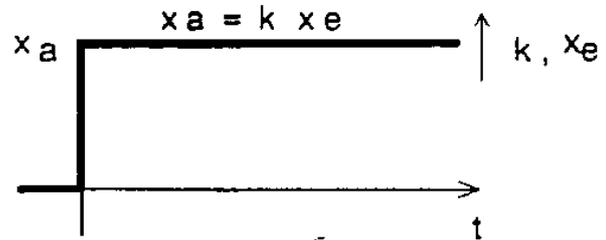
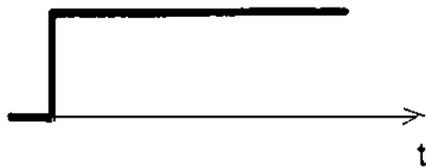
Kennlinienverlauf bei Nullpunktseinstellung

Messumformer lassen sich auch zur gezielten Veränderung des Übertragungsverhaltens von Messsignalen nutzen, wie in der folgenden Abbildung verdeutlicht wird.

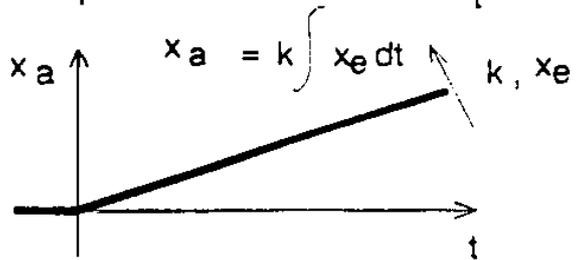
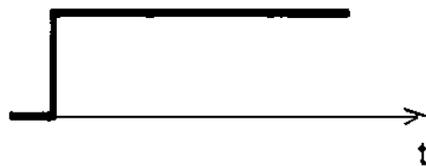
Allgemeines Übertragungsglied



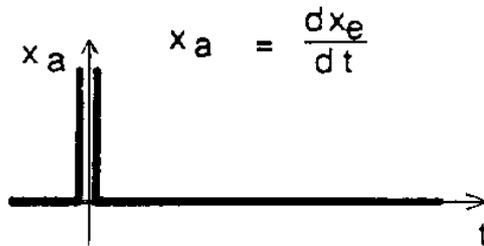
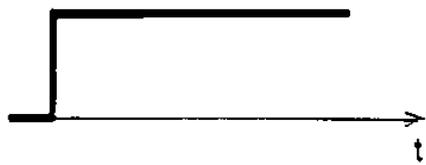
x_e Proportionales Verhalten



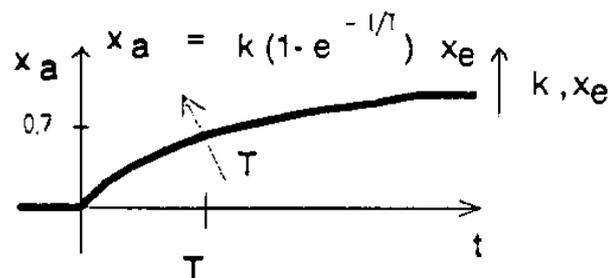
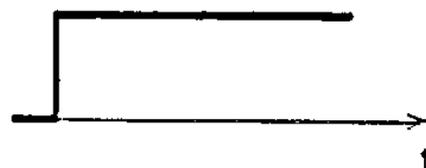
x_e Integrales Verhalten



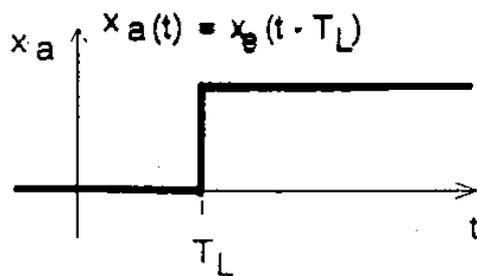
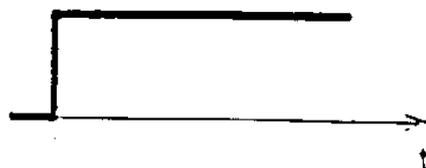
x_e Differentielles Verhalten



x_e Verzögerungsverhalten



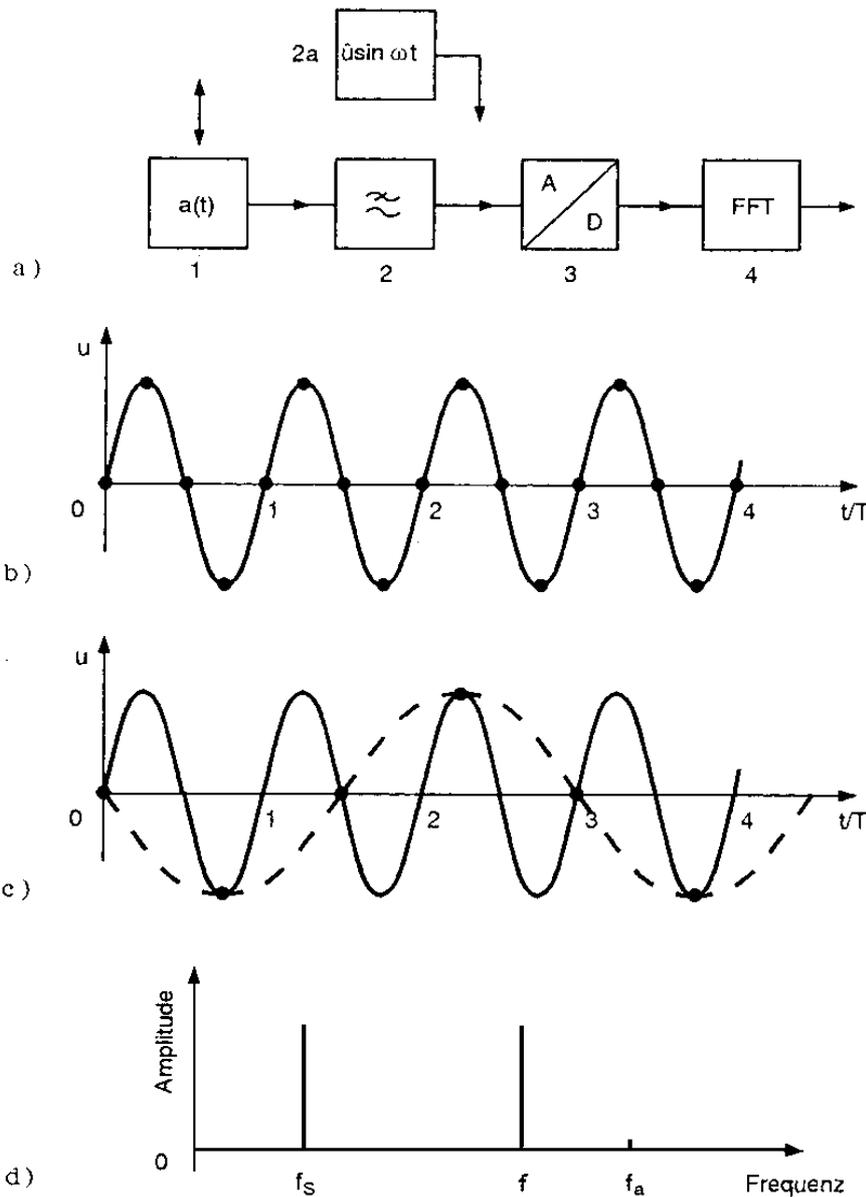
x_e Laufzeitverhalten



Grundformen des Übertragungsverhaltens

3.4 Mindestmessfrequenz bei zeitlich variablen Größen (Abtasttheorem)

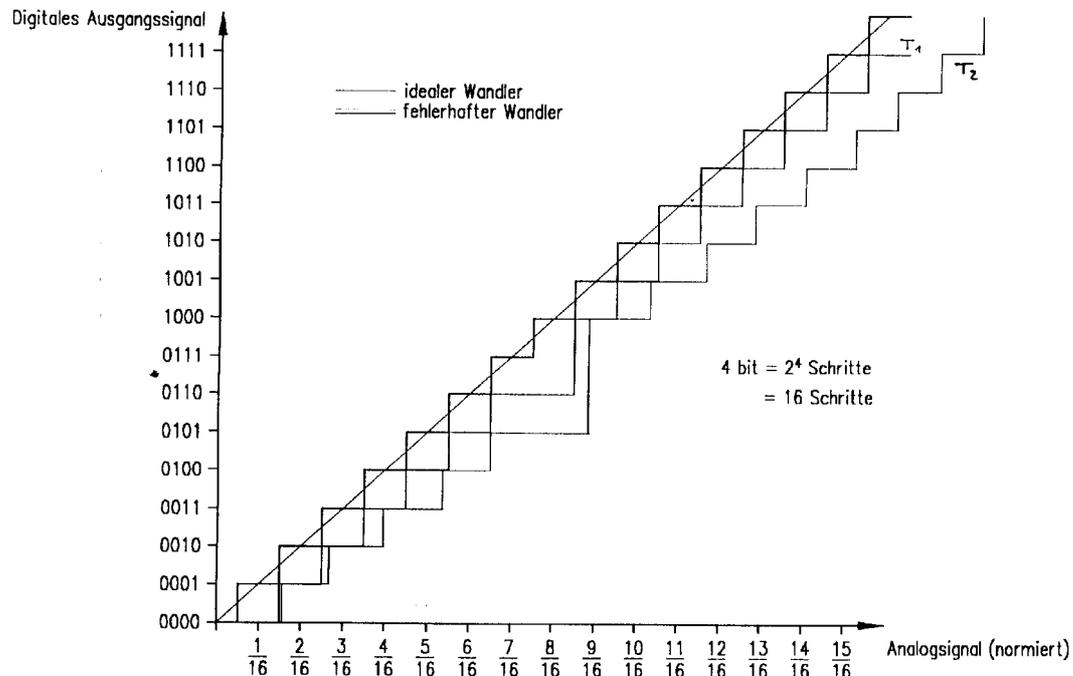
Zur Bestimmung der Frequenz eines Signals muß die Messfrequenz größer als die doppelte Signalfrequenz $f_m > 2f_s$ sein (bei unendlich langer Messdauer).



Aliasing-Effekt. Durch eine zu geringe Abtastfrequenz des Sinussignals wird eine Funktion zu geringer Frequenz vorgetäuscht c).

3.5 A/D-Wandler; D/A-Wandler

Sie wandeln analoge in digitale bzw. digitale in analoge Signale um. Technisch kann dies auf verschiedene Weise geschehen (siehe Literatur).



Kennlinien von idealen und realen A/D-Wandlern (Beispiel 4bit-Wandler)

A/D-Wandler können Quellen von Messabweichungen sein. Von den hier dargestellten Stufenfunktionen als Ausgangssignal des kontinuierlichen Eingangssignals ist nur die oberste Stufenfunktion korrekt, die anderen beiden (T_1 und T_2) zeigen Versetzungen und Verschiebungen infolge Nullpunktversatz und fehlende Bitfolge. Die Kennlinienfehler moderner A/D-Wandler sind sehr gering (i.A. <1 bit). Für messtechnische Zwecke werden 12 - 16 bit-Wandler eingesetzt ($2^{12} = 4096$ bis $2^{16} = 65536$ Schritte) eingesetzt.

4 DIE MESSUNG DER LÄNGE

4.1 Allgemeines

Die Länge ist eine geradezu alltägliche Größe. Universell betrachtet erstreckt sich ihr Umfang über einen buchstäblich astronomischen Bereich:

Durchmesser des Elektrons: 10^{-15} m

Durchmesser des überschaubaren Universums: 10^{26} m

Das ist ein Verhältnis der Durchmesser von $1:10^{41}$!

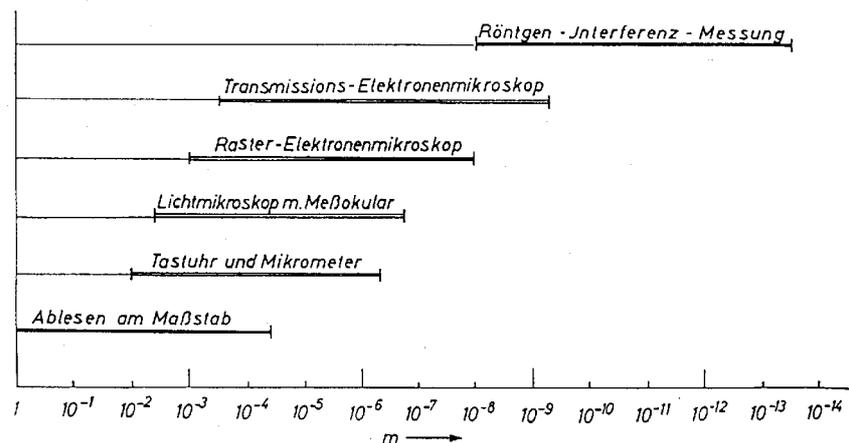
Die Volumina trennt folglich ein Faktor von 10^{123} !

Die Längenmessung ist in den meisten Wertebereichen nicht direkt möglich, obwohl uns diese Messweise am geläufigsten ist (z.B. mit einem Lineal oder Maßband). In den meisten Fällen läßt sich eine Länge jedoch nur indirekt über Wechselwirkungen (z.B. eines Elektrons mit einem Röntgenquant) oder über andere indirekte Messverfahren wie z.B. bei astronomischen Distanzen der Rotverschiebung der Spektren die sich aus der Galaxienflucht ergibt.

Die Einheit der Länge ist das Meter. Das Meter ist heute **nicht mehr über das Urmeter in Paris** definiert. In einer neuen Definition trägt man der Speziellen Relativitätstheorie Rechnung, wonach die **Lichtgeschwindigkeit** eine absolute Größe ist und somit das Meter auch über die Lichtgeschwindigkeit (und die Zeit) definiert werden muß (siehe auch SI-Faltblatt der Physikalisch-technischen Bundesanstalt PTB).

Als Meter definiert ist die Strecke, die das Licht in 1/299 792 458 s durchläuft.

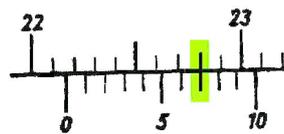
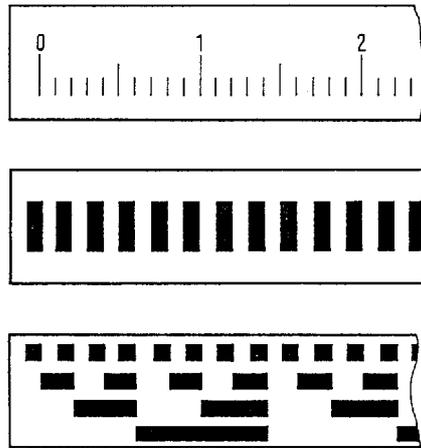
Entsprechend unterschiedlicher Größenordnungen der Distanzen werden unterschiedliche Verfahren zur Messung herangezogen:



Übersicht über Methoden zur Längen- und Dickenmessung für den Bereich Femtometer (10^{-15} m) bis Meter

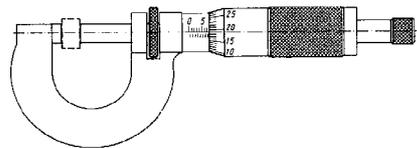
4.2 Direkte Messung

Strichmaßstäbe



Gemessener Wert: 22,7

Schieblehren sind eingerichtet mit einem Nonius, dessen Skala einen Teilstrichabstand von $9/10$ Millimeter aufweist. Wird eine derartige Skala um $1/10$ mm gegenüber der Hauptskala verschoben, kommt der erste Nonius-strich auf dem ersten Strich der Hauptskala zu liegen (da deren gegenseitiger Abstand gerade ein $1\text{mm} - 9/10\text{mm} = 1/10\text{mm}$ beträgt). Damit sind mit einfachsten Mitteln Längenmessungen auf Zehntelmillimeter sicher messbar.



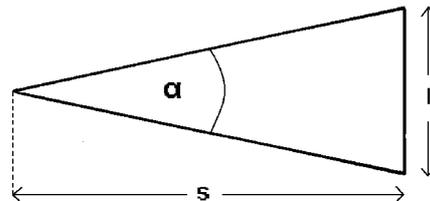
Mikrometerschraube

Die Längenmessung wird umgeformt in kombinierte Längen- und Winkelmessung. Durch die kleine Ganghöhe der Schraube wird eine winzige Längenänderung in einen merklichen und damit messbaren Winkel an der Schraube umgeformt.

4.3 Indirekte Messung

4.3.1 Basislattenmessung

Der Abstand s zwischen Standpunkt und Messlatte läßt sich berechnen sofern die Länge l der Messlatte und der Winkel α des gleichschenkligen Dreieckes bekannt ist. Dieses Prinzip findet vor allem im Vermessungswesen Anwendung.



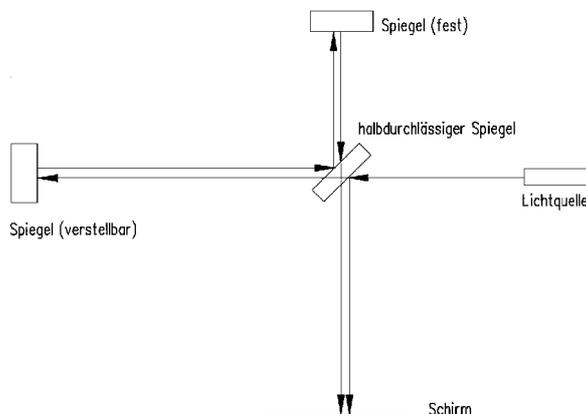
$$s = \frac{l}{2} \cot \frac{\alpha}{2}$$

$$s = \cot \frac{\alpha}{2} \quad \text{für } l=2m$$

s in m

4.3.2 Interferometer

Zur Messung kleinster Längen kann die Wellenlänge λ von sichtbarem Licht herangezogen werden ($\lambda = 380$ bis 780 nm). Das Prinzip beruht darauf, Lichtwellen um Beträge ihrer Wellenlänge zu verschieben und dabei zu überlagern, so dass in regelmäßigen Abständen konstruktive und destruktive Interferenz auftreten. Am bekanntesten ist das Michelson-Interferometer.



Michelson Interferometer

Das Prinzip des Michelson-Interferometers: Das von einer monochromatischen Lichtquelle ausgesandte Licht trifft auf einen halb-durchlässigen Spiegel, an dem ein Teil des Lichts um 90° auf einen Schirm reflektiert wird. Durch den Gangunterschied kann durch unterschiedliches Positionieren des verstellbaren Spiegels konstruktive und destruktive Interferenz der beiden Lichtstrahlen auf dem Schirm hervorgerufen werden. So sind Längenunterschiede von $\lambda/2$ (Größenordnung 10^{-7} m) bequem und sicher messbar. Da größere Messstrecken entsprechend viele Interferenzen hervorrufen und ein Abzählen äußerst zeitraubend wäre, verwendet man anstelle des Schirms heute Photozellen, die das Abzählen in vertretbarer Zeit elektronisch registrieren.

4.3.3 Laufzeit

Bei der Laufzeitmessung wird ein kurzer Impuls (Schall, Elektromagnetische Strahlung) ausgesandt und das Reflexionssignal ein Zeitintervall Δt später empfangen. Aus Δt und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit v lässt sich dann die zurückgelegte Wegstrecke errechnen.

Verwendete Wellen sind:

- Ultraschall (Temperatur-, Druck-, Feuchte- abhängig)
- Licht (EM-wellen)



$$s = \frac{v}{2} \cdot \Delta t$$

Messzeiten z.B. für Licht: $s = 1m \Rightarrow \Delta t = 6,66ns$

$$s = 0,1m \quad \Delta t = 666ps$$

Die Auflösung dieser Methode ist bedingt durch die endliche Steigung des Pulses (Schwellwert).

4.4 Triangulation/Global Positioning System

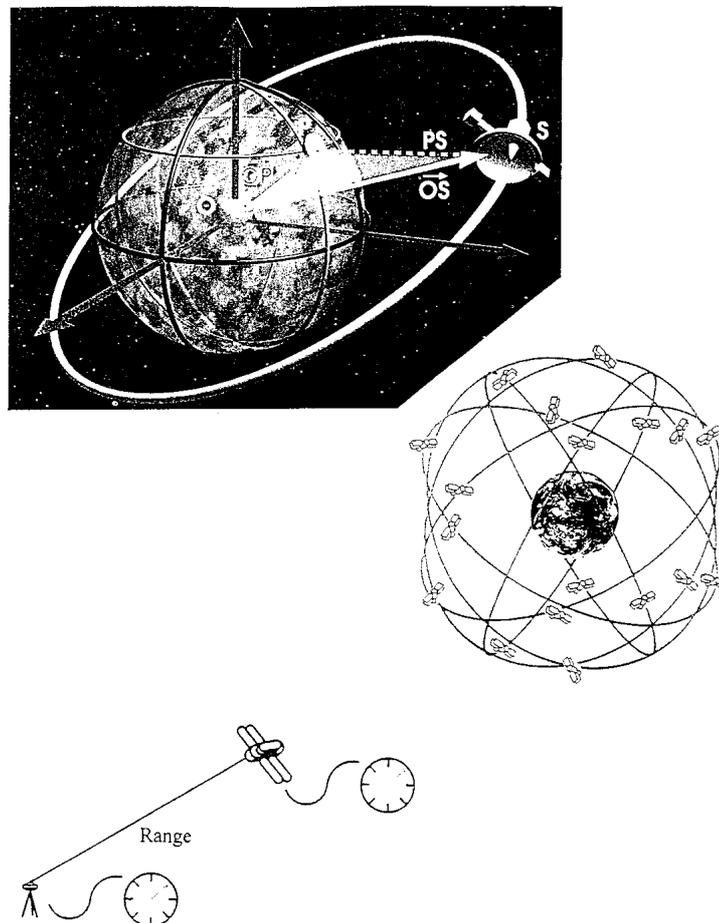
Bei der Triangulation berechnet man seine Position indem man die Entfernungen zu bekannten Fixpunkten bestimmt (deren Entfernung/Stellung von-/zueinander bekannt ist).

Das GPS bestimmt die Position auf der Erde, indem die Entfernung der Empfangsstation (Messpunkt) zu 2 (oder mehr) geostationären Satelliten bestimmt wird. Dieses Verfahren läßt eine sehr exakte Bestimmung des Standortes auf der Erde zu:

Kommerzielle Versionen auf einige m genau (künstlich unscharf gemacht)

Militärische Version auf wenige dm genau

Theoretisch erreichbare Genauigkeit: wenige mm



Schema des GPS

5 MESSUNG VON STOFFEIGENSCHAFTEN

5.1 Die Dichte

Die Dichte ρ eines Festkörpers, einer Flüssigkeit oder eines Gases ist definiert als Masse m des Körpers bezogen auf dessen Volumen V

$$\rho = \frac{m}{V}$$

Stoffe liegen jedoch nicht nur in den drei Aggregatzuständen vor, sondern auch in unterschiedlichen Formen. So kann ein Festkörper sowohl als größeres Aggregat (z.B. Eisenbarren) als auch zerkleinert (z.B. als Pulver) vorliegen. Dieser Umstand gestaltet die Bestimmung der Dichte nicht eben einheitlich, da je nach Aggregatzustand und Form die Masse und das Volumen anders ermittelt werden müssen. Wir beschränken uns hier daher auf einige repräsentative Verfahren.

5.1.1 Festkörper

Die Bestimmung der Masse geschieht durch Wägung. Die Volumenbestimmung kann bei geometrisch einfachen Formen direkt über eine Maßstabsmessung ermittelt werden. Ist dies nicht der Fall (unregelmäßige Form), taucht man den Körper in eine Flüssigkeit und misst in einem Messzylinder den scheinbaren Volumenzuwachs der Flüssigkeit. Diese Methode der Volumenbestimmung funktioniert allerdings nur, wenn es sich bei dem Prüfobjekt um einen porenlosen Körper handelt. Bei Kreide würde dieses Verfahren beispielsweise falsche Ergebnisse liefern, da in den Poren Wasser gespeichert wird.

Auch das Volumen pulverisierter Körper läßt sich so ermitteln. Man greift dabei auf Flüssigkeiten zurück, die gut benetzen und den eingebrachten Stoff nicht lösen, also z.B. organische Flüssigkeiten wie Alkohol oder Benzol.

Auf dem PRINZIP DES ARCHIMEDES (300 v. Chr.) beruht die hydrostatische Waage. Der Auftrieb eines in eine Flüssigkeit getauchten Körpers ist gleich der Gewichtskraft der verdrängten Flüssigkeitsmenge. Die Gewichtskraft F_{Luft} des Körpers in Luft ist

$$F_{Luft} = \rho_{Körper} \cdot V \cdot g$$

die des Körpers in Flüssigkeit

$$F_{Fl} = [\rho_{Körper} \cdot V \cdot g] - [\rho_{Fl} \cdot V \cdot g] = [\rho_{Körper} - \rho_{Fl}] \cdot V \cdot g$$

Die verdrängte Flüssigkeitsmenge ist als V bezeichnet, g ist die Erdbeschleunigung. Ist die Dichte der Flüssigkeit bekannt, ergibt sich die gesuchte Dichte $\rho_{Körper}$ aus Quotientenbildung:

$$\frac{F_{Luft}}{F_{Fl}} = \frac{\rho_{Körper} \cdot V \cdot g}{[\rho_{Körper} - \rho_{Fl}] \cdot V \cdot g} = \frac{\rho_{Körper}}{\rho_{Körper} - \rho_{Fl}}$$

Die Bestimmung der Dichte bei Festkörpern mit Hilfe der verdrängten Flüssigkeitsmenge ist allerdings nur bei porenlosen Körpern möglich. Bei Kreide beispielsweise, einem Stoff mit hoher Porosität, gilt das nicht. Hier verfälscht das im Porenraum eingeschlossene Gas (i.A. Luft) das Messergebnis.

5.1.2 Flüssigkeiten

Die Dichte von Flüssigkeiten läßt sich ebenfalls durch Wägung und Volumenmessung direkt bestimmen. Ist die Dichte eines Festkörpers bekannt, kann auch hier die hydrostatische Waage eingesetzt werden, in dem man einfach nach $\rho_{\text{Flüss}}$ auflöst.

Eine andere Art der Auftriebsmessung stellen die aräometrischen Methoden dar. Sie bedienen sich ebenfalls eintauchender Körper. Das Skalenaräometer stellt eine besonders schnelle Methode dar, um die Dichte in meist ausreichender Genauigkeit zu ermitteln. Ein spindelförmiger Eintauchkörper ist an seinem oberen Ende mit einem Maßstab versehen, der in Einheiten der Dichte geeicht ist. An dem Teilstrich, bis zu dem der Körper in die zu vermessende Flüssigkeit einsinkt, liest man die Dichte ab.

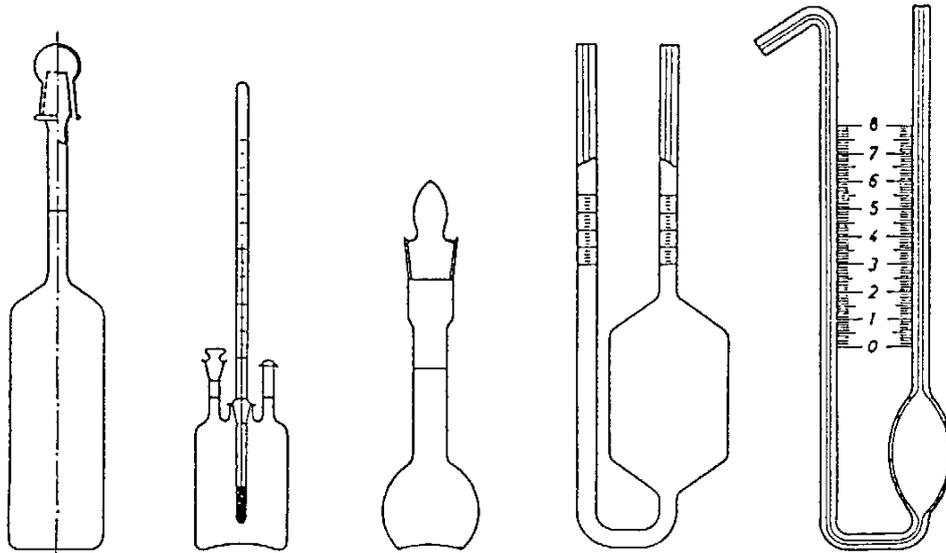
Wird das Volumen im Bereich der Skala des Aräometers im Vergleich zum Restvolumen des Messgerätes sehr klein gehalten, erreicht man eine hochauflösende Skalierung, mit der hochpräzise Messungen möglich sind. Nachteil dabei ist allerdings, dass dann nur ein geringer Dichtebereich messbar ist.

Da sich Stoffe bei verschiedenen Temperaturen unterschiedlich ausdehnen und damit auch ihre Dichte verändern, ist es zudem erforderlich eine gemessene Dichte auch mit der entsprechenden Temperaturangabe zu versehen. In diesem Zusammenhang sei nebenbei noch bemerkt, dass natürlich auch das Aräometer selbst bei Temperaturunterschieden das Volumen ändert. Dem kann aber durch geeignete Materialwahl weitestgehend entgegengewirkt werden.

Aräometer



Besonders geeignet zur Dichtebestimmung von Flüssigkeiten sind Pyknometer. Sie bestehen aus Wägeflaschen bekannten Volumens, in welche die zu bestimmende Flüssigkeit eingebracht wird. Die genaueren Instrumente sind mit einem Thermometer ausgerüstet, um die Änderung des Gefäßvolumens durch Temperaturänderung berücksichtigen zu können. Die Messgenauigkeit kann so bis 0,01‰ gesteigert werden. Nach der Gewichtsbestimmung ergibt sich unmittelbar die Dichte.

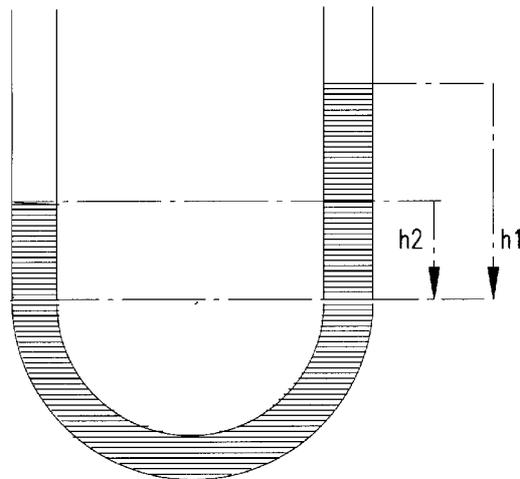


Pyknometer verschiedener Ausführungsform. Um Temperaturkonstanz zu gewährleisten, verfügen manche Pyknometer über Thermometer

Durch den Vergleich zweier Flüssigkeiten in kommunizierenden Röhren ergibt sich eine weitere Möglichkeit zur Dichtemessung zweier **nicht mischbarer** Flüssigkeiten verschiedener Dichte.

Die Flüssigkeit 1 mit bekannter Dichte übt dabei einen hydrostatischen Druck ($\rho_1 \cdot h_1 \cdot g$) auf die Flüssigkeit 2 aus und umgekehrt. Da sich das System aber in einem hydrostatischen Gleichgewicht befindet, müssen die beiden Drücke gleich groß sein. Aus der mathematischen Gleichsetzung lässt sich so die Dichte der Flüssigkeit 2 berechnen:

$$p_1 = \frac{F_1}{A_1} = g \cdot \rho_1 \cdot h_1 = g \cdot \rho_2 \cdot h_2 = p_2$$



Unterschiedliche Steighöhen in kommunizierenden Röhren von nicht mischbaren Flüssigkeiten verschiedener Dichte.

5.1.3 Gase

Auch die Dichte von Gasen läßt sich direkt, d.h. durch Volumen- und Gewichtsbestimmung, messen. Dabei geht man folgendermaßen vor:

Ein mit dem zu vermessenden Gas belüfteter Glaskolben wird unter definierten Bedingungen (Temperatur, Luftdruck) gewogen (m_{Gas}). Danach wird der Kolben evakuiert und erneut gewogen (m_{leer}). Durch ein Restvolumen ist der Kolben selbstverständlich nicht vollständig evakuiert. Dann läßt man Wasser in den Kolben einsaugen und wiegt ein drittes Mal (m_{Wasser}). Die noch im Kolben befindliche Restluft darf dabei nicht über den ursprünglichen Druck hinaus komprimiert werden. Das Volumen des ausgepumpten Gases ist dann

$$V_L = \frac{m_{\text{Wasser}} - m_{\text{leer}}}{\rho_{\text{Wasser}}}$$

die Dichte der Luft gegeben als

$$\rho_{\text{Luft}} = \frac{m_L}{V_L} = \rho_{\text{Wasser}} \cdot \frac{m_{\text{Gas}} - m_{\text{leer}}}{m_{\text{Wasser}} - m_{\text{leer}}}$$

Da Gase leicht komprimierbar sind, hängt ihre Dichte außerordentlich von der Temperatur und vom Luftdruck ab. Eine Angabe der Dichte eines Gases muß daher immer gekoppelt sein an die Angabe der genannten Größen, auf die sich die Dichte bezieht. Meist sind Temperatur und Druck angegeben unter Normalbedingungen: 0 °C, 1013,5 hPa.

5.1.4 Kontinuierliche Dichtemessung mittels γ -Absorption

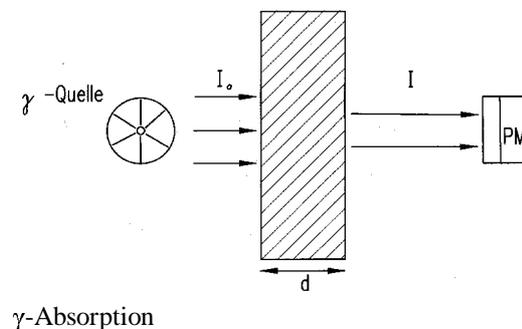
Alle bisher beschriebenen Verfahren erlauben nur eine zeitlich punktuelle Messung der Dichte. Für kontinuierliche Dichtemessungen eignet sich u.a. die Absorption von γ -Strahlung. Diese Strahlung mit definierter γ -Intensität I_0 durchstrahlt dabei das zu untersuchende Objekt, z.B. ein Rohr, das vom zu messenden Fluid durchströmt wird. Der abgeschwächte Strahl mit der Intensität I wird z.B. mit einem Szintillationsdetektor als Zählrate N der γ -Quanten gemessen. Aus dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz läßt sich dann die Dichte bestimmen (der Einfachheit halber wird die natürliche γ -Strahlung nicht berücksichtigt).

Probleme dieser Art von Dichtemessung sind u.a. die lange Messzeit für eine hohe Genauigkeit und die Sicherheit.

μ = Absorptionskoeffizient, stoffspezifische Größe, $\mu' = \mu/\rho \approx \text{const.}$

$$N = N_0 \cdot e^{-\mu \cdot t}$$

N = Zählrate mit absorbierender Masse
 N_0 = Zählrate ohne absorbierende Masse



5.2 Zähigkeit/Viskosität

5.2.1 Festkörper

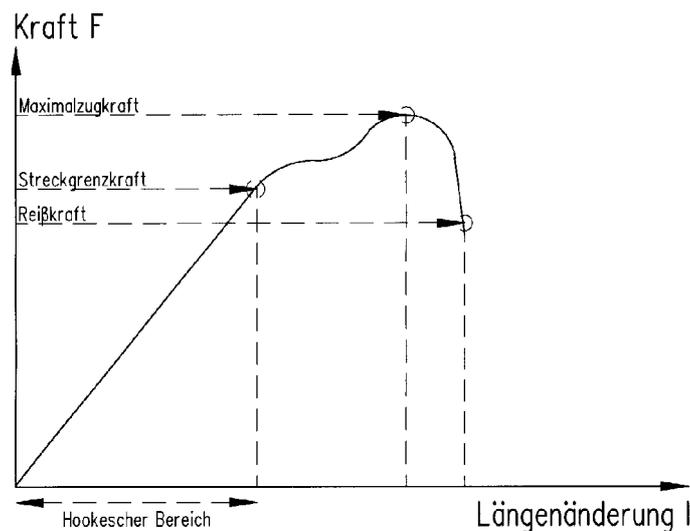
Unter dem Begriff der Zähigkeit wird die Eigenschaft eines Festkörpers verstanden, bei mechanischer Beanspruchung erst nach starker Verformung zu brechen. Unter mechanischer Beanspruchung verstehen wir dabei eine oder mehrere angreifende Kräfte auf das Werkstück. Die Kräfte führen im Werkstück zu einem Spannungszustand. Je nach dem, durch wie viele Raumrichtungen dieser beschrieben wird, spricht man von ein-, zwei- oder dreiachsigen Spannungszuständen. Das Ziehen an einem Kupferdraht stellt einen einachsigen Spannungszustand her, da der Draht durch Einschnürung in den beiden anderen Raumrichtungen fließen kann. Die Wand eines Druckbehälters ist einem zweiachsigen Spannungszustand ausgesetzt.

Je nach der Richtung angreifender Kräftepaare unterscheidet man Dehnung (oder Kompression), Scherung und Drillung. Wir betrachten die Dehnung genauer und stellen danach ein Messverfahren vor.

Solange die angreifende Kraft F nicht zu groß wird, gilt das Hookesche Gesetz:

$$\sigma = E \cdot \varepsilon$$

Darin bedeutet $\varepsilon = \Delta l/l$ die relative Längenänderung, $\sigma = F/A$ die Spannung, E der Elastizitätsmodul mit der Einheit N/m^2 . Die Längenänderung ist im Hookeschen Bereich proportional zur dehnenden Kraft. Ab der Streckgrenzkraft F_S nimmt die relative Längenänderung überproportional zu, und die Kraft erreicht schließlich ein Maximum (Maximalzugkraft F_M). Probeneinschnürung führt zu einem Kraftabfall und schließlich zur Reißkraft F_R . Die Verformungen im Hookeschen Bereich sind reversibel, darüber nicht mehr.



Angreifende Kraft beim Zerreiversuch, aufgetragen über der Längenänderung

Die Zähigkeit messen bedeutet den Elastizitätsmodul E bestimmen. Dazu müssen die Längenänderungen über den angreifenden Prüfkraften aufgenommen werden. Die Ermittlung der Längenänderung kann direkt über einen angelegten Maßstab geschehen. Meist greift man jedoch zur besseren Registrierung und Datenverarbeitung auf ein elektronisches Verfahren zurück. Dieses bedient sich so genannter Dehnungsmessstreifen (DMS). Dabei handelt es sich um in Kunststoffolie eingeschweißte Drähte oder Metallfolien, die auf den Prüfkörper fest aufgeklebt werden. Der elektrische Widerstand eines solchen DMS ist gegeben durch

$$R = \rho \cdot \frac{l}{A}$$

mit ρ als spezifischem Widerstand, l und A Länge bzw. Querschnitt des Leiters. Damit ist der Widerstand R proportional zur Längenänderung der Probe. Sein Wert wird über eine Wheatstone-Brücke bestimmt. Die Kraftmessung geschieht direkt in der hydraulischen Zugprüfmaschine mittels Öldruckmanometer. Zu beachten ist, dass die kraftübertragenden Komponenten der Maschine selbst einer Längenänderung unterliegen, was bei der Auswertung berücksichtigt werden muß. Des weiteren müssen die Enden des Prüfkörpers zur momentenfreien Lagerung in winkelbewegliche Fassungen eingespannt werden. Der Elastizitätsmodul ergibt sich dann aus der Steigung der Spannung über der Längenänderung.

5.2.2 Fluide

Die Zähigkeit von Flüssigkeiten und Gasen wird als Viskosität (η) bezeichnet. Um diesen Begriff zu verstehen, machen wir folgende Überlegung: eine reale, d.h. komprimierbare und reibende Flüssigkeit fließe durch ein zylindrisches Rohr. An Orten der Rohrachse ist die Fließgeschwindigkeit maximal, zur Rohrwand hin nimmt sie ab, um an der Wand selbst schließlich zu verschwinden. Wir zerlegen also das Strömungsprofil in differentiell dünne Hohlzylinder, die ineinander gleiten. Da die Strömungsgeschwindigkeit zur Wand hin abnimmt, muß zwischen den Schichten eine Reibungskraft F_r wirken, die proportional zur reibenden Fläche A und zum Geschwindigkeitsgefälle

$$\frac{dv}{dr}$$

ist, also

$$F_R = \eta \cdot A \cdot \frac{dv}{dr}$$

η ist die dynamische Viskosität. Ihre Dimension ist Masse Länge⁻¹ Zeit⁻¹, entsprechend die Einheit kg m⁻¹ s⁻¹.

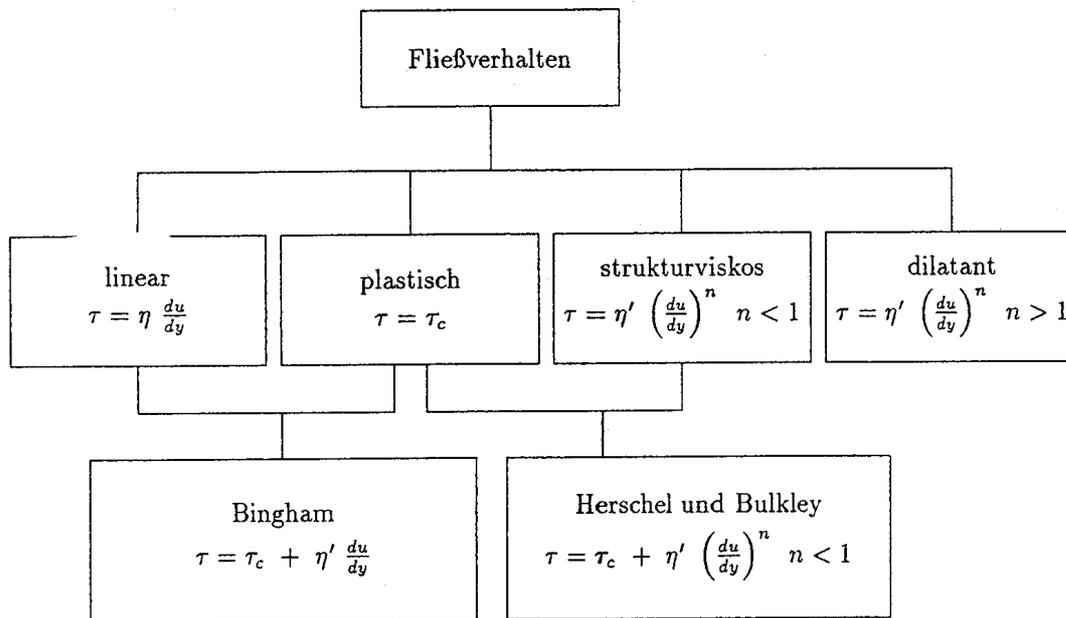
Die Messung der Viskosität erfolgt unter stationären Strömungsbedingungen durch Gleichsetzen der Reibungskraft mit entgegen gerichteten Kräften z.B. Druckkräften, Gewichtskräften, mechanischen Kräften.

Bei der Bestimmung der Viskosität ist die Temperaturabhängigkeit der Viskosität zu beachten. Sie beträgt z.B. für Öl ca. 6% pro grad Celsius Temperaturänderung:

$$\eta_{19^\circ\text{C}} = 1,06 \cdot \eta_{20^\circ\text{C}}$$

Man unterscheidet folgende Formen von Fließverhalten:

Nicht-Newtonische Fluide weisen ein nichtlineares Anwachsen der Fließfunktion auf (vgl.



Formen von Fließverhalten

Vorlesung Techn. Hydromechanik).

5.2.2.1 Kugelfallmethode

Die Kugelfallmethode beruht auf dem Kräftegleichgewicht zwischen Reibungskraft F_R einer in einer Flüssigkeit fallenden Kugel und deren Gewichtskraft F_G abzüglich Auftrieb.

Die Widerstandskraft in laminarer Strömung wird durch die Gleichung von Stokes beschrieben:

$$F_w = 3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d \cdot v$$

Die effektive Gewichtskraft der Kugel im viskosen Medium ergibt sich zu:

$$G' = V_k \cdot (\rho_k - \rho_f) \cdot g$$

Gleichsetzung (stationärer Zustand) ergibt dann:

$$3\pi\eta vd = V_k(\rho_k - \rho_f)g \quad \text{bzw.} \quad \eta = \frac{V_k(\rho_k - \rho_f)g}{3\pi d} \cdot \frac{1}{v}$$

Die Geschwindigkeit v der fallenden Kugel ist eine Funktion der Zähigkeit:

$$v = f(\eta)$$

Es bedeuten weiterhin:

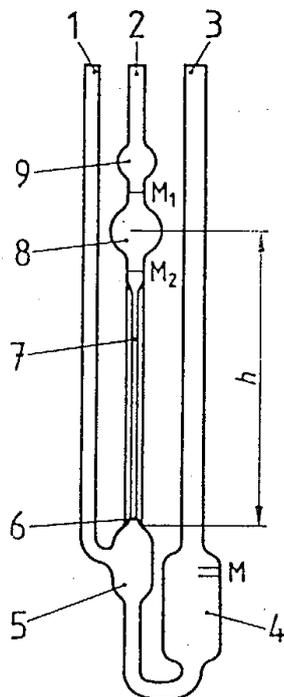
d	Durchmesser der Kugel
V_K	Kugelvolumen
ρ_K, ρ_{Fl}	Dichte der Kugel bzw. der Flüssigkeit
g	Erdbeschleunigung

Durch Messung der Fallgeschwindigkeit der Kugel kann η bestimmt werden.

Wenn die Kugel gleichmäßig fällt, wird die Strecke und die dazugehörige Zeit gemessen. Vorteile dieser Methode sind der relativ große Messbereich, die Verwendung auch bei zähen Fluiden und die Variierbarkeit der Dichte der Kugel.

5.2.2.2 Kapillar (Ubbelohde) -Viskosimeter

Um die dynamische Viskosität zu messen, greift man auf verschiedene und ihrer Wichtigkeit wegen genormte Methoden zurück.



Rohrteile (1 - 3)	
Vorratsgefäß	(4)
Niveaugefäß	(5)
Kugelkalotte	(6)
Kapillare	(7)
Messgefäß	(8)
Vorlaufkugel	(9)

Das Prinzip dieses Viskosimeters besteht in der Messung der unterschiedlichen Durchflussgeschwindigkeiten von Flüssigkeiten verschiedener Viskosität durch eine Kapillare. Nach dem Gesetz von Hagen-Poiseuille gilt:

$$V = \frac{\pi(p_1 - p_2) \cdot t}{8\eta l} R^4$$

t	=	Zeit zum Ablauf des Volumens V
l	=	Länge der Kapillare

Ubbelohde-Viskosimeter nach DIN 51 562

Da η eine Stoffkonstante ist, hängt sie nur von der Temperatur und dem Druck ab, bei der Messung müssen diese Größen also den Normbedingungen entsprechen. Gemessen wird die Zeit, die nötig ist, um ein genau definiertes Volumen der zu prüfenden Flüssigkeit durch eine

Kapillare passieren zu lassen. Da das Volumen in der Kugel 8, sowie der Radius der Kapillare 7 bekannt ist, muß also nur die Zeit gemessen werden, die die Flüssigkeit braucht, um von Marke M1 nach Marke M2 abzufließen. Diese Werte gehen nun in die Gleichung von Hagen-Poiseuille ein. Mit Hilfe der in der angegebenen Norm der verschiedenen Ubbelohde Viskosimeter detailliert aufgeführten Gerätekonstanten und der gemessenen Zeit läßt sich die kinematische Viskosität ν bestimmen. Sie ist die auf die Dichte bezogene dynamische Viskosität, also

$$\nu = \frac{\eta}{\rho}$$

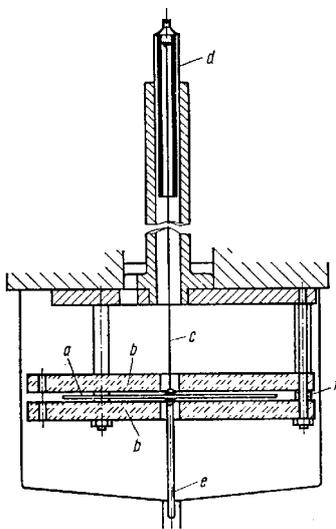
Man misst die kinematische Viskosität, um die Messung des Drucks zu umgehen. Setzt man nämlich die kinematische Viskosität in die Gleichung von Hagen-Poiseuille ein und substituiert die Druckdifferenz durch die Definition der Piezometerhöhe $h = \gamma \cdot \Delta p$, so kürzt sich die Dichte heraus, und es kann eine Gerätekonstante gebildet werden, die einzig vom Volumen des Gefäßes (8), der Höhe h und dem Kapillarradius R abhängig ist.

$$\nu = \frac{\pi \cdot g \cdot h \cdot R^4}{8 \cdot V \cdot l} \cdot t$$

Nachteilig wirkt sich bei dieser Methode aus, dass keine hochviskosen Flüssigkeiten gemessen werden können, da ansonsten die Kapillare verstopfen könnte. Andererseits sollte die Flüssigkeit aber auch nicht zu niedrigviskos sein, da sich eine Messzeit von 100 bis 300 Sekunden einstellen sollte, um Ungenauigkeiten zu vermeiden.

Des weiteren ist unbedingt darauf zu achten, dass während der Messung die Temperatur konstant gehalten wird, da $\eta = f(T)$. Bei einer Viskositätsangabe muß also auch immer die zugehörige Temperatur mit angegeben werden. Bei Öl beispielsweise beträgt die Änderung der Zähigkeit rund 6% pro °C.

5.2.2.3 Scheibenschwing-Viskosimeter (Gase)



Die Messung Die Messung der Viskosität von Gasen ist direkt nicht ohne weiteres möglich, da bei Gasen die Druckabhängigkeit und die enorme Kompressibilität hinzu kommen, die bei Flüssigkeiten eine nur untergeordnete Rolle spielen. Zur praktischen Messung greift man auf eine Messung von Coulomb und eine theoretische Abhandlung von Maxwell zurück. Man bringt eine zwischen zwei planparallelen Platten und an einem Torsionsfaden aufgehängte Scheibe zum Schwingen. Zur Messung der Viskosität misst man das Dämpfungsverhalten des zu prüfenden Gases auf die Scheibe und vergleicht dieses mit dem Dämpfungsverhalten eines bekannten Gases, z. B. Luft.

Abb.: Scheiben-Schwingungviskosimeter zur Messung der Viskosität von Gasen. *a* schwingende Scheibe, *b* feste Scheiben, *c* Torsionsdraht, *d* Aufhängung, *e* Spiegel, *f* Distanzringe

5.2.2.4 Rotationsviskosimeter

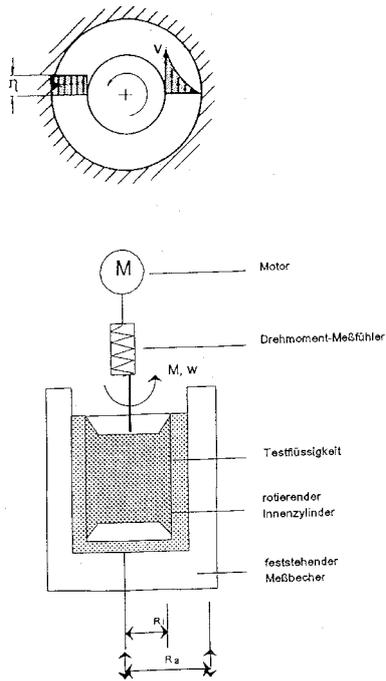
Um die Viskosität von hochviskosen Stoffen (man denke nur an Honig oder Bitumen, Teere, Fette) zu messen, bedient man sich nicht der Kapillarmethoden. Hier kommt ein Rotationsviskosimeter zum Einsatz. Im Spalt zwischen zwei koaxialen und sich gegeneinander drehenden Zylindern bildet sich in der eingebrachten Prüfliquidität eine laminare Strömung aus. Die Schubspannung in der Flüssigkeit baut ein Drehmoment auf, das an den Zylinderwänden angreift. Die Zähigkeit η ist dann gegeben durch

$$\eta = M \cdot \frac{(R_a^2 - R_i^2)}{4\pi L \omega_0 R_a^2 R_i^2} = M \cdot \text{Gerätekonstante.}$$

Hierin ist

M	Drehmoment
ω	Winkelgeschwindigkeit des rotierenden Zylinders
L	Zylinderlänge
R_a, R_i	Radius des Außen- bzw. Innenzylinders.

Die Viskositätsmessung wird also auf eine Drehmomentmessung zurückgeführt. Grundsätzlich ist darauf zu achten, dass sich die Temperatur während einer Messung nicht ändert, da die Viskosität stark temperaturabhängig ist. Durch Messung von M (bei vorgegebenen ω_0) bzw. von M/ω_0 ergibt sich η .



Rotationsviskosimeter

5.2.3 Anwendungsbereiche der verschiedenen Viskositätsmessverfahren, Wertetabellen

Viskosität [cP]	10^{-2}	1	10^2	10^4	10^6	10^8	10^{10}	10^{12}	10^{14}	Temp.-Bereich
Kugelfallviskosimeter	■		■							-60/+150
Viskowaage	■		■		■					-60/+150
Konsistometer				■		■		■		-60/+350
Rotovisko RV 2 u. RV 3		■		■		■		■		-30/+350
Rotovisko RV 1		■		■		■		■		-30/+350
Viscolester		■		■						-30/+300
Autovisco		■		■						-30/+150
Viscontrol		■		■						-30/+300
Viskosität einiger Substanzen b. 20°C	Gase	Wasser	Schmieröle	Teer	Sirup	Kitt			Bitumen	
	Fette			Seifen						
	Lacke		Druckfarben	Vergußmassen						
	Emulsionen		Thermoplaste bei 160°C			Wachse				
	■ Günst. Bereich ▨ Grenzbereich									

Anwendungsbereiche verschiedener Viskositätsmessverfahren

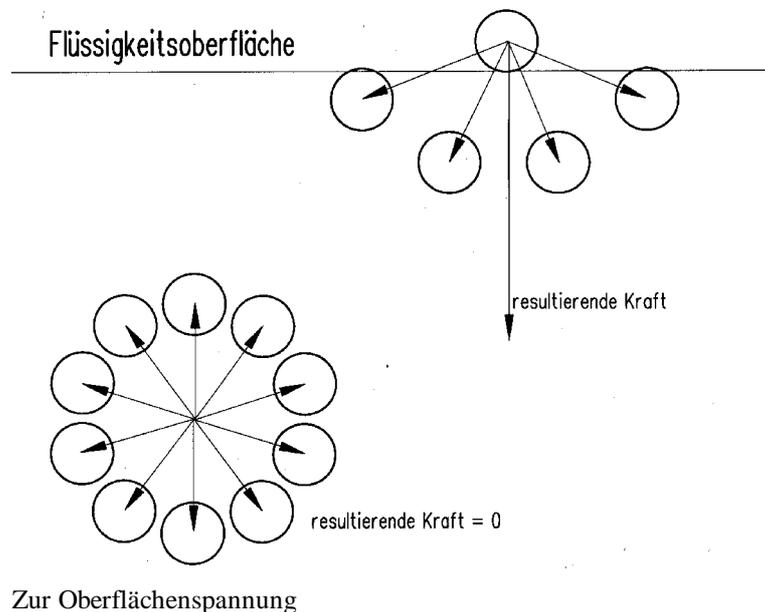
Gas	η in $\mu\text{Pa s}$	ν in $10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$
Ammoniak	9,3	12,1
Argon	21,2	11,9
Äthan	8,6	6,34
Äthylen	9,4	7,46
Azetylen	9,5	8,1
Bromwasserstoff	17,0	4,67
Butan, Iso-	6,9	2,58
Chlor	12,3	3,83
Chlorwasserstoff	13,1	7,99
Helium	18,7	105
Jodwasserstoff	17,3	2,99
Kohlendioxid	13,7	6,93
Kohlenmonoxid	16,6	13,3
Krypton	23,3	6,22
Luft	17,2	13,3
Methan	10,2	14,2
Neon	29,8	33,1
Propan	7,5	3,7
Sauerstoff	19,2	13,4
Schwefeldioxid	11,6	3,96
Schwefelwasserstoff	11,7	7,62
Stickoxid	17,9	13,4
Stickstoff	16,5	13,2
Wasserstoff	8,42	93,7
Xenon	21,1	3,58

Tabelle: Dynamische Viskosität η und kinematische Viskosität ν für verschiedene Gase

Flüssigkeit	η in mPa s	η in mPa s	ν in 10^{-6} m ² /s
	bei 20 °C	bei 0 °C	bei 20 °C
Ameisensäure	1,78		1,46
Anilin	4,40	10,2	4,31
Äthanol	1,20	1,78	1,52
Azeton	0,322	0,395	0,407
Benzol	0,648	0,91	0,737
Chlorbenzol	0,80	1,06	0,72
Diäthyläther	0,240	0,290	0,336
Dioxan	1,26		1,22
Essigsäure	1,22		1,16
Heptan	0,409	0,517	0,596
Methanol	0,587	0,820	0,742
Nitrobenzol	2,01	3,09	1,67
Olivenöl	80,8		89
Pentan, n-	0,232	0,282	0,370
Quecksilber	1,554	1,685	0,115
Rizinusöl	990	2420	1031
Schwefelkohlenstoff	0,366	0,433	2,14
Schefelsäure, konz.	29		16
Terpentinöl	1,46		1,71
Tetrachlorkohlenstoff	0,97	1,35	0,61
Toluol	0,585	0,768	0,675
Wasser	1,002	1,792	1,004
schweres Wasser	1,26		1,14
Xylol, m-	0,61	0,80	0,71
Chloroform	0,57	0,70	0,38
Glycerin	1480	12100	1170

Tabelle: Dynamische Viskosität η und kinematische Viskosität ν für verschiedene Fluide

5.3 Die Oberflächenspannung und Grenzflächenspannung



Die Moleküle einer Flüssigkeit üben aufeinander eine Anziehungskraft aus. Da ein Molekül in der Flüssigkeit vollständig von anderen Molekülen umgeben ist, heben sich die Anziehungskräfte vektoriell auf. Anders bei Molekülen an der Flüssigkeitsoberfläche; sie erfahren eine Kraftkomponente in Richtung Flüssigkeit. Soll ein Molekül von hier aus weiter angehoben werden, was nichts anderes heißt, als die Oberfläche der Flüssigkeit zu vergrößern, muß Arbeit verrichtet werden. Umgekehrt wird Energie frei, wenn die Moleküle die Möglichkeit haben, durch räumliche Umordnung die Oberfläche der Flüssigkeit weiter zu minimieren. Diese Energie heißt Oberflächenspannung und ist die Erklärung für viele eigenartige Erscheinungen in der Natur, man denke nur an Wasserläufer oder die Wassersaugfähigkeit von Schwämmen oder ganz einfach die Kugelgestalt von Tropfen.

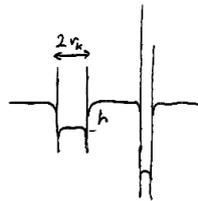
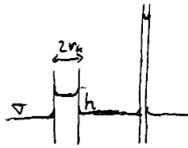
Die Oberflächenenergie ist

$$W_{Ob} = \sigma \cdot A$$

wenn σ die spezifische Oberflächenspannung der Dimension Kraft mal Weg⁻¹ (Nm⁻¹) und A die Fläche ist. W = Arbeit zur Vergrößerung der Oberfläche um ΔA .

5.3.1 Kapillare Steighöhe

Eine sehr einfache Methode zur näherungsweise Messung der Oberflächenspannung beruht darauf, dass die Steighöhe einer Flüssigkeit in einem solchen geringen Durchmesser (neben dem Durchmesser des Röhrchens) im wesentlichen von der Oberflächenspannung des Fluids abhängt. Wegen der oft relativ geringen Steighöhe und der beschränkten Ablösegenauigkeit weist die Messung insbesondere für Flüssigkeiten mit geringer Oberflächenspannung nur eine beschränkte Genauigkeit auf.



$$\sigma = \frac{h \cdot \rho \cdot g \cdot r_k}{2}$$

$$h = \frac{2 \cdot \sigma}{\rho \cdot g \cdot r_k}$$

5.3.2 Die Bügeldrahtmethode (Oberflächenspannung)

Die Messung geschieht am direktesten durch Vergrößern der Oberfläche der zu prüfenden Flüssigkeit bei gleichzeitiger Messung der dazu nötigen Kraft. Ein in einem Bügel eingespannter Platindraht von etwa 0,1 mm Dicke wird in die Flüssigkeit eingetaucht und der Bügel anschließend soweit hochgezogen (bzw. das Gefäß unter dem Bügel abgesenkt), bis die im Bügel entstandene Flüssigkeitshaut abreißt. Zur Ermittlung der Kraft F wird die Kraft am Bügel jeweils mit und ohne Flüssigkeitshaut (bei gleicher Eintauchtiefe) mit einem Kraftmesser, z.B. einer Federwaage, gemessen. Zieht man den Bügel um Δs aus der Flüssigkeit, so vergrößert sich die Oberfläche um $2b\Delta s$, was die Oberflächenenergie W um $2b\sigma\Delta s$ anhebt. Die dazu nötige Kraft beträgt $F = 2b\sigma$. Für die spezifische Oberflächenspannung σ gilt dann

$$\sigma = \frac{F}{2b}$$

oder genauer

$$\sigma = \sigma_0 - \left[l\sqrt{2\sigma_0 \rho g} - 2\sigma_0 \right] \frac{r}{l} + \left[\left(1 + \frac{\pi}{4}\right) \rho g l - 3\sqrt{2\sigma_0 \rho g} \right] \frac{r}{l}$$

$$\sigma_0 = (m_1 - m_2) \frac{g}{2l}$$

mit

m_1, m_2 = Masse Bügel mit bzw. ohne Flüssigkeit

l = Platindrahtlänge

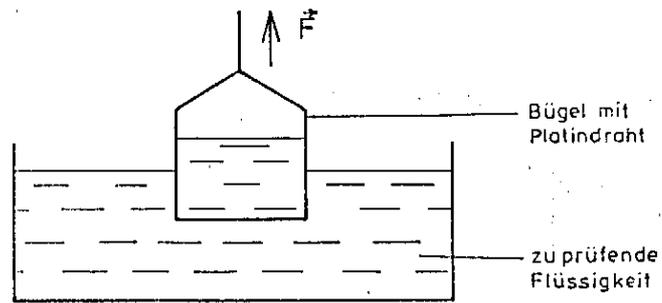
ρ = Dichte der zu untersuchenden Flüssigkeit

g = Erdbeschleunigung

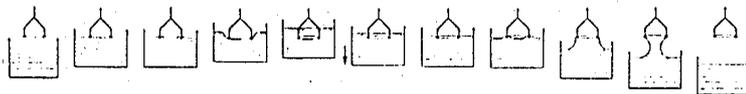
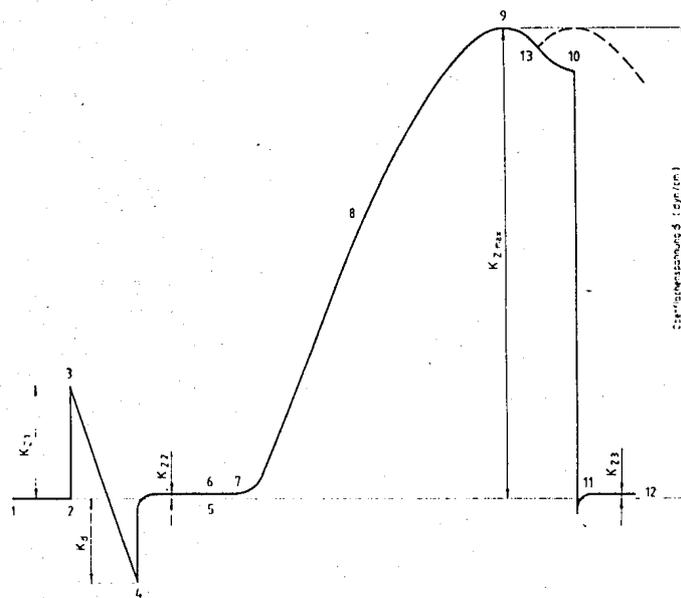
r = Radius des Platindrahtes mit $r = 0,1$ mm.

Die Messgenauigkeit beträgt ca. 1 %.

Problematisch ist bei dieser Methode die exakte Kraftmessung bzw. das exakte Ablesen am Kraftmesser. Außerdem ist es wichtig, den Testring immer gut mit Aceton zu reinigen, um Störeffekte durch Fremdstoffe zu vermeiden.



Messung der Oberflächenspannung mit der Bügeldraht-Methode



Verlauf der Oberflächenspannung

5.3.3 Blasendrucktensiometer

Beim Blasendrucktensiometer nutzt man die Abhängigkeit des Innendrucks einer Gasblase bzw. Flüssigkeitskugel von der Oberflächenspannung der umgebenden Flüssigkeit aus. Der Blaseninnendruck ist gegeben durch

$$\Delta p_{Blase} = \frac{2\sigma}{r}$$

Die Oberflächenspannung σ der Flüssigkeit ist gegeben durch

$$\sigma_0 = \frac{(p_{\max} - p_0) r}{2}$$

mit p_0 als hydrostatischem Druck und r als Blasenradius. Der max. Druck ist erreicht bei $r_{Blase} = r_{Kapillare}$ (kleinster Blasenradius).

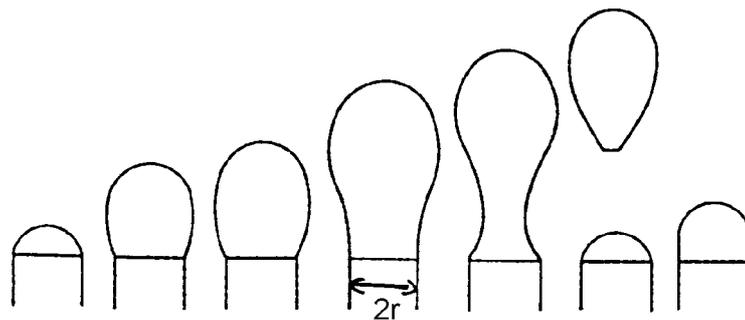


Abb: Prinzip des Blasendrucktensiometers

5.3.4 Tropfenvolumen-Tensiometer

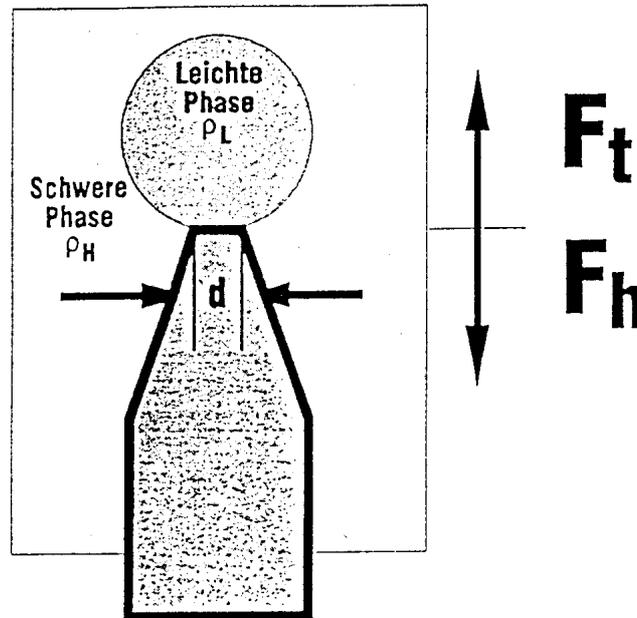
Das Tropfenvolumentensiometer zur Grenzflächenspannungsmessung erzeugt an einer Kapillarspitze einen Tropfen leichter Phase (ρ_l) im Medium einer schweren Phase der Dichte ρ_s . An der Spitze treten dann zwei Kräfte auf: eine haltende Kraft F_h , die sich aus der Oberflächenspannung ergibt und eine trennende Kraft F_t , die vom Auftrieb herrührt. Im Augenblick des Abreissens herrscht Kräftegleichgewicht:

$$F_h = 2\pi r \sigma$$

$$F_t = V_{Tropfen}(\rho_s - \rho_l) g$$

mit g als Erdbeschleunigung, V als Tropfenvolumen und σ als Oberflächenspannung. Die Oberflächenspannung ergibt sich so aus

$$\sigma = \frac{V_{\text{Tropfen}} (\rho_s - \rho_l) g}{2\pi r}$$



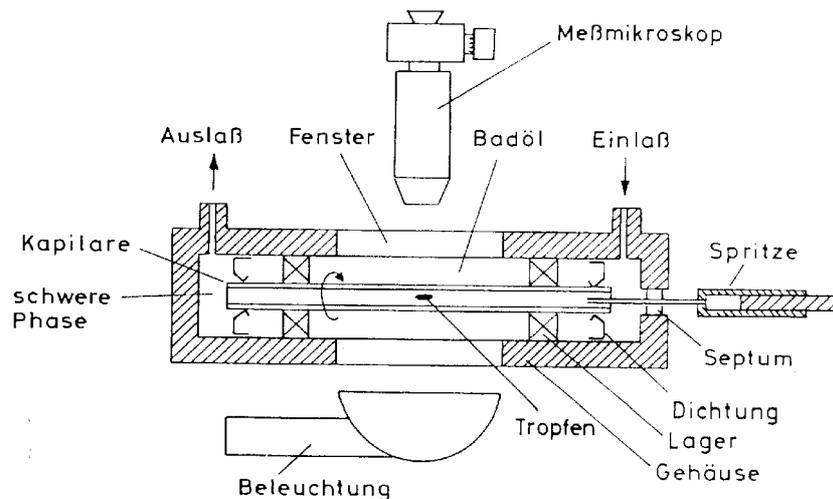
Prinzip des Tropfenvolumen-Tensiometer

5.3.5 Spinning-drop-Methode

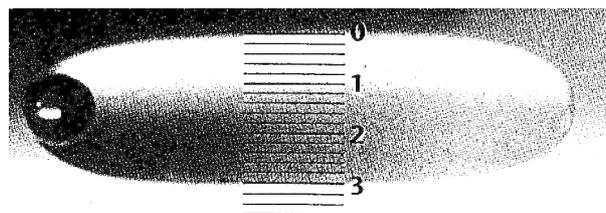
Für Oberflächenspannungen bzw. Grenzflächenspannungen $\leq 10^{-6}$ mN/m sind die bereits genannten Verfahren nicht geeignet. Eine dafür gängige und sehr einfache Methode ist diese: ein Tropfen (1-3 μl) wird in eine um die Längsachse und mit ω rotierende Kapillare eingebracht, in der sich ein Stoff schwererer Phase befindet. Der Tropfen stabilisiert sich, der Radius r des Tropfens wird gemessen. Dieser Radius ist nun ein Maß für die Oberflächenspannung, wobei der Zusammenhang zur Oberflächenspannung σ gegeben ist als

$$\sigma = \frac{1}{4} \omega^2 \Delta \rho r^3$$

mit $\Delta \rho$ als Dichteunterschied zwischen den Phasen. Vorteil dieser Methode ist die Möglichkeit zur Bestimmung sehr kleiner Grenzflächenspannungen. Die Kosten eines derartigen Gerätes belaufen sich auf ca. 15.000 •.



Aufbau einer Messung der Oberflächenspannung nach der Spinning-drop-Methode



Rotierender Tropfen im Messfeld

5.3.6 Randwinkelmethode (Grenzflächenspannung)

Ein anderes Verfahren nutzt ebenfalls die oberflächenminimierende Wirkung aus, die beim Steigen einer benetzenden Flüssigkeit in einer Kapillare sichtbar wird. Allgemein haben Grenzflächen zwischen beliebigen Stoffen eine Grenzflächenspannung σ_{ik} . Ist diese positiv, dann ziehen sich die Moleküle der Flüssigkeit untereinander stärker an als diese von der Oberfläche angezogen werden. Solche Flüssigkeiten sind auf betreffender Oberfläche nicht benetzend, und die resultierende Kraftkomponente aus Adhäsionskraft F_A und Kohäsionskraft F_K weist in Richtung Flüssigkeit (Randwinkel $\Theta > 90^\circ$). Eine benetzende Flüssigkeit dagegen weist eine Resultierende auf, die von der Flüssigkeit weg weist (Randwinkel $\Theta < 90^\circ$).

Zur Messung wird die Kapillare vom Innenradius r in das Gefäß mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gestellt. Im Falle vollkommener Benetzung gilt zwischen der Steighöhe der Flüssigkeit in der Kapillare und σ der folgende Zusammenhang:

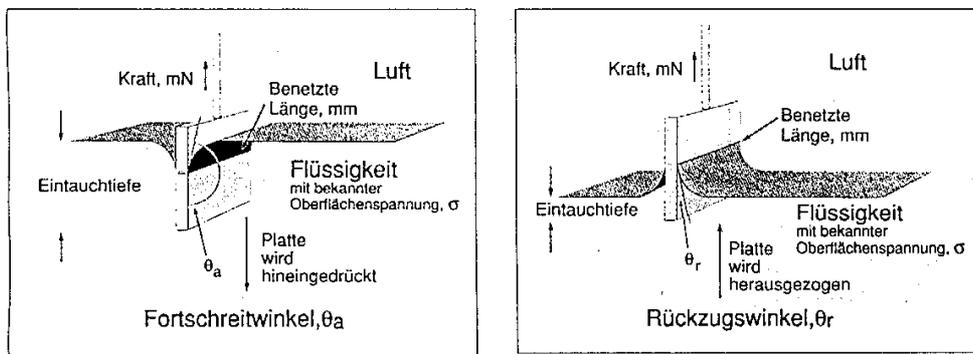
$$\sigma = \frac{1}{2}(\rho - \rho')g \cdot h \cdot r$$

ρ' ist die Dichte des Gases bzw. der Flüssigkeit zwischen Kapillarwand und der zu prüfenden Flüssigkeit. Gemessen wird die Steighöhe h von der ebenen Oberfläche im Gefäß bis zur Unterkante des Meniskus in der Kapillare.

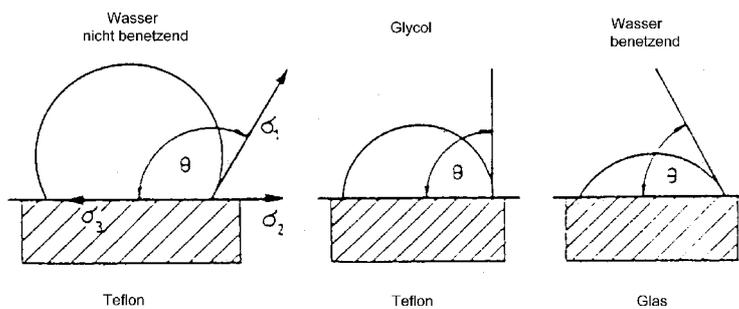
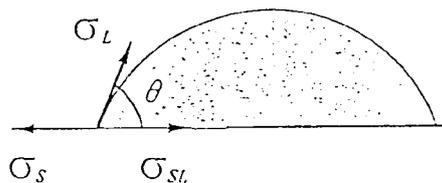
Eine weitere Möglichkeit besteht darin, den Randwinkel direkt zu messen und die Oberflächenspannung aus der Beziehung

$$\sigma = \frac{F}{l \cdot \cos\Theta}$$

zu bestimmen (siehe Abbildung).



Bestimmung des Randwinkels mittels in die Flüssigkeit getauchter bzw. herausgehobener Platte. Die Länge l ist die benetzte Länge in mm, die Kraft wird in mN gemessen.



Stoff	σ in N/m
Anilin	0,0433
Äthanol	0,0223
Azeton	0,0233
Brom	0,0415
Bromoform	0,0317
Benzol	0,0289
Chlorbenzol	0,0333
Chloroform	0,0273
Chlortoluol, m-	0,0334
Diäthyläther	0,0171
Dioxan	0,0354
Essigsäure	0,0274
Glycerin	0,0657
Heptan	0,0203
Hexan	0,0184
Methylalkohol	0,0226
Nitrobenzol	0,0433
Oktan	0,0218
Pentan, n-	0,0160
Petroleum (0 °C)	0,0289
Propylalkohol, Iso- n-	0,0214 0,0237
Quecksilber	0,465
Salzsäure (10%)	0,073
Schwefelkohlenstoff	0,0322
Terpentinöl	0,0551
Tetrachlorkohlenwasserstoff	0,0268
Toluol	0,0285
Wasser (0 °C) (20 °C) (50 °C) (100 °C)	0,0756 0,0727 0,0678 0,0588
Xylol, m-	0,0286
Zyklohexan	0,0250

Tabelle: Oberflächenspannung σ verschiedener Stoffe bei 20 °C. Mit Ausnahme des metallischen Quecksilbers besitzt Wasser die höchste Oberflächenspannung aller Flüssigkeiten.

5.4 Wärmeleitfähigkeit

5.4.1 Allgemeines

Die Notwendigkeit zur Messung der Wärmeleitung ist z.B. durch die Wärmedämmung von Häusern bedingt. Wärmeströme lassen sich analog dem elektrischen Strom berechnen (vgl. Vorlesung Thermodynamik). Diese Analogie zeigt, dass die Isolation eines Hauses nur so gut ist wie ihr schwächster Punkt. Daraus folgt, dass es sinnvoller ist „Wärmelöcher“ zu beseitigen anstatt eine schon gute Isolation noch weiter zu verbessern. Solche „Wärmelöcher“ lassen sich z.B. mittels IR-aufnahmen einer Hauswand im Winter aufspüren (bei niedrigen Außentemperaturen, damit ein ausreichendes Wärmegefälle vorhanden ist).

Für den Wärmetransport gibt es drei Mechanismen:

- Transport durch Strahlung
- Transport durch Leitung
- Transport durch Konvektion

Wärmestrahlung (Infrarot-Strahlung) ist elektromagnetischer Natur, ihre Energie hängt nur von der Temperatur des strahlenden Körpers ab. Ein Materietransport ist mit ihr nicht verbunden.

Wärmeleitung ist an Materie gebunden, aber nicht an makroskopischen Materietransport, sondern an mikroskopische Stöße zwischen Molekülen. Damit Wärmeleitung in einem Gebiet auftritt, darf dieses nicht im thermischen Gleichgewicht sein, d.h. es muß ein Temperaturgefälle bestehen.

Konvektion transportiert Wärme mittels makroskopischen Materietransports, wie etwa durch Aufsteigen heißen Wassers vom Boden eines erhitzten Topfes.

Die Temperaturverteilung kann aufgefasst werden als ein skalares Feld $T(\mathbf{r})$, das jedem Raumpunkt eine Temperatur zuweist. Um das Phänomen der Wärmeleitfähigkeit mathematisch zu beschreiben, benötigen wir als Voraussetzung den Energiesatz und offensichtlich einen Temperaturgradienten $\nabla T(\mathbf{r})$, also ein Temperaturgefälle. Durch eine Fläche A trete nun in der Zeit dt die Wärmeenergie dW . Der Wärmestrom Φ ist dann

$$\Phi = \frac{dW}{dt}$$

Die Wärmestromdichte \mathbf{j} ist die auf die Fläche A normierte Wärmeenergie:

$$\mathbf{j} = \frac{d\Phi}{dA}$$

Die Wärmestromdichte hat ihre Ursache in einem Temperaturgefälle $\text{grad } T(\mathbf{r})$ des Temperaturfeldes

$$\text{grad } T(\mathbf{r}) = \left(\frac{\partial T}{\partial x}, \frac{\partial T}{\partial y}, \frac{\partial T}{\partial z} \right) = \nabla T(\mathbf{r})$$

Der Wärmestrom folgt dem Gefälle, der ein Vektor ist, in Richtung der größten Temperaturänderung, also

$$\mathbf{j} = -\lambda \cdot \text{grad } T(\mathbf{r})$$

Das ist die **Wärmeleitungsgleichung für den stationären Fall**, wenn der Wärmestrom zeitlich konstant ist, wobei \mathbf{j} auch von der Wärmeleitfähigkeit λ des Mediums abhängt. Die Wärmeleitfähigkeit hat die Einheit Watt Kelvin⁻¹ Meter⁻¹.

Tritt aus einem Volumen dV in der Zeit dt die Wärmemenge dQ aus, ist die Wärmeleitung nicht-stationär, da sie zeitabhängig ist. Für infinitesimale Volumina wird der Zu- oder Abfluss durch die mathematische Operation der Divergenz beschrieben, so dass im nicht-stationären Fall gilt

$$\text{div } \mathbf{j} dV = -\frac{dQ}{dt}$$

Drücken wir dQ über die spezifische Wärmekapazität c mit

$$c = \frac{dQ}{\rho \cdot dV \cdot dT}$$

aus, dann können wir auch schreiben

$$-\frac{1}{\rho c} \text{div } \mathbf{j} = \frac{dT}{dt}$$

Mit der Wärmeleitungsgleichung für den stationären Fall erhalten wir:

$$-\frac{1}{\rho c} \text{div } \text{grad } T = \frac{dT}{dt} = \frac{\lambda}{\rho c} \nabla^2 T$$

Das ist die **allgemeine Wärmeleitungsgleichung** mit spez. Wärmekapazität c und Dichte ρ . Der Faktor $\lambda/\rho c$ heißt auch Wärme-Leitwert mit der Einheit m² s⁻¹.

5.4.2 Messmethoden

Die Messung der Wärmeleitfähigkeit ist wegen schwer kontrollierbarer Wärmeverluste ein komplizierter Vorgang.

Das Plattenverfahren für schlechte Leiter ist ein technisch genutztes Verfahren, das seiner Wichtigkeit und häufigen Anwendung wegen genormt ist (DIN 52 612). Ziel ist es, die Wärmeleitfähigkeit λ zu ermitteln. Über detaillierte technische Angaben informiert die zitierte Norm. Zur Messung geht man folgendermaßen vor:

Zur Ermittlung von λ nach

$$\Phi = -\lambda \int \text{grad } T dA = A \lambda \cdot \frac{T_W - T_K}{l}$$

werden die Proben über die Heizplatten der Fläche A beheizt. Der Wärmestrom Φ durchströmt im stationären Zustand die zu prüfenden Platten der Dicke

$$s_m = \frac{1}{2}(s_1 + s_2)$$

in Richtung der Kühlplatten, wobei s_1 und s_2 die mittleren Dicken der Proben in Meter sind. Die mittleren Temperaturen der Proben werden ofenseitig bzw. kühlplattenseitig ebenfalls gemittelt. Sind T_{W1} und T_{W2} die mittleren Temperaturen der Proben 1 und 2 auf Ofenseite, entsprechend T_{K1} , T_{K2} auf Kühlplattenseite, dann sind die gemittelten Temperaturen gegeben als

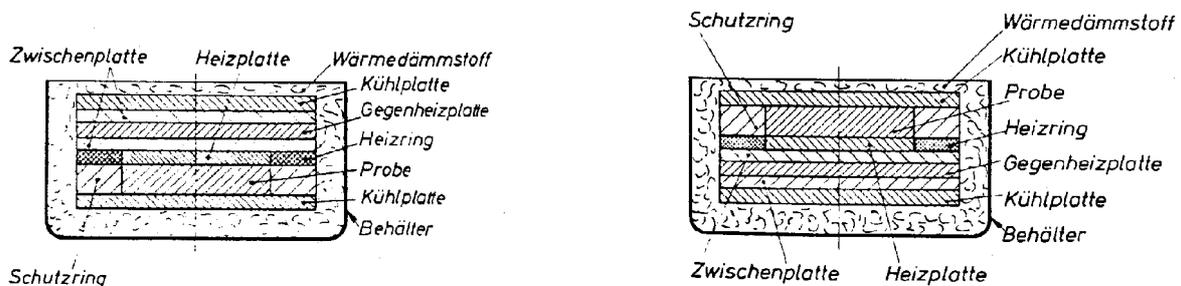
$$T_{Wm} = \frac{1}{2}(T_{W1} + T_{W2})$$

$$T_{Km} = \frac{1}{2}(T_{K1} + T_{K2})$$

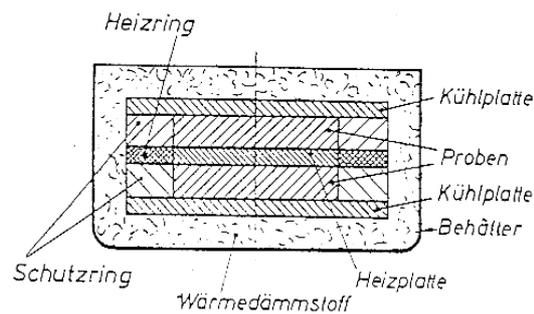
λ ergibt sich dann aus

$$\lambda = \frac{\Phi \cdot s_m}{2A(T_{Wm} - T_{Km})}$$

Der Wärmestrom Φ läßt sich aus der elektrischen Leistung ermitteln nach $\Phi = U \cdot I$. Wird die Messung normgerecht durchgeführt, liegt die Messunsicherheit bei $\pm 5\%$. Der Behälter muß gut isoliert werden, um den Verlust an Wärme während der Messung möglichst gering zu halten.



Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit nach dem Einplattenverfahren (verschiedene Anordnungen, nach DIN 52 612, Teil 1)



Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit nach dem Zweiplattenverfahren

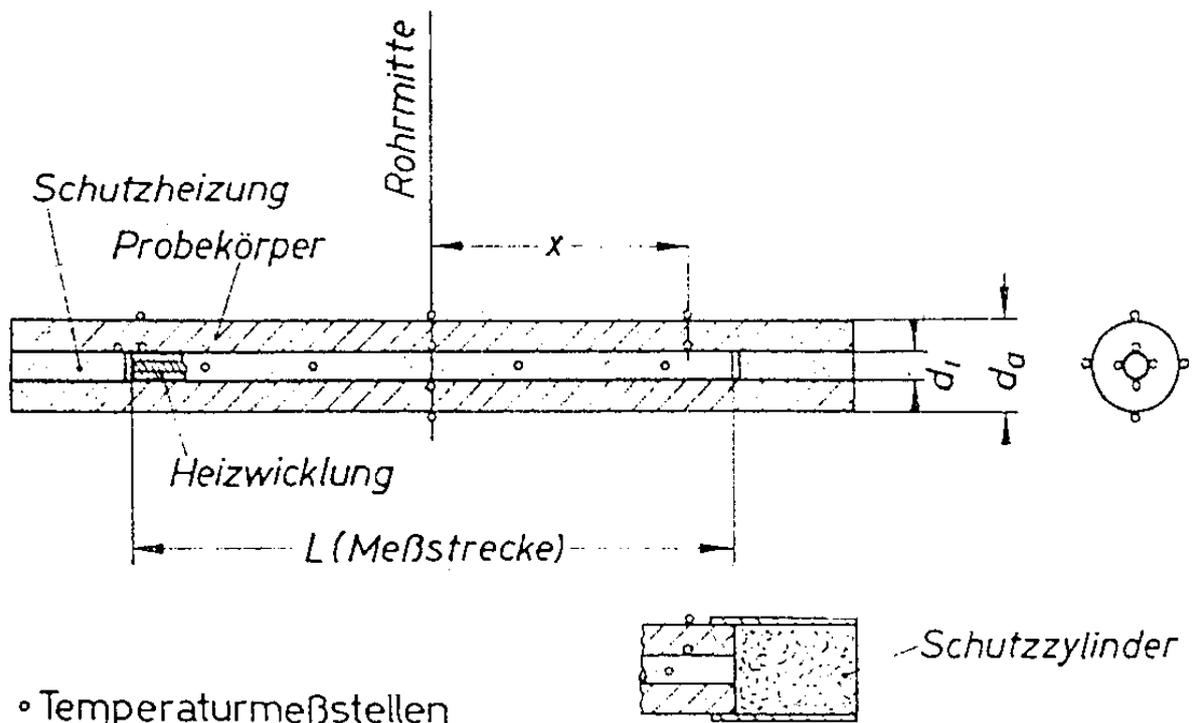
Ein Verfahren, das auf nicht-stationärer Strömung beruht, ist das Heizdrahtverfahren. Der zylinderförmige Werkstoff umhüllt einen Platindraht, der die Probe zentrisch durchzieht. Zur Zeit $t = 0$ befindet sich die gesamte Versuchsanordnung auf konstanter Temperatur, dann wird ab

$t = 0$ der Platindraht durch Stromfluss geheizt. Man misst nun die konstante Heizleistung Φ , die Temperaturen T_1 und T_2 des Drahtes zu den Zeiten t_1 und t_2 und bekommt λ aus

$$T_2 - T_1 = \frac{\frac{\Phi}{L}}{4\pi\lambda} \ln\left(\frac{t_2}{t_1}\right)$$

L ist die effektive Länge des Heizdrahtes.

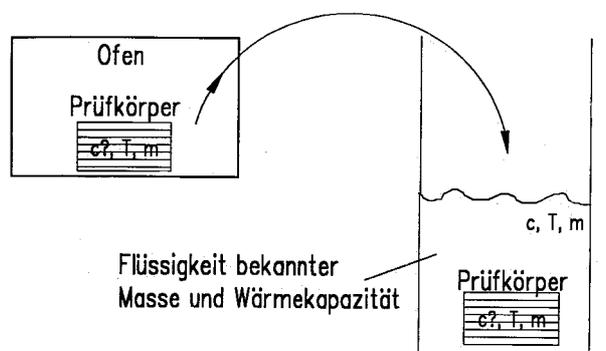
Anwendung findet dieses Verfahren für Wärmeschutzstoffe.



Schematische Darstellung der Versuchsanordnung des Heizdrahtverfahrens

5.5 Spezifische Wärme

Als spezifische Wärme bezeichnet man das auf die Masse bezogene Aufnahmevermögen eines Körpers für thermische Energie. Die Messung erfolgt üblicherweise so, dass z.B. ein Festkörper auf eine definierte Temperatur erwärmt wird und dieser Festkörper in eine Flüssigkeit eingebracht wird, deren Ausgangstemperatur bekannt ist. Über den Temperaturengleich ist - bei bekannter spezifischer Wärme der Flüssigkeit - die spezifische Wärme des Festkörpers zu bestimmen.



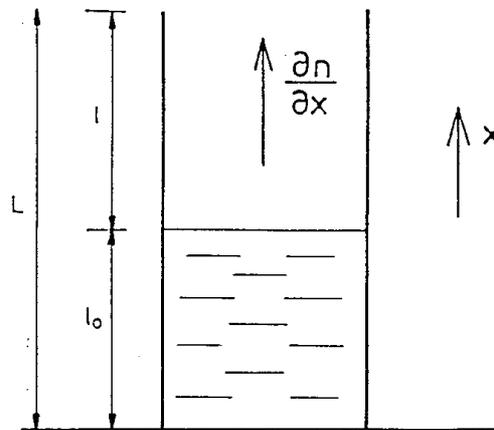
Versuchsanordnung zur Bestimmung der spez. Wärme

5.6 Diffusion

Genauso wie ein Temperaturgradient einen Wärmestrom nach sich zieht, ist Diffusion die Folge eines Konzentrationsgefälles, also des Gradienten der Teilchenzahldichte n (entspricht der Konzentration). Die Teilchenstromdichte \mathbf{j} ist, analog wie bei der Wärmeleitung, proportional zum Konzentrationsgefälle:

$$\mathbf{j} = -D \cdot \text{grad } n$$

Das ist das **1. Ficksche Gesetz**. D ist der Diffusionskoeffizient. Er gibt die pro Zeit durch eine Querschnittsfläche hindurchtretende Anzahl an Teilchen an, seine Einheit ist $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Die mathematische Identität des 1. Fickschen Gesetzes zur Wärmeleitungsgleichung für den stationären Fall ist offensichtlich.



Diffusionsstrom von Wassermolekülen über einer Wasserfläche. Die Verteilung der Moleküle über der Wasserfläche genügt einem Gleichgewichtszustand. Die Gewichtskraft bestrebt, sämtliche Moleküle am Boden zu versammeln, wogegen die Diffusion eine Gleichverteilung anstrebt.

Ebenfalls analog zum Fall der Wärmeleitung ist das zeitliche Verhalten. Fließt aus einem Volumen ein Teilchenstrom ab oder zu, ändert sich die Teilchenzahldichte mit der Zeit gemäß

$$\frac{dn}{dt} = \text{div } \mathbf{j}$$

Damit erhalten wir das **2. Ficksche Gesetz**:

$$\frac{dn}{dt} = D \cdot \nabla^2 n$$

Sowohl der Grad der Diffusion als auch die Diffusionsgeschwindigkeit sind enorm abhängig vom Aggregatzustand der Probe. Der Diffusionskoeffizient bewegt sich für Festkörper im Bereich $10^{-1} \dots 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, für Flüssigkeiten unter $1 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. Aufgrund des geringen

Stofftransports bei Gasen und Feststoffen ist die Messung bei diesen sehr schwierig. Außerdem darf die Grenzfläche nicht gestört sein.

5.6.1 Gase

Zur Messung des Diffusionskoeffizienten von leichtflüchtigen Stoffen und Gasen greift man auf den stationären Fall der Diffusion zurück, führt also einen zeitunabhängigen Diffusionsvorgang durch, bei dem als Randbedingungen gelten

$$\left(\frac{\partial n}{\partial t} \right)_x = 0$$

und

$$\frac{\partial n}{\partial x} = \text{const.}$$

Zur Messung bringt man den flüchtigen Stoff in die untere Hälfte eines Standzylinders der Länge $L = l_0 + l$ und Querschnitt q und läßt einige Zeit verstreichen, bis ebenso viele Teilchen verdampfen wie durch Diffusion durch den Luftraum l über der Flüssigkeitssäule der Höhe l_0 diffundieren (d.h. bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, stationärer Fall). Die Teilchenkonzentration c_1 über dem Flüssigkeitsspiegel ist durch den Dampfdruck zur entsprechenden Temperatur gegeben, die Konzentration c_2 am oberen Rand des Messzylinders ist Null, da die Dämpfe durch das extreme Konzentrationsgefälle zur äußeren Atmosphäre sofort abdiffundieren. Die abdiffundierte Teilchenstromdichte läßt sich durch Messung der Zeit t und Wägung (Bestimmung der Teilchenmenge n bzw. Massenverlust m) ermitteln. Die Diffusionsgleichung für den stationären Fall liefert dann für die Diffusionskonstante D :

$$\frac{\Delta m}{\Delta t} = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

oder

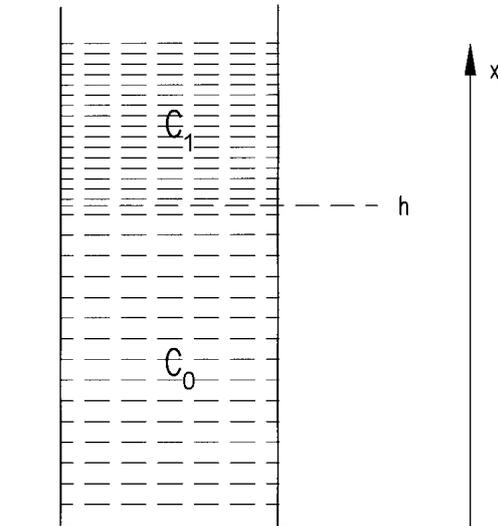
$$D = \frac{n \cdot l}{q \cdot t \cdot c_1}$$

5.6.2 Flüssigkeiten

Im folgenden sei eine Methode für den nicht-stationären Fall beschrieben. Dieser wird beschrieben durch das 2. Ficksche Gesetz, das eine Differentialgleichung 1. Ordnung in der Zeit und 2. Ordnung im Raum darstellt. Es müssen Randbedingungen festgelegt werden, die durch die Versuchsanordnung gegeben sind. Man wählt zwei Lösungen unterschiedlicher Dichte und schichtet diese in einem Standzylinder übereinander (es ist unbedingt auf eine scharfe Trennlinie zu achten!). Die Randbedingungen könnten dann gewählt werden als:

bei $t = 0$ ist die Konzentration c_1 im Bereich $0 \leq x < h_1$

und c_0 im Bereich $x > h_1$



Flüssigkeiten verschiedener Konzentrationen in einem Standzylinder

Die Konzentrationsmessung kann über verschiedene Methoden geschehen, etwa über Lichtabsorption, die später genauer beschrieben wird.

5.6.3 Festkörper

Die sehr kleinen Diffusionskonstanten von Festkörpern misst man, nachdem zwei unterschiedliche Materialien hinreichend lange in engem Kontakt zueinander standen (durch Pressen, Schweißen o. ä.). Danach werden die Proben in Schichten abgetragen und die Konzentration des hinein-diffundierten Materials mittels analytisch-chemischer, röntgenographischer oder mikroskopischer Methoden ermittelt.

DIN-Normen hierzu: 51 550, 52 612, 52 613, 51 562

6 MESSUNG THERMISCHER UND KLIMATOLOGISCHER GRÖßEN

6.1 Einführung

Die klimatologische und meteorologische Messtechnik beschäftigt sich mit Größen, durch die sich unsere Erdatmosphäre physikalisch beschreiben läßt. Mit zu den wichtigsten gehören die Messungen der Temperatur, der Luftfeuchte, der Bodenfeuchte, des Niederschlags und des Windes.

Die Erdatmosphäre stellt ein Gasgemisch dar, das sich folgendermaßen zusammensetzt:

Stickstoff	78,08	Vol-%
Sauerstoff	20,95	Vol-%
Argon	0,94	Vol-%
CO ₂	0,03 - 0,04	Vol-%

daneben eine beträchtliche, räumlich und zeitlich stark schwankende Menge Wasserdampf. Als Spurengase enthält unsere Atmosphäre Ammoniak, Edelgase, Fluor, Jod, Kohlenstoffmonoxid, Methan, Ozon, Schwefeldioxid, Stickoxide und Wasserstoff.

6.2 Die Temperatur

Der Begriff "Temperatur" ist als Gewohnheitsbegriff ähnlich schwierig zu definieren wie Energie. Die Temperatur ist ein Maß für den Zustand, speziell der thermischen Energie eines Systems. Die thermodynamische Temperatur ist eine Grundgröße, so wie Länge, Masse, Zeit, elektrische Stromstärke u.s.w. auch. Die Temperatur ist thermodynamisch gesehen eine intensive Zustandsgröße, das heißt, dass eine Änderung der Temperatur auch eine Änderung des thermodynamischen Gleichgewichtes bedeutet. Die intensiven Größen stellen somit treibende Kräfte für Zustandsänderungen dar. Zur Veranschaulichung des abstrakten Begriffs Temperatur sei die Vorstellung aus dem molekularen Bereich herangezogen: die mittlere kinetische Molekularenergie E ist proportional dem Quadrat der mittleren Geschwindigkeit aller Teilchen v^2 und diese wiederum proportional der Temperatur T .

$$E \sim v^2 \sim T$$

Je schneller sich die Teilchen bewegen, desto größer ist die Temperatur.

6.2.1 Berührungs- oder Ausdehnungsthermometer

Sie basieren auf der Wärmeausdehnung (Volumen-/Längenausdehnung) von Stoffen in allen drei Phasen und zeichnen sich durch große Robustheit, Eichfähigkeit, geringe Wartung und gute Genauigkeit bei relativ niedrigen Kosten aus.

Flüssigkeitsthermometer basieren auf der relativen Ausdehnung einer Flüssigkeit gegenüber dem Behältnisinhalt. Da sich die Flüssigkeit in eine sehr enge Kapillare ausdehnt, ist der Effekt der Ausdehnung bei Temperaturerhöhung gut messbar, obwohl der Ausdehnungskoeffizient sehr klein ist. Verschiedene Ausführungsformen (Stab, Einschluss, Glaskontakt) für benetzende (z.B. Alkohol) und nicht benetzende Flüssigkeiten (z.B. Quecksilber) ermöglichen Messbereiche von -195 bis 35 °C (Isopentanfällung) bis hin zu -30 bis 1000 °C (Quecksilber).

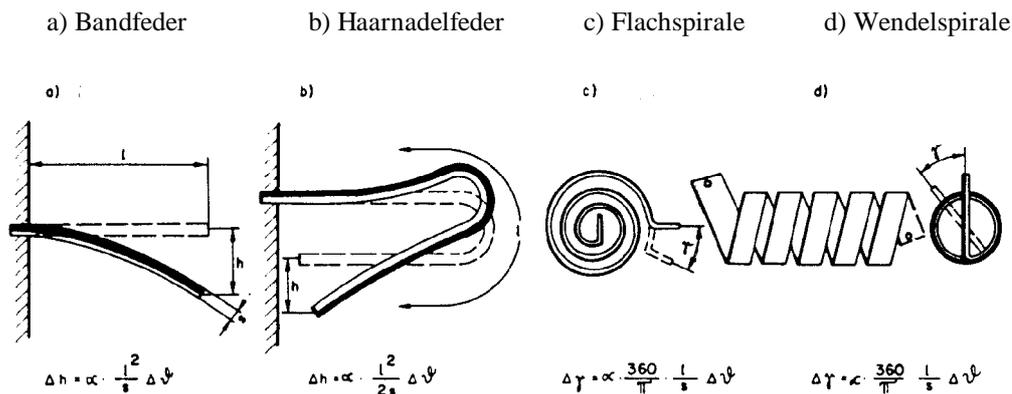
Zur Erzielung brauchbarer Messgenauigkeiten von 0,02 bis 10 K (hängt ab von Füllung, Messbereich und Ausführungsform) müssen im Betrieb verschiedene Punkte, wie z.B. Fadenabriss oder Fadenkorrektur bei teilweisem Eintauchen, berücksichtigt werden. Die Fadenkorrektur wird notwendig, da Flüssigkeitsthermometer in senkrechter Lage kalibriert werden, wobei sowohl das Quecksilbergefäß als auch der Quecksilberfaden auf der zu messenden Temperatur sind. Wird mit einem derart kalibrierten Thermometer später eine Temperatur derart gemessen, dass nur das Quecksilbergefäß in das heiße Medium taucht, der Quecksilberfaden aber in die kältere Umgebung ragt, dann ergeben sich Messfehler, die bei Temperaturen von 300 °C bis zu 10 K erreichen können.

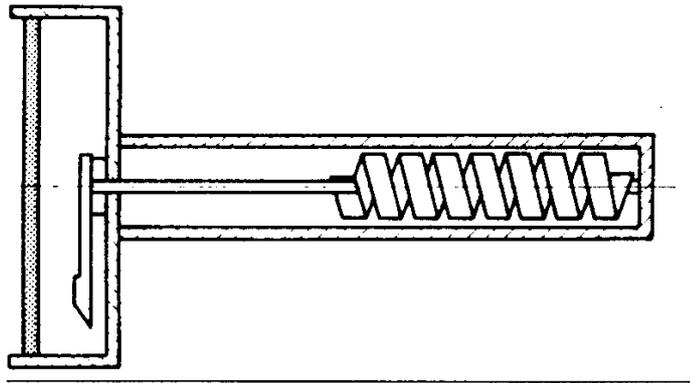
Gasthermometer mit relativen Fehlern von 1 bis 2 % v.E. werden seltener verwendet. Mit Füllungen aus Helium oder Stickstoff lassen sich untere Bereichsgrenzen von -268 bzw. -147 °C erzielen, der normale Messbereich liegt zwischen -125 und 500 °C.

Sonderformen von Ausdehnungsthermometern sind für Temperaturen von 600 bis 2000 °C der billige und einfache "Seeger"-Kegel, oder aber für große Flächen die sog. Thermofarben (40 bis 1350 °C), weiterhin die etwas präziseren Thermofolien (40 bis 250 °C) oder Flüssigkristalle, die im Anwendungsbereich von -20 bis 250 °C jeweils spezifische Farbumschläge zeigen.

Ein gravierender Nachteil der Ausdehnungsthermometer ist, dass sie kein elektrisches Signal liefern und dass sich ihre Signale nicht über größere Entfernungen übertragen lassen. Im industriellen Bereich werden Temperaturen deshalb in großem Maße mit Thermometern gemessen, die auf Änderungen elektrischer Stoffeigenschaften bei wechselnder Temperatur beruhen.

Bimetallthermometer nutzen die Differenzdehnung zweier verschiedener Materialien zur Temperaturanzeige aus und können sehr klein ausgeführt werden. Der Messbereich liegt zwischen -50 und 600 °C, die relativen Fehler betragen ± 1 bis $\pm 3\%$. Wegen der großen Oberflächen reagieren Bimetallthermometer, die ohne besondere Schutz Einrichtung dem Umgebungsmedium ausgesetzt sind, relativ schnell und werden deswegen bevorzugt in der Klimatechnik eingesetzt.





Bimetallthermometer

6.2.2 Widerstandsthermometer

Bei elektrischen Widerstandselementen variiert der Ohmsche Widerstand R_T über größere Temperaturbereiche T in der Regel nicht-linear, läßt sich aber in bestimmten Bereichen linear ausreichend annähern:

$$R_T = R_o (1 + \alpha \cdot T)$$

Der lineare Temperaturkoeffizient α ($^{\circ}\text{K}^{-1}$) als Maß für die Übertragungsempfindlichkeit wird in der Praxis bei nicht streng linearem Verlauf als mittlere relative Widerstandsänderung je Grad zwischen 0 und 100 $^{\circ}\text{C}$ definiert:

$$\alpha_{0,100} = \Delta R / (R_o \cdot \Delta T) = (R_{100} - R_o) / (100 \cdot R_o)$$

R_o bzw. R_{100} (Ω) werden beim Schmelz- bzw. Siedepunkt von Wasser gemessen.

Als Materialien werden Platin ($\alpha_{0,100} = 3,85 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$), Nickel ($6,17 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) und Kupfer ($4,27 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) bevorzugt. In DIN 43760 sind die Grundwerte sowie die dazugehörigen Abweichungen der R - T -Charakteristik festgelegt. Bei $T_o = 0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ beträgt der Nennwiderstand $R_o = 100 \text{ } \Omega$:

Die Genauigkeiten liegen zwischen 0,01 und 1 $^{\circ}\text{C}$ bei Messfrequenzen bis zu einigen 100 Hz. Wegen des bei Fühlern aus Platin sehr großen Messbereichs von -220 bis 750 $^{\circ}\text{C}$ (m.E. 1000 $^{\circ}\text{C}$) und der hohen Genauigkeit bei reinen Materialien werden Pt-Fühler am meisten in der Industriep Praxis bzw. zur Reproduzierbarkeit der internationalen praktischen Temperaturskala (IPT) eingesetzt.

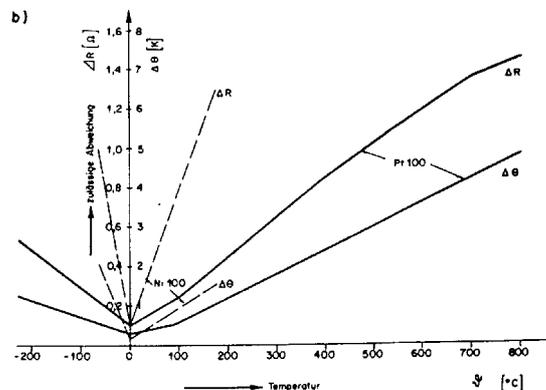
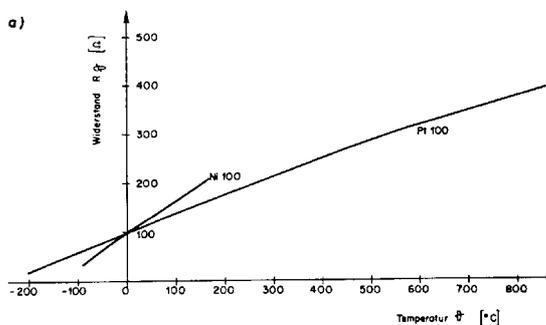
Genauigkeit von Widerstandsfühlern

°C	zulässige Abweichungen für				°C	zulässige Abweichungen für	
	Pt-Meßwiderstände Ohm	entspr. °C	Ni-Meßwiderstände Ohm	entspr. °C		Pt-Meßwiderstände Ohm	entspr. °C
-220	±0,7	±1,8			200	±0,45	±1,2
-200	±0,5	±1,2			300	±0,65	±1,8
-100	±0,3	±0,7			400	±0,85	±2,4
-60			±1,0	±2,1	500	±1,0	±3,0
0	±0,1	±0,3	±0,1	±0,2	600	±1,2	±3,6
100	±0,25	±0,6	±0,8	±1,1	700	±1,35	±4,2
180			±1,3	±1,5	750	±1,4	±4,5
					800	±1,45	±4,8
					850	±1,5	±5,1

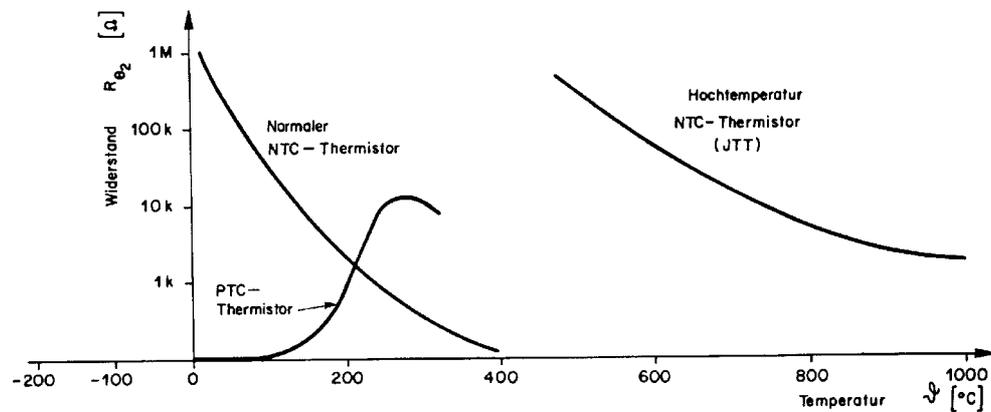
Halbleiter-Widerstandselemente (Thermistoren) besitzen demgegenüber zwar wesentlich höhere Werte des α -Koeffizienten, zeigen aber bei niedrigen Temperaturen (typisch 10 bis 20 °C) aufgrund der exponentiellen Kennlinie

$$R_T = R_o \cdot \exp \{ b (1/T_o - 1/T) \}$$

größere Nichtlinearität. Die Materialkonstante b kann Werte von 3000 bis 4000 K einnehmen. Die Linearisierung erfolgt üblicherweise durch Operationsverstärker.



a) Temperatur-Widerstands-Charakteristik
 - Zulässige Abweichungen

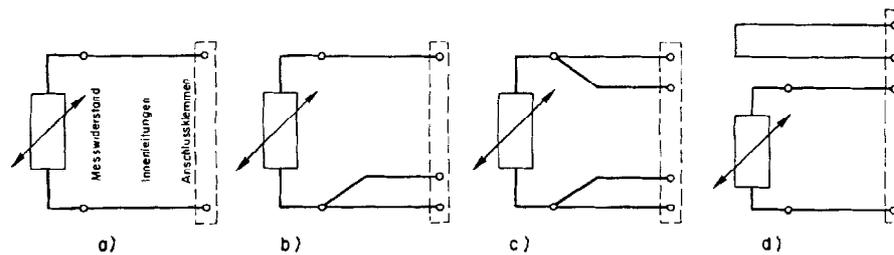


Temperatur-Widerstands-Charakteristik von Halbleiter-Widerstandselementen

Trotz starker Nichtlinearität haben sich Thermistoren wegen ihres enorm variierenden α -Koeffizienten (der Wert beträgt z.B. beim Heißleiter -1 bis -6 K^{-1}) vor allem für Labor- und Betriebsmeseinrichtungen durchgesetzt. Je nach verwendetem Halbleitermaterial unterscheidet man Heißleiter (NTC - Thermistoren mit negativem α -Koeffizienten) und Kaltleiter (PTC's mit positivem α -Koeffizienten). Heißleiter bestehen meistens aus Metalloxidmischungen (rel. Fehler $0,1$ bis 1% v. Messbereich), während Kaltleiter aus ferroelektrischen keramischen Werkstoffen gefertigt sind. Thermistoren können sehr klein ausgeführt werden, z.B. als gesinterte Kügelchen ($0,2$ bis $0,5 \text{ mm}$), Plättchen, Stäbchen etc.

Messschaltungen für Widerstandsthermometer:

- **Zweileiterschaltung:** Erfordert separaten Abgleich zur Kompensation der Temperatureinflüsse auf den Leitungswiderstand, die eine Änderung der Messfühlertemperatur vortäuschen.
- **Dreileiterschaltung:** Für genauere Messungen wird hier die Stromzuführung und ein Spannungsabgriff an der Anschlussstelle des Fühlers zusammengefasst, um den Temperatureinfluss auf die Leitungen weitgehend zu beseitigen.
- **Vierleiterschaltung:** Für Kompensationsmessungen dienen jeweils zwei Leitungen der Stromzufuhr bzw. dem Spannungsabgriff über dem Messwiderstand. Lange Zuleitungen brauchen nicht abgeglichen werden. Nur bei dieser Schaltung ist eine konstante Kalibrierung möglich. Eine präzise Messung ergibt sich, wenn der Leitungswiderstand $R \rightarrow \infty$ geht und somit der Strom gegen 0 .
- **Zweileiterschaltung mit paralleler Leiterschleife:** Geeignet für symmetrische selbstabgleichende Messbrücken.



Schaltungsarten (Beschreibung siehe Text)

6.2.3 Thermoelemente

Zwischen zwei aus verschiedenen Metallen oder Legierungen zusammengesetzten Leitern fließt in einem Kreis ein Strom, wenn deren Kontaktstellen (Lötstellen) sich auf verschiedenen Temperaturniveaus befinden (Seebeck-Effekt).

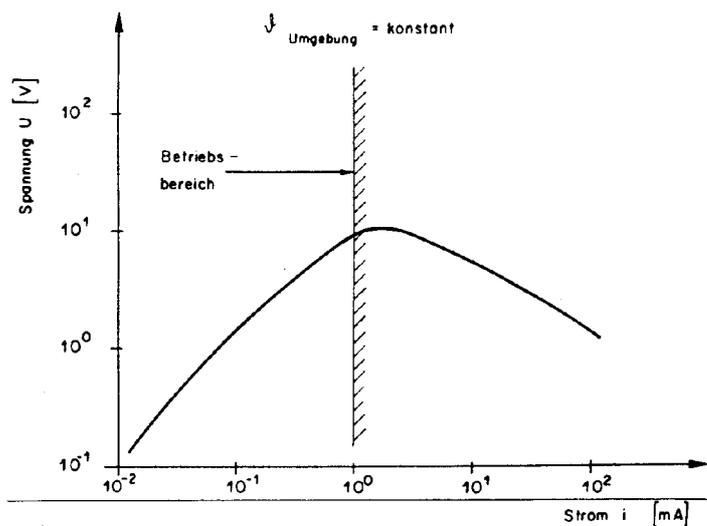
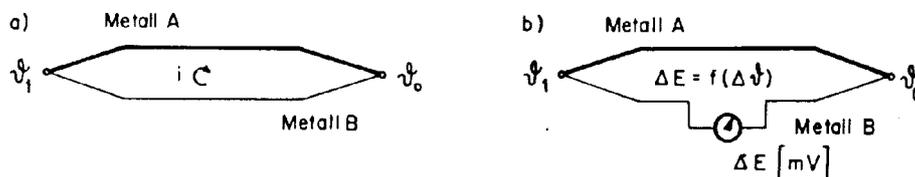


Bild 8.3-10:
Zulässige Spannungen und Ströme
von Widerstandsthermometern
(Beispiel)



Der Seebeck-Effekt

Bei geöffnetem Kreis läßt sich an den Enden die sogenannte Thermospannung ΔE abgreifen. Wird dagegen durch diesen Kreis ein Strom geschickt, wird an den Lötstellen Wärme frei bzw. entzogen (Peltier-Effekt). Die Thermospannung ist ein direktes Maß für die Temperaturdifferenz zwischen Messstelle (Temperatur T_1) und Referenz (T_0 , z.B. Eiswasser, Thermostat). Moderne Geräte besitzen eine elektronische Simulation der Referenztemperatur.

Die im allgemeinen parabolische Abhängigkeit der Spannungs-Kennlinie

$$\Delta E = a + b (T_1 - T_0) + c (T_1 - T_0)^2.$$

läßt sich für kleine Temperaturvariationen linearisieren. Der Thermospannungskoeffizient b ($\text{mV} \cdot \text{K}^{-1}$) hängt dabei aber noch vom Temperaturniveau selbst ab. Messbereiche, Kennlinien und Abweichungen nach DIN 43710 findet man im folgenden Bild.

Die niedrigste Temperaturmessgrenze erreichen Kupfer-Konstantan-Elemente (Cu-Konstantan) mit $-250 \text{ }^\circ\text{C}$. Thermospannungen von μV sind messbar, d.h. Temperaturdifferenzen von einigen $1/100$ Kelvin.

Als Ausführungsformen bei schädlichen Umgebungseinflüssen bieten sich ummantelte Thermo-elemente an, die zum großen Teil durch Normen und Richtlinien festgelegt sind. Das Thermo-elementenpaar wird dann mittels keramischer Röhren voneinander isoliert und in ein einseitig geschlossenes Rohr eingeschoben. Nicht ummantelte Thermo-elemente können nur bei Gasen verwendet werden oder in nicht elektrisch leitenden Flüssigkeiten und teigigen bzw. plastischen Massen. Die Durchmesser der Drähte liegen dann zwischen $0,1$ und 5 mm . Zu Folienthermo-elementen verarbeitete Materialien werden zwischen zwei dünne Trägermaterialien aus Aluminium oder Plastik eingebettet. Diese Elemente lassen sich wie ein Messstreifen aufkleben. Ihre Dicke beträgt etwa $0,05$ bis 1 mm .

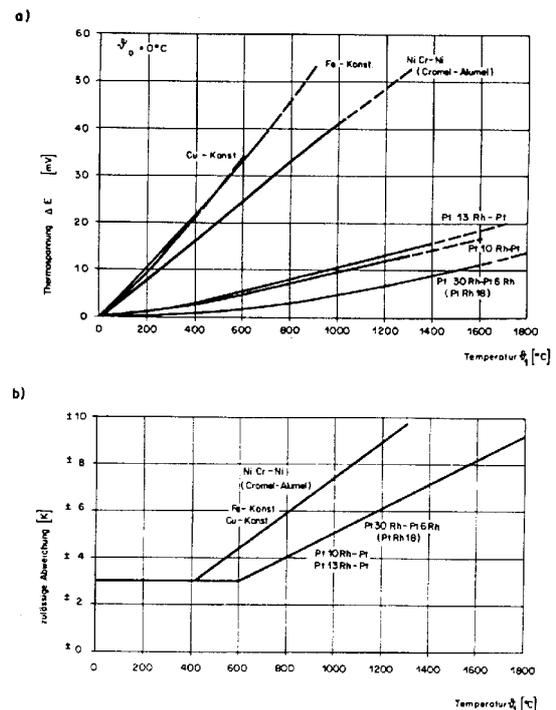


Abb.: a) Temperatur-Spannungscharakteristik
b) zulässige Abweichungen

6.2.4 Quarzkristallthermometer

Die Resonanzfrequenz von speziell geschnittenen Quarzkristalls hängt von der Umgebungstemperatur ab (ca. 1 kHz pro K). Dieser Effekt erlaubt eine hochgenaue Temperaturmessung.

Im Kopf des Fühlers ist ein Schwingquarz untergebracht, dessen Schwingfrequenz (28,2 MHz bei 0 °C) mit der eines temperaturunabhängigen oder thermostatisierten Referenzkristalls verglichen wird. Sind Temperaturdifferenzen zu bestimmen, so werden die Eigenfrequenzen zweier Fühler-elemente verglichen.

Das Quarzthermometer ist besonders für wissenschaftliche Messungen sowie kalorimetrische Untersuchungen sehr gut geeignet. Messbereich: - 80 bis 250 °C (absoluter Fehler 0,02 K), Linearitätsabweichung $\pm 0,05\%$. Bezüglich der Messdynamik ist von einer Fühlerzeitkonstanten von ca. 2,5 sec auszugehen.

Da Frequenzen gemessen werden, treten Probleme mit Leitungslängeneinflüssen und eingestreuten Brummspannungen praktisch nicht auf, allerdings muß für genaue Messungen die Zuleitung zum Temperaturfühler die gleiche Temperatur haben wie die zu messende Temperatur.

Quarze sind mechanisch stabil, altersbeständig und korrodieren nicht und sind somit lange Zeit einsetzbar. Da eine Frequenzmessung außerordentlich genau möglich ist, haben sie ein extrem hohes Auflösungsvermögen.

6.2.5 Strahlungsthermometer

Jeder Körper mit einer Temperatur $T > 0$ K emittiert Wärmestrahlung (elektromagnetische Wellen). Mit Hilfe der physikalischen Strahlungsgesetze (Planck, Stefan-Boltzmann, Wien) läßt sich die Temperatur T einer abstrahlenden Körper- oder Gewässeroberfläche mittels des gemessenen Strahlungsflusses auf eine bekannte Fläche, der Empfangsoptik des Pyrometers, bestimmen.

$$P = \sigma \cdot \varepsilon \cdot A \cdot T^4$$

P = Strahlungsleistung

$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W}/(\text{m}^2\text{K}^4)$, Boltzmann-Konstante

ε = Emissionsgrad ($0 \leq \varepsilon \leq 1$)

A = strahlende Oberfläche

Nach dem Planckschen Strahlungsgesetz hängt die von einem ideal schwarzen Körper emittierte Strahlungsdichte nur von dessen Temperatur ab. "Schwarz" heißt, dass der Körper elektromagnetische Strahlung **emittiert, jeder** Frequenz absorbiert, aber **nicht reflektiert** (daher schwarzer Strahler). Aus dem Wienschen Verschiebungsgesetz folgt die Wellenlänge maximaler Strahlungsdichte nur aus Naturkonstanten (Boltzmann-Konstante, Plancksches Wirkungsquantum) und der Temperatur. Auf diese Art ist eine Temperaturmessung allein aus der Messung der emittierten elektromagnetischen Strahlung möglich. Diese Methode der Strahlungsmessung eignet sich deshalb besonders zur Messung von Oberflächentemperaturen. Die Vorteile liegen auf der Hand:

- störungsfreie, da berührungslose Messung möglich, wogegen ein Berührungsthermometer die Messung schon deshalb verfälscht, weil es zur Messung dem zu messenden Medium erst eine gewisse Wärmemenge entzieht und außerdem aufgrund der

Wärmeleitfähigkeit des Fühlers nur relativ träge reagiert. Dieser Effekt kann allerdings durch eine möglichst kleine Fühlermasse vermindert werden.

- Messung von extrem hohen Temperaturen ($T > 2000 \text{ K}$), bei denen die Fühler von Berührungsthermometern durch den direkten Kontakt schon schmelzen würden.

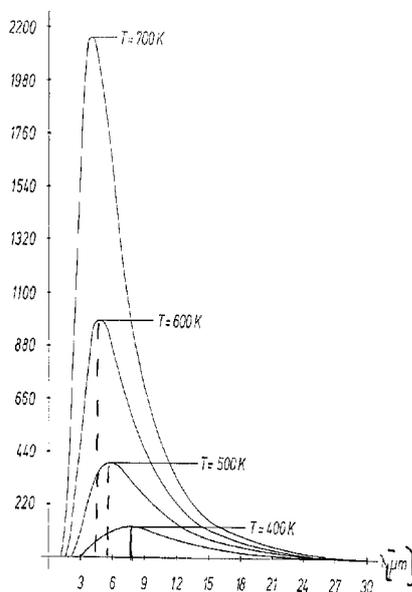
Strahlungsthermometer sind daher auch geeignet, über buchstäblich astronomische Entfernungen zu messen: Die Oberflächentemperaturen von Sonne und Fixsternen wurden ebenfalls über das Plancksche Strahlungsgesetz bestimmt (Oberflächentemperaturen der Fixsterne bis einige 10.000 K).

Die praktische Messung geschieht nicht direkt über eine absolute Messung der Strahlungsdichte, sondern über einen Vergleich mit einem schwarzen Strahler bekannter Temperatur.

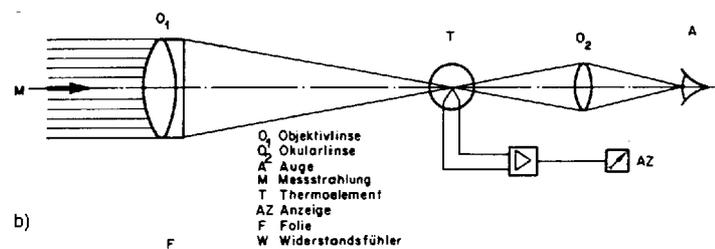
Beim **Spektralpyrometer** wird in einem engen Wellenlängenbereich bzw. bei einer einzigen Wellenlänge (mittels Selektivfilter) die Ausstrahlung des Messobjekts entweder unmittelbar im Empfänger oder durch Vergleich mit einem Vergleichsstrahler (Vergleichspyrometer) bestimmt.

Das **Verhältnisprometer** (Farbpyrometer) bestimmt bei zwei Wellenlängen die Strahldichte eines Temperaturstrahlers. Das Verhältnis der Strahldichte ist dann ein Maß für die gesuchte Temperatur. Der Messbereich liegt bei $800 \text{ bis } 3000 \text{ °C}$ ($\pm 1\% \text{ v.E.}$).

Band- oder Gesamtpyrometer dagegen sind nicht so genau, erfassen aber den gesamten Spektralbereich der von der Oberfläche ermittelten Strahlung. Der sehr breite Messbereich umfaßt je nach Art der Gerätekomponenten -50 bis weit mehr als 2000 °C . Die Bandpyrometer sind bezüglich der für unterschiedliche Strahlungsoberflächen differierenden Emissionsgrade $\varepsilon_T < 1$ zu korrigieren (siehe nachfolgende Tabelle).



Plancksche Strahlungskurve

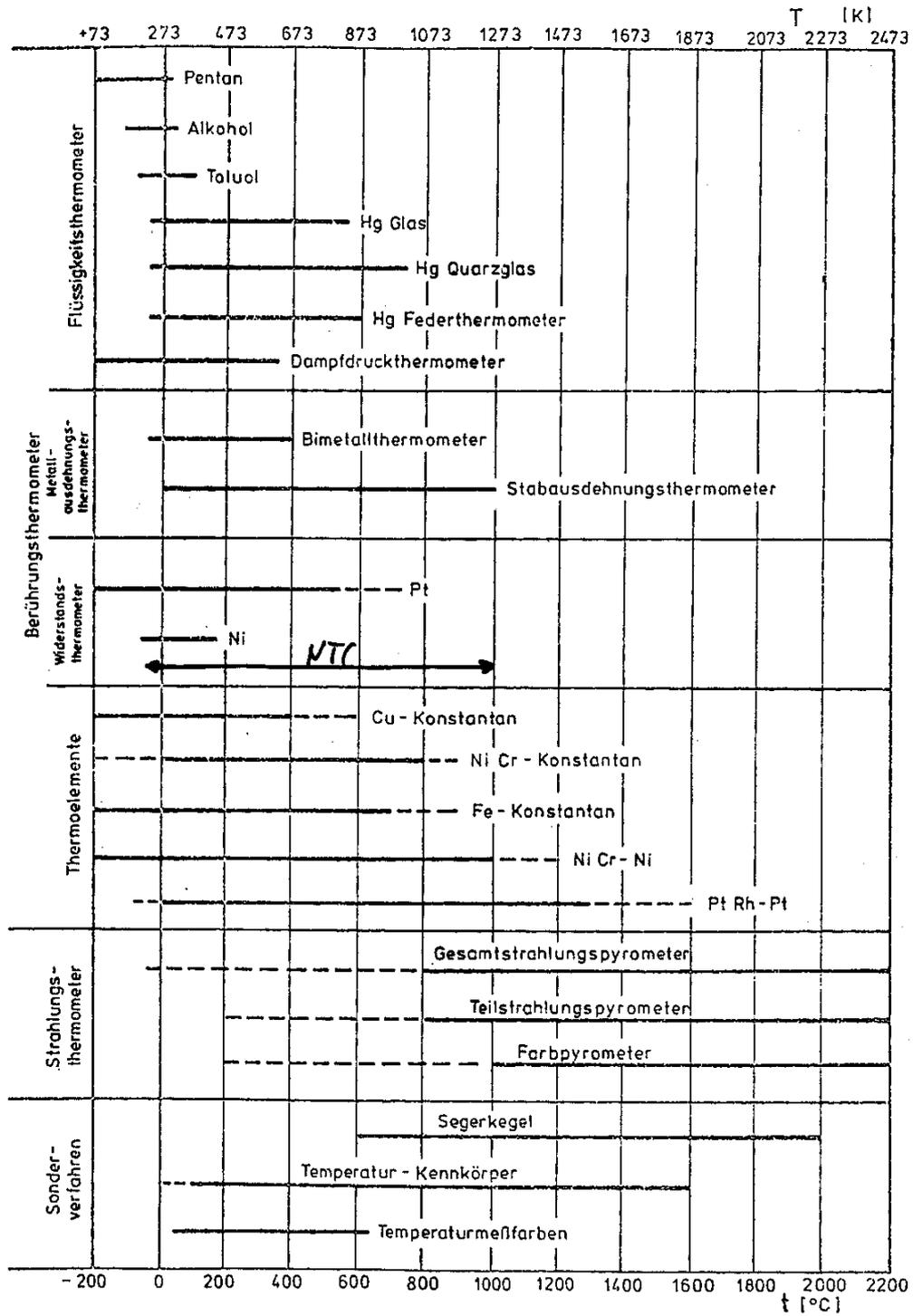


Band- bzw. Gesamtstrahlungspyrometer

Die Hauptvorteile der Strahlungsthermometrie liegen in den Anwendungsmöglichkeiten an schlecht zugänglichen, weit entfernten oder sich bewegenden (strömenden) Objekten. Schnelle Temperaturänderungen sind gut zu erfassen, und das Messobjekt wird durch die berührungslose Messung nicht beeinflusst. Nachteile sind das Risiko von Fehlmessungen wegen unbekannter Emissionsverhältnisse sowie störende Nebenstrahlungen.

Material	Emissionsgrad
Schwarzer Strahler	1
Schwarzer Mattlack, Ofenruß	0,99
Wasser, Gummi, Asbestschiefer	0,95
Dachpappe	0,90
Ziegel, Schamotte	0,85
Papier	0,80
Stahlblech mit Walzhaut	0,75
Inconel gewalzt	0,70
Kunststoffe (bedingt)	0,65
Messing (roh)	0,45
Kupfer (roh), Porzellan (glasiert)	0,40

Tabelle: Wichtige Emissionsgrade zur Korrektur des Gesamtpyrometers



Anwendungsbereiche von Temperaturmessverfahren

6.2.6 Probleme bei Präzisionsmessungen

Ein wesentlicher Fehler vieler Temperaturmessungen ist die Vernachlässigung der thermischen Trägheit der Messfühler. Falls sich die Temperatur des Mediums, das den Fühler umgibt, mit der Zeit t ändert, muß auch der Fühler auf die neue Temperatur gebracht werden. Das bedeutet, dass der Fühlermasse eine bestimmte Wärmemenge zugeführt werden muß. Dieser instationäre Wärmeaustausch zwischen Medium und Fühleroberfläche einerseits und die Wärmeleitung im Messfühler andererseits erfolgen in endlicher Zeit. Der durch diese Verzögerung entstehende Messfehler ist abhängig von der Größe und Geschwindigkeit der Temperaturänderung sowie der Zeit zwischen dem Ende der Temperaturänderung und dem Messzeitpunkt.

Es stellt sich die Frage, wie diese Verzögerung, also die Zeit bis sich das Messgerät auf eine sprunghaft veränderte Temperatur (Eintauchen eines Quecksilberthermometers in die zu messende Flüssigkeit) eingestellt hat, mathematisch beschrieben werden kann. Diese Zeit hängt unter anderem von der sogenannten Fühlerzeitkonstante t_s ab. t_s kann mathematisch wie folgt beschrieben werden:

$$t_s = \frac{1}{\alpha} \cdot \frac{m}{A} \cdot c [s]$$

c ist dabei die spezifische Wärmekapazität, die den sich pro Masseneinheit ändernden Wärmeinhalt bei der Temperaturänderung angibt und α ein Wärmeübertragungskoeffizient. Diese beiden Größen sind natürlich stoffspezifisch. Die Variablen m geben die Fühlermasse und A die Fühleroberfläche wieder.

Aus der Fühlerzeitkonstante kann man bereits einige wichtige Aussagen über günstiges dynamisches Verhalten des Fühlers machen. Sie setzt sich aus zwei Anteilen zusammen, nämlich einem durch den Thermometertyp bedingten Teil (Masse m , Oberfläche A , spezifische Wärmekapazität c) sowie einem durch die Einbauverhältnisse bedingten Teil (Stoffeigenschaften des Fluids, dessen Geschwindigkeit und Art der Anströmung). Für den Fühler gilt demnach, um die Fühlerzeitkonstante t_s möglichst klein zu halten, dass er eine möglichst kleine Masse bei großer Oberfläche A (Rippen!) und eine kleine spezifische Wärmekapazität besitzen sollte. Wegen der notwendigen korrosiven Beständigkeit und mechanischen Festigkeit sind jedoch minimale Fühlerabmessungen festgelegt, die nicht unterschritten werden können. Ist ein Thermometertyp in seiner Größe einmal festgelegt, so hängt die Messdynamik nur noch vom Wärmeübergangskoeffizienten ab, der durch Zustandsgrößen des Messobjekts und hauptsächlich durch dessen Strömungsgeschwindigkeit v festgelegt ist. Es wird im allgemeinen zu wenig beachtet, dass bei Gasen die Wärmeübertragungskoeffizienten wesentlich kleiner sind als jene bei Flüssigkeiten. Bei Luft kann α beispielsweise mehrere hundert mal kleiner sein als in Wasser bei gleichen Einbau- und Geschwindigkeitsverhältnissen.

Zur Bestimmung von α müssen also definierte Bedingungen (Normalbedingungen) geschaffen werden, bei denen die Dynamik eines Messfühlers experimentell ermittelt werden kann. Gemessen wird dabei bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur als Startgröße. Der Temperatursprung soll nicht größer als 20 K sein, da sonst Nichtlinearitäten wegen nicht konstanter Stoffgrößen wirksam werden. Als Bezugsflüssigkeit wird Wasser bei einer Geschwindigkeit von $v = 0,2$ m/s und als Bezugsgas Luft mit einer Geschwindigkeit von $v = 1$ m/s eingesetzt.

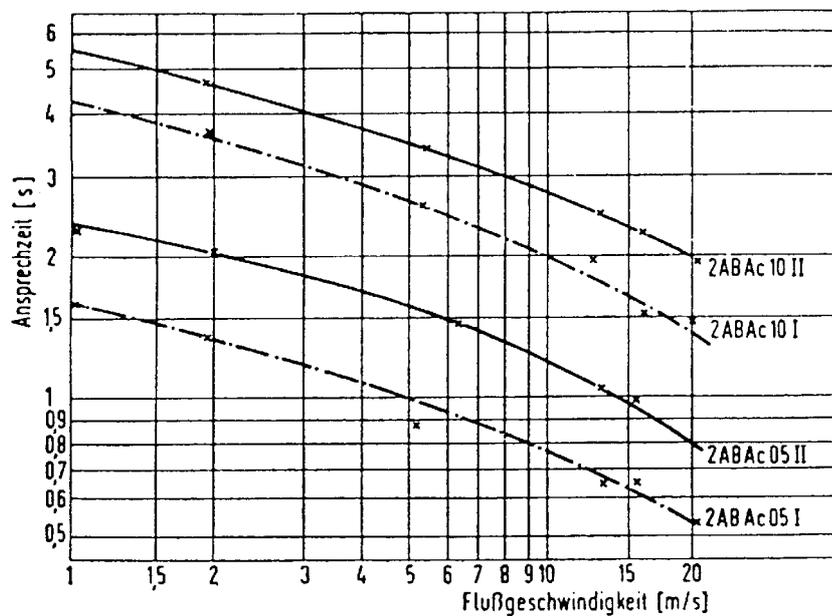
Die Fühlerzeitkonstante, die nun aus Material- und Anströmbedingungen des jeweiligen

Messgeräts berechnet wurde, wird nun so festgelegt, dass beim plötzlichen Eintauchen des Thermofühlers in die zu messende Flüssigkeit bis zum Ablauf der berechneten Zeit der Fühlerzeitkonstante die wahre Temperatur der Flüssigkeit zu 63,2% erreicht wird. Das Thermometer zeigt also im Moment, in dem die Zeit von T abgelaufen ist, 63,2 % der wahren Temperatur an.

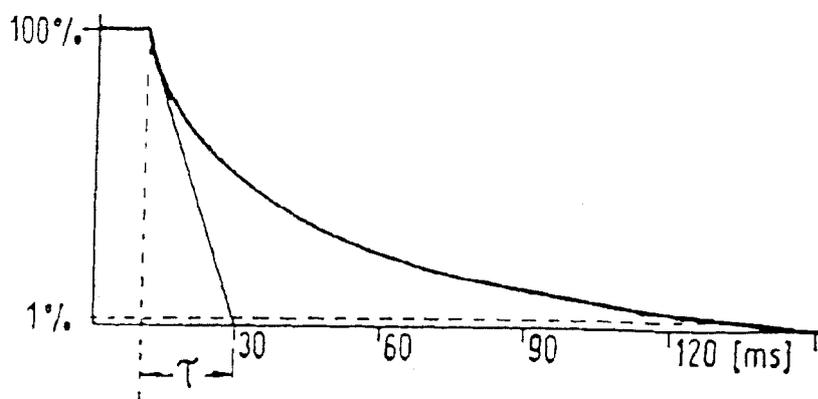
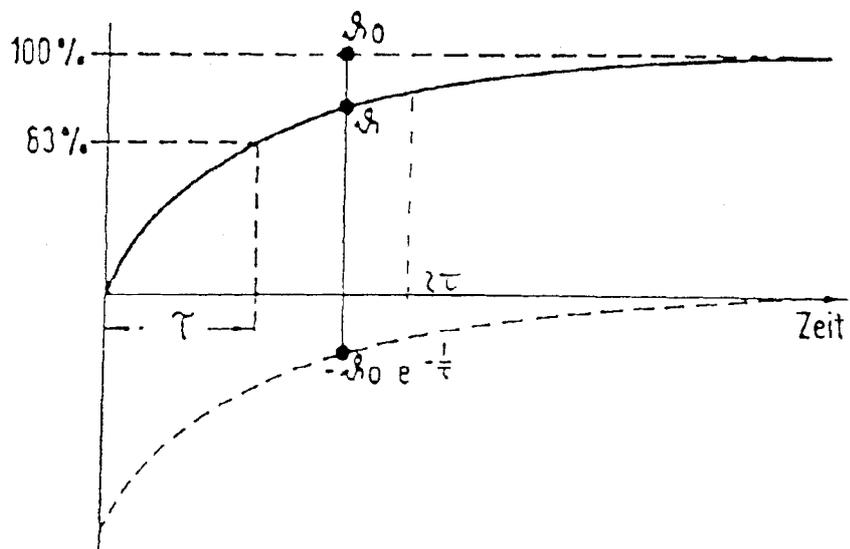
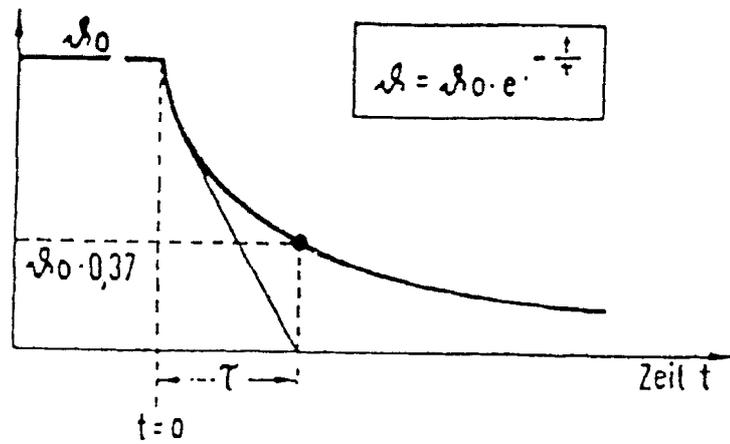
Mit diesen messgerätespezifischen Konstanten läßt sich jetzt eine e-Funktion erstellen, die den zeitlichen Verlauf der Temperaturanzeige eines Messgerätes bei plötzlichem Eintauchen des Fühlers in das Messmedium angibt

$$\vartheta = \vartheta_0 \cdot e^{-\frac{t}{T}}$$

wobei t die tatsächlich verstrichene Zeit und ϑ_0 die Ausgangstemperatur des Fühlers, also die Umgebungstemperatur angibt.



Abhängigkeit der Ansprechzeit von der Anströmgeschwindigkeit



Anzeigedynamik eines Berührungstemperaturfühlers

6.3 Luftfeuchtigkeit

Der für die Meteorologie interessante Teil der Erdatmosphäre enthält einen beträchtlichen Teil Wasserdampf. Während das Verhältnis der Gase zueinander unverändert ist, der Wasserdampf sich aber lokal und zeitlich stark ändert, läßt sich die Atmosphäre von ihrer Zusammensetzung her gedanklich in die beiden Komponenten trockene Luft und Wasserdampf zerlegen. Jede Komponente für sich übt einen Teil des Luftdrucks aus, den man Partialdruck nennt. Beide Partialdrücke zusammen ergeben gerade den Luftdruck. Der Partialdruck des Wasserdampfs wird auch Dampfdruck genannt. Er wird üblicherweise und im folgenden mit e bezeichnet. Die Höchstmenge an Wasserdampf, die von Luft aufgenommen werden kann, ist eine Funktion von der Lufttemperatur und heißt Sättigungsfeuchte. Warme Luft vermag mehr Wasserdampf aufzunehmen als kalte Luft. Aus diesem Grund ist eine absolute Angabe der Luftfeuchte meist wenig aussagekräftig. Sommerlich warme Luft vermag eine gewisse Menge Wasserdampf enthalten und aufgrund der Temperatur klare Sicht erlauben, während ein geringerer Wasserdampfgehalt im Herbst wegen niedriger Temperatur das Wasser auskondensieren läßt und zur Nebelbildung oder Tau führt. Ein besseres Maß ist daher die relative Feuchte φ . Diese Größe gibt an, zu wieviel Prozent die Luft wasserdampfgesättigt ist. Sie bezieht also die Luftfeuchte auf die temperaturabhängige Sättigungsfeuchte.

Definitionen:

Absolute Feuchte f

$$f = \frac{\text{Masse des } H_2O\text{-dampfes in der Luft}}{\text{Volumen der Luft}} \quad [g/m^3]$$

Maximale Feuchte f_{\max}

$$f_{\max} = \frac{\text{maximal mögl. Masse des } H_2O\text{-dampfes}}{\text{Volumen der feuchten Luft}}$$

Relative Feuchte Φ

$$\varphi = \frac{f}{f_{\max}} \cdot 100\%$$

→ Φ ändert sich mit T auch bei konstanter absoluter Feuchte

Taupunkt = T bei der $f = f_{\max}$

→ $T \leq \text{Taupunkt} \rightarrow \text{Kondenswasserbildung}$

6.3.1 Haarhygrometer

Menschliches Haar steht in ständigem Wasserdampfaustausch mit der Luft. Bei feuchter Luft nimmt das Haar, wie im übrigen viele Naturstoffe, Feuchtigkeit auf und quillt dabei, es wird länger. Entsprechend trocknet trockene Luft das Haar aus und bringt es zum Schrumpfen. Auf diese Weise kann eine Luftfeuchtemessung umgewandelt werden in eine Längenmessung des menschlichen Haares. Diese Art der Luftfeuchtemessung weist einige Nachteile auf, die jedoch von den Vorteilen aufgewogen werden. Die Nachteile bestehen in der Ungenauigkeit von 3 bis 5% relativer Feuchte, Alterungserscheinung bei längeren Trockenperioden, Empfindlichkeit gegenüber Verschmutzung, mechanischer Beanspruchung und chemisch aggressiven Stoffen. Die Skala ist nicht linear. Außerdem reagiert das Haar träge auf Feuchtigkeitsänderungen, da das Wasser nur langsam ins Innere diffundieren kann.

Die Vorteile bestehen darin, dass die Längenänderung menschlichen Haars infolge Änderung der Luftfeuchte reversibel und unabhängig von der Temperatur ist. Die Längenänderung ist äußerst einfach anzuzeigen und zu registrieren, weswegen diese Geräte auch heute noch im Einsatz sind.

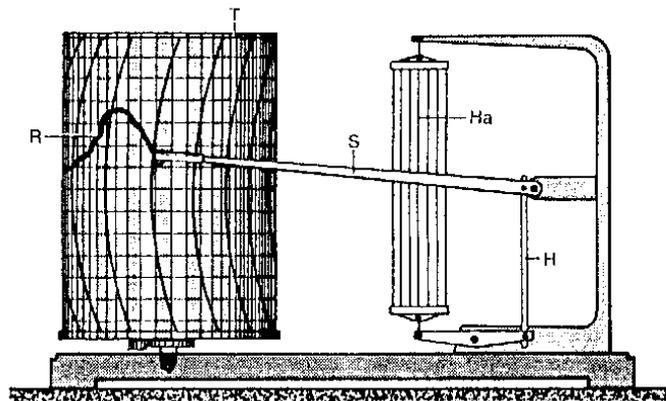
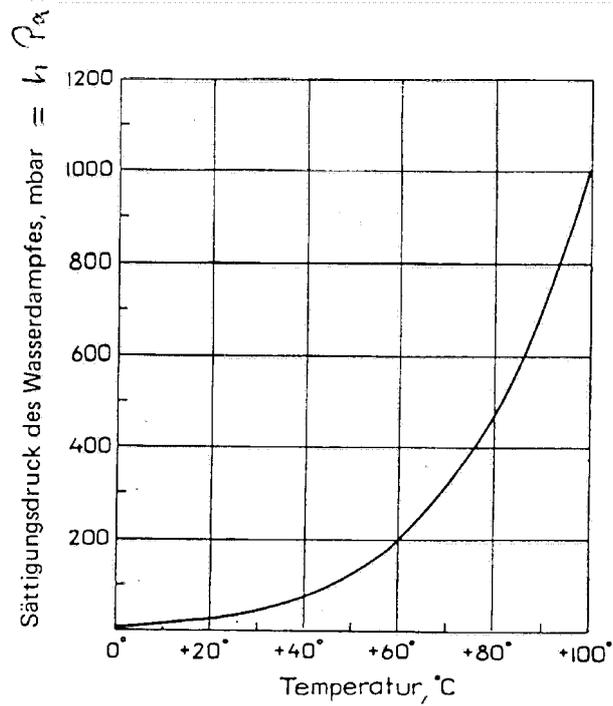


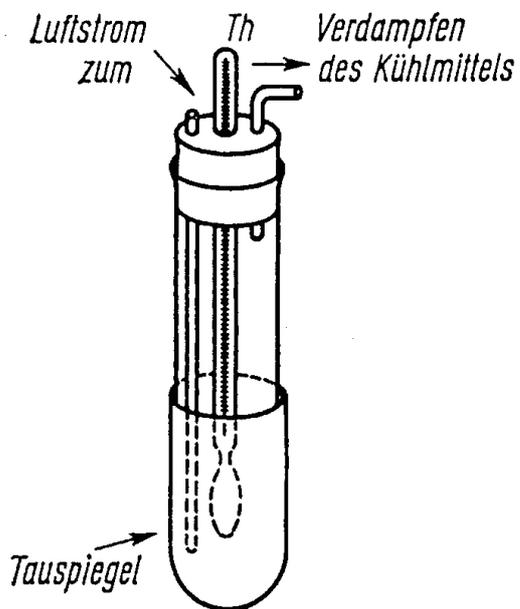
Abb.: Haarhygrometer

6.3.2 Taupunktmethode

Die Taupunktmethode ist eine sehr genaue Messmethode, die darauf basiert, dass im Gleichgewichtszustand der maximal in der Luft enthaltene Anteil Wasserdampf nur von der Temperatur der Luft abhängt. Dieser Anteil, der dem Partialdruck des Wassers entspricht steigt mit zunehmender Temperatur stark an. Umgekehrt führt die Abkühlung der Luft dazu, dass die in der Luft vorhandene Feuchte bei der Taupunkttemperatur den maximal möglichen Anteil an Wasser erreicht, was zur Kondensation des Wasserdampfes führt. Messtechnisch wird die Messung so realisiert, dass das Auskondensieren des Wasserdampfes auf einem Spiegel beobachtet wird, da schon kleinste Mengen Kondensat als Trübung des Spiegels leicht erkennbar sind. Neben dieser visuellen Beobachtung sind derzeit auch automatische Geräte zur Taupunktmessung verfügbar.



Dampfdruckkurve



Taupunkthygrometer nach Regnault. Die Pfeile zeigen die Richtung jenes Luftstromes an, der zur Verdunstung des Kühlmittels dient.
Th = Thermometer

6.3.3 Psychrometer

Das Psychrometer arbeitet nach der Tatsache, dass zur Verdunstung von Wasser Energie aufgewendet werden muß und diese an eine Temperaturänderung gebunden ist. Diese Temperaturänderung kann durch folgendes Verfahren zur Bestimmung des Feuchtegehalts der Luft herangezogen werden:

Das Psychrometer besteht aus zwei Thermometern, von denen das eine die unbeeinflusste Lufttemperatur misst. Das zweite ist mit einem Textilband überzogen, welches mit destilliertem Wasser befeuchtet ist. Über einen federgetriebenen Ventilator wird Luft in ausreichender Geschwindigkeit ($v \geq 2$ m/s) über den feuchten Textilstreifen geführt. Dadurch verdunstet das destillierte Wasser des Streifens, und zwar um so mehr, je trockener die Luft ist, da diese dann aufnahmefähiger für Feuchtigkeit ist. Je mehr Wasser aber aus dem Streifen verdunstet, desto niedriger fällt aufgrund der Verdunstungskälte das Thermometer. Allerdings fällt die Temperatur nur bis zu einem ganz bestimmten Wert, der so genannten Kühlgrenztemperatur. Diese Temperatur ist nur abhängig von der Temperatur der anströmenden Luft. Somit ist die Differenz zwischen dem ersten Thermometer und dem textilüberzogenen ein Maß für die Luftfeuchtigkeit. Es gilt folgender Zusammenhang, der aus der Sprung'schen Formel abgeleitet ist:

$$e = E_f - c(\Theta_L - \Theta_f)$$

mit

E_f = Sättigungsdruck

e = Dampfdruck

c = Konstante

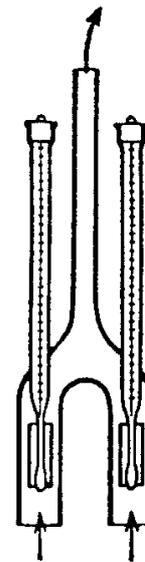
Θ_L, Θ_f = Luft- bzw. Feuchtetemperatur.

Für 0 - 500 m NN ist die Konstante $c = 0,67$, für Höhen über 500 m NN setzt man

$$c = 0,67 \cdot \frac{P}{1007}$$

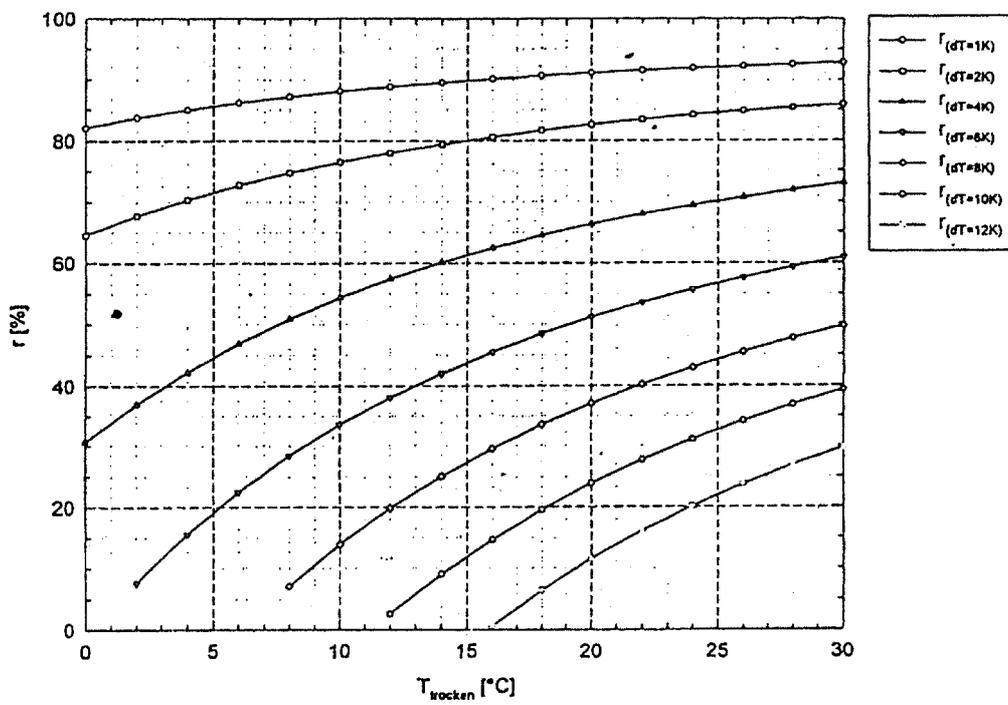
mit p als Luftdruck in hPa. Für eingefrorenen Feuchtestreifen setzt man $c = 0,57$.

Die Messgenauigkeit ist natürlich abhängig von der Genauigkeit der Thermometer. Haben diese eine Genauigkeit von 0,1 K, dann ist die Genauigkeit der relativen Feuchte 1 - 2%.



Psychrometer nach Assmann

Psychrometerdifferenz



Psychrometerdifferenz

6.3.4 Elektronische Verfahren (Kapazitätsmessung)

Die elektronische Feuchtigkeitsmessung der Luft beruht auf einer Kapazitätsmessung. Die Kapazität eines Kondensators ist abhängig von der Dielektrizitätskonstanten ϵ des Materials zwischen den Platten. Für Vakuum beträgt sie 1,0, für Luft 1,0006 und für Wasser 81,1. Bei der elektronischen Feuchtigkeitsmessung der Luft nutzt man diese stark unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten aus. Je nach Luftfeuchte befindet sich mehr oder weniger Wasser in einem sorptionsfähigen Medium zwischen den Platten eines Kondensators, d.h. die Dielektrizitätskonstante ist abhängig vom Wassergehalt.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, zwischen die Kondensatorplatten einen wasseraufnahmefähigen Kunststoff einzubauen, dem eine Metallschicht aufgedampft ist. Der Kunststoff nimmt Feuchtigkeit auf oder gibt diese ab und verändert damit die Kapazität C um ΔC :

$$\Delta C = \epsilon_0(\epsilon_1 - \epsilon_2) \cdot \frac{A}{d}$$

wobei ϵ_1 die relative Dielektrizitätszahl des feuchten, ϵ_2 des trockenen Mediums ist, A die Fläche der Kondensatorplatten und d der Plattenabstand.

6.4 Der Bodenwassergehalt

6.4.1 Gravimetrische Messung

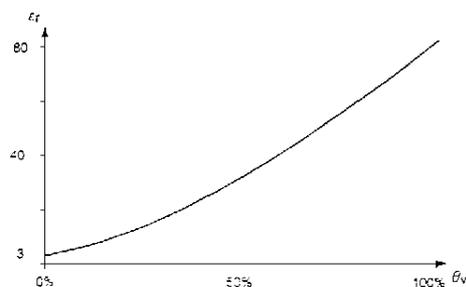
Die verbreitetste Methode den Wassergehalt im Boden zu messen, ist eine gravimetrische. Mittels Hohlbohrstock wird eine Bodenprobe entnommen, die gewogen wird. Danach wird durch Erwärmung auf 105 °C über 8 Stunden Dauer das Wasser aus der Bodenprobe verdunstet und die Probe nochmals gewogen. Der Gewichtsverlust B_G ist dann genau der Wassergehalt des Bodens nach

$$B_G = M_{\text{feucht}} - M_{\text{trocken}}$$

6.4.2 Messung über die Dielektrizitätskonstante

Wie zur Bestimmung der Luftfeuchte, kann auch hier die Bestimmung von ϵ herangezogen werden.

$$\epsilon_r = 3,03 + 9,3 \theta_v + 146,0 \theta_v^2 - 76,7 \theta_v^3$$



Zusammenhang zwischen der Bodenfeuchte und ϵ

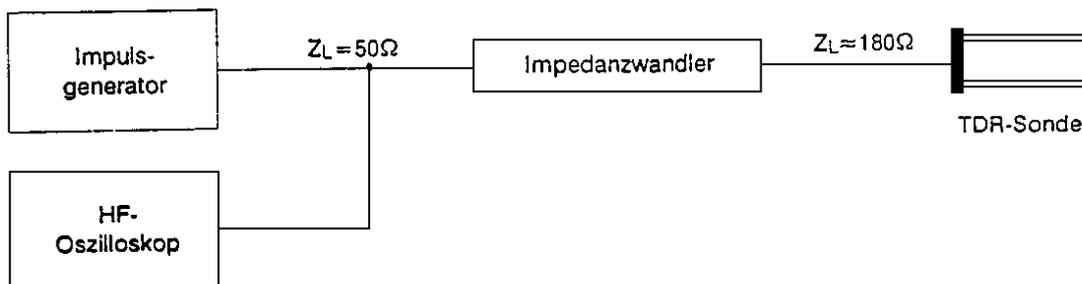
6.4.3 TDR

TDR bedeutet time domain reflectometry und ist heute die gebräuchlichste direkt messende Methode. Sie arbeitet ebenfalls mit ϵ , allerdings wird hier nicht eine Kapazität zur Bestimmung von ϵ gemessen, sondern die Ausbreitungsgeschwindigkeit v :

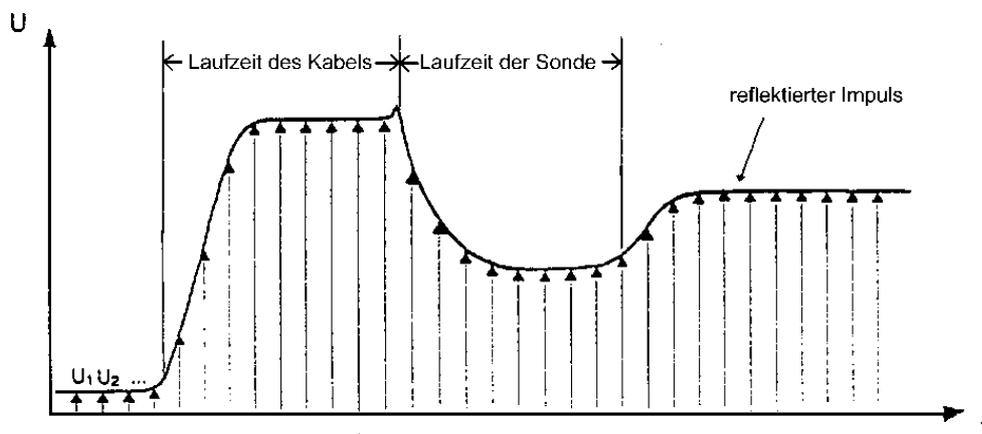
$$c = \frac{c_0}{\sqrt{\mu\epsilon}}$$

μ ist die Permeabilität (= const ≈ 1).

Sobald Boden aufgenommen wird, verliert er an Feuchte. Die Messung sollte also im Boden stattfinden. Der Abstand zwischen den Elektroden muss konstant sein, was schwer einzuhalten ist. Probleme ergeben sich auch durch die Störanfälligkeit bei kleinen Ausbreitungsgeschwindigkeiten.



TDR-Meßaufbau mit Impulsgenerator und Oszilloskop



Impulsmessung nach dem Sampling-Verfahren

7 VERFAHREN DER WASSERGÜTEMESSTECHNIK

7.1 pH-Wert und Redoxpotential (Potentiometrie)

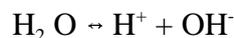
Der pH-Wert als einer der bedeutendsten Parameter in der Wasser-Analysenmesstechnik ist ein Maß für den sauren bzw. basischen (alkalischen) Charakter gelöster Inhaltsstoffe. Er ist ein empfindlicher Indikator für Veränderungen in der Wassergüte und findet z.B. Anwendung in der Trinkwasserverordnung (novelliert am 1.1.1991) sowie der Eigenkontrollverordnung (Abwasser) des Landes Baden-Württemberg.

Die biologischen Vorgänge bei der Selbstreinigung der Gewässer oder in den aeroben bzw. anaeroben biologischen Stufen einer Kläranlage sind an bestimmte pH-Werte gebunden und werden bei Abweichungen von diesen in ihrem Ablauf gestört. Durch die technische Entwicklung der letzten Jahre ist eine kontinuierliche und zuverlässige Messung und Regelung des pH-Wertes heute möglich, so dass die gesetzgeberischen Auflagen und betriebstechnischen Anforderungen voll erfüllt werden können.

Der pH-Wert läßt sich auch verschiedene Arten messen. Zum einen kann er über eine definierte Farbänderung eines Indikators bestimmt werden, zum anderen über die elektrische Spannung, die eine Redoxreaktion verursacht, wenn man Elektroden in die Lösung gibt.

7.1.1 Definitionen

Wasser ist zwar chemisch neutral, aber nicht frei von Ionen. Es unterliegt einer Eigendissoziation gemäß



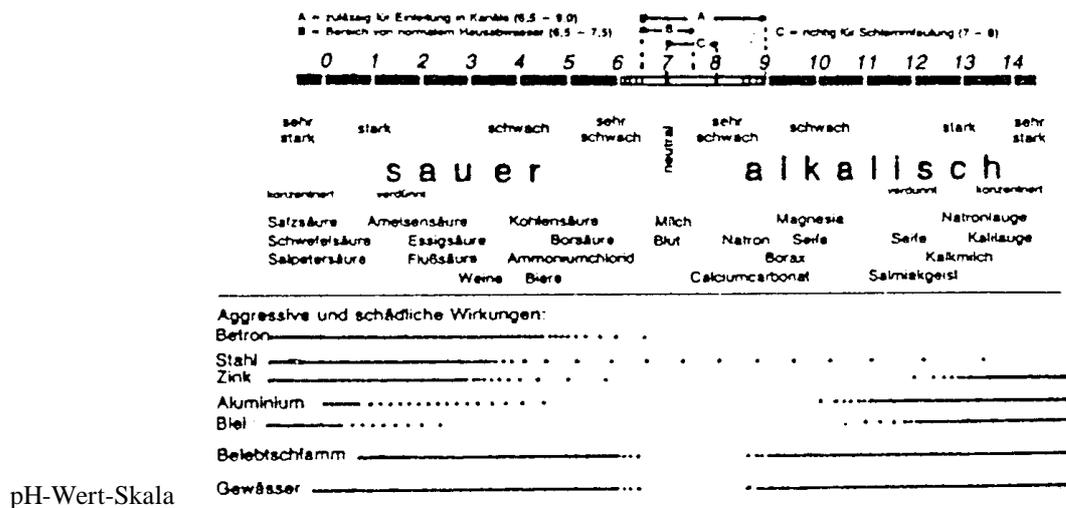
Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf das Dissoziationsgleichgewicht führt zum Ionenprodukt K_w des Wassers:

$$K_w = C_{\text{H}^+} \cdot C_{\text{OH}^-},$$

wobei $K_w = 10^{-14}$ bei 25 °C ist.

In neutraler Lösung ist die Konzentration der H^+ - wie auch der OH^- -Ionen 10^{-7} Mol/l ($C_{\text{H}^+} = C_{\text{OH}^-} = 10^{-7}$). Sauer ist eine Lösung, die einen Überschuss an H^+ -Ionen enthält. Säuren sind also chemische Substanzen, welche in Wasser H^+ - Ionen abgeben können, Laugen binden H^+ -Ionen bzw. geben OH^- - Ionen ab. Folglich genügt ausschließlich die Angabe der Konzentration C_{H^+} zur Charakterisierung der sauren oder alkalischen Reaktion einer Lösung. Der Einfachheit halber gibt man den negativen Wasserstoffexponenten an: Bei der Wasserstoffionenkonzentration 10^{-7} Mol/l (neutrales Wasser) folgt als Exponent 7. Dieser negative dekadische Logarithmus wird als pH-Wert bezeichnet:

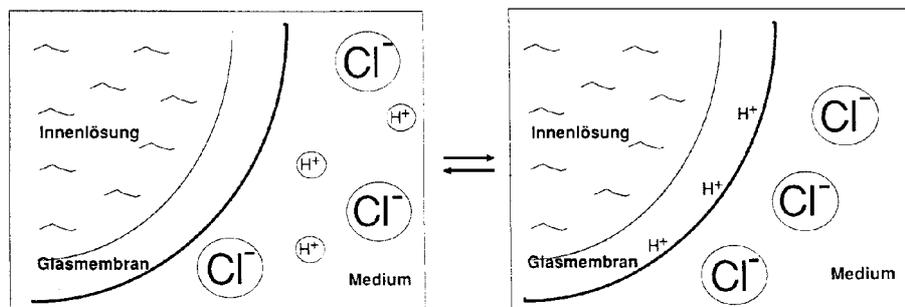
$$\text{pH} = -\log C_{\text{H}^+}.$$



Bei Redox-Reaktionen (Kurzwort für Reduktions-/Oxidationsvorgänge) werden im Gegensatz zu Säure/Base-Reaktionen (hier werden H^+ -Ionen übertragen) Elektronen verschoben. Reduktionsmittel heißt der Stoff, der Elektronen abgibt, Oxidationsmittel derjenige, der aufnimmt. Redoxvorgänge spielen bei Entgiftungsreaktionen eine Rolle, z.B. bei der Entfernung von Cyanid, Chromat oder Nitrit in Wasser. Hier wird ein Sprung in der Redoxspannung gemessen. Die Redox-Spannung sagt etwas über die Reduktions- bzw. Oxidationsstärke eines Mediums aus. Gemessen wird mit Metallelektroden (Gold, Platin), die Elektronen abgeben bzw. aufnehmen. Dieser Austausch verursacht eine elektrische Spannung (Nernstsche Spannung), sie wird mit Pufferlösungen kalibriert.

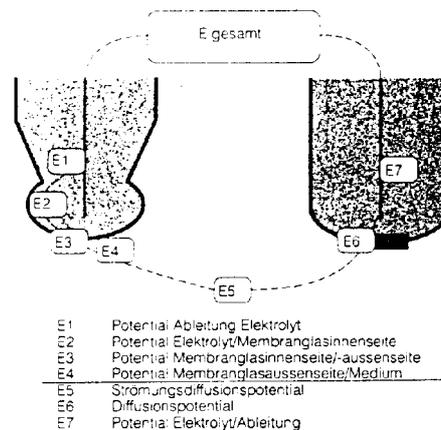
7.1.2 pH-Messtechnik

Für die Messung des pH-Wertes gibt es verschiedene Techniken, von denen heute das potentiometrische Verfahren am häufigsten genutzt wird: die Messelektrode enthält an der Spitze ein spezielles pH-sensitives Glas, das bei Kontakt mit H^+ -Ionen ein elektrisches Signal erzeugt. Das pH-Glas ist also ein H^+ -Ionen/mV-Wandler, d.h. die Glaselektrode stellt ein Millivoltsignal zur Verfügung, das proportional zum pH-Wert ist. Das Zustandekommen des Spannungssignals an der Glaselektrode ist auf eine positive Aufladung zurückzuführen, die aufgrund der Einlagerung von H^+ -Ionen in das Glas zustandekommt und eine Quellung des Glases bewirkt.



Schema der Spannungsentstehung an der Glasmembran bei der pH-Messung

Die Spannung wird über einen Silberdraht, der mit Silberchlorid überzogen ist und in einem gepufferten KCl Elektrolyten mit pH 7 liegt, abgeleitet. Die Potentiale an den einzelnen Phasenübergängen sind dabei jeweils konstant, so dass das Potential der pH-Elektrode nur von der Wasserstoffionen-Konzentration des zu messenden Mediums abhängt. Um nun eine Spannung, also die gesuchte Potentialdifferenz, messen zu können, reicht es nicht aus, nur einen Pol einer "Batterie" am Messgerät anzuschließen, sondern es wird ein kompletter Kreis benötigt. Der Kreis wird mit der Referenzelektrode geschlossen. Diese Referenzelektrode wird identisch zur pH-Elektrode ausgeführt, jedoch mit einer Diaphragmaverbindung, einer porösen Membran, die Ionen nur in Richtung zum zu messenden Medium durchlässt. Das Diaphragma übernimmt also die Funktion des Stromschlüssels wie bei galvanischen Elementen.



Aufbau einer pH-Elektrode (links)
und einer Referenzelektrode (rechts)

Der Vorteil dieser Anordnung besteht darin, dass die Spannungen, die das Ableitsystem Silber-Silberchlorid bei der pH-Elektrode einerseits und andererseits bei der Referenzelektrode liefert, aufgrund des gleichen Aufbaus der beiden Systeme gleich groß sind und zusammen den Spannungswert 0 ergeben, da sie elektrisch gesehen gegeneinander geschaltet sind. Würde man die Referenzelektrode nur als Metallstift und nicht als Elektrode 2. Art ausführen, käme es zu elektrochemischen Vorgängen an der Metalloberfläche, deren Spannungen nicht nur vom Mediuminhalt, sondern auch vom pH-Wert und der Temperatur abhängig wären.

Der Spannungsverlauf an der pH-Elektrode gehorcht der Nernst'schen Gleichung

$$U = U_o + (R \cdot T) / (n \cdot F) \cdot \ln (a_{H^+}) \quad \text{oder}$$

$$U = U_o + U_N \cdot \log (C_{H^+}) = U_o - U_N \cdot pH$$

U = Kettenspannung (U_o bei pH = 0)

R = allgemeine Gaskonstante

T = absolute Temperatur

n = Ionenwertigkeit (=1)

F = Faraday-Konstante

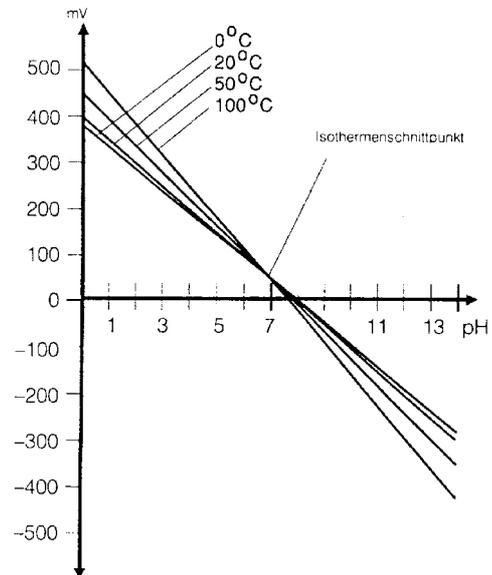
a_{H^+} = Wasserstoff-Ionenaktivität

C_{H^+} = Wasserstoffkonzentration

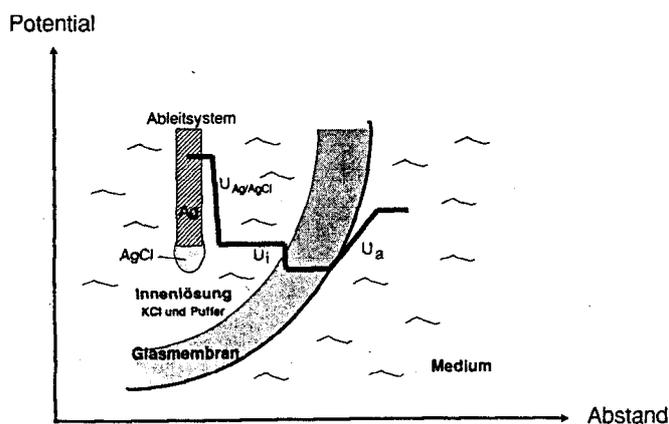
Die wichtigste Aussage dieser Gleichung ist, dass die gemessene Spannung direkt proportional zur Wasserstoffionenkonzentration ist, es also eine lineare Funktion ist, und zusätzlich von der Temperatur abhängt. Der Nernst-Faktor U_N (auch als Steilheit der Messkette bezeichnet) gibt somit an, dass sich die Messkettenspannung pro pH-Sprung um 58,16 mV (bei 20 °C) ändert.

Trägt man nun die Nernst'sche Gleichung als Funktion auf, so erkennt man eine Gerade, die im Idealfall bei pH 7 durch den elektrischen Nullpunkt geht (denn der pH-Wert des KCl-Elektrolyten ist ebenfalls pH = 7, d.h. kein Potential zwischen Membraninnenseite und Elektrolyt) und dessen Steigung, die von der Temperatur abhängt, konstant ist und für 20 °C beispielsweise 58 mV pro Sprung beträgt.

Abhängigkeit der Elektrodenspannung von der Temperatur. Die Temperaturgeraden schneiden sich im isothermen Schnittpunkt, der nur im Idealfall exakt bei pH 7 liegt.



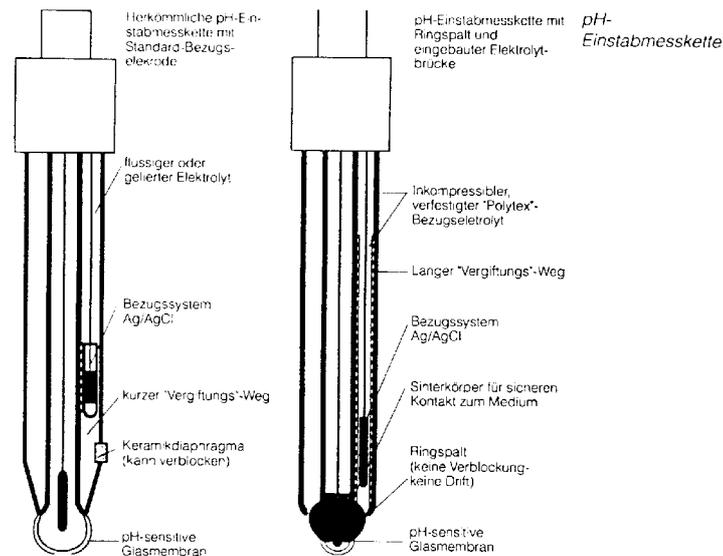
Die Steilheit läßt mit dem Alter der Elektrode langsam nach, was allerdings durch eine regelmäßige Nachkalibrierung der Messkette zusammen mit dem Messverstärker kompensiert wird. Die pH-Messkette ist vergleichbar mit mehreren Batterien, die seriell verschiedene Spannungen (E1 - E7) erzeugen. Die aus den Einzelmessungen resultierende Gesamtspannung E_{gesamt} wird gemessen:



Spannung einer pH-Messkette

Die Elektrodenspannung hängt nur von E_4 ab, alle anderen sind konstant oder heben sich gegenseitig auf. Die pH-Messung registriert also das Grenzflächenpotential Glas/Medium.

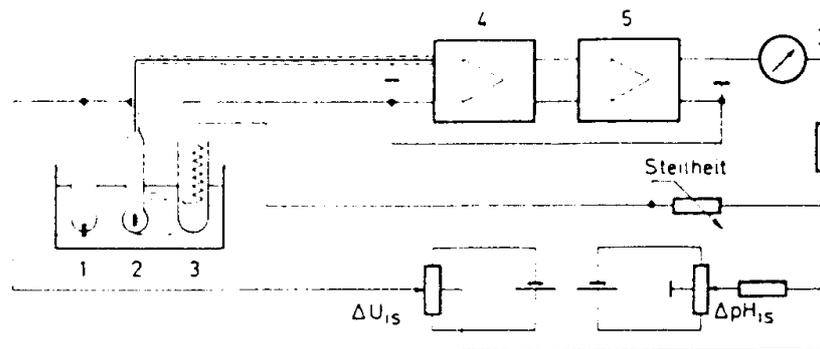
In der Praxis werden heute sogenannte Kombielektroden (Einstabmessketten) verwendet, in denen die Mess- und Bezugs elektrode zusammengefasst sind:



Vergleich einer herkömmlichen Elektrode mit einer Ringspalt-Elektrode

pH-Elektroden besitzen eine Steilheit von 90 - 100% bzgl. des Nernst-Faktors, d.h. die Steilheit von 58 mV/ pH ändert sich während der Lebenszeit einer Elektrode, was bewirkt, dass der Wert mit der Zeit abnimmt, so dass von Zeit zu Zeit neu kalibriert werden muß. Der elektrische Widerstand der Glaselektroden ist sehr hoch (bis $10^9 \Omega$) und erfordert Messverstärker bzw. Messumformer mit hohen Eingangsimpedanzen ($> 10^{12} \Omega$). Weitere Angaben über Anforderungen an pH-Elektroden finden sich in DIN 19265.

Bei pH-Werten > 12 und $< 1,5$ treten sogenannte Alkali- bzw. Säurefehler auf (Abweichung von der im pH-Wert linearen Nernstgleichung), die allerdings durch Verwendung spezieller Glasarten eliminiert werden können. Diese Fehler treten auf, weil bei hohen Alkalikonzentrationen im Messmedium teilweise Wasserstoffionen durch nahezu gleichgroße Natriumionen ausgetauscht werden, die dann kleinere pH-Werte vortäuschen. Technisch bedingt ist außerdem ein Asymmetriefehler (siehe Bild 12), der bei $\text{pH} = 7$ im Medium stets einige mV Messkettenspannung erzeugt, aber mit einer geräteseitigen Offset-Kompensation korrigiert werden kann.



Typische pH-Messschaltung mit automatischer Temperaturkompensation und Eingabe der Parameter ΔU_{is} und ΔpH_{is} .

1 Bezugsselektrode, 2 Glaselektrode, 3 Widerstandsthermometer, 4 Eingangsschaltung (Vorverstärker), 5 Leistungsverstärker

Es ist deshalb aufgrund der temperaturabhängigen Steilheit unbedingt erforderlich, eine Temperaturkompensation durchzuführen. Dem Messumformer muß also auch immer die Temperatur vorgegeben werden. Bei modernen Messgeräten muß nur die z.B. mit einem Pt 100 ermittelte Temperatur eingegeben werden.

Vorteile der potentiometrischen pH-Messtechnik liegen in der selektiven Messung, der hohen Messgenauigkeit bei großer Zuverlässigkeit ("Selbstüberwachung") und der einfachen Installation und Wartung. Nachteilig sind feste Nachkalibrierintervalle sowie endliche Standzeiten. Auch sind einige feste Anwendungsregeln zu beachten, die im folgenden noch kurz genannt werden.

Da sich an der Grenzfläche von der Membran zum Medium eine Quellschicht ausbildet, sollte die selektive Membran immer feucht gehalten werden, oder wenn sie einmal ausgetrocknet sein sollte, einige Stunden vor der Messung gewässert werden, damit sich die Quellschicht erneut ausbilden kann. Bezüglich der Referenzelektrode ist zu beachten, dass das Diaphragma durch Beläge (Fette, Schlämme, Eiweiße) verstopft werden kann oder sich die Referenzspannung der Ag/AgCl-Elektrode durch Vergiftung mit Sulfiden, Cyaniden u.s.w. ändert.

7.2 Elektrische Leitfähigkeit (Conductometrie)

Die Messung der Leitfähigkeit in Lösungen (insbesondere elektrolytische Leitfähigkeit) liefert neben der pH-Messung das wichtigste Beurteilungskriterium in der Wasseranalyse, z.B. bei der Aufsalzung von Flüssen oder Brunnenwasser. Sie wird bestimmt durch die ionischen Inhaltsstoffe des Wassers. Die Messmethode ist von hoher Genauigkeit und Empfindlichkeit und als weitgehend wartungsfreie, kontinuierliche Betriebsmessung geradezu prädestiniert zum Einsatz in der automatischen Analyse- und Prozesskontrolle.

7.2.1 Stromleitung in Elektrolyten

Elektrolyte sind Stoffe, in denen der Stromtransport durch Ionen erfolgt. Entsprechend ihrem Dissoziationsverhalten wird zwischen starken und schwachen Elektrolyten unterschieden. Starke Elektrolyte sind in der Lösung vollständig dissoziiert, d.h. in Ionen oder Ionengruppen zerfallen,

hierzu gehören alle starken Säuren und Basen, z.B. HCl, HNO₃, H₂SO₄, NaOH. Wasser dagegen ist ein schwacher Elektrolyt.

Unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes werden alle Ionen als freie Ladungsträger zu einer negativen (als Kationen) oder positiven Elektrode (als Anionen) wandern. Die Wanderungsgeschwindigkeit bestimmt direkt die Stromstärke, die gemessen wird.

7.2.2 Definitionen

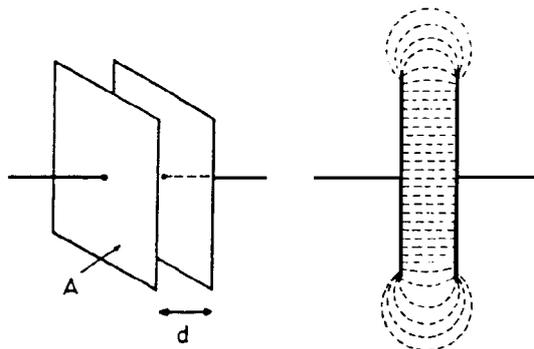
Der Wert der elektrolytischen Leitfähigkeit ergibt sich aus dem Ohmschen Gesetz: Besitzt ein Flüssigkeitszylinder der Länge d und dem Querschnitt A einen Widerstand von R (in Ω), so ist sein spezifischer Widerstand

$$\rho = R \cdot A/d.$$

Die elektrolytische Leitfähigkeit ist der reziproke Wert:

$$\sigma = 1/R \cdot d/A = G \cdot K$$

mit G als elektrischer Leitwert ($= 1/R$) und $K = d/A$ (in cm^{-1}) als **Zellkonstante**, die durch die feste Elektrodenanordnung der Messzelle bestimmt ist. Die Maßeinheit von σ ist: Siemens pro Zentimeter ($\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$).



Messstrecke mit planparallelen Elektroden vom Abstand d und der Fläche A

Allgemein nimmt die Leitfähigkeit zu mit:

- zunehmender Ionenkonzentration (bei verdünnten Lösungen)
- höherer Ionenwertigkeit
- steigender Temperatur
- größer werdender Ionenbeweglichkeit
- dem Dissoziationsgrad

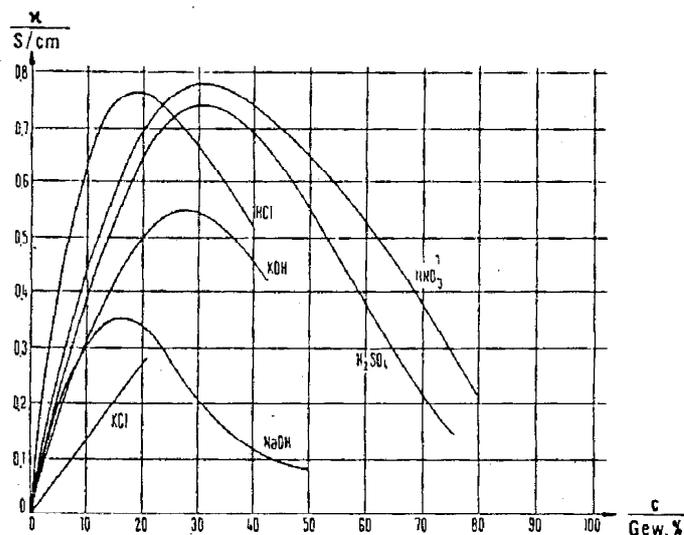
Im Bereich höherer Ionenkonzentrationen fällt jedoch bei starken Elektrolyten die Ionenbeweglichkeit und damit die Leitfähigkeit wieder ab. Dies führt zu einem nichtproportionalen Zusammenhang zwischen Konzentration und Leitfähigkeit:

Temperatur (°C)	Referenztemperatur 20 °C		Referenztemperatur 25 °C	
	κ/κ_{20}	α_{20} (%/K)	κ/κ_{20}	α_{25} (%/K)
0	0,582	2,09	0,521	1,91
5	0,679	2,14	0,609	1,96
10	0,781	2,19	0,700	2,00
15	0,888	2,24	0,796	2,04
20	1,000	2,28	0,896	2,09
25	1,12	2,32	1,000	2,10
30	1,23	2,35	1,11	2,14
35	1,36	2,38	1,22	2,17

Tabelle: Die Leitfähigkeitsmessung ist stark temperaturabhängig, das heißt, dass die Leitfähigkeitsmessung immer zusammen mit einer Temperaturmessung durchgeführt werden muß.

Die Temperaturabhängigkeit wird durch den Temperaturkoeffizienten α bestimmt, der im Bereich 1,6 % K^{-1} (starke Säuren) bis ca. 6 % K^{-1} (Reinstwasser) liegt, und geräteseitig kompensiert werden muß. Wasser besitzt einen α -Wert von ca. 2,2% K^{-1} .

Aus diesen Gründen wird die Leitfähigkeit immer auf eine **Referenztemperatur von 25°C (heute gültig, grau unterlegt!)** bezogen. Dies geschieht mit Umrechnungsfaktoren, die tabelliert sind. Moderne Messgeräte machen diese Umrechnung automatisch. In der Abbildung sind diese Faktoren aufgelistet.

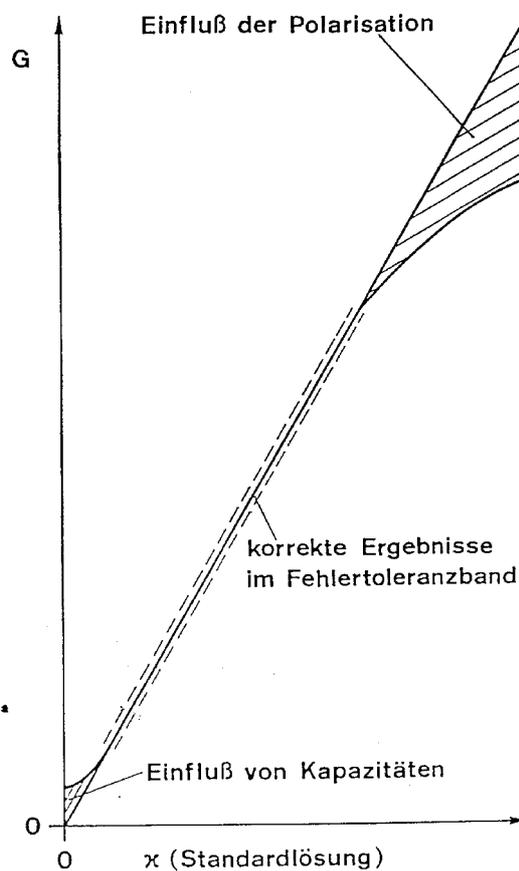


Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Konzentration für verschiedene Salze

7.2.3 Messtechnik

Stehen sich bei einer 2-Elektroden-Messzelle zwei Elektroden im festen Abstand gegenüber und haben diese galvanischen Kontakt mit dem Medium spricht man von "**Kohlrausch**"-Zellen. Die Elektroden werden mit Wechselspannung (50 Hz bis 5kHz) betrieben, der sich ergebende Strom wird als Maß für die Leitfähigkeit registriert.

Bei niedrigen Leitfähigkeitswerten wird eine kleine Messfrequenz gewählt, da hierbei Polarisations-effekte an den Elektrodenoberflächen (zusätzlicher elektrischer Widerstand) gegenüber dem hochohmigen Widerstand des Mediums vernachlässigbar sind. Bei hohen Leitfähigkeiten dagegen wählt man höhere Messfrequenzen, die den Einfluß dieser Effekte reduzieren. Werden die Leitfähigkeiten jedoch zu groß, kann der Einfluß der Polarisation nicht mehr vernachlässigt werden. Die Messung wird ungenau. Wird die Leitfähigkeit zu klein, ist ebenfalls keine genaue Messung mehr möglich, da Kapazitätseffekte insbesondere der Elektroden selbst (vgl. Kondensator), als auch der Zuleitungen zu den Elektroden dann nicht mehr zu vernachlässigen sind.



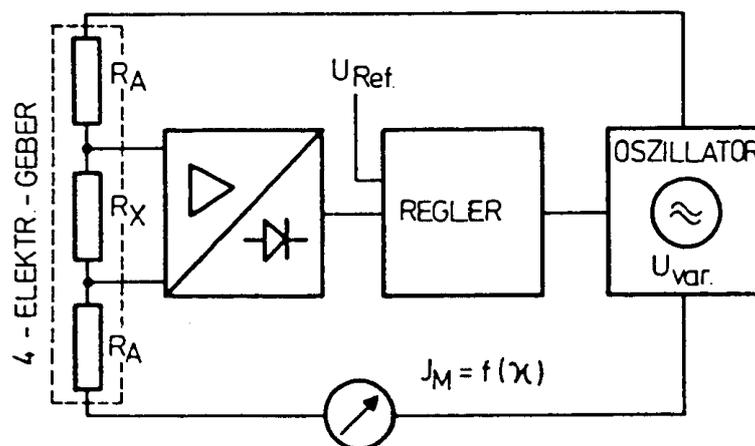
Auswirkung von Polarisations- und Kapazitätseffekten bei der Messung hoher bzw. niedriger Leitfähigkeiten

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Messgenauigkeit ist indessen für den Anwender die Wahl der richtigen Zellkonstanten. Als Faustregel für die Auswahl gilt:

$$100 \mu\text{S} \leq \sigma / K \leq 20 \text{ mS.}$$

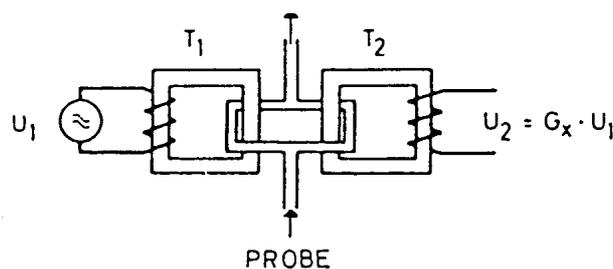
Elektroden- und Schaftwerkstoffe werden von der Anwendung bestimmt. In Rein- und Kondenswasser wird mit Edelstahl bei konzentrischer Elektrodenanordnung (d.h. kleine Zellkonstanten) gearbeitet, in starken Laugen und Säuren dagegen bei großen Zellkonstanten mit gesintertem Spezialgraphit oder platinierter Platin zur Reduktion der Oberflächenpolarisation.

"**4-Elektroden**"-Zellen werden bei mittleren bis hohen Leitfähigkeiten und stark zur Belagbildung neigenden Medien eingesetzt (z.B. Anlagerung von Ölen, Fetten, Schlämmen) und sind 2-Elektroden-Zellen vorzuziehen. Sie kompensieren die an den stromführenden Außenelektroden auftretende Polarisation über eine elektronische Regelschaltung (hochohmige Innenelektroden).



Blockschaltbild eines Messwertverstärkers für die 4-Elektroden-Messtechnik unter Einbezug der Ersatzschaltung des Messwertgebers

Die beste Methode zur Vermeidung von Polarisations- und Belagbildungseinflüssen ist der Einsatz von (elektrodenlosen) induktiven Messwertgebern, die keinen Kontakt zwischen Elektroden und Medium besitzen und im Bereich 0,1 bis 1000 mS/cm betrieben werden.



Prinzip des elektrodenlosen Messwertgebers

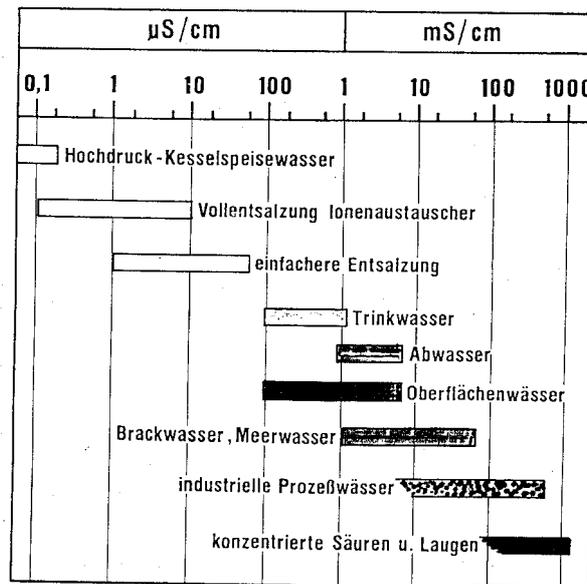
Das Messmedium koppelt als flüssiger Leiter das Magnetfeld von zwei abgeschirmten Induktionsspulen T_1 und T_2 . Die an T_1 angelegte Wechselspannung U_1 wird proportional dem Leitwert G auf die zweite Spule T_2 übertragen. Dabei ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Leitwert G und der Spannung U_2 :

$$U_2 = G \cdot U_1$$

Typische Leitfähigkeiten einiger wässriger Lösungen (in mS/cm):

- Trinkwasser 0,1 - 1
- Abwasser 1 - 10
- Oberflächenwasser 0,1 - 10
- Brack- und Meerwasser 1 - 100

Hauptvorteile der Leitfähigkeitsmessung sind die momentane Erfassung großer Salzmengen bzw. Ionenkonzentrationen in Gewässern oder Leitungen, die große Messdynamik (induktives System), keine Verschleißteile, einfache Installation und sie ist praktisch wartungsfrei. Das Messprinzip erfasst dagegen keine Einzelionen (nicht selektiv) sondern nur Summen einzelner Leitfähigkeiten, somit ist eine Stoffidentifizierung wie bei den Verfahren unter Abschnitt 4.2 nicht möglich.



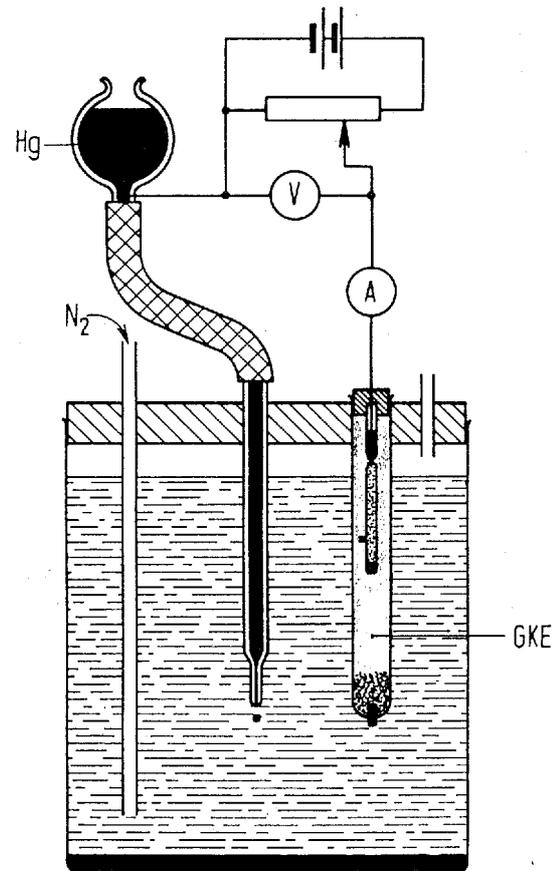
Leitfähigkeit einiger wässriger Lösungen

7.3 Gelöst-Sauerstoffmessung (Amperometrie)

Der Sauerstoffgehalt eines Gewässers liefert wichtige Hinweise zur Beurteilung seiner Selbstreinigungskraft und der Belastung durch Einleitungen. Bei den Belüftungsbecken der biologischen Abwasserreinigung mit Belebtschlamm ist beispielsweise der aktuelle O_2 -Gehalt Voraussetzung für die wirkungsvolle Reinigung des Abwassers bei gleichzeitiger wirtschaftlicher Durchführung der Belüftung. Weitere Einsatzgebiete sind: Prüfung des O_2 -Gehalts in Filterbrunnen, in Wasseraufbereitungsanlagen und Reservoirn für Trinkwasser.

7.3.1 Messverfahren

Die Voltametrie hat die Aufnahme und Auswertung von Strom-Spannungskurven zum Gegenstand, dabei kommen elektrochemische Messelektroden zum Einsatz, die zunächst polarisiert sind und dadurch einen Stromfluss verhindern. Erst bei Anwesenheit elektrodenaktiver Substanzen (z.B. O_2 , Chlor) kommt es zur Depolarisierung und damit zu einem messbaren Stromfluss. Bei diesen Substanzen, welche auch als Depolarisatoren bezeichnet werden, handelt es sich um Redoxsysteme, die an der Arbeitselektrode reduziert oder oxydiert werden können.



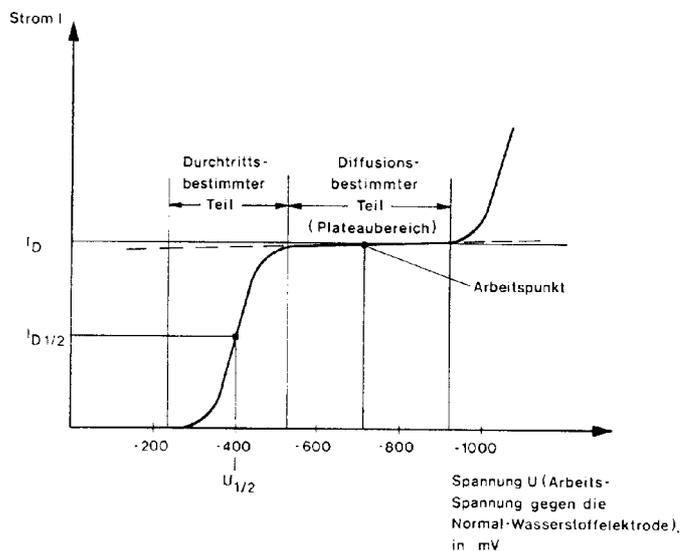
Aufbau einer Hg-Tropfelektrode

Von Polarographie spricht man, wenn bei voltametrischen Messungen als Arbeitselektrode tropfendes Quecksilber verwendet wird und ein bestimmter Spannungsbereich kontinuierlich durchfahren wird. Sie findet vorwiegend im Labor Anwendung und ist hauptsächlich für die Konzentrationsmessung von Schwermetallionen geeignet. Die Vorteile dieser Methode sind die hohe Nachweisempfindlichkeit und die Möglichkeit der gleichzeitigen Bestimmung mehrerer Ionen. Dies beruht auf dem Effekt, dass die Redoxpotentiale der Schwermetalle unterschiedlich sind, und so, beim Durchfahren eines Spannungsbereichs, zunächst die Metallionen reduziert und an der Kathode abgeschieden werden, die das positivste Redoxpotential aufweisen.

Voltametrie	
Polarographie	Amperometrie
Strommessung bei Veränderung der Spannung (Arbeitselektrode mit tropfendem Quecksilber)	Strommessung unter Konstanthaltung der Spannung

Tabelle: Zusammenhang zwischen Voltametrie, Polarographie und Amperometrie

Die Amperometrie unterscheidet sich von der Voltmetrie dadurch, dass mit einer im Plateaubereich des Diffusionsstroms I_D liegenden konstant gehaltenen Polarisationsspannung U (ca. -750 mV bei der O_2 -Reduktion) gearbeitet wird.



Idealisierte Strom-Spannungs-Kurve der Sauerstoffreduktion

Im durchtrittsbestimmten Teil können noch nicht alle Sauerstoffmoleküle, die sich in der Lösung befinden, die Membran durchdringen, weil die Widerstände des Elektrolyten und der Membran noch zu groß sind. Erst bei Erreichen einer Polarisationsspannung von ca. -750 mV, der Arbeitsspannung, ist der sogenannte Diffusionsgrenzstrom erreicht. Dieser Spannungswert ist unabhängig von der Konzentration des gelösten Sauerstoffs, nur der Diffusionsgrenzstrom variiert mit der Konzentration, bzw. dem Partialdruck des Sauerstoffs; denn primär ist der Diffusionsgrenzstrom I_D abhängig vom Partialdruck des Sauerstoffs in der zu messenden Lösung. Der Prozessor im Messgerät rechnet nun den Partialdruck des Sauerstoffs in eine Massenkonzentration β mit Hilfe des sogenannten Bunsen'schen Koeffizienten um. Dieser Koeffizient ist allerdings stoffspezifisch, so dass man mit einem Messgerät z.B. nur in Wasser gelösten Sauerstoff messen kann.

Im Plateau hängt also die Stromausbeute nicht mehr von der angelegten Spannung, sondern nur noch von der Konzentration C des gelösten Sauerstoffs ab. Diese Beziehung ist streng linear:

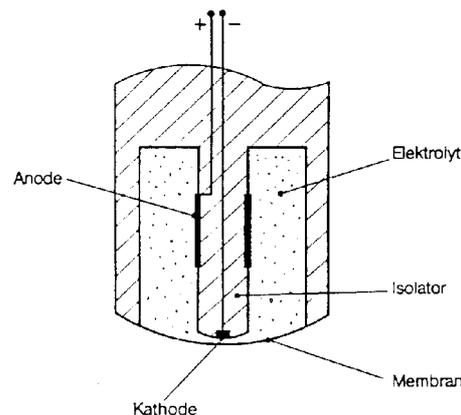
$$I_D = K \cdot C$$

K ist ein von der Sensorbauweise abhängiger Proportionalitätsfaktor, die Steilheit des Sensors.

Die nassanalytische Sauerstoffbestimmung nach Winkler hat heute kaum noch Bedeutung.

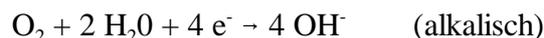
7.3.2 Amperometrisches Messprinzip

Die membranbedeckte Sauerstoff-Messzelle nach Clark (2-Elektroden-System) besteht aus einer Kathode (z.B. Gold oder Platin) als Arbeitselektrode und einer Anode (z.B. Silber) als Gegen- und Bezugselektrode. Die Elektroden tauchen in einen Elektrolyten (z.B. KCl, KBr mit KOH) ein und sind zum Messmedium hin durch eine O_2 -permeable Membran getrennt, die vor Ausfließen des Elektrolyten und vor Elektrodenverunreinigung und -vergiftung schützt.

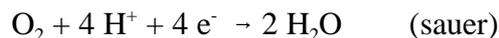


Prinzip eines herkömmlichen Clark-Sensors

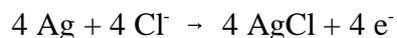
Die von außen zwischen Kathode und Anode angelegte Polarisationsspannung bewirkt, dass die aus dem sauerstoffhaltigen Wasser durch die Membran eindiffundierten O_2 -Moleküle an der Kathode (Elektronenüberschuss) reduziert werden:



oder



An der Anode (Elektronenmangel) wird eine elektrochemisch äquivalente Menge an Silberchlorid abgeschieden:



Die entstehenden Silberionen müssen sofort von Chlorid-Ionen aus dem Elektrolyten zum extrem schwerlöslichen Silberchlorid gebunden werden, da es sonst zu einer Reduktion des Silbers anstatt des Sauerstoffs kommen würde, denn das Redoxpotential des Silbers ist erheblich positiver als das der Sauerstoff/ Hydroxid Reaktion. Folge der Ausfällung des Silberchlorids ist natürlich eine stetige Abnahme der Silberelektrode und eine Verarmung des Elektrolyten an Chlorid-Ionen. Deshalb läßt die Messgenauigkeit der Elektrode stetig nach, was nur durch fortwährende Neukalibrierungen der Elektrode kompensiert werden kann. Ein weiteres Problem besteht darin, dass die Membran nicht nur für Sauerstoff, sondern auch für andere chemische Substanzen permeabel ist. So können beispielsweise schon geringe Mengen gelöstes Schwefelwasserstoffgas zu einer Vergiftung der Elektrode führen. Auch eine Beschädigung der hauchdünnen Membran führt zum verstärkten Eindringen von "Giftstoffen" und zur Verdünnung des Elektrolyten.

Aus der Elektronenabgabe bzw. -aufnahme resultiert ein Stromfluss (Diffusionsgrenzstrom I_D), der dem im Wasser herrschenden Partialdruck des Sauerstoffs direkt proportional ist.

In der Anwendung interessiert jedoch weniger der Partialdruck, sondern eher die Massenkonzentration (in $mg(O_2)/l$). Diese Umrechnung erfolgt, wie schon erwähnt, mit Hilfe des Bunsenschen Koeffizienten.

Wasser kann bei verschiedenen Temperaturen und Drucken unterschiedliche Mengen Sauerstoff lösen.

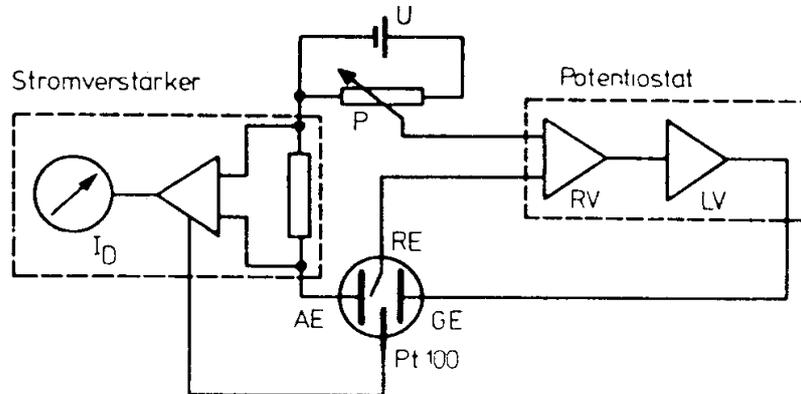
°C	mg/l (O ₂)	°C	mg/l (O ₂)	°C	mg/l (O ₂)	°C	mg/l (O ₂)
0	14,64	10,5	11,12	21	8,90	31,5	7,36
0,5	14,43	11	10,99	21,5	8,82	32	7,30
1	14,23	11,5	10,87	22	8,73	32,5	7,24
1,5	14,03	12	10,75	22,5	8,65	33	7,18
2	13,83	12,5	10,63	23	8,57	33,5	7,12
2,5	13,64	13	10,51	23,5	8,49	34	7,06
3	13,45	13,5	10,39	24	8,41	34,5	7,00
3,5	13,27	14	10,28	24,5	8,33	35	6,94
4	13,09	14,5	10,17	25	8,25	35,5	6,89
4,5	12,92	15	10,06	25,5	8,18	36	6,83
5	12,75	15,5	9,95	26	8,11	36,5	6,78
5,5	12,58	16	9,85	26,5	8,03	37	6,72
6	12,42	16,5	9,74	27	7,96	37,5	6,67
6,5	12,26	17	9,64	27,5	7,89	38	6,61
7	12,11	17,5	9,54	28	7,82	38,5	6,56
7,5	11,96	18	9,45	28,5	7,75	39	6,51
8	11,81	18,5	9,35	29	7,69	39,5	6,46
8,5	11,67	19	9,26	29,5	7,62	40	6,41
9	11,53	19,5	9,17	30	7,55	40,5	6,36
9,5	11,39	20	9,08	30,5	7,49		
10	11,25	20,5	8,99	31	7,42		

Abb.: Tabelle Luftsauerstoff-Sättigungswerte von Wasser in Abhängigkeit von der Temperatur bei einem Luftdruck von 1013 hPa

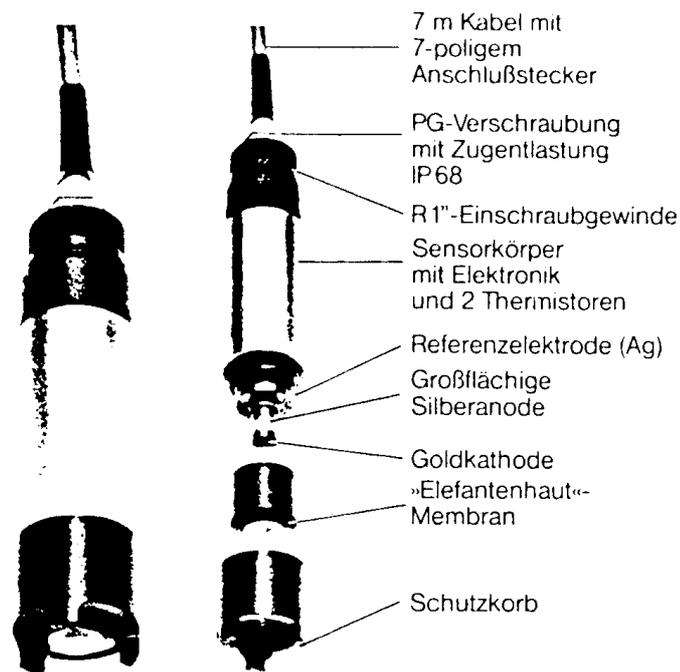
Die entsprechend zugeordneten Konzentrationswerte sind in sogenannten "Sauerstoff-Sättigungstabellen" dargestellt, die zur Sensor-Kalibrierung im Messumformer abgelegt sind. Im O₂-Sensor ist zur Temperaturerfassung meist ein Thermistor (NTC-Element) eingebaut. Aus dem gemessenen Partialdruck, der Temperatur und dem Umgebungsdruck errechnet der Messumformer (in der Regel mikroprozessorgesteuert) entsprechend der eingepägten Sättigungstabellen den aktuellen O₂ - Gehalt in mg/l.

Gewisse anwendungstechnische Nachteile der 2-Elektroden- bzw. Clark-Zellen (Drift, Reststrom, Mindestanströmung) und ihre begrenzte Zuverlässigkeit (Elektrolyterschöpfung bzw. -vergiftung, Membranbruch werden nicht erkannt) wurden durch moderne, potentiostatisch

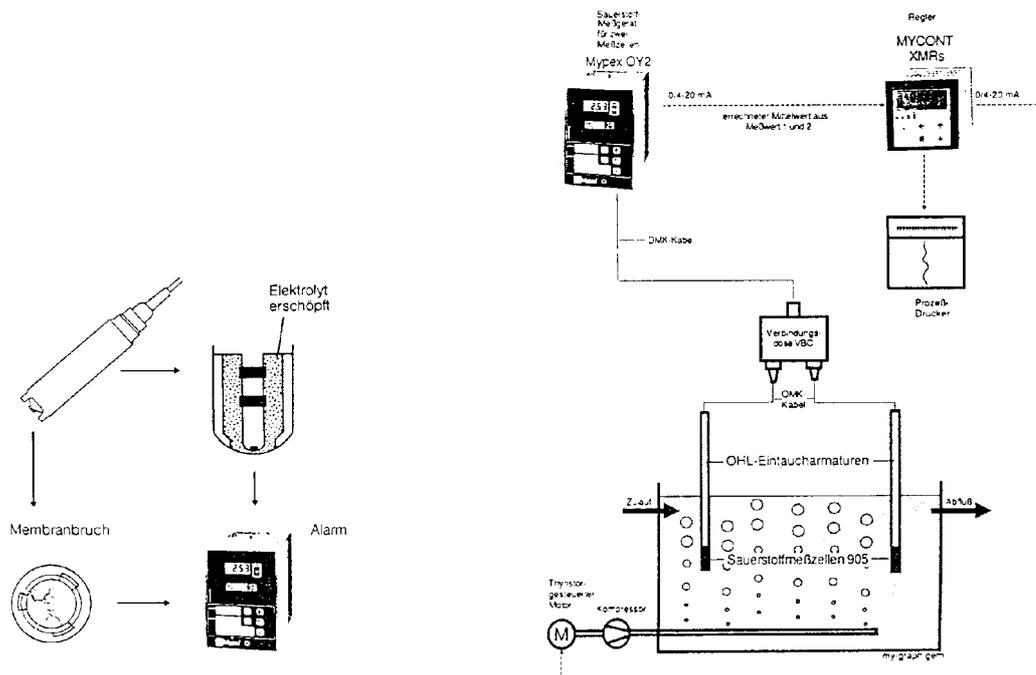
betriebe 3-Elektrodensysteme weitgehend behoben. Sie gestatten Standzeiten bis zu 5 Jahren, eine Drift von < 1% pro Monat und eine Selbstüberwachung des Sensors auf Fehlfunktionen, z.B. bei Elektrolytverlust, sowie eine schnelle Luftkalibrierung (Eine "Punkt"- Kalibrierung).



Schema einer amperometrischen Messschaltung für einen 3-Elektroden-Geber



Beispiel für einen potentiostatisch betriebenen Sauerstoffsensor (3-Elektrodensystem) mit Selbstüberwachung



Selbstüberwachung des Sensors (links); Installationsbeispiel zur Sauerstoffmessung und Eintragsregelung mit zwei Sauerstoffsensoren im Belebungsbecken

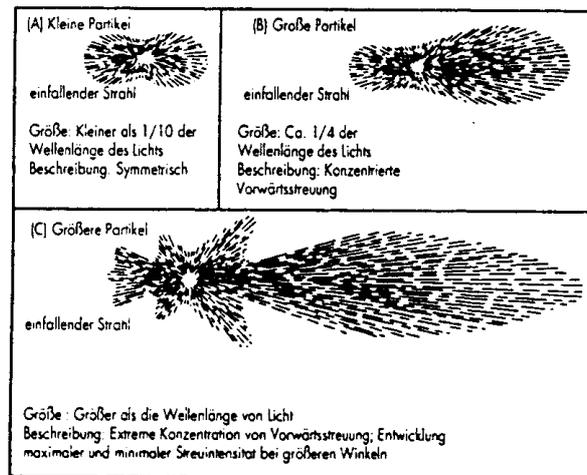
7.4 Trübungsmessung

7.4.1 Grundlagen

Ein wichtiger Indikator für die Wassergüte ist das Vorhandensein von nicht gelösten Substanzen (Suspensionen, Dispersionen), die oftmals Algen, Bakterien und andere Mikroorganismen beinhalten. Feststoffe im Trinkwasser etwa können das Wachstum schädlicher Keime fördern und zu Gesundheitsgefährdungen führen und müssen in Speicherbecken und langen Transportleitungen kontrolliert werden.

Die amerikanische Gesundheitsbehörde definiert Trübung als Maß der relativen Reinheit des Wassers. Sie ist nicht eine direkte Maßeinheit für die Feststoffe im Wasser, sondern für den Streueffekt, den diese Stoffe auf Licht ausüben.

In einem "trüben" Medium bewirken die enthaltenen Partikel abhängig von ihrer Größe eine Streuung, Reflexion oder Absorption des eingestrahnten Lichts.

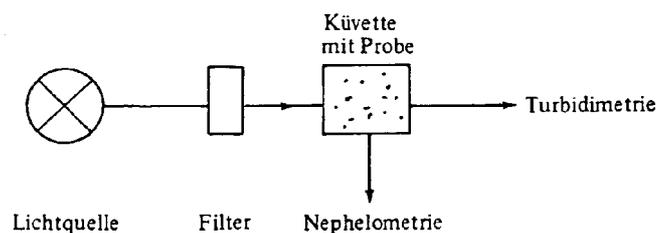


Verteilung der Streuintensität von Partikeln in drei Größen (sog. Abstrahlcharakteristik)

7.4.2 Messverfahren

Die Absorptionsmethode (Turbidimetrie) misst die Schwächung des Durchlichtes (die näherungsweise logarithmisch von der Konzentration abhängt) bzw. die Vorwärtsstreuung und wird bei mittleren bis hohen Trübungsgraden eingesetzt. Der Messverstärker muss das logarithmische Signal invers linearisieren.

Bei der Streulichtmethode (DIN 38 404/ISO 7027) hingegen wird der Anteil des 90°-Streulichtes (Nephelometrie) für die Messung genutzt. Die Methode eignet sich besonders für mittlere bis niedrigste Trübungen (dest. Wasser) und ist am wenigsten empfindlich für Änderungen der Partikelgröße.



Schematischer Strahlengang für die Messung der Lichtstreuung

Entsprechend der Empfindlichkeit dieser Methode wird Trübung vorzugsweise in "nephelometrischen Trübungseinheiten" (NTU) ausgedrückt, was der deutschen Bezeichnung "Trübungseinheiten Formazin²⁾" (TEF) entspricht (siehe DIN 38404/T2).

²⁾

5 gr Hydrazinsulfat und 50 gr Hexamethylentetramin in 1 Liter Wasser gelöst dient als Standard- Kalibrierlösung Formazin

Organoleptischer Eindruck	Bereich Formazineinheiten (FE)
vollkommen klar	< 0,1 TEF
sehr schwach trüb	0,1 -1
schwach trüb	1 -5
trüb	5 - 10
stark trüb	10 - 100
sehr stark trüb	> 100

Nach der Trinkwasserverordnung vom 5.12.1990 beträgt der Richtwert maximal 1,5 Formazin-Trübungseinheiten.

Zur Kompensation von Fremdlicht, Luftblasen, Verschmutzungen oder anderen Störeinflüssen können Wechsellichtverfahren eingesetzt werden. Beim Mehrstrahl-Wechsellichtverfahren werden zur Messung des Feststoffgehaltes zwei Lampen abwechselnd ein- und ausgeschaltet. Die parallel gegenüberstehenden Photoempfänger empfangen abwechselnd, bedingt durch die unterschiedlich langen Lichtwege (von einer der beiden gerade eingeschalteten Lampen zu den beiden Photoempfängern) zwei verschieden intensive Signale.

Aus den insgesamt 4 erhaltenen Signalen wird rechnerisch der eigentliche Messwert gebildet. Störeinflüsse lassen sich ebenfalls rechnerisch eliminieren, es werden hohe Standzeiten der Sonden erreicht. Das Verfahren eignet sich für Feststoffgehalte bis ca. 35 g/l.

Das 180°- oder Rückstreuverfahren misst das im Winkel von 180° von den Partikeln zurückgeworfene Licht. Es ist für hohe Konzentrationen bis 150 g/l (abhängig vom Medium) geeignet.

An Geräten sind Labor-, Hand- und Prozeß-Ausführungen im Einsatz, wobei Prozessschlammsonden immer stärker in Gebrauch kommen. Diese Tauchsonden sind speziell für Schlammmessungen konzipiert und gestatten über gewisse Umrechnungen die Ermittlung des Feststoffgehalts in g/l. Durch konstruktive Maßnahmen an der Messeinrichtung ist es heute möglich, Störeinflüsse wie Gasblasen, Eigenfärbung des Mediums, Fremdlicht, Form- und Größenänderung der Feststoffpartikel zu erkennen und wirkungsvoll zu eliminieren (z.B. IR-Pulslichtverfahren, elektronische Gasblasenunterdrückung).

7.4.3 Anwendungsmöglichkeiten

Hauptanwendungen der Trübungsmessung sind im Abwasserbereich die Auslaufkontrolle des gereinigten Abwassers (90°-Streulicht), Feststoffanteile und Schichtungen im Belebtschlammbecken (Mehrstrahl-Wechsellicht), Dosierung von Flockungshilfsmitteln, z.B. bei der Phosphateliminierung, die Prozessphotometer für die Nitrat-, NOx- und Ammoniumbestimmung sowie Schwebstoffschichtungen und Schlammbehandlung (180°-Rückstreuung).

Außerdem ist eine quantitative Bestimmung hochmolekularer Stoffe, z.B. Eiweiß in kolloidaler Lösung, möglich sowie Anwendungen in der Biochemie, Polymerchemie, Überprüfung von Filtrationsvorgängen, Qualitätskontrolle in der Getränke- und Wasserchemie. Gemessen wird

gegen einen Trübungsstandard (meist Formazin in TEF-Einheiten), der relative Fehler liegt bei $\pm 5\%$. Die Ergebnisse sind stark geräteabhängig. Meistens ist eine Regelung spezifischer Prozesse mittels Trübungs- oder Feststoffgehaltsmessungen möglich.

Vorteile der Trübungsmessung sind die große Messdynamik (von Reinst- bis Abwasser und Schlamm), die Möglichkeit der "In-Line"-Messung und der Schlammdichtemessung. Nachteilig auf die Messung wirken sich verunreinigte Optiken (Belag) aus.

8 PROBENNAHME

Ziel der Probennahme für Umweltfragestellungen

Ziel der Probennahme ist die Entnahme repräsentativer Proben, d.h. von Proben, die in ihrer physikalischen, chemischen und biologischen Zusammensetzung dem Medium am Ort der Entnahme entsprechen.

Zu beprobende Medien

- Luft
- Oberflächenwasser
- Grundwasser
- Boden
- (pflanzliche Materialien)
- kontaminierte Baumaterialien

Aufgaben der Probennahme

- Feststellung des Ist-Zustandes (Konzentrationsverteilungen, Frachten)
- Ermittlung zeitlicher Veränderungen
- Trendvorhersage
- Kontrolle der Veränderungen durch (Sanierungs-) Maßnahmen

Fünf wichtige Fragen: Warum, Was, Wo, Wann, Wie:

Warum

- Zustandsermittlung (Einzelmessung oder Zeitreihe)

Was

- alle nicht natürlichen Stoffe
- alle gefährlichen Stoffe

Wo

- nur wo Gefährdung zu befürchten (Kosten)

Wann

- ideal wäre eine kontinuierliche Messung (i.a. nicht möglich, daher Entnahme von Proben und anschließende Laboranalyse)

Wie

- Analytik

Probennahmehäufigkeit:

- je nach Fragestellung
- jahreszeitliche Ergebnisse

Zu bestimmende Größen

- Gesamtmasse der Schadstoffe A, B, C

$$M_A = \int_{-x,y,z}^{+x,y,z} c_A(x,y,z) dx dy dz$$

- Räumliche Verteilung der Schadstoffe

$$c_A(x, y, z)$$

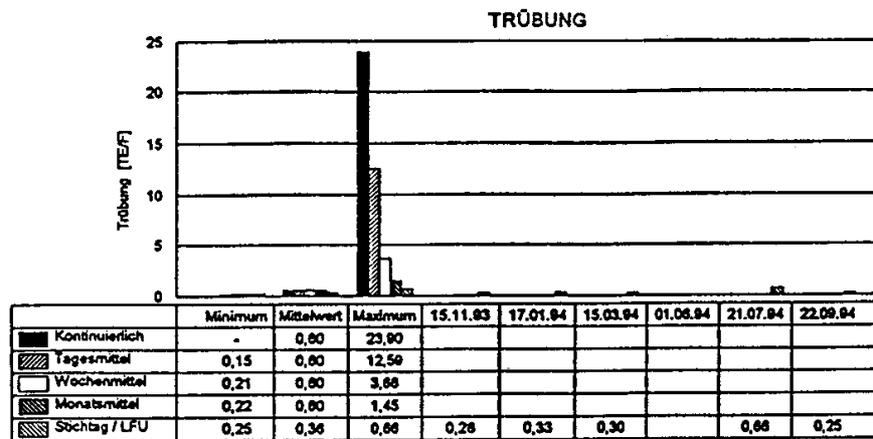
- Schadstofffrachten

$$Q_A = \int_{-x,y,z}^{+x,y,z} c_A(x,y,z) \cdot v(x,y,z) dx dy dz$$

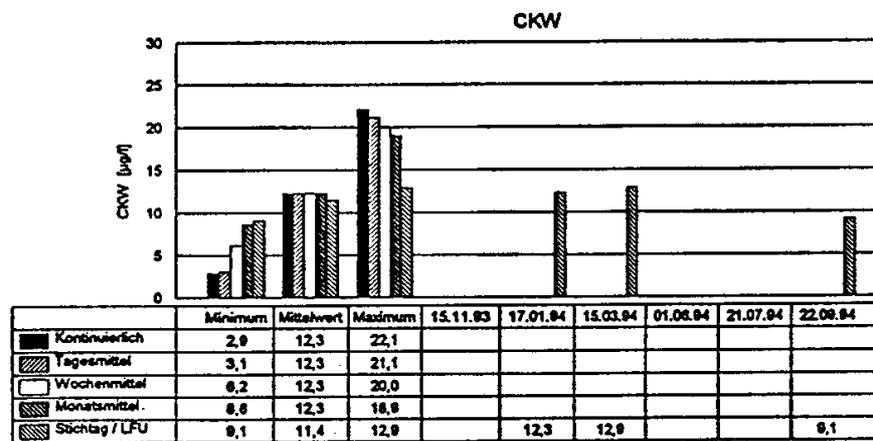
Notwendige Beprobungshäufigkeit:

Bei kurzzeitig stark schwankenden Parametern (Trübung, CKW-Kontamination) muss die Beprobungshäufigkeit erhöht werden (entsprechend dem Abtasttheorem nach Nyquist).

Bei Stichtagsbeprobungen ist der Fehler auf Mittelwerte bezogen kleiner als bei Minimal- und Maximalwerten (siehe Bilder).

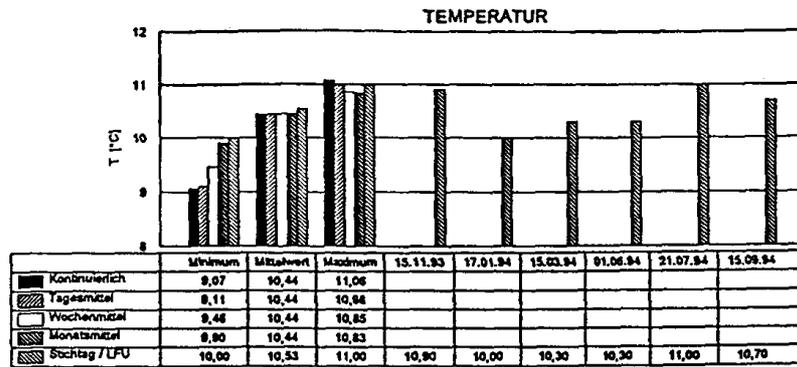


(a)

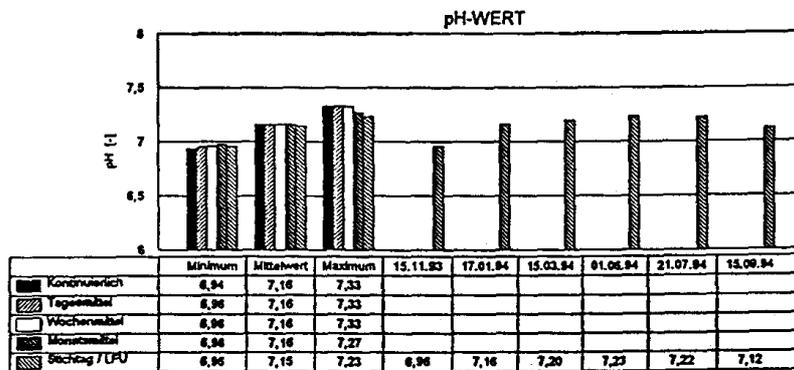


(b)

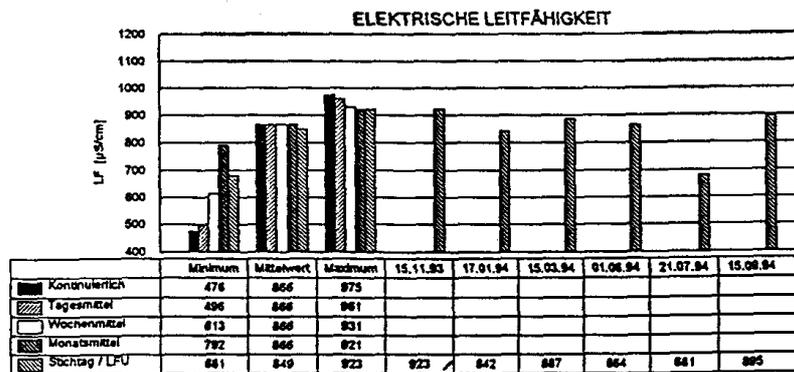
Bild: Beprobung von kurzzeitig stark schwankenden Parametern



(a)

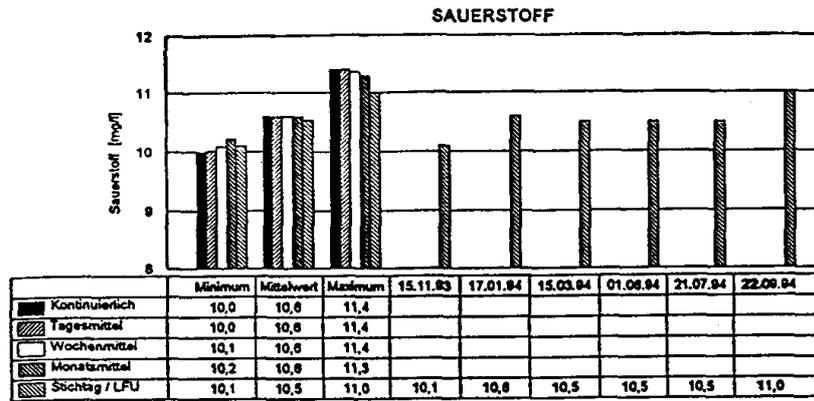


(b)

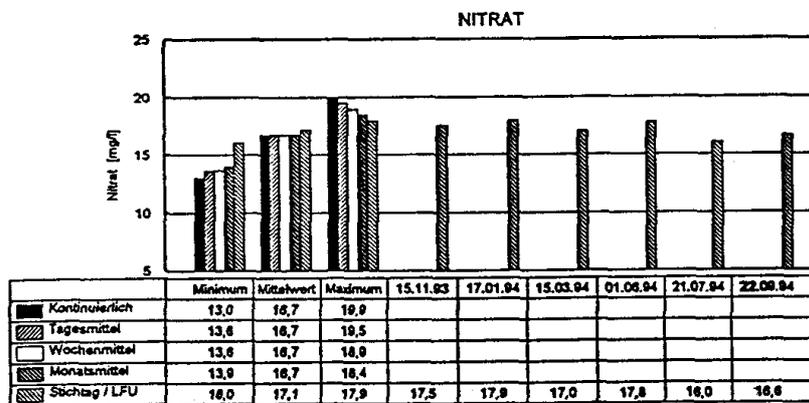


(c)

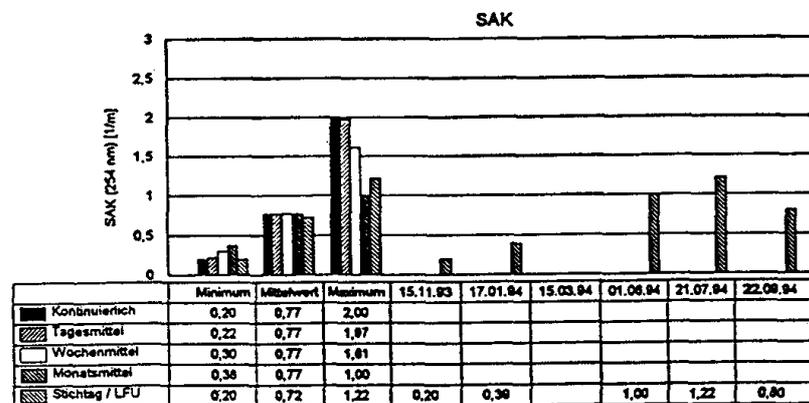
Bild: Vergleich von kontinuierlich gemessenen Werten mit Stichtagsprobenungen (Gallusquelle)



(a)



(b)



(c)

Bild: Vergleich von kontinuierlich gemessenen Werten mit Stichtagsbeprobungen (Gallusquelle)

8.1 Probennahme in Oberflächengewässern

Die Durchführung einer Probennahme in Oberflächengewässern ist technisch einfach. Es werden keine Spezialgeräte benötigt.

Wichtig dabei ist:

- Auswahl der richtigen Probennahmestelle und des Probennahmezeitpunktes
- Material der Probennahmegefäße darf die Probe nicht verändern
- Probenkonservierung
- Bestimmte Parameter wie Temperatur, gelöster Sauerstoff, pH, Leitfähigkeit, Gasgehalte usw. können nur vor Ort gemessen werden

8.1.1 Beprobung auf gelöste Stoffe

- Beprobung auf leichtflüchtige Stoffe ist wegen Ausgasung der Inhaltstoffe nicht möglich oder nur mit speziellen gasdicht schließenden Schöpfern.
- Beprobung auf schwerflüchtige Stoffe nur mit Schöpfer
- tiefenorientierte Probenahme mit Ruttnerschöpfer

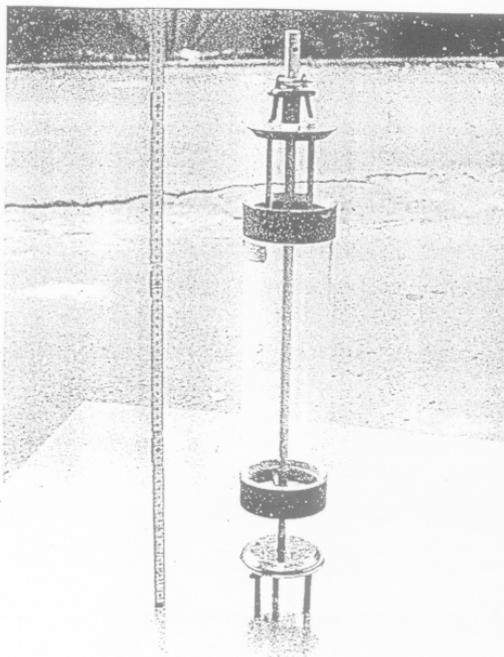
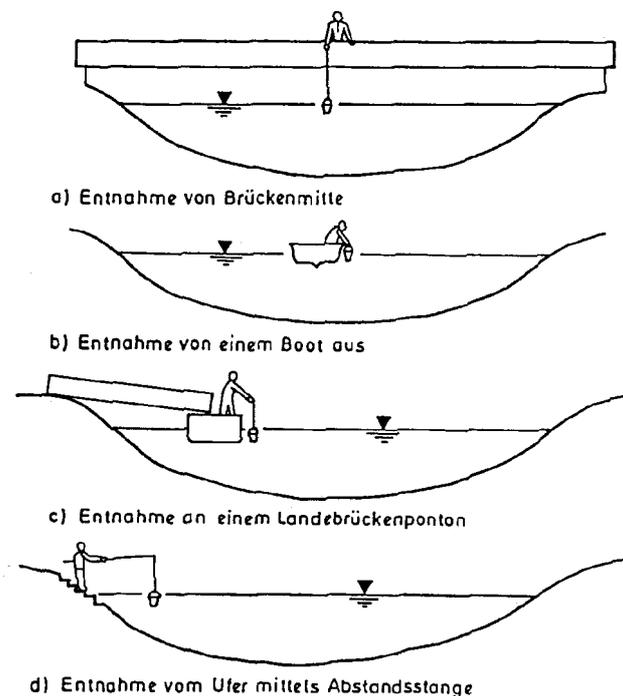


Bild: Ruttnerschöpfer



Fehlermöglichkeiten:

- Sorption, Reaktion der Wasserinhaltsstoffe mit dem Probennahmegefäß
- Absetzen von Schwebstoffen
- Biologischer Abbau von Inhaltsstoffen (Funktion der Zeit)

- Ausgasen (z.B. durch Erwärmung, Unterdruck, Schütteln ...)

8.1.2 Beprobung auf Schwebstoffe

Hierbei ist zu beachten, dass die Sedimente schadstoffbelastet sein können. Beim Feinkornanteil ist die Schadstoffbelastung besonders hoch.

Messverfahren:

- Messung der Trübung mittels Absorptions- bzw. Streulichtmessung (Kalibrierung ist notwendig, wenn Konzentrationen gemessen werden sollen)
- Messung mittels radioaktiver Isotope ^{109}Cd oder ^{241}Am (Transmission bzw. Rückstreuung der Gamma-Strahlung)
- Messung durch Entnahme von Wasserproben mittels Schöpfer und anschließender Filterung und Trocknung
- Absaugverfahren (nur isokinetische Absaugung liefert unverfälschte Schwebstoffgehalte)

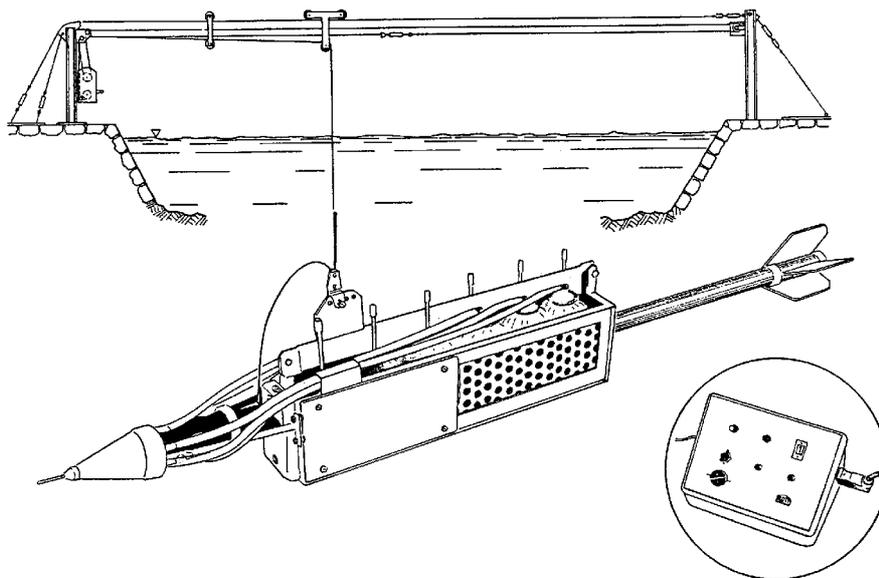


Bild: Vorrichtung zur isokinetischen Absaugung

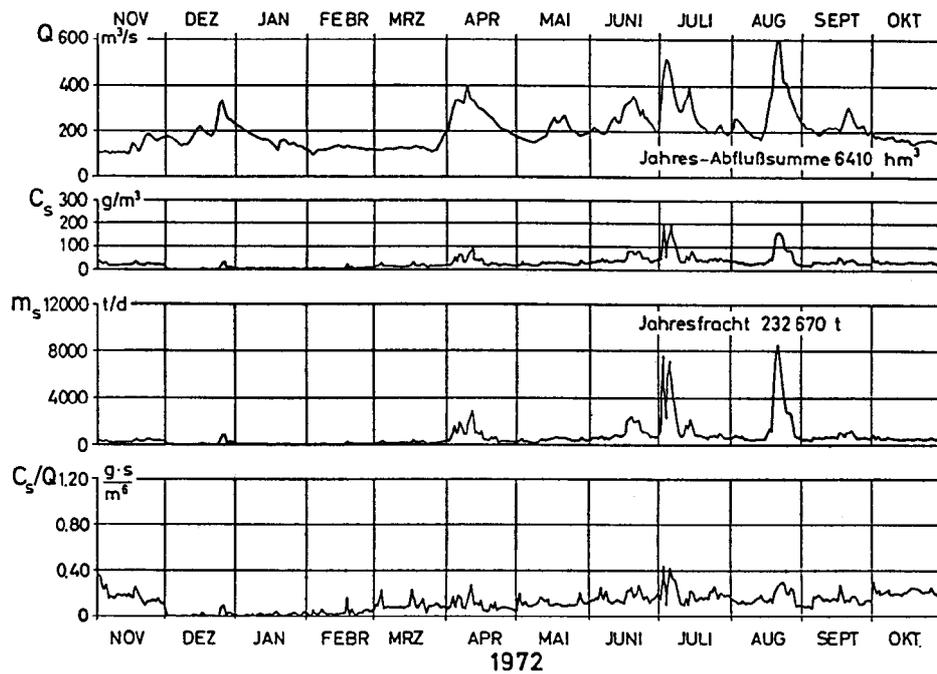


Bild: Schwebstofffracht im Rhein, 1972

8.1.3 Beprobung von Sedimenten

Zur Beprobung von Sedimenten bieten sich zwei Verfahren an:

- Greifer: einfaches Gerät, aber weitgehende Zerstörung der Struktur
- Kolbenlote: aufwändiger, aber weitgehender Erhalt der Struktur (Schichtung)

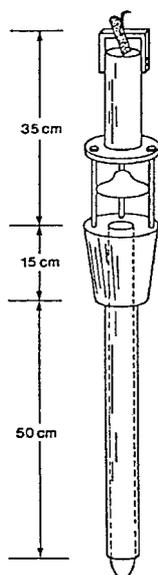


Bild: Kolbenlot

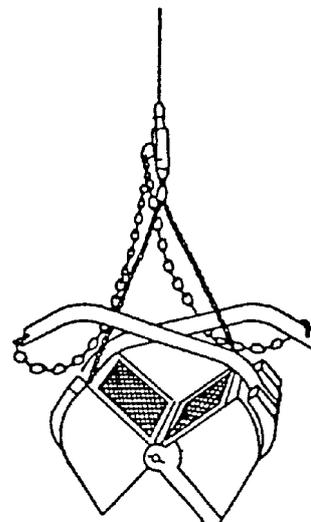
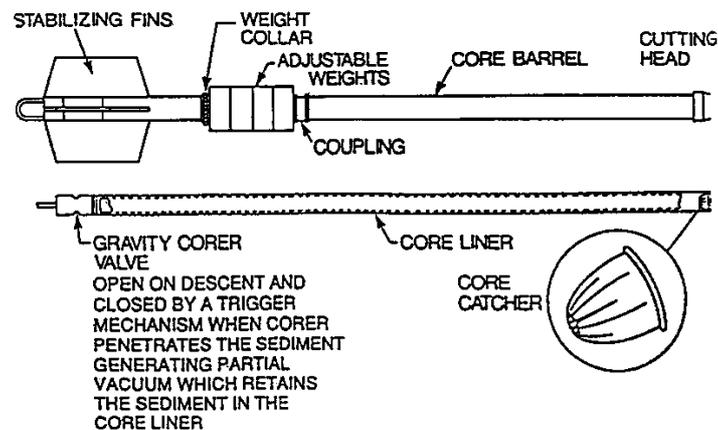


Bild: Greifer



Bei nicht bindigem Material muss in ein Kolbenlot eine Sandfangklappe (Venenklappe) eingebaut werden.

8.2 Grundwasser-Probenahme

8.2.1 Grundlagen

8.2.1.1 Anwendungsbereiche für Grundwassermess -und Erkundungsmethoden

- Wassergewinnung
 - Ergiebigkeit
 - Herkunft, Fließrichtung, Einzugsgebietabgrenzung, Schutzgebiete
 - Grundwasserneubildung, nutzbares Dargebot
- Wasserbeschaffenheitsmessung und Überwachung
 - Vorfeldmessstellen von Wassergewinnungsanlagen
 - Kontrollmessstelle, Langzeitüberwachung
 - Erkennung von Umwelteinflüssen, Trendvorhersagen
- Grundwasserschadensfälle und Grundwassersanierungstechnik
- Schadstoffart, Schadstoffmenge, Schadstoffverteilung
 - Frachten
 - Lokale Fließgeschwindigkeiten und Fließrichtungen
 - Kleinräumige Bodenstrukturen, Schichtungen, Inhomogenitäten

8.2.1.2 Ziel der Grundwasserprobennahme

Entnahme repräsentativer Grundwasserproben, d.h. von Proben, die in ihrer physikalischen, chemischen und biologischen Zusammensetzung dem Grundwasser des zu beprobenden Aquiferbereichs entsprechen.

8.2.1.3 Richtlinien für die Grundwasserprobennahme

Richtlinien für die Grundwasserprobennahme sind zu finden in:

DIN

DVWK Regeln 128, 203, 245

DVGW

LfU Baden-Württemberg

Sie schreiben im allgemeinen vor:

- Abpumpen des in der Bohrung stehenden Wassers (Standwasser)
Aus Gründen der Praktikabilität ersatzweise mind. zwei oder mehr Messstellenvolumina
- Einhalten von Grenzwerten für die maximale Förderleistung
- Einhalten von Maximalwerten für die Wasserspiegelabsenkung
- Konstanz eines oder mehrerer beim Abpumpen kontinuierlich gemessener physikalischer Leitparameter (elektrische Leitfähigkeit, Temperatur, pH-Wert, Gelöst-Sauerstoff)

8.2.1.4 Voraussetzung für die Entnahme repräsentativer Grundwasserproben

Repräsentative Proben können entnommen werden, falls

- die Probennahmemethode und die technischen Einrichtungen für die Art der Beprobung geeignet sind
- die zu beprobende Grundwassermessstelle für eine Beschaffenheitsbeprobung geeignet ist
- die Probenvorbereitung und der Probentransport ordnungsgemäß erfolgt
- die Analyse der entnommenen Proben fehlerfrei durchgeführt wird

8.2.2 Arten der Grundwassermessstellen

Je nach Untersuchungszweck werden Grundwassermessstellen unterschiedlich ausgebaut

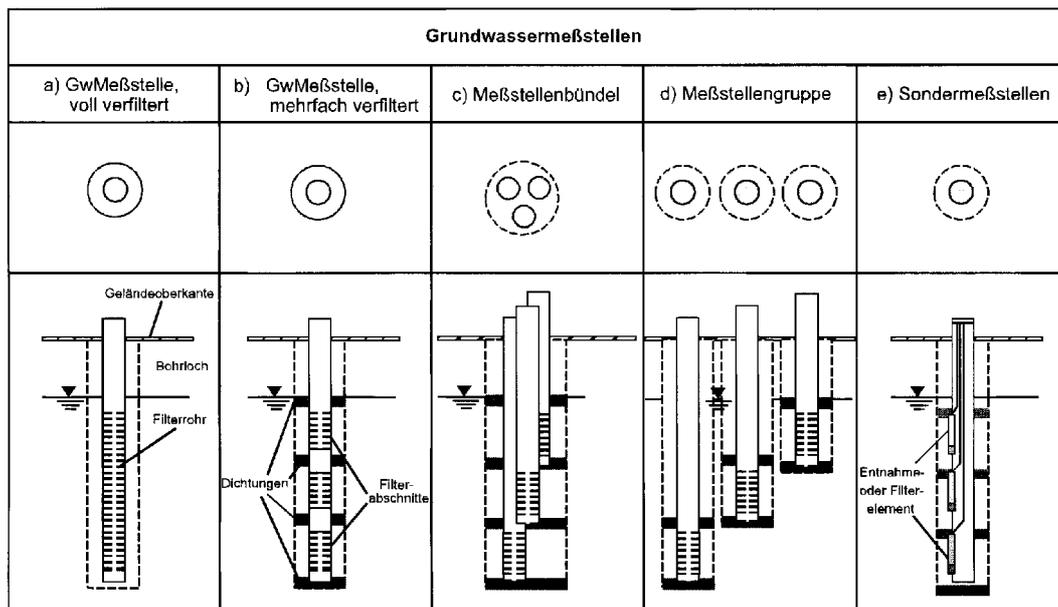
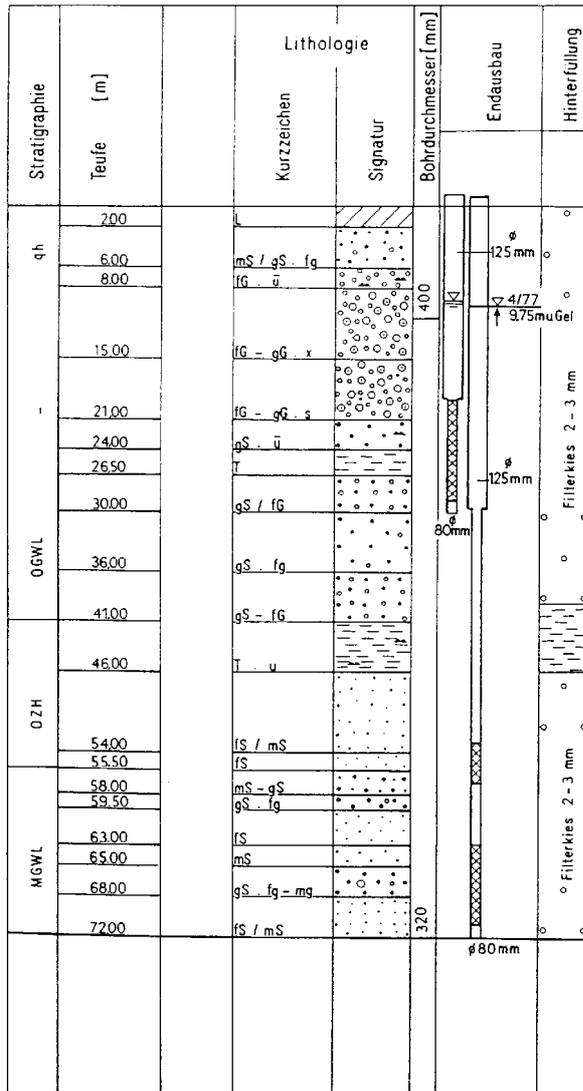


Bild: Bauweise von Grundwassermessstellen im Hinblick auf den Untersuchungszweck (nach DVWK 1996)

Jeder Bau einer Grundwassermessstelle sollte sorgfältig dokumentiert werden. Dazu gehören Durchmesser und Material des eigentlichen Messstellenrohrs, die Teufe des Filters, die Lithologie und auch das verwendete Hinterfüllungsmaterial. Alle Angaben sind notwendig, um eine Grundwasserprobe eindeutig interpretieren zu können. Eine Grundwasserprobe ohne Kenntnis des Ausbaus und damit der Herkunft des beprobten Wassers kann keiner Tiefe bzw. keinem Grundwasserstockwerk zugeordnet werden und ist somit wertlos.

Dokumentation Meßstelle 753/306-9

Graphische Bohrlochdokumentation

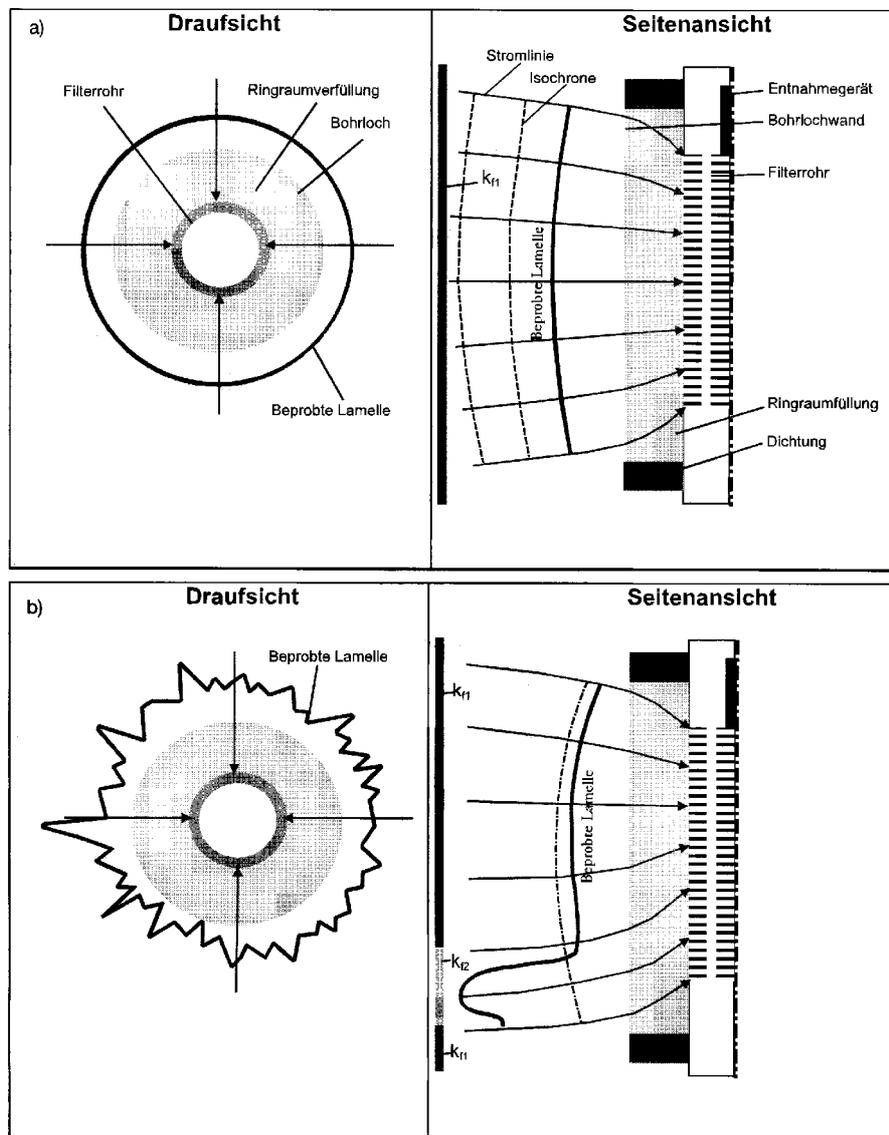


Maßstab 1:500

Ausbau des MGWL zutreffend !

Bild: Beispiel eines Ausbauplans einer Grundwassermessstelle

8.2.3 Entnahmehereich bei der Probennahme



- a) homogener Grundwasserleiter
 b) geschichteter Grundwasserleiter ($k_{f2} \gg k_{f1}$)

Bild: Schematisierter Entnahmehereich für eine tiefenorientierte Grundwasserprobe

- Entnahmehereich der Probe im allgemeinen sehr nahe bei der Messstelle ($r > 1\text{m}$)
- Entnahme eines „sehr dünnen“ Bereichs aus dem Aquifer (Lamellendicke i.a. $< 1\text{cm}$)

8.2.4 Arten der Grundwasserprobennahme

8.2.4.1 Zuströmgewichtete Probennahme

ist näherungsweise gleich einer zuflussgewichteten Probennahme

Für vollverfilterte Messstellen gilt (siehe Bild):

- Probennahme ist unabhängig von der Entnahmerate
- Probennahme ist unabhängig von der Entnahmepumpe (nicht bei leichtflüchtigen Inhaltsstoffen)
- Probennahme ist unabhängig vom Entnahmeort

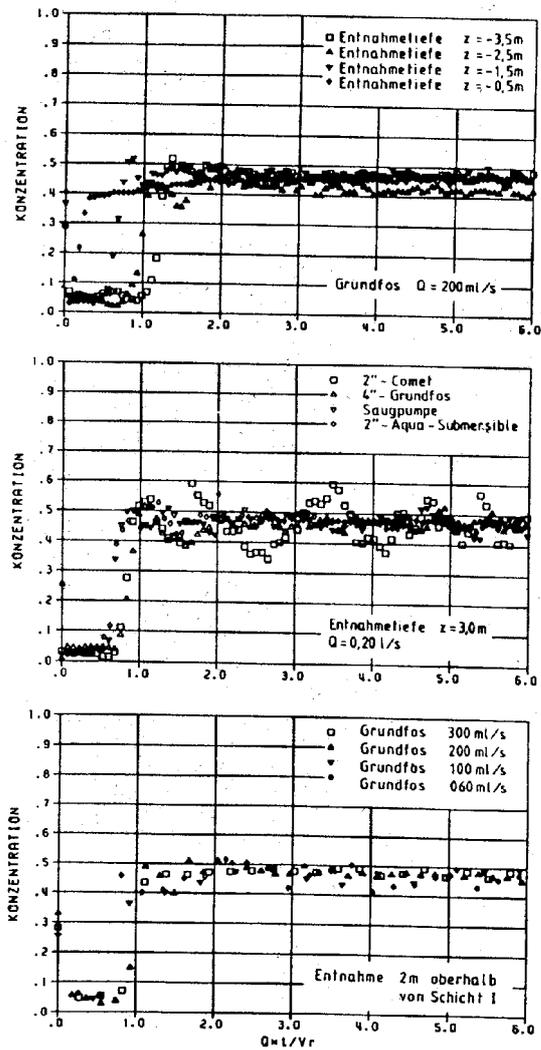
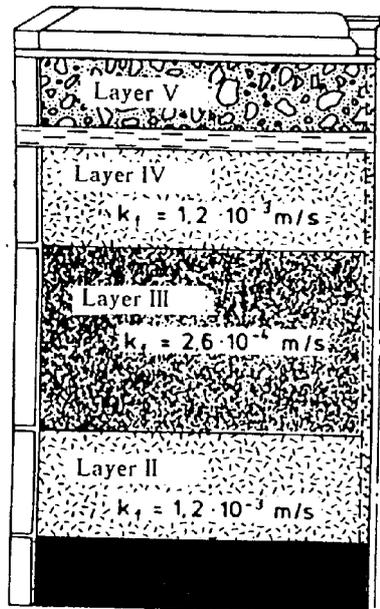
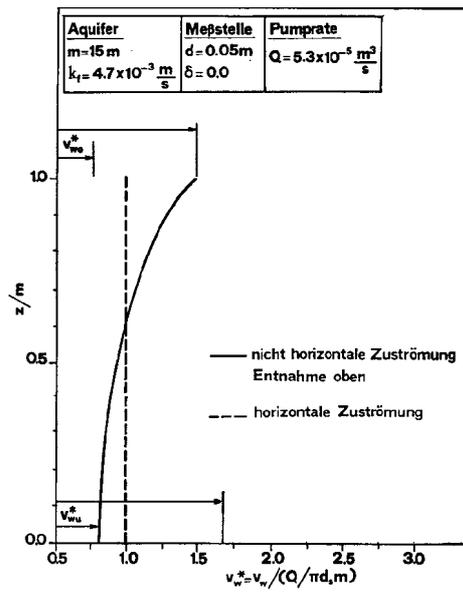
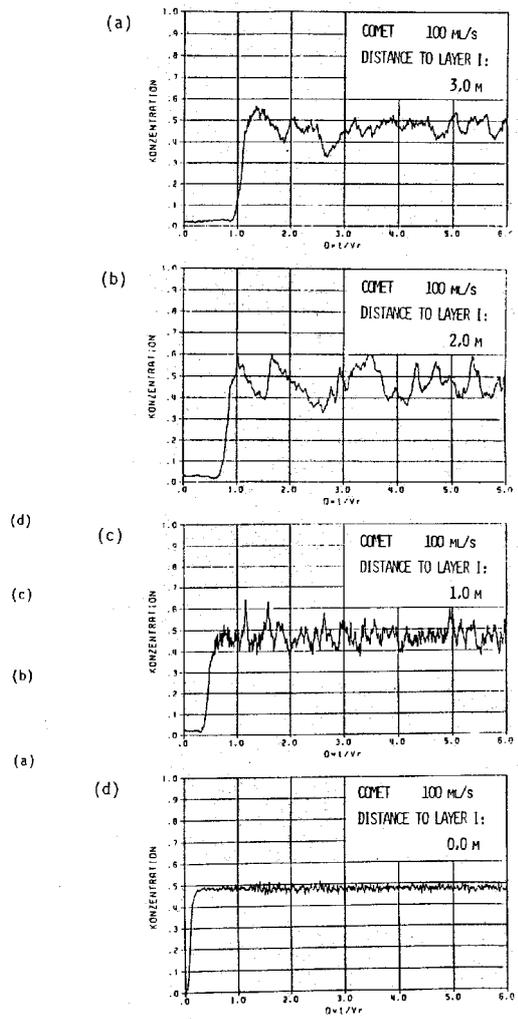
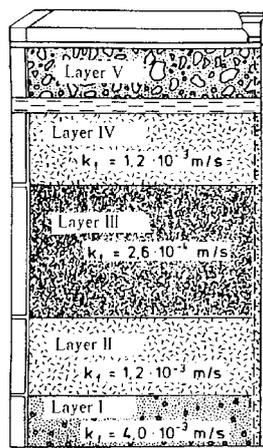


Bild: Konzentration in Abhängigkeit von Entnahmetiefe, Entnahmerate und Pumpenart

Bei langen vollverfilterten Messstellen mit kleinen Durchmessern (< 4") ist die zuströmungswichtete Probennahme jedoch abhängig vom Entnahmeort und der Entnahmerate:



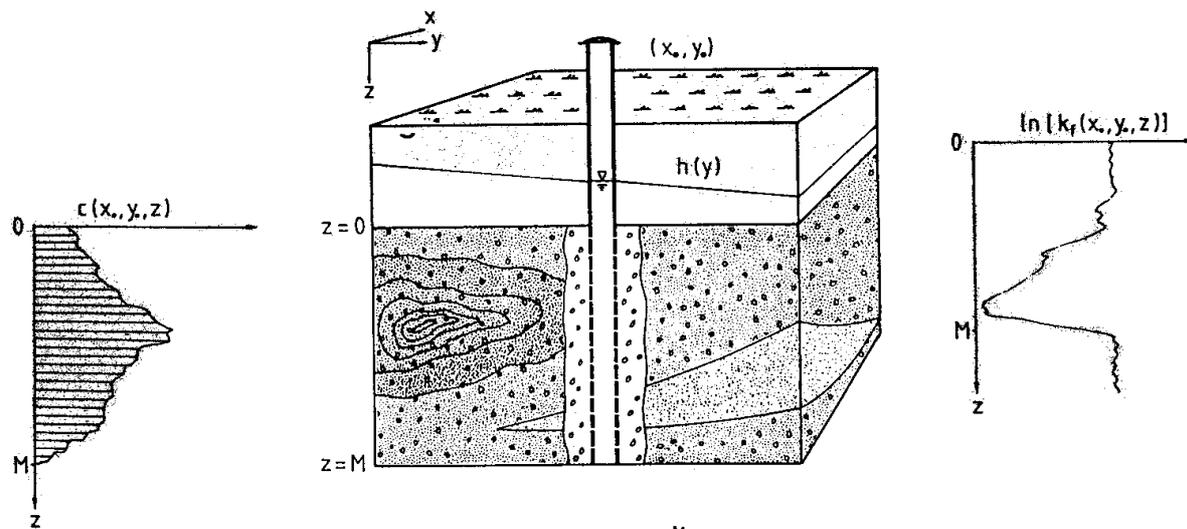
Während der Mittelwert unabhängig von der Lage der Pumpe ist, sind die Konzentrationschwankungen jedoch abhängig von der Lage der Pumpe (siehe Bild).



Bild

8.2.4.2 Tiefenorientierte Probennahme

Zur Bestimmung von Schadstofffrachten und vertikalen Konzentrationsverteilungen benötigt man die tiefenorientierte Probennahme.



$$c_m = \frac{1}{q} \int_0^M c(z) k_f(x_0, y_0, z) \frac{\partial h}{\partial y} dz$$

Bild: Stofftransport im Untergrund

Möglichkeiten der tiefenorientierten (schichtweise) Probennahme:

- Aus Messstellengruppe
- Aus Messstellenbündeln
- Aus mehrfachverfilterten Messstellen
- Aus Spezialmessstellen
- Aus vollverfilterten Messstellen
 - Doppelpacker (nicht tauglich)
 - Mehrfachpacker
 - Separationspumpversuch

8.2.4.2.1 Tiefenorientierte Probennahme aus vollverfilterten Messstellen mittels Doppelpacker

Erster Gedanke ist oftmals, einen Doppelpacker, d.h. zwei Dichtungselemente in die Messstelle einzubauen und das Wasser zwischen diesen Dichtungselementen zu entnehmen. Aber der Doppelpacker wird aufgrund der Durchlässigkeit von Ringraumverfüllung und Aquifer umströmt. D.h. mit Doppelpackern ist keine repräsentative Probenahme möglich.

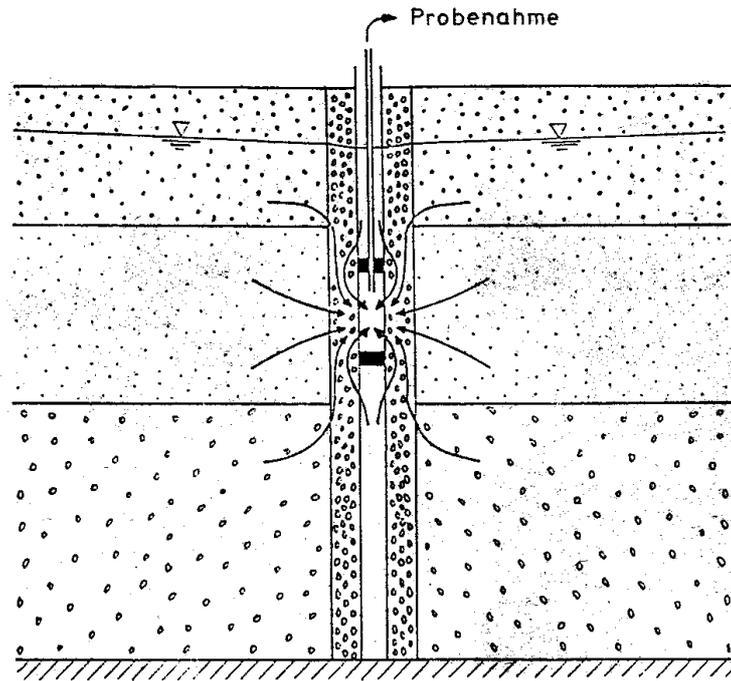


Bild: Doppelpackersystem

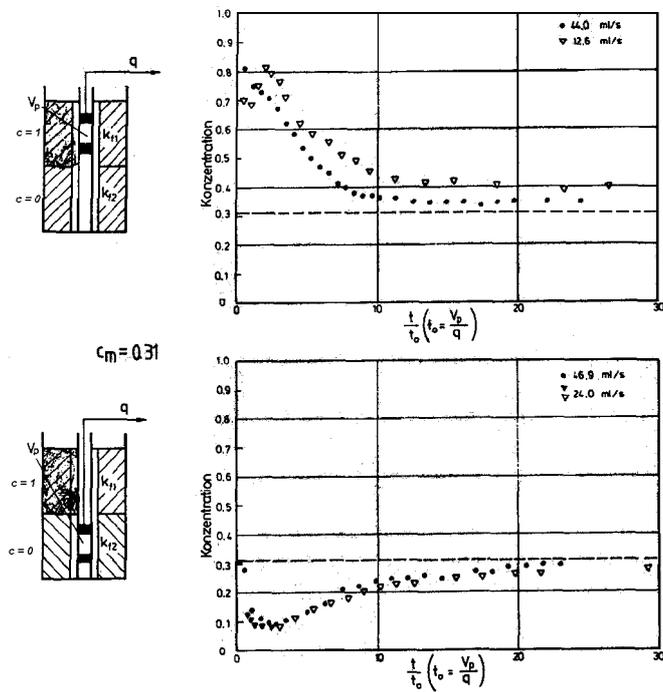


Bild: Schichtweise Probennahme an einem radial-symmetrischen Versuchsstand

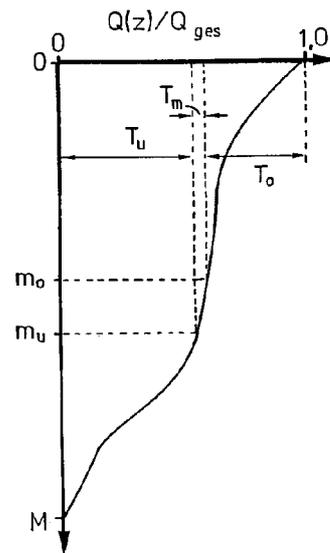
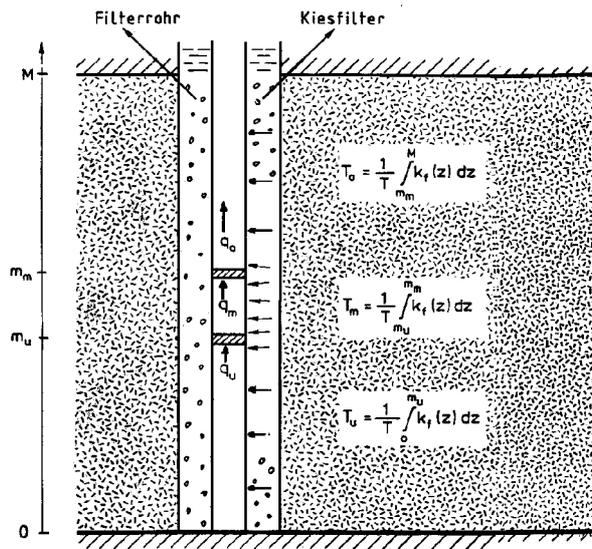
Eine tiefenorientierte Probennahme wie im oberen Bild dargestellt ist mit einem Doppelpacker nicht möglich.

8.2.4.2.2 Tiefenorientierte Probennahme aus vollverfilterten Messstellen und mehrfachem Abpumpen („Schutzabpumpung“)

Mit Doppel- oder Multipackern ist bei k_f - gewichtetem Abpumpen (entsprechend der Teiltransmissivitäten) aus den einzelnen Bereichen eine tiefenorientierte Probenahme möglich

Vorteil: – brauchbare Methode die repräsentative Ergebnisse liefert

Nachteil: – Probleme wenn Vertikalströmung vorhanden
 – Aufwändige Installation

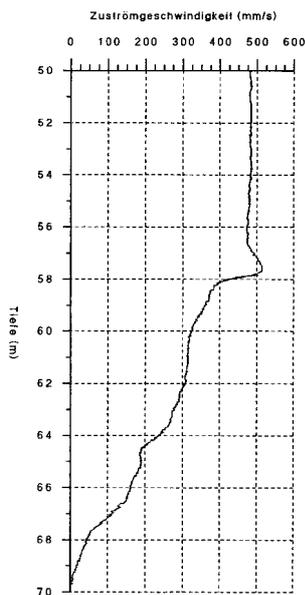


$$q_u : q_m : q_o = T_u : T_m$$

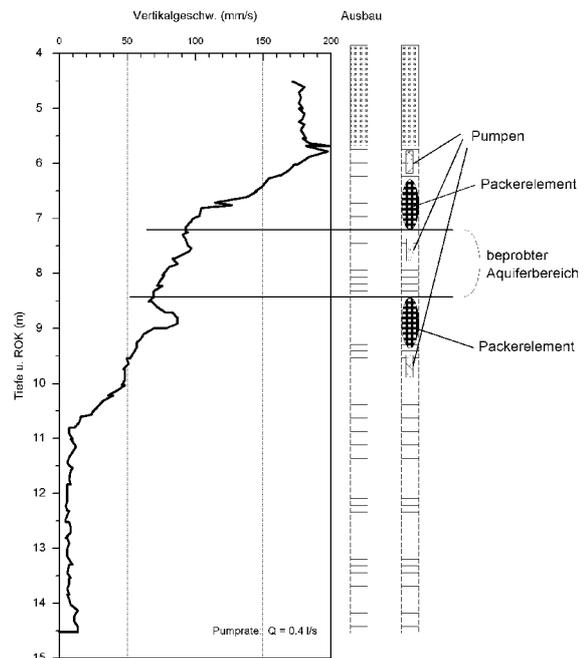
: T_o

Bild: Prinzip der Probennahme mit Packersystem und Mehrfachabpumpen

Messung der Transmissivität



Zuströmprofil in einer tiefen Messstelle



Zuströmprofil in einer flachen Messstelle

8.2.4.3 Separationspumpversuch

- MVV Methode (Mannheimer Verkehrs- und Versorgungsbetriebe)
- Separationspumpversuch nach Nilsson

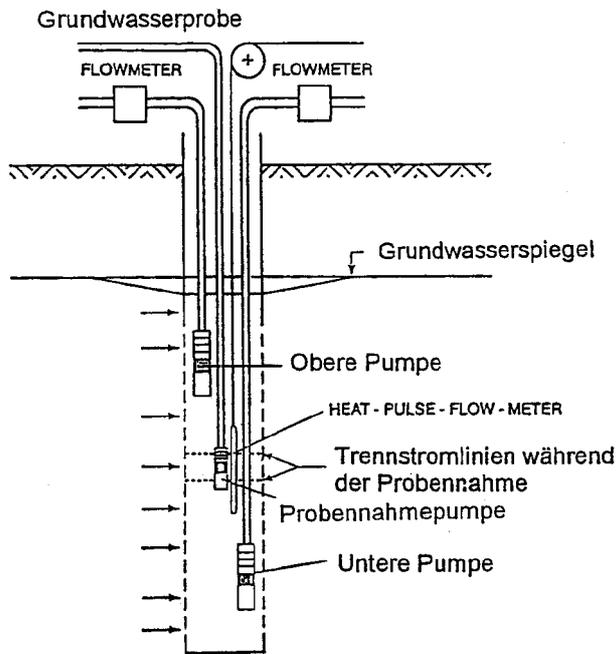


Bild: SPR Methode (MVV)

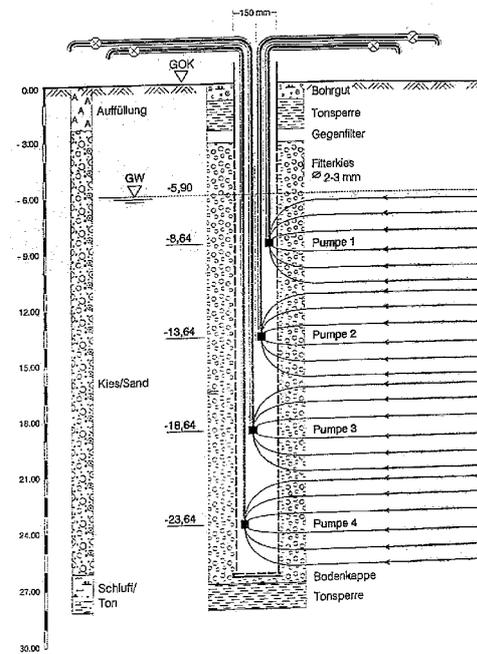


Bild: Separationspumpen (Nilsson et al., 1995)

8.2.4.4 Probennahme aus Messstellenbündeln

- grundsätzlich geeignet
- kritisch, wenn keine gute gegenseitige Abdichtung

8.2.4.5 Probennahme aus einer Messstellengruppe

- völlig problemlos, da bei Messstellengruppen keine gegenseitigen Undichtigkeiten und hydraulischen Kurzschlüsse zu erwarten sind.

8.2.4.6 Probleme bei Vertikalströmungen innerhalb der Messstelle

Bei Vertikalströmungen innerhalb der Messstelle kommt es zur Verfrachtung von Wasserinhaltsstoffen, die zu einer Verfälschung der Probennahmeergebnisse führen.

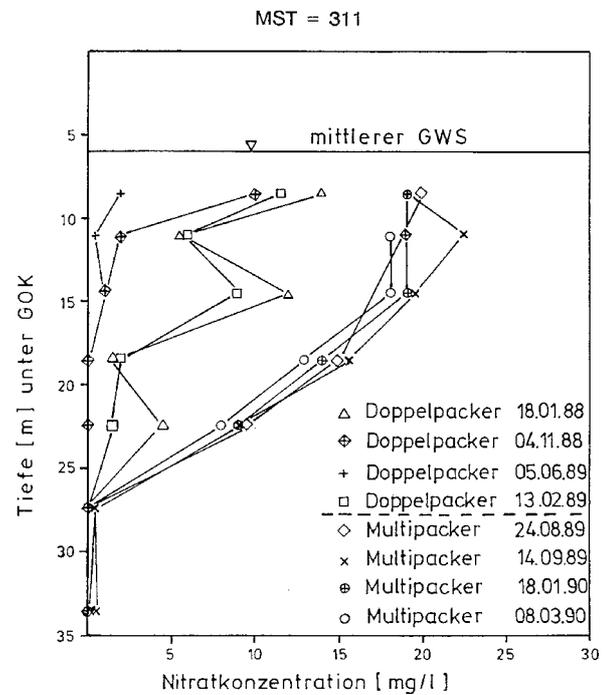
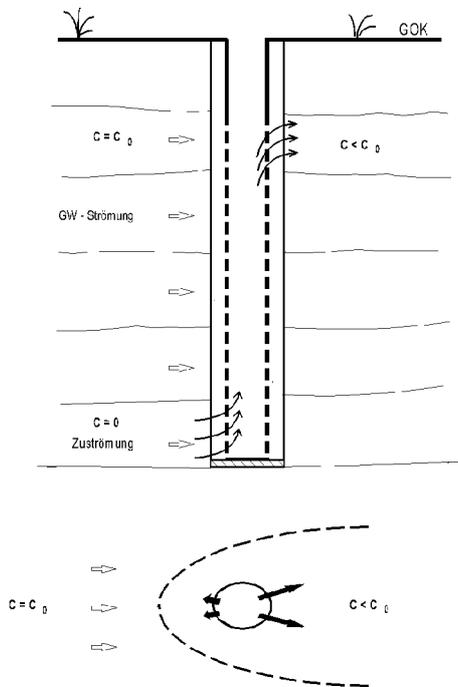


Bild: Infiltration durch Vertikalströmung

Bild: Auswirkung des Probennahmesystems auf die Konzentration von Wasserinhaltsstoffen

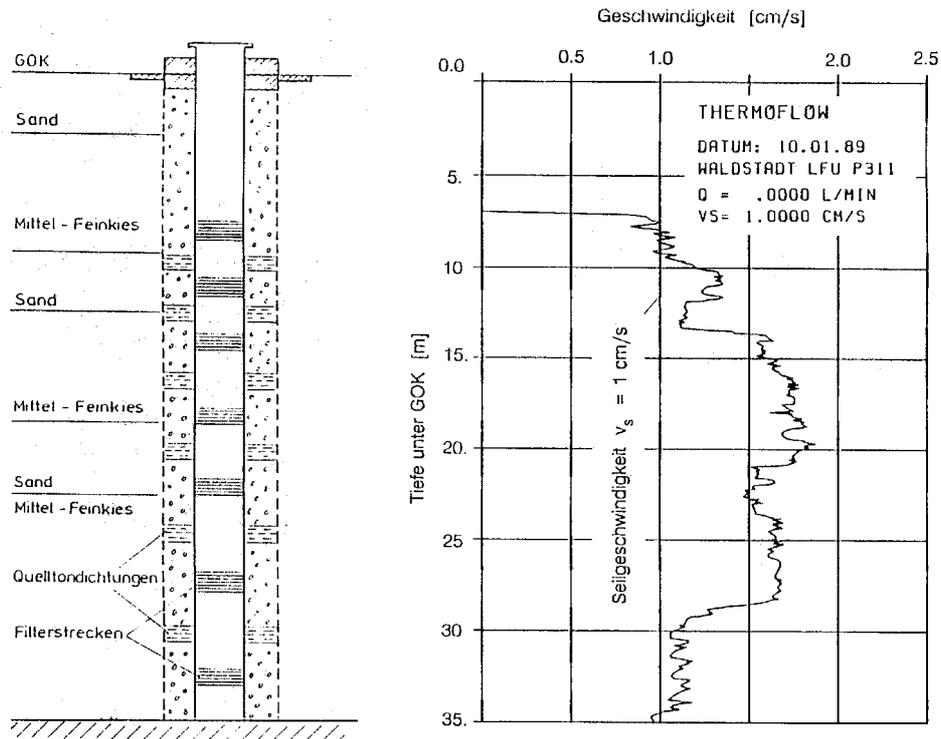


Bild: gemessene Vertikalströmung innerhalb einer Grundwassermessstelle

Werden Messstellen mit bekannter Vertikalströmung nach den üblichen Beprobungsrichtlinien beprobt, können die kontinuierlich gemessenen physikalischen Leitparameter durch ihre Konstanz anzeigen, dass eine Probe entnommen werden kann. Wird dann aber weiterhin abgepumpt und einige Zeit später wiederum eine Probe entnommen, zeigen die Analyseergebnisse vollständig andere Konzentrationen. Diese Art der Beprobung nennt man einen Gütepumpversuch. Die Messstelle wird kontinuierlich abgepumpt und nach jeweils 2, 4, 6, 8 ... entnommenen Rohrvolumina beprobt. Es können somit messstellenspezifische Beprobungsrichtlinien aufgestellt werden.

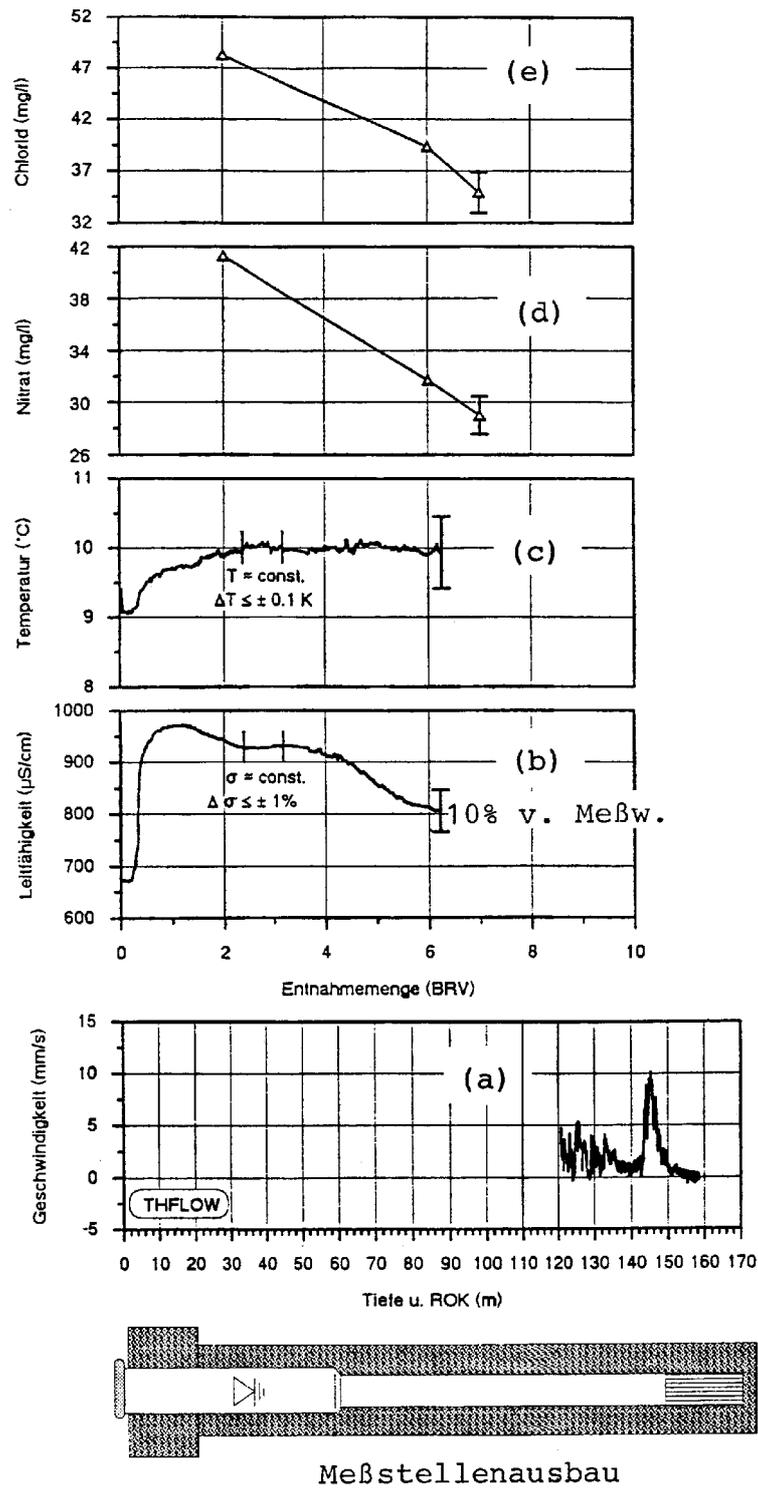


Bild: Gütepumpversuch in einer Messstelle mit Vertikalströmung

8.2.5 Überprüfung der Tauglichkeit von Grundwassermessstellen für Beschaffenheitsuntersuchungen

Vor einer Probenahme aus Grundwassermessstellen müssen die genau für die zu beprobende Messstelle geeigneten Entnahmegерäte ausgewählt werden. Eine Hilfestellung hierzu geben die folgenden zwei Zusammenstellungen:

Beeinflussung durch	Probennahmetechnik					
	Saugpumpe (on site)	Mammut-Pumpe	Tiefsauger	UWM-Pumpe ¹⁾	Verdränger-Pumpe	Schöpfer ²⁾
Unterdruck / Überdruck	○	○	○	○	●	●
Verwirbelung	○	○	○	●	●	●
Luftetrug	●	○	●	●	●	●
Fremdwasser	●	●	○	●	●	●

¹⁾ UWM-Pumpen sichern nur bei einer Drehzahlsteuerung die Anpassung der Förderleistung an die hydraulischen Gegebenheiten der Meßstelle.

²⁾ Unter Schöpfern werden hier nur vor und nach der Probenahme schließbare Systeme verstanden. Schöpfer gewährleisten nur in Kombination mit einer Abpumpteknik und vorherigem Abpumpen die Entnahme repräsentativer GwProben.

● keine Beeinflussung ● geringe Beeinflussung ○ starke Beeinflussung

Bild: Beschaffenheitsverändernde Wirkung der Grundwasserentnahmegерäte

Kennwerte	Probennahmetechnik					
	Saug-Pumpe	Mammut-Pumpe	Tiefsauger	UWM-Pumpe	Verdränger-Pumpe	Schöpfer ¹⁾
Organoleptische Kennwerte	●	○	○	●	●	●
Physikalische und chemische Kennwerte	●	○	○	●	●	●
Mineralisation	●	●	●	●	●	●
Redoxensitive Kennwerte (DOC, Fe ²⁺ , Fe ³⁺ u.a. Metalle)	●	○	○	●	●	●
Gashaushalt und flüchtige Stoffe	○	○	○	●	●	●
organische Stoffe	●	●	●	●	●	●
Spurenstoffe (z.B. Schwermetalle, PESTM)	○	○	○	●	●	● ²⁾
Mikrobiologische Kennwerte	●	○	○	●	●	● ³⁾

¹⁾ Schöpfer gewährleisten nur bei einmaliger Verwendung des Probennahmegefäßes und in Kombination mit einer Abpumpteknik und vorherigem Abpumpen die Entnahme repräsentativer GwProben.

²⁾ Möglichkeit einer Materialsubstitution.

³⁾ häufig durch Volumen begrenzt.

● geeignet ● eingeschränkt geeignet ○ nicht geeignet

Bild: Auswahl des Probennahmesystems als Funktion des Kennwerte-/Messgrößenspektrums

8.2.5.1 Ziel der Überprüfung der Tauglichkeit von Grundwassermessstellen:

Qualitätssicherung der Grundwasserüberwachung durch Prüfung auf:

1. Beschädigungen der Messstelle (z.B. Verschluss, Kopfdichtung, Messstellenrohr, ...)
2. Unsachgemäßen oder nicht plangerechten Ausbau der Messstellen (z.B. falsche Tiefenangaben, fehlende oder unzureichende Ringraumabdichtungen, falsche Lage oder fehlende Verfilterungen, ...)
3. Ungeeignete hydraulische Bedingungen (z.B. Vertikalströmungen in der Messstelle)
4. Nicht konstante Wasserbeschaffenheit auch bei längerem Abpumpen

8.2.5.2 Methoden zur Überprüfung von Grundwasserbeschaffenheitsmessstellen:

1. Visuelle Kontrolle auf Beschädigungen und nicht sachgemäßen Ausbau
2. Geophysikalische Methode zur Ausbauprüfung:
 - Feststellen der Ausbautiefe
 - Feststellen der Lage der Filterstrecken (Fokussierendes Elektrolog)
 - Feststellen größerer Defekte des Messstellenrohrs oder der Verbindungsmuffen (fokussierendes Elektrolog (FEL))
 - Feststellen des Vorhandenseins und der Lage von Ringraumabdichtungen (Gamma-

Log)

3. Untersuchung der hydraulischen Bedingungen der Messstelle:

a) Kontrolle auf natürliche Vertikalströmungen innerhalb der Messstelle

- durch Messung der Vertikalgeschwindigkeiten (Thermo- oder Propellerflowmeter)
- durch Ermittlung des vertikalen Temperaturprofils
- durch Ermittlung des vertikalen Leitfähigkeitsprofils

b) Bestimmung des vertikalen Zuströmprofils zur Messstelle (Kleinpumpversuch mit Flowmetermessung der Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Messstelle)

4. Gütepumpversuch zur Eignungsprüfung:

Bestimmung der zeitlichen Veränderung der Wasserbeschaffenheit unter Kontrolle des abgepumpten Wasservolumens und kontinuierlicher Messung mehrerer physikalischer Leitparameter (T, LF, pH, O₂) in festen Volumenschritten (z.B. 2, 4, 6, 8, ... Rohrvolumina)

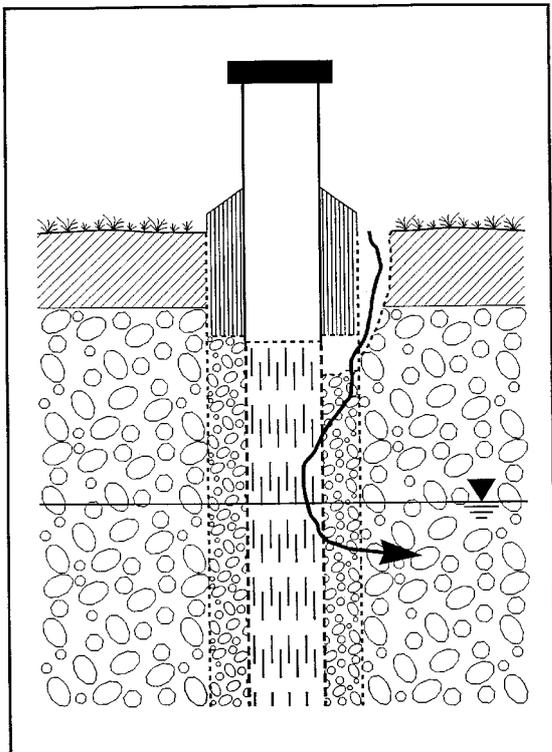


Bild: Grundwasserverunreinigung durch undichten Messstellenkopf

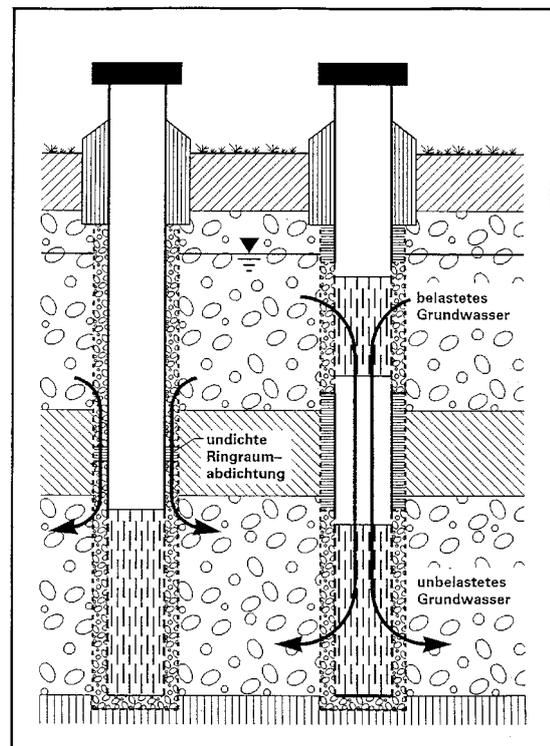


Bild: Grundwasserverunreinigung durch hydraulischen Kontakt zwischen Grundwasserstockwerken

Schlußfolgerungen aus einer für die LfU durchgeführten Untersuchung:

- 20 - 25% der untersuchten Messstellen zeigen Abweichungen des Ausbaus gegenüber den Ausbauplänen.
- Etwa 20% der untersuchten Grundwassermessstellen sind für eine repräsentative Grundwasserprobenahme nicht geeignet, d.h. zeigen auch nach Abpumpen von 8 Rohrvolumina keine konstante Wasserbeschaffenheit.
- Ungeeignete Messstellen treten am häufigsten bei mehrfach verfilterten oder tiefen Messstellen mit langen Filterstrecken auf.
- Ein einfaches Kriterium für eine repräsentative Probenahme (z.B. Konstanz eines oder mehrerer Leitparameter) kann nicht angegeben werden.
- Ein gutes Indiz für die Unbrauchbarkeit einer Beschaffenheitsmessstelle ist das Vorhandensein natürlicher Vertikalströmungen in der Messstelle.
- Ein weiteres Indiz für die Unbrauchbarkeit einer Beschaffenheitsmessstelle ist eine große abzupumpende Wassermenge (> 2 Rohrvolumina) bis zur Konstanz der Leitparameter Temperatur, Leitfähigkeit und Sauerstoff.

Zusammenfassung

1. Zuströmgewichtete Probenahme (vollverfilterte Messstelle)
 - ist i.a. unabhängig vom verwendeten Entnahmegesetz, der Entnahmerate und dem Entnahmeort in der Messstelle
 - bei langen Messstellen mit kleinen Durchmessern ($< 4''$) jedoch abhängig vom Entnahmeort und der Entnahmerate.
2. Tiefenorientierte Probenahme (vollverfilterte Messstelle)
 - mit Doppelpackern ist keine repräsentative Probenahme möglich
 - mit Doppel- oder Multipackern ist bei k_f - gewichtetem Abpumpen aus den einzelnen Bereichen (Schutzbeprobung) eine tiefenorientierte Probenahme möglich
 - Beprobung des bodennächsten Grundwassers ist nur eingeschränkt durchführbar, bzw. bodenartabhängig.
3. Bei Messstellen mit natürlichen Vertikalströmungen (vollverfilterte oder mehrfachverfilterte Messstelle) ist eine repräsentative Probenahme nicht möglich, d.h. Entnahme nach üblichen Regeln ergibt keine repräsentative Grundwasserprobe.
 - Grundwassergütemessstellen müssen auf Vertikalströmungen untersucht werden.

8.3 Bodenprobennahme

8.3.1 Generelles zur Bodenprobennahme

Ziel der Bodenprobennahme ist die Gewinnung einer Probe, die

- repräsentativ bezüglich der räumlichen Verteilung der Stoffe
- repräsentativ bezüglich des Stoffinventars
- repräsentativ bezüglich der physikalischen, chemischen und biologischen Parameter des Bodens ist

Dabei ist zu beachten:

- keine Querkontamination durch Geräte
- keine Veränderung der Probe durch die Probennahme selbst
- möglichst geringe Veränderung der Bedingungen am Ort der Probennahme durch die Probennahme selbst

Im Gegensatz zur Entnahme von Luft oder Wasserproben greift die Bodenprobennahme also direkt und zerstörend in das zu untersuchende Medium ein und verändert dieses lokal sehr stark. Grundsätzlich ist daher dieser Eingriff zu minimieren.

Bodenprobennahmen werden zu folgenden Fragestellungen durchgeführt:

- Lagerstättenerkundung
- Baugrunduntersuchung
- Landwirtschaftliche Untersuchungen
- Beprobung bei Altlasten

Auf die Probennahmen bei Landwirtschaft und Altlasten soll hier nun näher eingegangen werden.

8.3.1.1 Probenauswahl:

Einzelproben – bei Antreffen optisch auffälliger Horizonte
– bei Antreffen geruchlich auffälliger Horizonte (z.B. Öl, Teer)
– bei Antreffen auffälliger Gegenstände (z.B. Fässer)
– für die Untersuchung auf leichtflüchtige organische Schadstoffe (z.B. CKW oder BTX-Aromaten)

Mischproben – falls oben genannte Auffälligkeiten oder Fragestellungen nicht bestehen

Für die Untersuchung auf leichtflüchtige organische Schadstoffe sollten auf keinen Fall Mischproben hergestellt werden!

Eine Veränderung der Probe kann durch folgende Prozesse erfolgen:

- Abrieb von Probenahmegeräten
- Schadstoffverschleppung durch nicht geeignete Geräte
- Verflüchtigung von Schadstoffen
- Verunreinigung durch Abgase der motorbetriebenen Probenahmegeräte

- Oxidationsprozesse an der Luft
- Photolytische Zersetzung einiger Schadstoffe
- Veränderung durch mikrobiologische Aktivität

Deshalb bitte beachten:

- Geräte zur Probennahme müssen aus Werkstoffen bestehen, welche die Probe nicht verunreinigen können. Daher kommen nur nicht-rostende Stähle und Kunststoffe in Frage
- nach jeder Probennahme Geräte auswechseln oder gründlich reinigen

8.3.1.2 Probennahmetechniken:

Kerne aus Sondierungsbohrungen: Randbereiche des Bohrkerns verwerfen

Schürfung: Probennahme direkt aus vertikaler Stirnfläche des Schurfs

Generell gilt hier:

- Bohrkerne und Schürfungen durch Farbfotografien dokumentieren
- Proben so schnell wie möglich in geeignete Gefäße überführen
- Proben für Untersuchung auf leichtflüchtige Stoffe sofort abfüllen, gegebenenfalls ist die Entnahme von Bodenluftproben erforderlich (VDI -Richtlinie 3865 Blatt 2)
- Wiederholungsprobennahme unter gleichen Verhältnissen durchführen
- grobe Anteile aussortieren, beschreiben und Gewichtsverhältnisse durch Wägung bestimmen

8.3.2 Verfahren zur Bodenprobennahme

- Handbohrungen
- Kleinbohrungen
- Drehbohrverfahren
- Kernbohrverfahren (Rammkernbohrungen)
- Schneckenbohrungen
- Greiferbohrungen
- Schürfe

8.3.2.1 Handbohrungen

Manuelles Einrammen von Handbohrgeräten mit Hammer bzw. manuelles Eindrehen

- Bohrdurchmesser 30-80 mm
- Bohrtiefe bei unverdichtetem Untergrund bis max. 2m, meist < 1m
- Einsatz im Lockergestein, landwirtschaftliche Untersuchungen, Altablagerung

Nachteil:

- sehr begrenzte Bohrtiefe
- geringer Bohrdurchmesser → wenig Probenmaterial
- nur im unverdichteten Untergrund einsetzbar

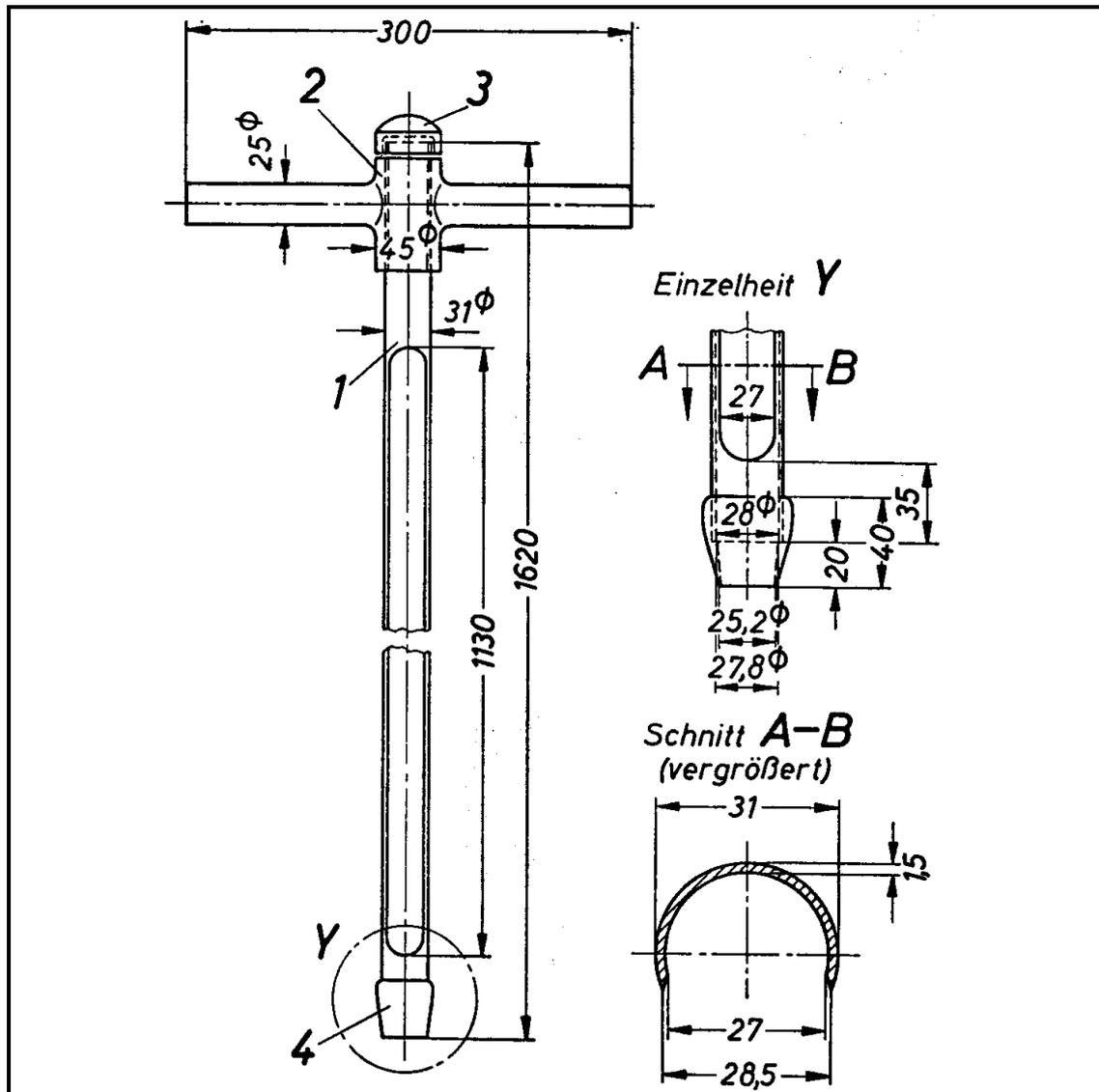


Bild: Rohrbohrer (Form C) nach DIN 19 671

Vorteil des Rohrbohrers: Struktur des Bodens bleibt erhalten

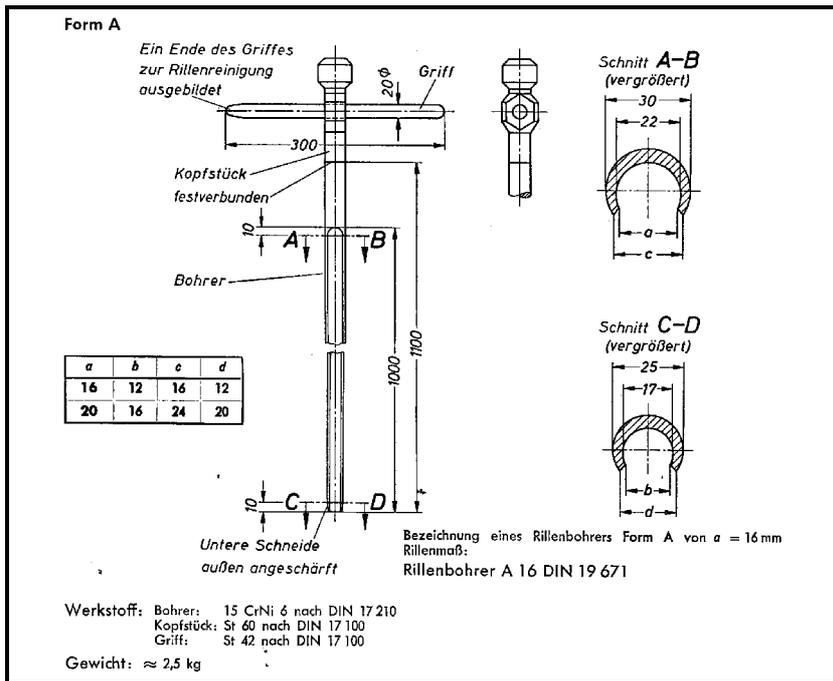


Bild: Rillenbohrer (Form A) nach DIN 19 671

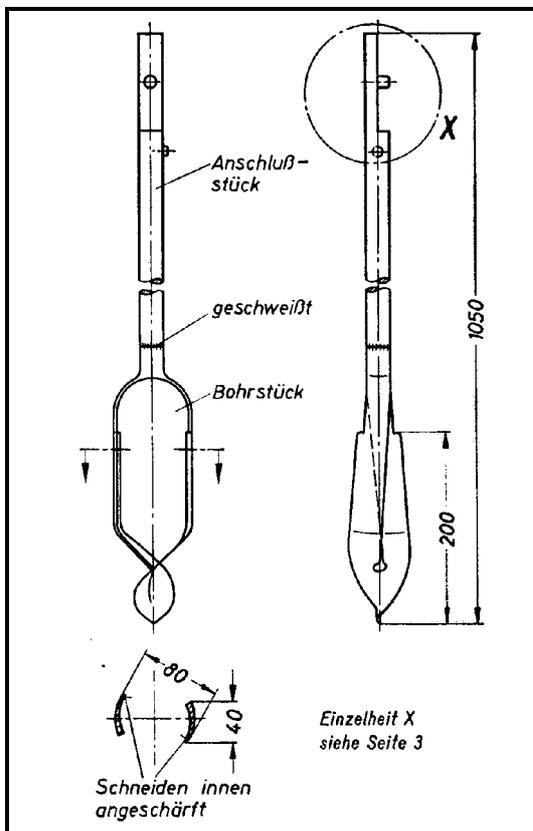
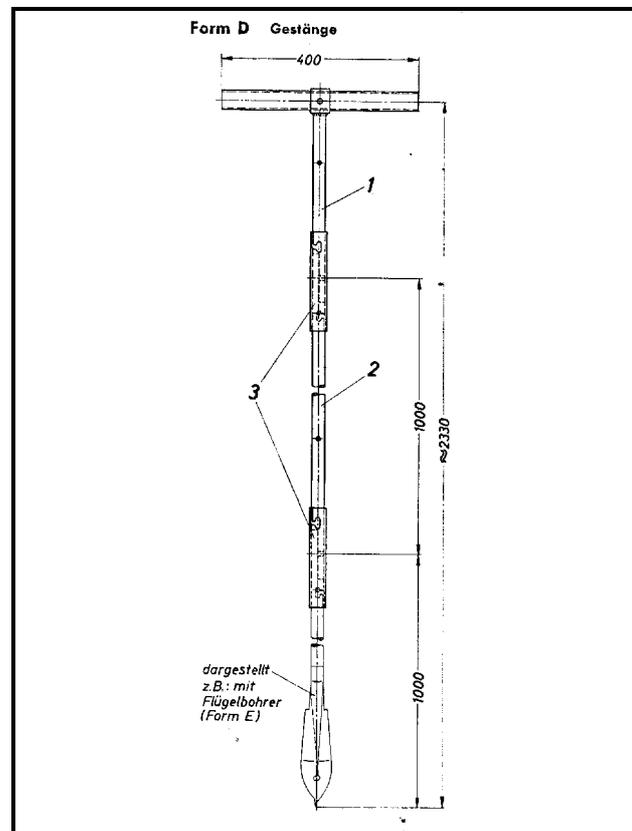


Bild: Flügelbohrer (Form E)



nach DIN 19 671

Nachteil von Rillen- und Flügelbohrer: Die Struktur des Bodens wird zerstört.

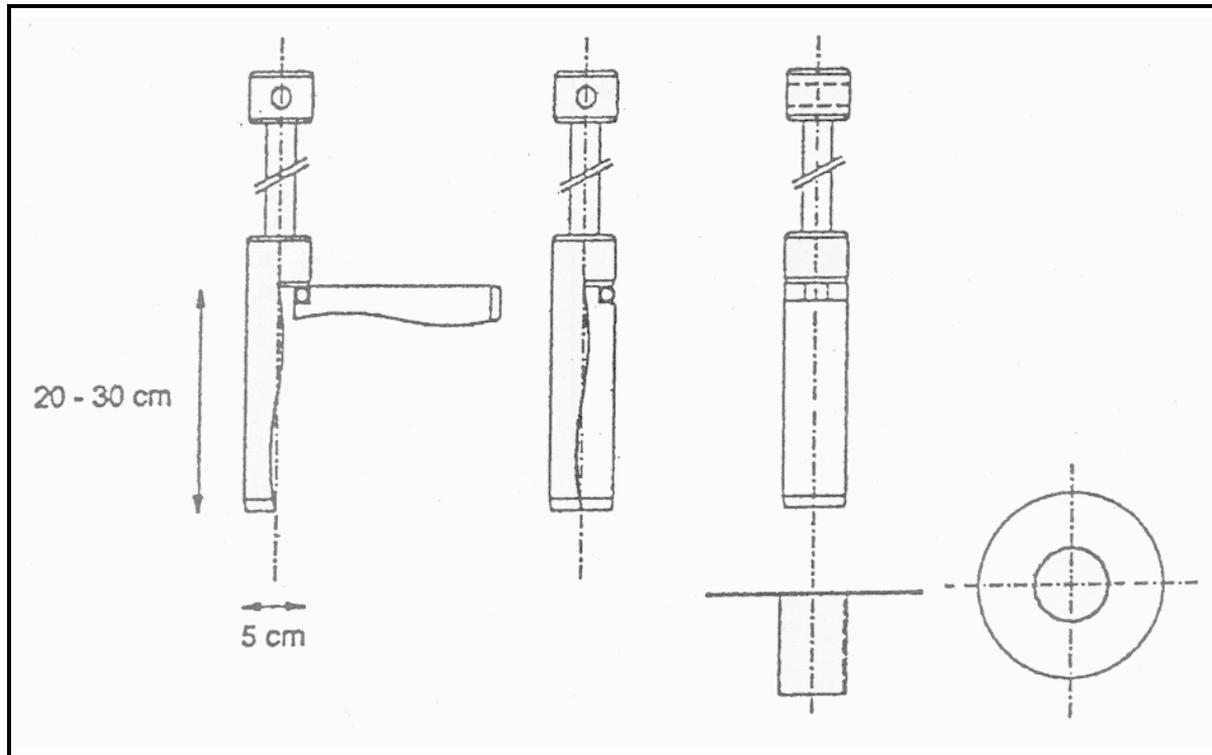


Bild: Klappbohrer und Führungshülse in verschiedenen Ansichten

Vorteil des Klappbohrers: Die Struktur bleibt erhalten, Kern muss nicht aus dem Entnahmezylinder herausgedrückt werden.

8.3.2.2 Kleinbohrungen bzw. Sondierbohrverfahren

Werden mit Benzin- oder Elektrohammer eingerammt. Sie lassen sich wie folgt unterteilen:

Schlitzsondierungen (Durchmesser 22-28 mm)

- Einsatz im Lockergestein und bei Altablagerungen

Nachteil:

- keine durchgehenden Kerne bei nichtbindigem Material
- keine exakte Horizontzuordnung durch Stauchungen
- geringe Probenmenge

Rammkernsondierung (Durchmesser 30-60 mm)

- Bohrtiefe max. 10m
- in bindigem Untergrund geologische Ansprache möglich
- weitgehend ungestörte Proben
- in der Regel ausreichende Probenmenge
- keine exakte Horizontzuordnung durch Stauchungen



Bild: Probennahme im Wiesengelände

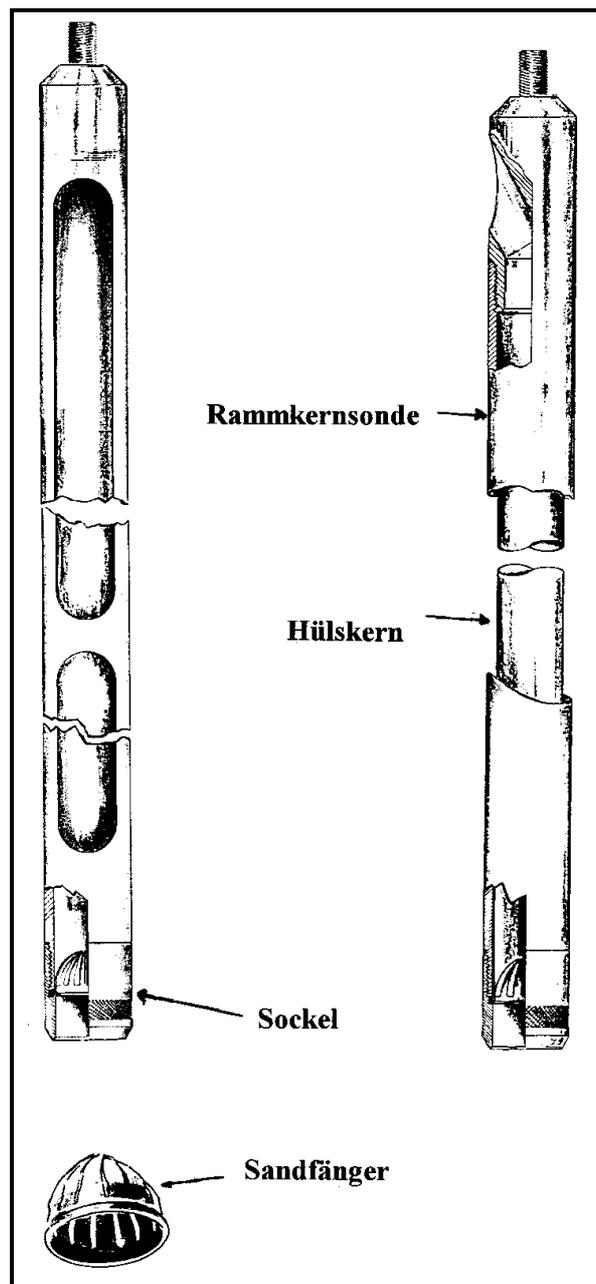


Bild: Rammkernsonde

8.3.2.3 Drehbohrverfahren

Trockendrehbohrungen

- Entweichen flüchtiger Stoffe durch Reibungswärme
- bei Schneckenbohrung stark gestörte Probe

Spülbohrungen

- stark gestörte Proben
- durch Spülflüssigkeit Verunreinigung des Bohrguts möglich

Nachteil: generell hohe Kosten

8.3.2.4 Kernbohrverfahren

Rammkernbohrung mit Innenhülse = Schlauchkernbohrung

- Bohrdurchmesser 80 - 300mm
- Bohrtiefe bis über 50m
- Einsatz im Lockergestein, Altablagerung
- weitgehend ungestörte Proben
- Profilaufnahme und differenzierte Probennahme aus bestimmten Horizonten möglich
- durch Versiegelung der Kerne sofort nach dem Ziehen grundsätzlich auch Analyse von leichtflüchtigen Stoffen möglich

Nachteil:

- geringer Bohrfortschritt bei sperrigem und federndem Ablagerungsmaterial
- Aufwendiges Bohrgerät erforderlich
- hohe Kosten

8.3.2.5 Schneckenbohrung

Eindrehen der Bohrschnecke mit bzw. ohne Hilfsverrohrung. Sonderfall: Hohlbohrschnecke

- Bohrdurchmesser 80 - 1500mm
- Bohrtiefe bis 30m
- Einsatz im Lockergestein, vorwiegend bei Tonen, Schluffen, Sanden und organischen Böden; z.T. bei verwittertem Fels
- Einsatz auch bei Altablagerungen

Nachteil:

- nicht bei rolligem Boden im gesättigten Bereich
- Erwärmung des Bodens in schwer bohrbaren Böden
- Gefahr der Probendurchmischung
- sehr ungenaue Profilaufnahme und Probenzuordnung
- aufwendiges Bohrgerät erforderlich

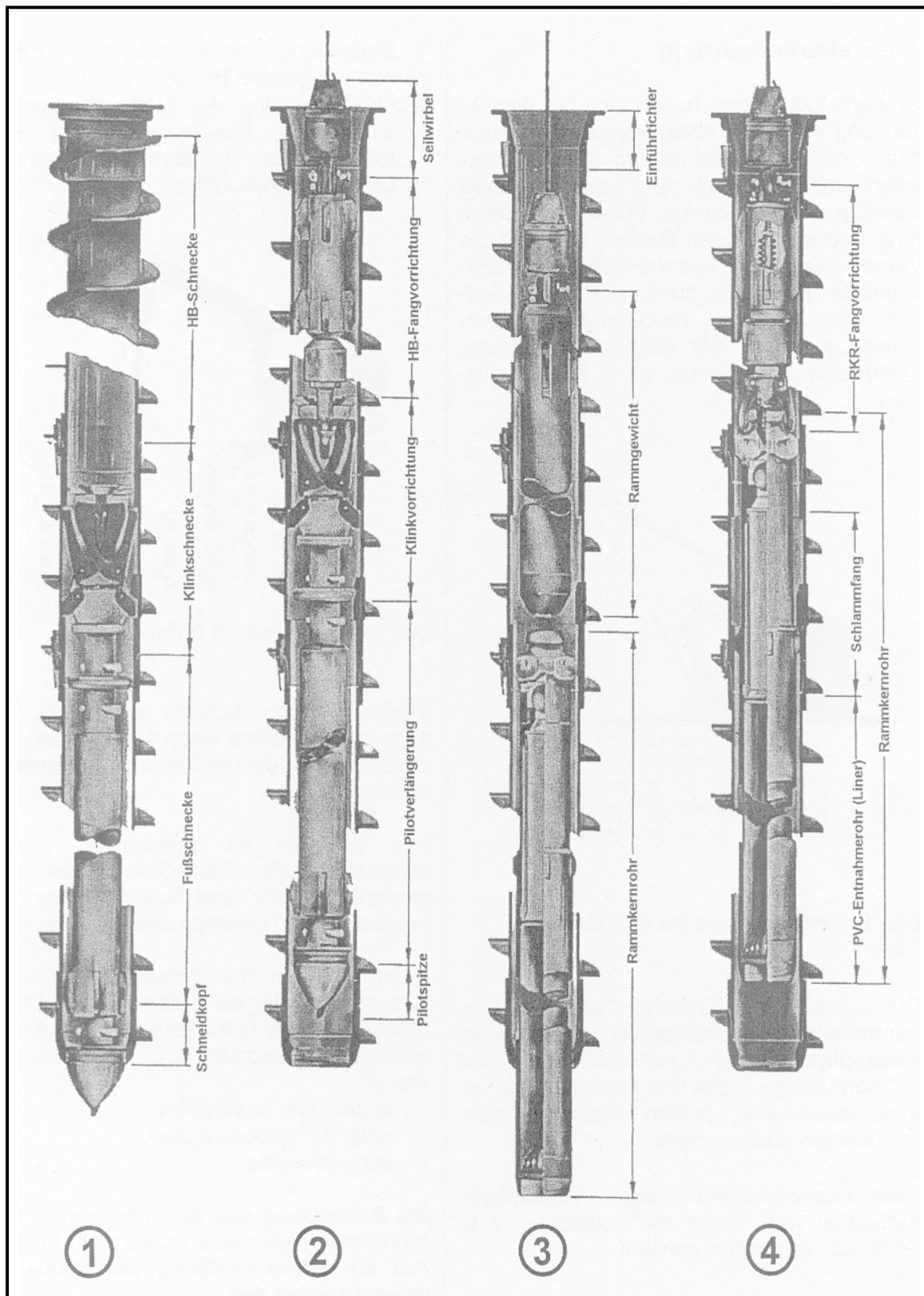


Bild: Probennahme mit Hohlbohrschnecke kombiniert mit Rammkernbohrung:

- 1.) Schneckenbohrung mit Vollschnitt bis zur Entnahmetiefe
- 2.) Ziehen der Pilotspitze und Einführen des Gestänges für die Rammkernbohrung
- 3.) Rammkernbohrung durch die Hohlbohrschnecke zur Bohrkerngewinnung
- 4.) Ziehen des Gestänges der Rammkernbohrung zur Bohrkernentnahme

8.3.2.6 Greiferbohrung

Der Greifer wird mit Hilfe der Schwerkraft in den Untergrund eingerammt. Um ein Nachstürzen von lockerem Material zu vermeiden, kann eine Hilfsverrohrung verwendet werden.

- Bohrdurchmesser 400 - 1500mm
- Bohrtiefe max. 25m
- Einsatz im Lockergestein, Altablagerungen

Nachteil:

- sehr ungenaue Profile
- starke Durchmischung der Proben
- keine Beprobung auf leichtflüchtige Stoffe
- Auswaschung von Feinkorn im gesättigten Bereich

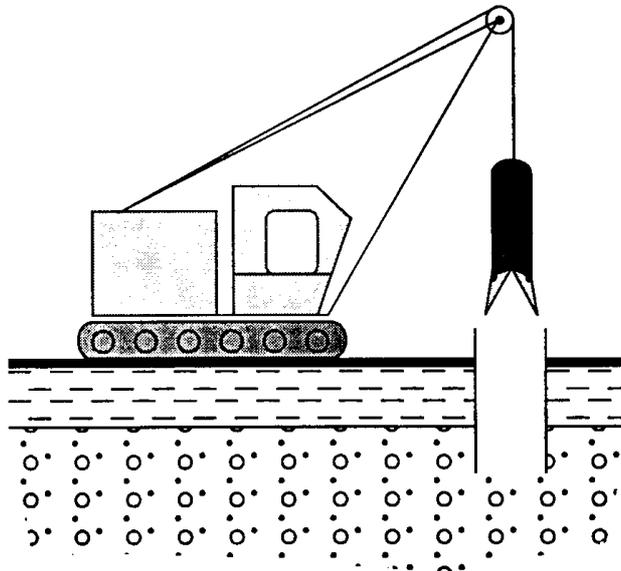


Bild: Prinzip einer Greiferbohrung

8.3.2.7 Schurf

Gruben, Gräben oder Schächte werden manuell oder mit Hilfe eines Baggers gegraben.

- Tiefe bis max. 6m
- Einsatz im Lockergestein, Altablagerungen
- Ermöglicht die Verfolgung der Stoffausbreitung im Untergrund
- genügend Probenmaterial
- gute Profilansprache an der Böschung
- exakte Beprobung einzelner Bodenhorizonte

Nachteil:

- nicht begehbare Schurfe liefern nur ungenaue Profile
- begehbare Schurfe nur mit hohem Aufwand zu realisieren
- hoher Aufwand für Arbeitsschutz und Entsorgung
- geringe Tiefe
- nicht im gesättigten Bereich



Bild: Probennahme mittels Schurf

8.3.3 Probenbehandlung

8.3.3.1 Probenteilung

Eine Probenteilung ist u.U. erforderlich, da die für die Laboranalyse benötigte Probenmenge gering ist

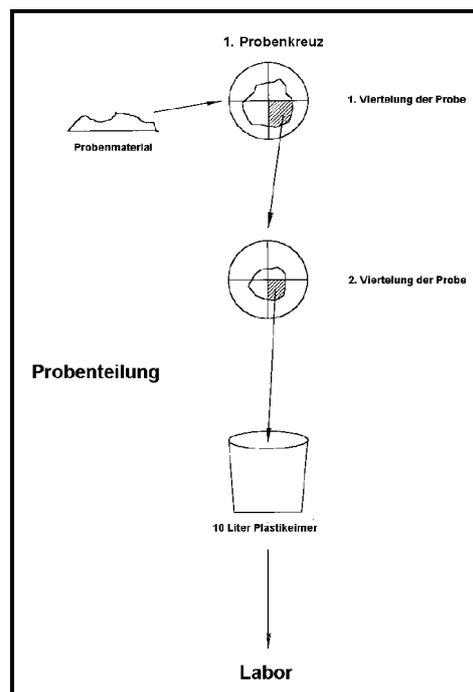


Abbildung: Probenteilung

8.3.3.2 Probenkonservierung und Probentransport

- bei Feststoffproben ist eine Konservierung für die meisten Parameter nicht möglich
- bei organischen Parametern muß die Probe grundsätzlich gut gekühlt und fest verschlossen sein (Ausgasungsverluste, Abbau, ...)
- Probe vor Licht geschützt transportieren
- Gasproben nicht kühlen, da Gefahr der Kondensation von Feuchtigkeit

8.3.3.3 Probenlagerung

- kühl und dunkel
- Tiefgefrieren nur in Ausnahmefällen zweckmäßig (ungeeignet z.B. für leichtflüchtige Substanzen) außerdem Gefahr der Entmischung bzw. Ausfällung
- grundsätzlich so schnell wie möglich analysieren
- Gasproben auch bei der Lagerung nicht kühlen, da Gefahr der Kondensation von Feuchtigkeit

8.3.4 Spezielle Probleme bei der Beprobung von Altlasten

Die Entnahme von Bodenproben bei der Erkundung von Altlasten hat das Ziel:

- Kontaminationen vertikal und horizontal abzugrenzen
- Aussagen zur Lage des Schadensherdes zu treffen
- Art und Umfang der Schadstoffbelastung zu erkunden

Physikalische Eigenschaften und Unterschiede der Kontaminanten weisen eine teilweise extrem große Bandbreite auf

- Häufig toxische Stoffe
- Dichte sowohl größer (DNAPL) als auch kleiner (LNAPL) als Dichte des Wassers
- Leicht-, mittel- und schwerflüchtige Verbindungen
- Gut-, mittel- und schwerlösliche Verbindungen
- Sorbierende Verbindungen
- Geringe, mittlere und hohe Viskosität
- Oberflächenspannung stets kleiner als die des Wassers (kapillare Steighöhe geringer)
- Teilweise biologisch abbaubar

DNAPL: (dense non aqueous phase liquids) = nichtmischbare, geringlösliche Flüssigkeiten, deren Dichte größer als die des Wassers ist (z.B. CKW's, Chlorbenzole, usw.)

LNAPL: (light non aqueous phase liquids) = nichtmischbare, geringlösliche Flüssigkeiten, deren Dichte geringer als die des Wassers ist (z.B. Mineralöle, BTX, usw.)

Zusätzliche Probleme bei der Bodenprobennahme gegenüber anderen Medien (Luft, Wasser)

- keine Messstelle vorhanden
- grundsätzlich Mehrphasensysteme
- keine oder sehr stark reduzierte Vermischungs- und Austauschvorgänge
- Extremer Einfluß der kleinräumigen Bodenstruktur
- zusätzliche Stoffparameter wie z.B. Dichte, Oberflächenspannung, Viskosität, Dampfdruck, Löslichkeit usw. beeinflussen maßgeblich den Stofftransport und die Schadstoffverteilung
- Einfluß von Sorptionskapazität und Sorptionsfähigkeit der Bodenmatrix

Probleme bei der Bodenprobennahme mit Schadstoffen in der Flüssigphase

Hauptproblem: Heterogenität des Bodens. Die Schadstoffverteilung ist dominiert durch die Bodenheterogenität. Es findet keine Vermischung im Boden statt.

Der Fehler durch die Heterogenität ist viel größer als der Fehler durch die Probennahme, Probenaufbereitung und Analytik.

Weitere Probleme:

- Verfrachtung von Schadstoffen aufgrund des Durchstoßens von geringer durchlässigen (sperrenden) Schichten die von den Schadstoffen nicht oder nur bei großen Schadstoffmengen durchströmt werden.
- Verfrachtung von Schadstoffen aufgrund von Vibrationen
- Verlust durch Erwärmung der äußeren Teile des Kerns (Dampfdruck, Viskosität, ...)

Folge:

- Wertebandbreite ist generell größer
- örtliche Gradienten der Stoffkonzentrationen sind teilweise extrem groß

Dichtebedingtes, unterschiedliches Transport- (Versickerungs) verhalten von Flüssigschadstoffen

DNAPL

- schnelles Absinken auf die GW-Oberfläche bei mäßiger Horizontalausbreitung in der ungesättigten Zone
- Eindringen ins Grundwasser (falls die Schadstoffmenge ausreichend zur Überwindung des Eindringdruckes)
- Absinken bis auf geringdurchlässige Schichten (poolbildung)

LNAPL

- Absinken auf die GW-Oberfläche bei mäßiger Horizontalausbreitung in der ungesättigten Zone
- Aufschwimmen auf der GW-Oberfläche, horizontale Ausbreitung und geringes Eindringen in das Grundwasser
- Absinken bei Sinken des Grundwassers, (meist) Ansteigen bei Anstieg des Grundwassers → „Verschmierung über die GW-Wechselzone“
- bei Schichtungen u.U. kein Aufstieg bei aufsteigendem Grundwasser

Das nächste Bild zeigt, wie verschieden eine Bodenprobe sein kann, obwohl die Entnahmestellen nahe beieinander liegen.

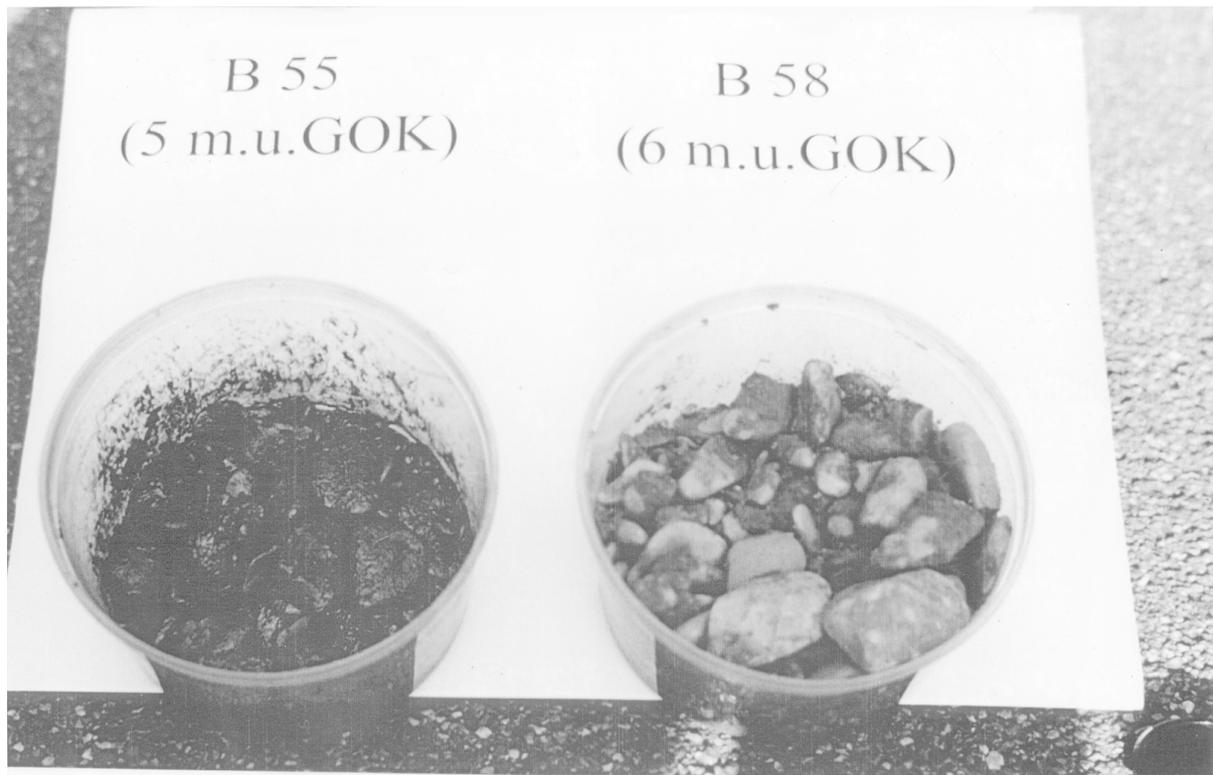


Bild: Bodenproben aus zwei nahe beieinander liegenden Entnahmestellen

Probleme bei der Probenhomogenisierung

- Verdampfungsverluste bei leichtflüchtigen Stoffen
- u.U. beschleunigte Oxidation durch Vergrößerung der Oberfläche
- Trennung aufgrund von Dichteeffekten
- schlechte Homogenisierung von stark kohäsiven Teilbereichen (Klumpen)

Vorbereitende Maßnahmen vor der Bodenprobennahme, die im Gegensatz zur Grundwasserprobennahme erforderlich sind:

- Information der Anlieger und Nachbarn über die durchzuführenden Maßnahmen
- Presseinformation, Ankündigung der Beprobung und der Zusatzmaßnahmen
- Einholung von Informationen über Elektro-, Fernmelde-, Gas-, Wasser-, Abwasserleitungen oder sonstige Bauwerke im Untergrund
- Überprüfung auf Kampfmittel
- Zufahrtsmöglichkeiten
- Bewuchs
- Planung und Realisierung von Arbeitsschutzmaßnahmen

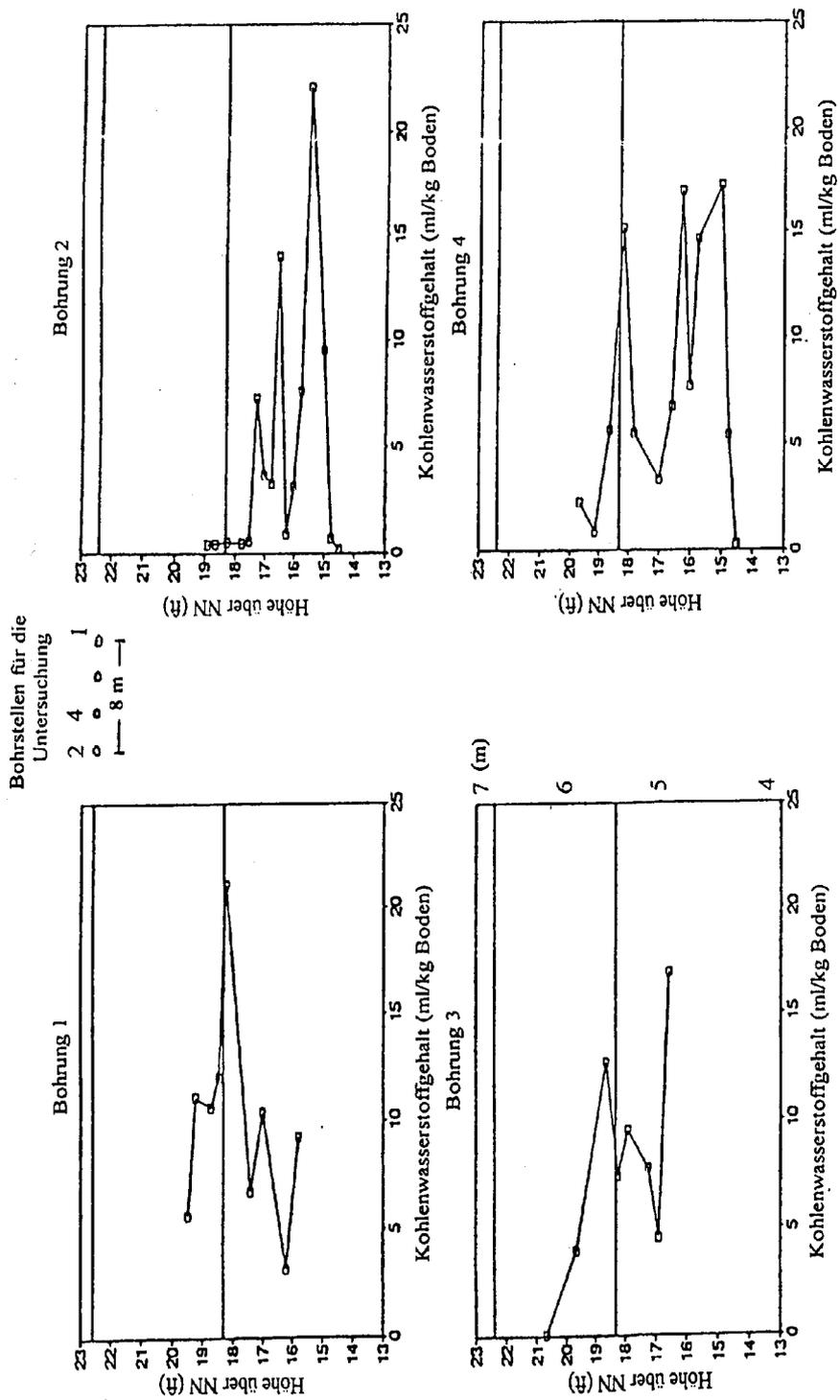


Bild: Bodenbelastung durch Kerosin, Diesel und Benzin in Tyndall AFB

Sonderverfahren:

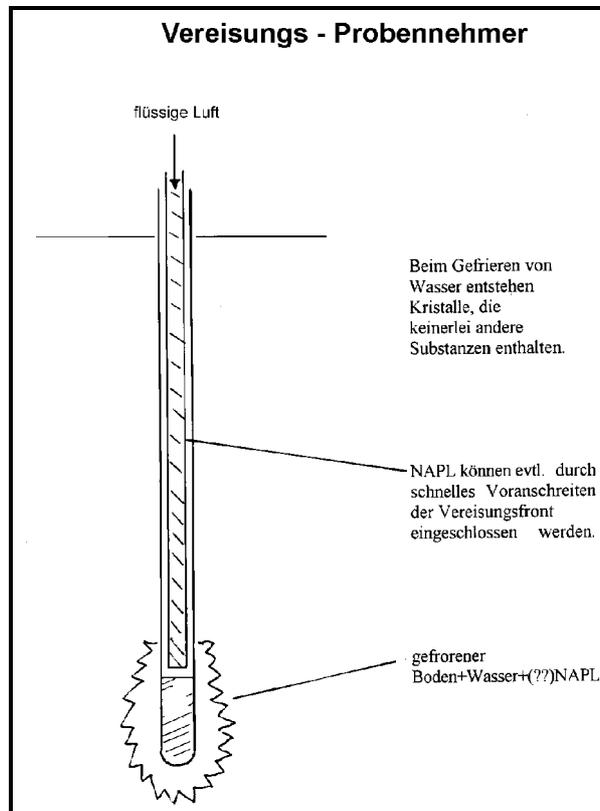


Bild: Vereisungs-Probennehmer (beschränkt tauglich)

9 KONZENTRATIONSMESSUNGEN

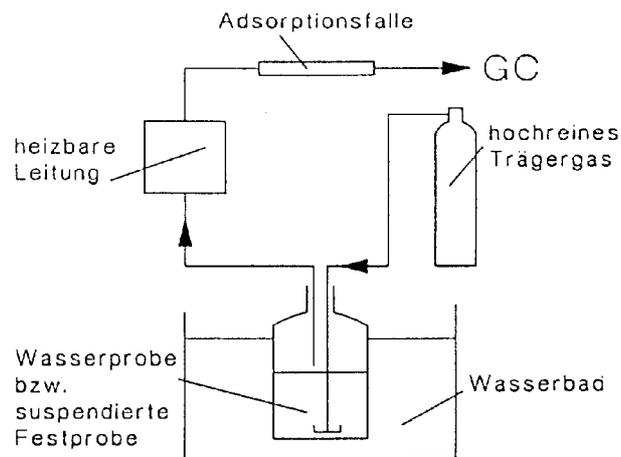
9.1 Probenaufbereitung

Da viele der zu bestimmenden Stoffe nicht direkt in den entsprechenden Umweltmedien gemessen werden können, ist in der Regel die Entnahme von Proben und die Extraktion, Anreicherung und Derivatisierung der Proben erforderlich. Von der Probenahme bis zur Derivatisierung kann man von "Probenaufbereitung" sprechen. Hierbei kann es zu erheblichen Fehlern kommen. Daher sind die Einzelvorgänge sehr sorgfältig und genau durchzuführen. So ist z.B. die Probenahme abhängig vom Aggregatzustand des Analyten, seiner Zusammensetzung und der Matrix. Insbesondere bei der Spurenanalytik ist darauf zu achten, dass der Analyt nicht mit dem Wandmaterial des Behälters reagiert. Bei der Bestimmung organischer Halogenverbindungen sollen z.B. Glasgefäße verwendet werden, bei Alkali- und Erdalkalialysen Behälter aus Kunststoffen wie z.B. Polyethylen. Hierzu werden spezielle Lehrgänge für Probennehmer angeboten.

Die Extraktion richtet sich nach dem Aggregatzustand der Probe und den physikalisch-chemischen Eigenschaften des Analyten. Aus Flüssigkeiten kann man mittels Schütteltrichter, kontinuierlicher Extraktion in Perforatoren, Gegenstromverteilung und Extraktionssäulen die gewünschte Substanz durch Flüssig/flüssig-Extraktion abtrennen. Metallspuren im Wasser werden oft nach Komplexbildung mit einem organischen Reagenz oder durch Adsorption mittels Schütteln bzw. in einer Säule isoliert. Die Adsorption findet statt an Ionenaustauschern an modifizierten Silicagelen nach Art der stationären Phasen in der HPLC (meist in Minisäulen oder Kartuschen) oder auch an Aktivkohle (bei adsorbierbaren organischen Halogenen AOX). Von diesen Sorbentien wird mit Hilfe eines Lösungsmittels oder, bei flüchtigen Substanzen, thermisch desorbiert.

Die Konzentrierung erfolgt durch Abdampfen leicht flüchtiger Lösemittel, meist mittels Rotationsverdampfer, bei empfindlichen Stoffen im Vakuum. Eine andere Möglichkeit bietet die Adsorption an einer stationären Phase, die sich meist in einer Trennsäule befindet, manchmal aber auch in die Analysenlösung eingerührt wird. Durch Flüssig/flüssig-Verteilung wird dann eine Konzentrierung erreicht, wenn der Analyt in der zweiten Phase sehr gut löslich ist, und man daher von dieser nur relativ wenig benötigt.

Das Entfernen von Störstoffen erfolgt meistens durch Flüssig/flüssig-Extraktion oder Adsorption/Desorption. Im ersten Fall versucht man, entweder den Analyten oder die Störstoffe möglichst selektiv in eine andere flüssige Phase zu überführen. Die in Wasser oder einem anderen stark polaren Lösemittel gelöste Substanz wird zusammen mit dem Lösemittel auf Kieselgur gebracht, das sich infolge seiner großen Oberfläche sehr gut zum Aufsaugen von Flüssigkeiten eignet. Kieselgur ist relativ inert, so dass keine starken Wechselwirkungen mit dem Analyten erfolgen. Deshalb kann dieser anschließend mit einem unpolareneren Lösemittel, das im ersten nicht löslich sein darf, wieder von der Säule abgelöst werden (Flüssig/flüssig Technik). Adsorption und Desorption erfolgen meist an einer Säule. Bei der Festphasen-Extraktion (Flüssig/fest-Technik) werden oft modifizierte Kieselgele nach Art der stationären Phasen in der HPLC oder auch Cyclodextrine verwendet. Zahlreiche kleine Einweg-Extraktionssäulen sind im Handel. Es wird entweder mit Vakuum am Säulenausgang oder mit Druck am Säulenkopf gearbeitet. Beim Durchtropfen der zu reinigenden Lösung werden entweder der Analyt und eventuell einige Störstoffe oder nur die Störstoffe adsorbiert. Im ersten Fall versucht man, mit einem zweiten Lösemittel den Analyten selektiv zu desorbieren.



Schematische Darstellung des Purge- und Trapverfahrens (GC)

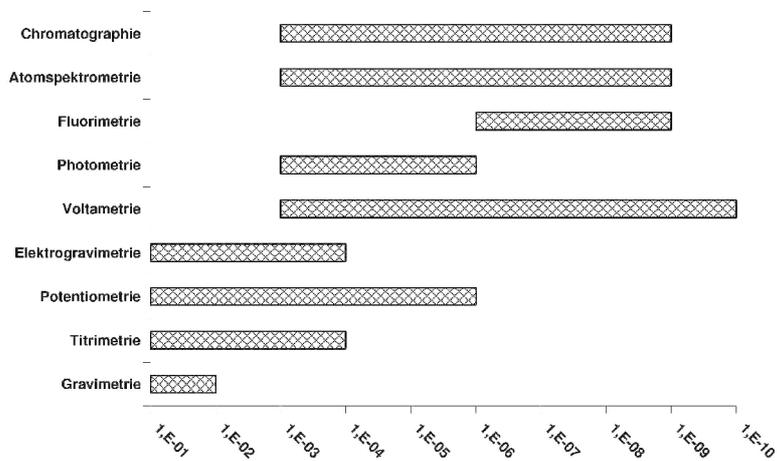
9.2 Anwendungsbereiche von Konzentrationsmessverfahren

Spektrometrisch:

- Photometrie (UV, VIS, IR) für Gase, gelöste Stoffe, Flüssigkeiten
- Fluorimetrie für gelöste Stoffe, Flüssigkeiten
- Gaschromatografie (GC) für Gase und Flüssigkeiten
- Flüssigchromatografie (HPLC) für Flüssigkeiten und gelöste Stoffe
- Atomabsorptionsspektrometrie (AAS) für Elemente, insb. Schwermetalle
- Massenspektrometrie (MS) für Gase, Flüssigkeiten, teilw. Feststoffe

Elektrochemisch:

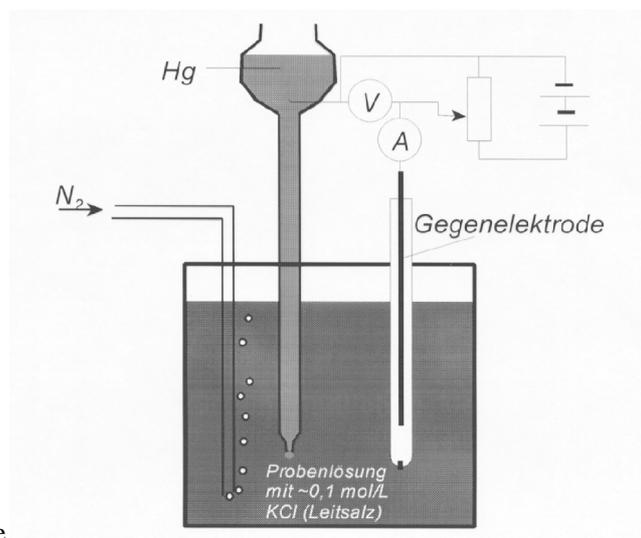
- Potentiometrie (pH-Wert)
- Amperometrie (Sauerstoff, Chlor ...)
- Polarographie (Schwermetalle)



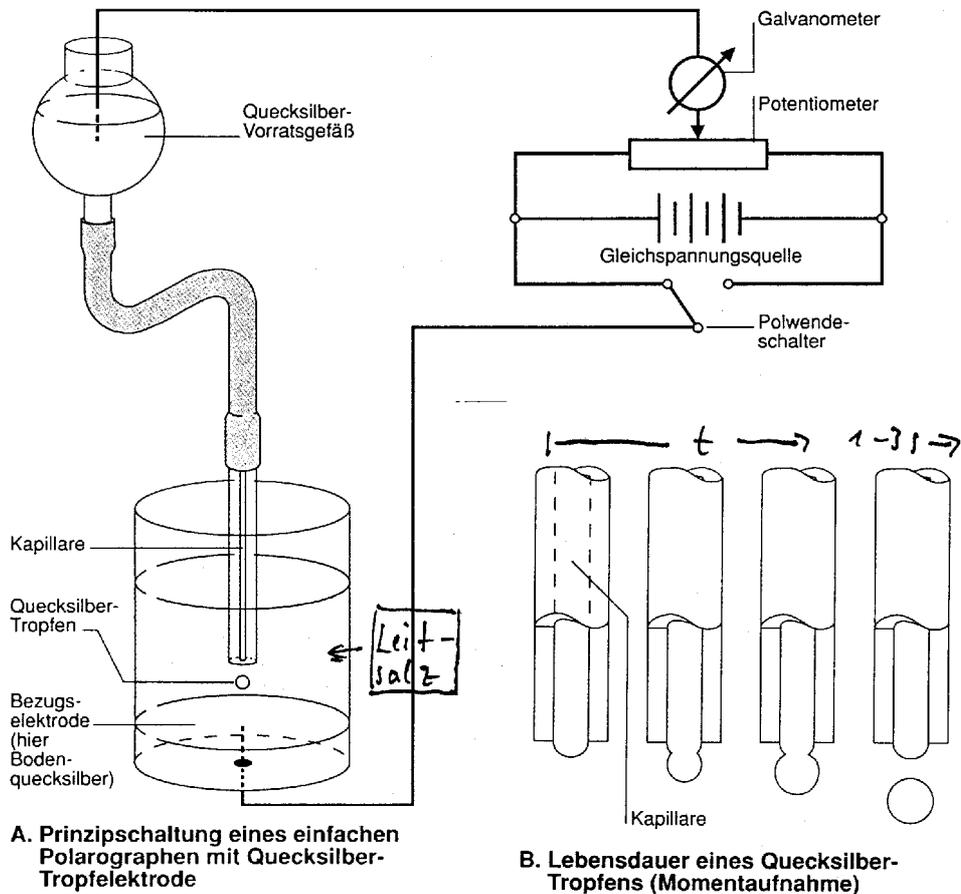
Vergleich von Analysenmethoden

9.3 Polarographie

Die in den Grundzügen bereits in Kapitel 7.3.1 bei der Messung des gelösten Sauerstoffs beschriebene Methode der Polarographie kann auch zur Messung von Metallverbindungen benutzt werden.



Polarographie, Hg-Tropfensonde



9.4 Photometrie

9.4.1 Grundlagen

Die Photometrie ist die Messung der Auswirkung der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen. Die Photometrie ist ein sehr altes analytisches Verfahren.

Die Energie eines Moleküls setzt sich aus mehreren Komponenten zusammen:

$$E = E_{el} + E_S + E_{rot}$$

E_{el} = Energie aus der Elektronenbewegung

E_S = Schwingungsenergie

E_{rot} = Rotationsenergie

Die Absorption von Strahlung (Licht) setzt sich damit zusammen aus:

$$h\nu = (E_{el} - E_{el}') + (E_S - E_S') + (E_{rot} + E_{rot}')$$

wobei $E_{el} \gg E_S \gg E_{rot}$.

Die Energiebereiche können dabei folgenden Wellenlängenbereichen zugeordnet werden (bei 20°C, E_{el} und E_S im Grundzustand):

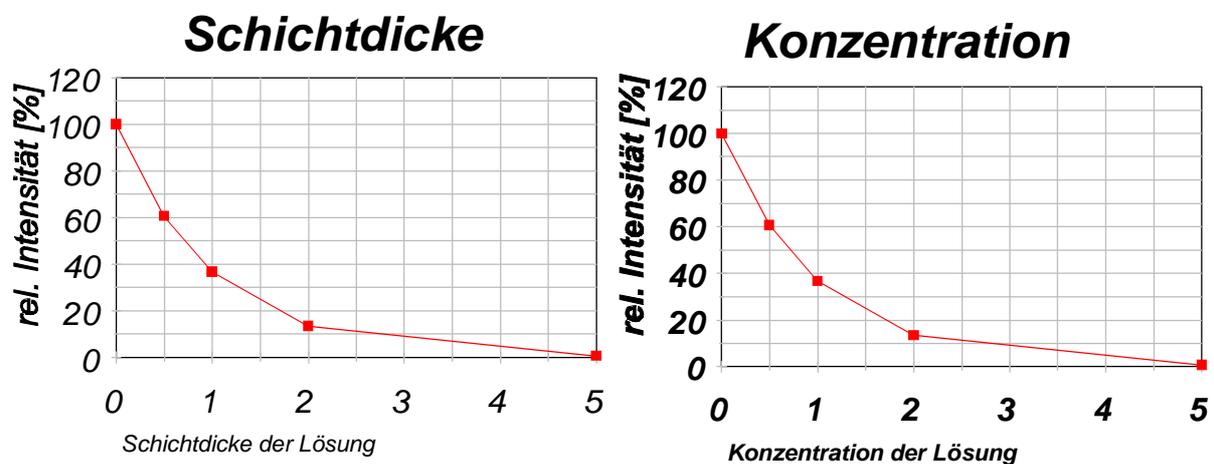
E_{el} : $\lambda \approx 200\text{nm} - 1000\text{nm}$

E_S : $\lambda \approx 1\mu\text{m} - 50\mu\text{m}$

E_{rot} : $\lambda > 50\mu\text{m}$

Bei Experimenten kann man folgende Sachverhalte feststellen:

1. Die Intensität nach der Probe fällt exponentiell mit der Schichtdicke der Lösung.
2. Die Intensität nach der Probe fällt exponentiell mit der Konzentration der Lösung.
3. Jede Substanz zeigt ein charakteristisches spektrales Verhalten
4. Jede Substanz hat eine charakteristische Absorption bei jeder Wellenlänge



Beispielgraphen für experimentelle Untersuchung

Aus diesen Beobachtungen läßt sich für monochromatisches Licht ein Ansatz formulieren:

$$I = I_0 \times \exp(-\alpha \times C \times d)$$

daraus folgt:

$$\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\alpha \times C \times d$$

Es wird definiert:

$$E \equiv \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon \times C \times d$$

bzw:

$$C = \lg\left(\frac{I_0}{I}\right) / (\epsilon \times d)$$

E Extinktion („Lichtlöschung“)

- I Intensität
- I_0 Ausgangsintensität
- ϵ molarer Extinktionskoeffizient (temperatur- und wellenlängenabhängig)
- C Konzentration des absorbierenden Stoffs
- d Schichtdicke der Küvette

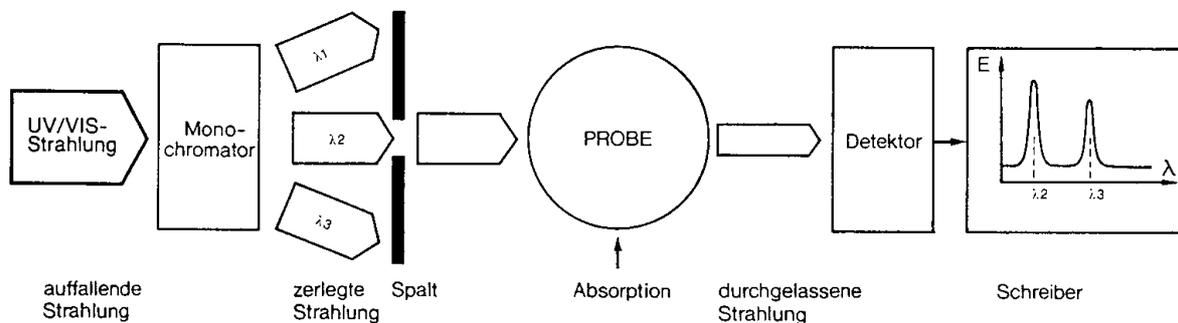
Dieser Ansatz ist besser bekannt als das **Lambert Beer'sche Gesetz**

9.4.2 Messgeräte

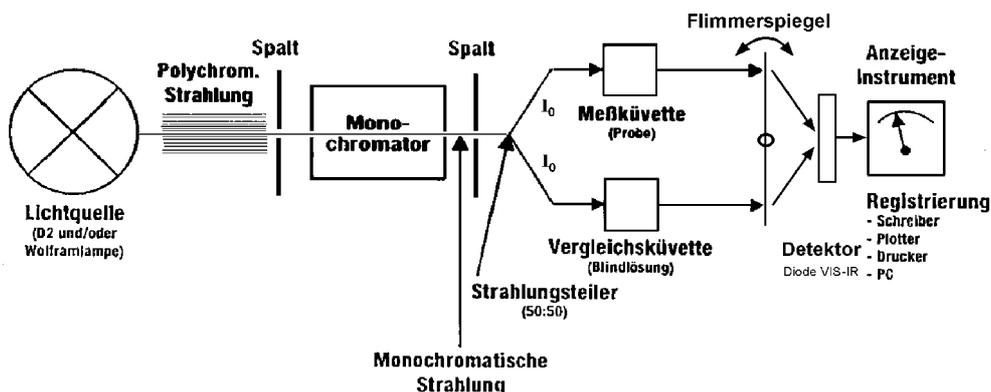
Zur Konzentrationsbestimmung bestimmter Substanzen bedient man sich entweder Emissions- oder Absorptionsphotometer, welche die Verstärkung bzw. Abschwächung von Licht bestimmter Wellenlängen durch die betreffende Substanz ausnutzen.

Man unterscheidet Einstrahl- und Zweistrahlphotometer, beim letzteren werden Vergleichs- bzw. Blindprobe gleichzeitig mit der Messprobe gemessen. Photometer müssen geeicht werden, da es zu Streulicht- und Absorptionserscheinungen in der Küvette mit der Probe kommen kann.

Grundlage für die Konzentrationsbestimmung in der Absorptionsphotometrie bildet das oben beschriebene LAMBERT-BEER'sche Gesetz. Dieses gilt mit hinreichender Genauigkeit im Bereich $E < 2$ (also nicht zu großer Konzentration), der geringste Fehler von ca. 3% liegt im Bereich $E = 0,3$ bis $0,7$.



Einstrahlphotometer



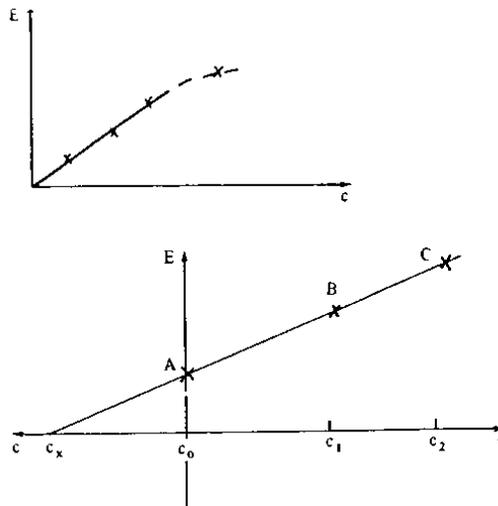
Funktionsschema Zweistrahlphotometer

An den analogen und digitalen Geräten kann die Extinktion direkt abgelesen werden, so dass sich mit dem photometrischen Faktor $F = 1/\varepsilon d$ eingesetzt in obige Gleichung, die Konzentration bestimmen läßt aus der Beziehung

$$C = E \cdot F$$

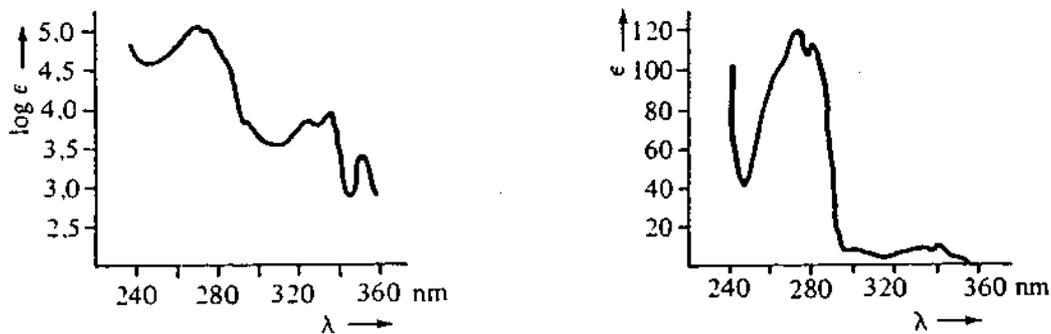
Jede photometrische Methode hat ihren eigenen Faktor, der vom Stoff, der Wellenlänge, der Küvettendicke, dem Volumen und einer eventuellen Verdünnung abhängt. Neue mikroprozessorgesteuerte Photometer erlauben die Eingabe des jeweiligen Faktors über ein Tastenfeld und geben als Messwert unmittelbar die Konzentration (z.B. in mg/l, g/l oder mol/l) aus.

Bei geringen Konzentrationen der Lösungen, d.h. bei $E < 0,3$ wird der Messfehler sehr groß. Man arbeitet in diesem Fall mit der Additionsmethode: die unbekannte Probe wird in z.B. drei gleiche Teile geteilt, zu zwei Teilen werden bekannte Eichlösungen zugesetzt, zum dritten die Blindlösung mit c_0 . Alle drei Endvolumina müssen gleich sein. Der Schnittpunkt mit c_1 bzw. c_2 der Geraden mit der Abszisse ($-c_x$) entspricht der unbekannten Konzentration c_x . Diese Methode kann auch überlagerte Störeffekte beseitigen.



Eichkurve für Absorptionsmessung bzw. Additionsmethode

Untere Nachweisgrenze ist diejenige Konzentration, deren Signal sich gerade noch eindeutig vom Rauschen unterscheidet (etwa 2-3fache Rauschamplitude). Unter Empfindlichkeit versteht man die Messsignalhöhe, die durch eine bestimmte Konzentration hervorgerufen wird, für sie ist also die Steilheit der Eichkurve E/c ein Maß. Je steiler die Kurve, desto empfindlicher die Methode. Da in der Absorptionsphotometrie das logarithmierte Verhältnis zweier Intensitäten gemessen wird, ist diese Methode weniger empfindlich als die Emissionsmessung, welche bis zu 10.000 mal empfindlicher sein kann. Da in einem Absorptionsspektrum oft sehr unterschiedlich starke Absorptionsbanden auftreten (unterschiedliches ε), wird oft $\log \varepsilon$ statt E oder ε selbst gegen die Wellenlänge λ (in nm) oder die Wellenzahl (in cm^{-1}) als substanzspezifische Farbkurve aufgetragen.



UV-Spektrum einer organischen Substanz

- a) $\lg \varepsilon = f(\lambda)$
 b) $\varepsilon = f(\lambda)$

9.4.3 Durchführung einer Konzentrationsmessung

Die Vorteile der Photometrie liegen in der einfachen Methodik, da nur die Lichtintensitäten vor und nach Passieren der Messstrecke bestimmt werden müssen. Daraus resultiert eine sehr hohe Nachweisempfindlichkeit.

Bei der Durchführung einer Messung geht man wie folgt vor:

1. Kalibrierung:

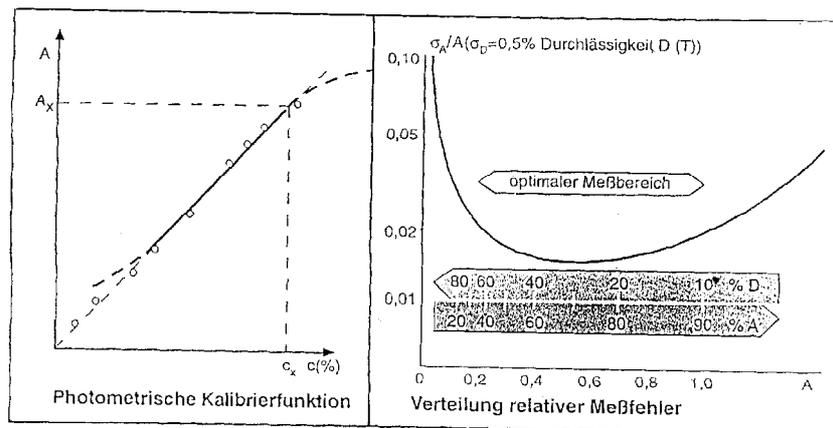
- a) Nullpunktsbestimmung (Blindwert)
 b) Absorption für mehrere Kalibrierlösungen
 c) Achsenabschnitt und Steigung bestimmen
 d) Aufstellung der Kalibrierfunktion $E = a \cdot C + b$

2. Messung einer unbekanntem Konzentration c_x

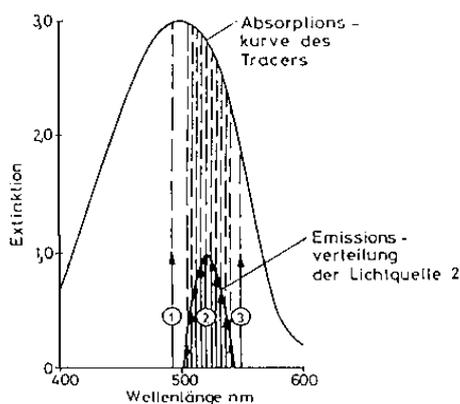
- a) Bestimmung der Extinktion E_x
 b) $c_x = (E_x - b)/a$

9.4.4 Anwendungsgrenzen

Auch die Nachteile liegen auf der Hand: in einer optisch offenen Messstrecke, z.B. einer Lichtleitersonde wird die Lichtintensität auch durch äußere Einflüsse (z.B. Fremdlicht, Schwebstoffe usw.) beeinflusst und die Messung dadurch verfälscht. Aber auch die Konzentration der zu messenden Probe muß sich in einem zulässigen Fenster bewegen, wie aus der folgenden Abbildung zu ersehen ist: Bei kleinen Konzentrationen nimmt der Einfluß von Streulicht überhand, d.h. Partikel in der Probelösung machen sich bemerkbar. Das gleiche gilt für zu hohe Konzentrationen, so dass auch hier eine Abweichung von der Eichgeraden auftritt.

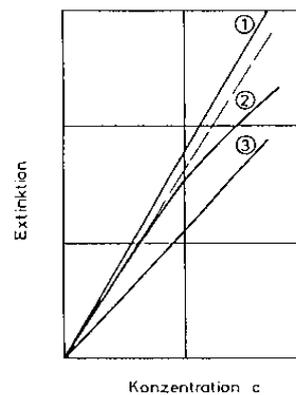


Abweichung von der Eichgeraden im Bereich hoher und niedriger Konzentrationen aufgrund der Nichtlinearität des LAMBERT-BEERSchen Gesetz



Absorptionskurven

- Lichtquelle ① monochromatisch (492nm)
- Lichtquelle ② polychromatisch (Schwerpunkt bei 520 nm, Halbwertbreite 20 nm)
- Lichtquelle ③ monochromatisch (546 nm)



Eichkurven

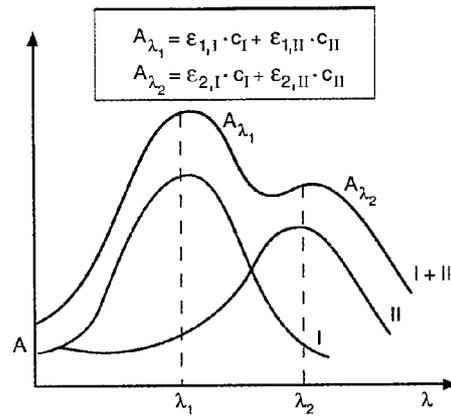
- ① Linearer Verlauf, steil (492nm)
- ② Gekrümmte Eichkurve (polychromatisch)
- ③ Linearer Verlauf, flach (546 nm)

Einfluß verschiedener Messstrahlungen auf die Form der Konzentrationseichkurve

Aber auch die Messstrahlung hat natürlich einen Einfluß. Den linearsten Verlauf zeigt dabei die Messung mit monochromatischem Licht bei 546 nm.

9.4.5 Konzentrationsmessung von Mehrkomponentensystemen

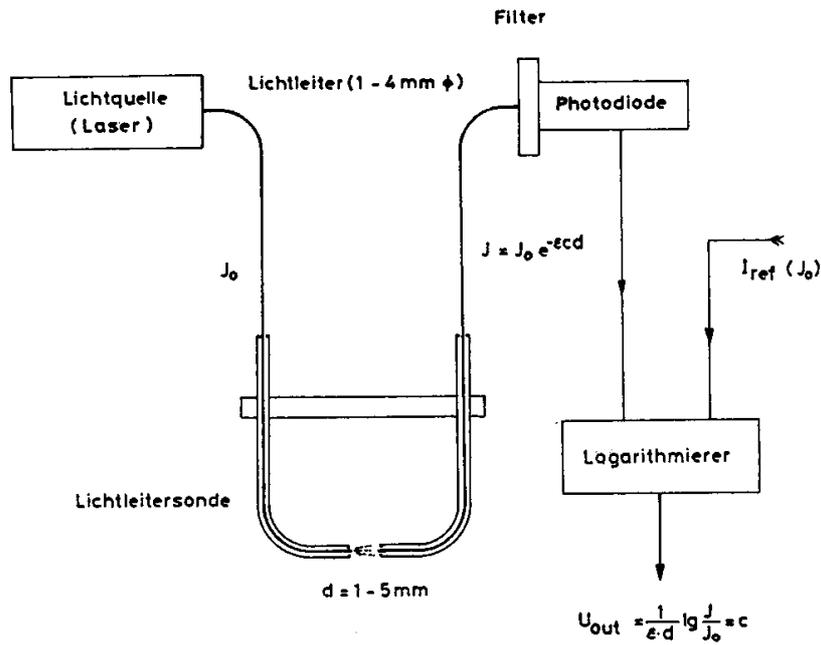
Die Photometrie läßt sich auch zur Analyse mehrerer Komponenten gleichzeitig nutzen. Dazu wird die Extinktion bei mehreren Wellenlängen gemessen, wobei die Extinktionskoeffizienten der zu messenden Substanzen bekannt sein muss. Anschließend läßt sich die Konzentration der gesuchten Komponenten errechnen indem man das auf der nächsten Abbildung angegebene Gleichungssystem löst.



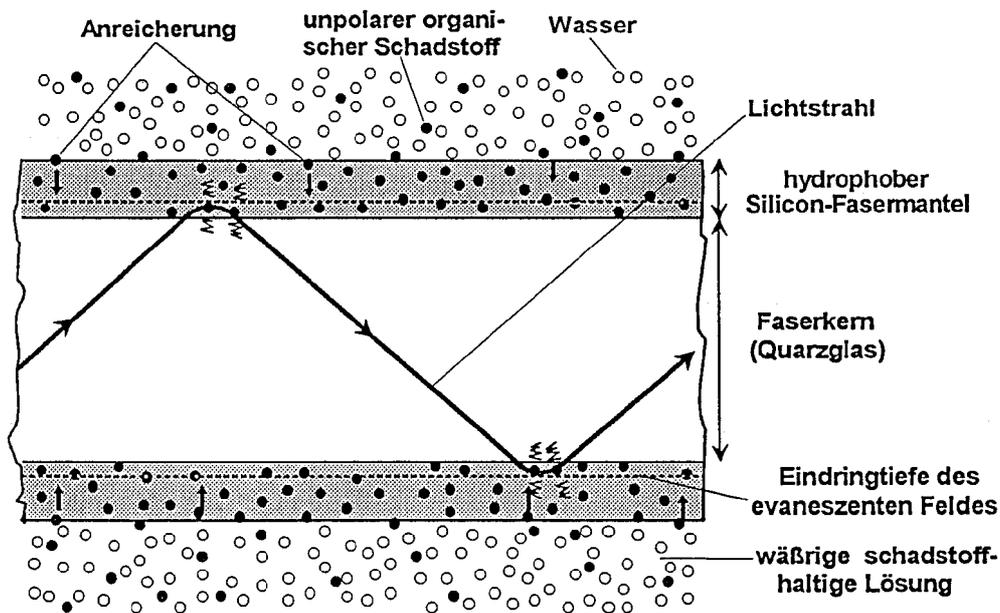
Photometrische Zwei-Komponenten Analyse

9.4.6 Faseroptische Methoden

Die Entwicklung von faseroptischen Methoden lassen die Nutzung der Photometrie zur in-situ Messung zu.



Prinzipieller Aufbau zur Konzentrationsmessung mit Lichtleiter-Sonden



Schematische Darstellung der Anreicherung einer hydrophoben Substanz aus wässriger Lösung im Fasermantel einer polymerummantelten Quarzglasfaser und der Wechselwirkung dieser Substanz mit dem evaneszenten Feld eines durch Totalreflexion transportierten Lichtstrahles.

9.5 Fluoreszenz-Spektrometrie

Fluoreszenz-Spektrometrie beruht auf dem Effekt, dass Moleküle, deren Valenzelektronen angeregt sind, die aufgenommene Energie als Lumineszenz emittieren.

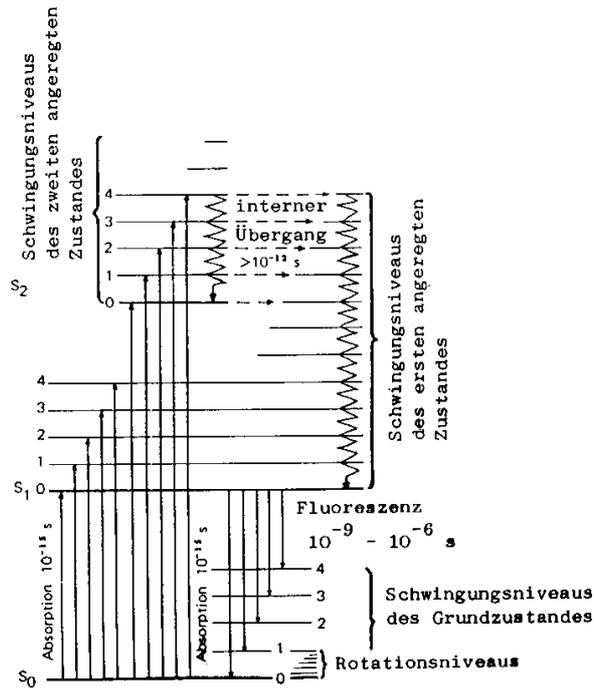
Lumineszenz ist der Sammelbegriff für alle Emissionen von Lichtquanten, die von Stoffen nach der Anregung wieder abgegeben werden. Je nach Art der Anregung unterscheidet man verschiedene Lumineszenzvorgänge.

Photolumineszenz ist nach der Energiezufuhr durch Absorption von ultraviolettem (UV), sichtbarem (VIS) oder infrarotem Licht (IR) zu beobachten.

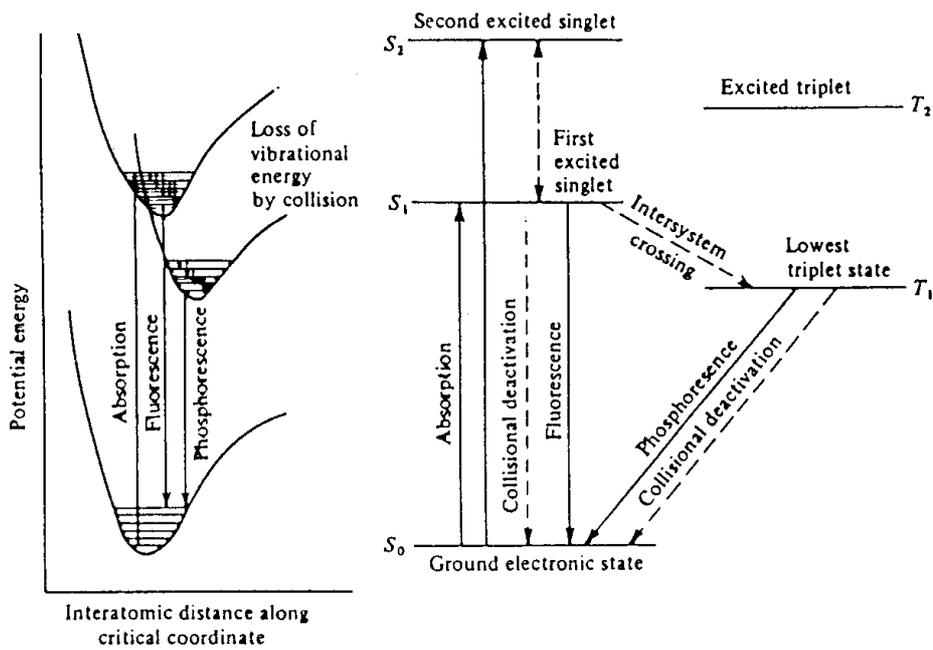
Fluoreszenz heißt die Photolumineszenz von Stoffen, bei der innerhalb von 10^{-10} bis 10^{-7} Sekunden nach der Anregung die absorbierte Energie als Strahlung wieder abgegeben wird.

Organische Verbindungen, insbesondere die Klasse der Aromaten (π -Bindungen), zeigen Fluoreszenz. Die emittierte Strahlung (Fluoreszenzstrahlung) ist im allgemeinen durch interne Verluste energieärmer als die anregende (absorbierte) Strahlung, d.h., es ergibt sich eine Farbverschiebung:

$$\lambda_{\text{fl}} \geq \lambda_{\text{abs}}$$



Energiezustände bei der Lichtabsorption und Fluoreszenz-Emission



Termschema. Übergänge in einem Molekül

9.5.1 Prinzip der Fluorometrischen Konzentrationsmessung

Durchgelassene Lichtintensität (Lambert-Beer)

$$I = I_0 \cdot e^{-\varepsilon cd}$$

Absorbierte Intensität

$$I_{\text{abs}} = (I_0 - I) = I_0(1 - e^{-\varepsilon cd})$$

Emittierte Fluoreszenz-Intensität

$$I_F = I_0(1 - e^{-\varepsilon cd})\varphi_F$$

Für $c \approx 0$ und $I_{\text{abs}} \approx 0$, d.h. für sehr kleine εcd , gilt:

$$I_F = I_0 \cdot \varepsilon cd \cdot \varphi_F$$

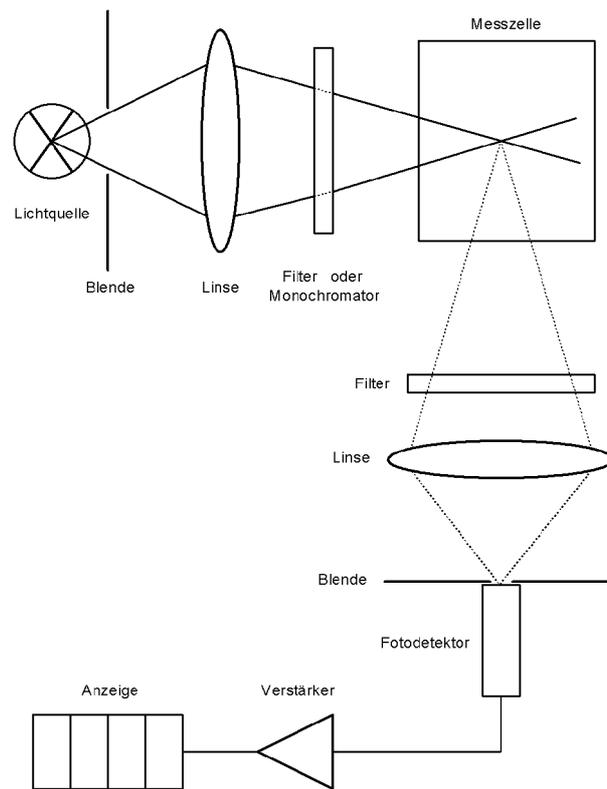
$$c = \frac{I_F}{I_0 \cdot \varepsilon d \cdot \varphi_F}$$

Linearität für kleine Konzentrationen:

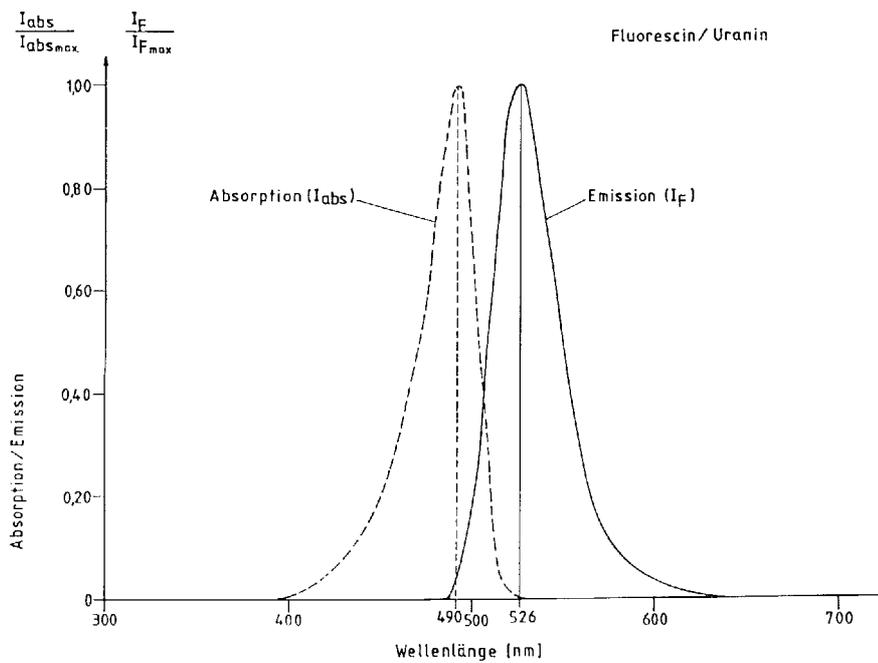
$$c_{\text{max}} < \frac{0,05}{\varepsilon \cdot d}$$

mit:	I_0	Intensität des eingestrahnten Lichts
	I	Intensität des durchgelassenen Lichts
	I_{abs}	absorbierte Intensität
	I_F	Intensität der Fluoreszenzemission
	ε	Extinktionskoeffizient
	d	Länge der Messstrecke
	c	Konzentration des Fluoreszenzfarbstoffes
	φ_F	Quantenausbeute der Fluoreszenz

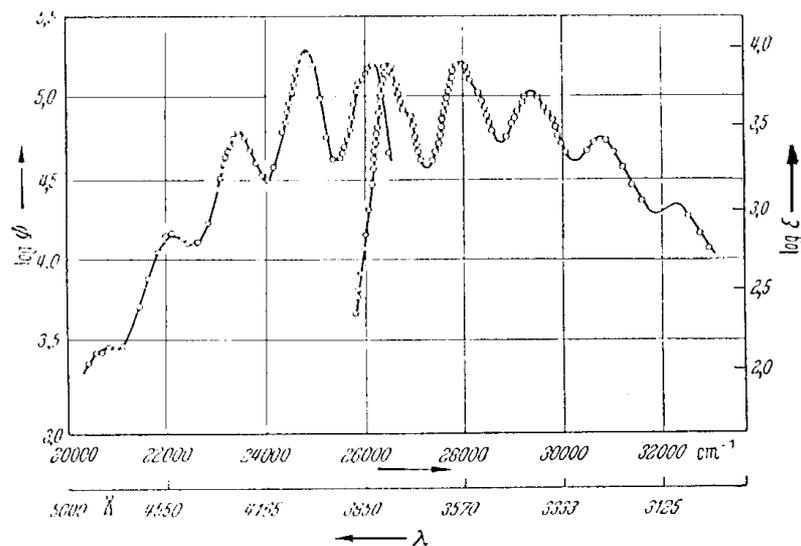
Um die anregende (absorbierte) Strahlung von der emittierten zu trennen, wird das Fluoreszenzlicht unter einem Winkel von 90° zur Einstrahlrichtung gemessen.



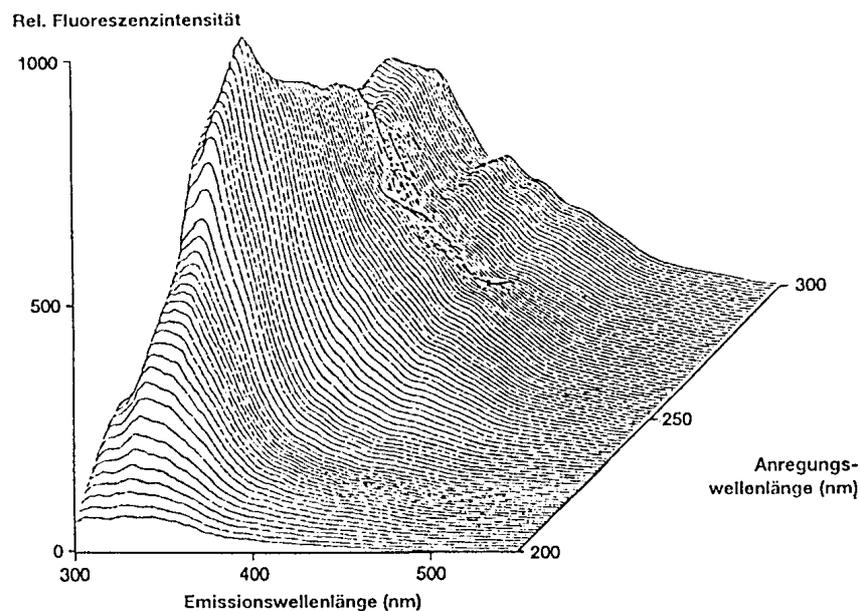
Schematischer Strahlengang eines Fluorometers



Absorptions-(Anregungs-), Emissions-(Fluoreszenz-) spektrum von Uranin



Spiegelsymmetrie der Absorption und Fluoreszenz von Anthracen im Gaszustand



Dreidimensionale Darstellung eines Fluoreszenzspektrums

Da die Nachweisgrenze bis zu 10^{-12} mol/l betragen kann (Absorptionsphotometrie-typisch 10^{-8} mol/l), ist die Fluorometrie insbesondere für die Identifizierung und quantitative Analyse organischer Substanzen mit konjugierter Doppelbindung (vor allem Aromate) die empfindlichste Nachweismethode.

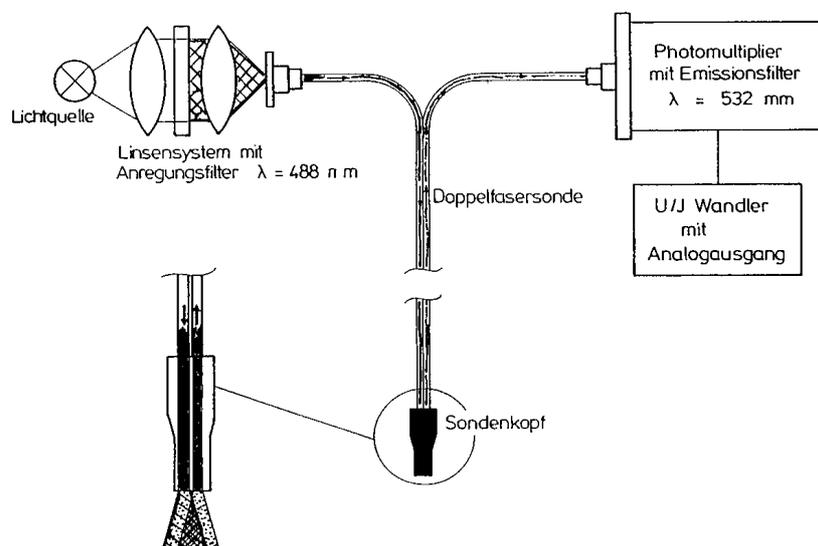
Substanz	λ_{\max} (Anreg.) (nm)	λ_{\max} (Flu.) (nm)	Nachweisgrenze (ppm)
Adrenalin	285	325	0,005
Tryptophan	285	365	0,003

Substanz	λ_{max} (Anreg.) (nm)	λ_{max} (Flu.) (nm)	Nachweisgrenze (ppm)
ATP	285	395	0,09
Chininsulfat	250	350	0,01
Riboflavin	370	520	0,0002
Vitamin B ₆	340	400	0,002

Tabelle: Nachweisgrenzen

9.5.2 Faseroptische Fluorometer

Zur Untersuchung von Transport- und Vermischungsvorgängen in Strömungen ist es häufig erforderlich, die Konzentration zugegebener Markierungsfarbstoffe ("Tracer") auch an unzugänglichen Stellen exakt und hochempfindlich zu messen. Da kommerzielle Photometer, Fluorometer usw. für diese spezielle Anwendung ungeeignet sind, greift man auf spezielle **Lichtleiter-Fluorometer** zurück, die mittels robuster Lichtleitersonden das Anregungslicht an die Messstelle leiten (bis 100 m Länge im Feld), von wo aus über einen zweiten Empfangslichtleiter das dort emittierte Fluoreszenzlicht zum Photodetektor zurückgebracht wird. Mit einem Argonlaser beispielsweise lassen sich für Uranin ($\lambda_a = 488 \text{ nm}$, $\lambda_{fl} = 532 \text{ nm}$) noch Konzentrationen bis ca. $0,002 \mu\text{g/l}$ nachweisen.

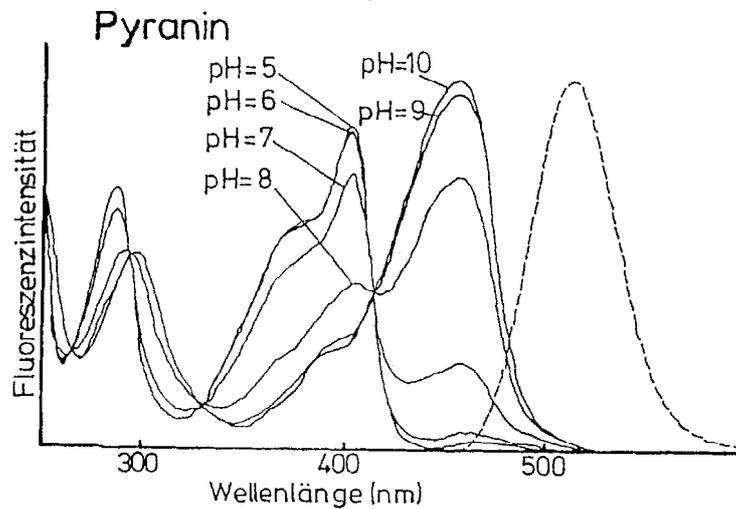


Schematischer Aufbau eines Lichtleiterfluorometers

9.5.3 pH-Abhängigkeit der Fluoreszenz

Die Anregungsspektren können sich mit unterschiedlichen pH-Werten ändern. Dies lässt sich mit der Änderung der Elektronen-Konfiguration begründen. Ändert sich der pH-Wert, kann es z.B.

zu einer Deprotonierung kommen, das dabei freiwerdende Elektronenpaar kann den Zustand des Gesamtsystems zu einem Aromatischen System verschieben und umgekehrt.



pH-abhängige Änderungen der Fluoreszenz-Anregungsspektren

9.6 Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

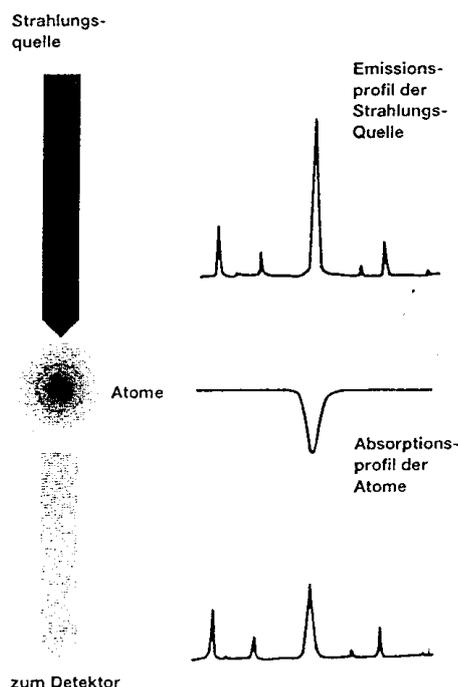
Atomabsorption ist die Absorption von Strahlung durch Atome, welche sich im Dampfzustand befinden. Die Atomisierung kann z.B. in Flammen erfolgen. Nach dem Verbrennen und Verdampfen von Analysenproben liegen die verbleibenden anorganischen Bestandteile als Moleküle, Ionen, Radikale oder Atome vor. Normalerweise eignen sich nur die Atome zu Analyse, weil nur sie Spektrallinien - Strahlung in einem sehr engen Wellenlängenbereich mit einer Linienhalbwertsbreite $< 0,01$ nm - emittieren oder absorbieren. Dabei gilt das KIRCHHOFFSche Prinzip der Resonanzabsorption. Nach diesem Prinzip absorbieren Atome Strahlungen der Wellenlänge, welche sie auch zu emittieren vermögen. Dabei müssen sie sich vor der Absorption im Grundzustand, vor der Emission im angeregten Zustand befinden.

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

Die Bestimmung der Konzentration basiert auch hier auf dem Lambert-Beer'schen Gesetz. Da der Atomisierungsprozess allerdings nicht immer vollständig ist (er sollte nur während einer Messung + Kalibrierung konstant sein), wird das Lambert-Beer'sche Gesetz um einen Faktor erweitert, der den Wirkungsgrad des Atomisierungsprozesses beschreibt.

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d \cdot f$$

E	= Extinktion	f	= Wirkungsgrad des gesamten
ε	= Extinktionskoeffizient		Atomisierungsprozesses
d	= Länge des Probenbehälters	c	= Konzentration



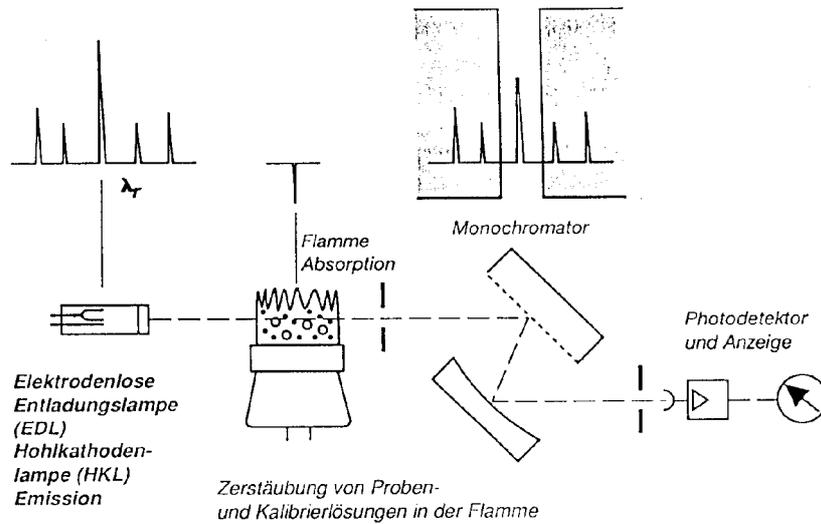
Elementspezifische Absorptionsmessung

9.6.1 Flammen-AAS

Bei der Flammen-AAS wird die gelöste Probe in die Flamme zerstäubt, wobei mit der Acetylenflamme Temperaturen zwischen 2100 und 2400 °C erreicht werden. Substanzen, die sich atomar im Grundzustand in der Flamme befinden, werden optisch, z.B. mit einer Hohlkathodenlampe (HKL), angeregt und absorbieren in Resonanz dieselbe Energie (Wellenlänge), die das Atom angeregt emittiert. Hohlkathodenlampen sind Niederdrucklampen, deren Kathoden die entsprechenden Elemente enthalten. Die nicht zu heiße Flamme soll die Atome weder thermisch anregen noch ionisieren, sie soll vielmehr das Lösemittel verdampfen und das Molekül in Atome zerlegen.

Da die edelgasgefüllte HKL als Kathodensubstanz das zu bestimmende Element enthält, braucht man für jedes Element eine gesonderte HKL. Etwa 80 verschiedene Lampen sind erhältlich. Die Kathode wird elektrisch geheizt und sendet das typische Linien-Anregungsspektrum der Kathodensubstanz aus, d.h. sehr schmale Resonanzlinien. Es existieren jedoch auch Mehr-Element-HKL, mit denen mehrere Elemente gemessen werden können.

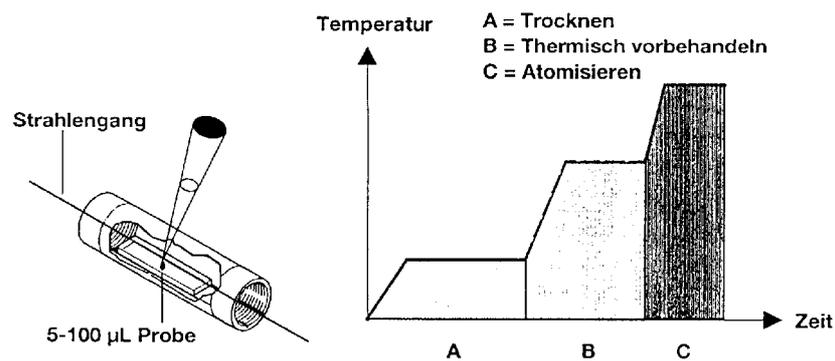
Das Licht durchstrahlt die Flamme, die in der Flamme befindlichen Atome absorbieren die elementspezifischen Linien, gemessen wird das durchgelassene Licht bei λ_{max} (Wellenlänge maximaler Intensität). Je höher die Konzentration der Atome in der Flamme ist, umso geringer ist die durchgelassene Lichtintensität. Die Methode ist ein Einzelelementverfahren, sehr spezifisch, sehr empfindlich und genau. Physikalische und chemische Interferenzen lassen sich weitgehend beseitigen (Modulationsbetrieb). Probleme treten jedoch auf, da sowohl das Brenngemisch als auch die Position der Flamme Einfluß auf die Messung haben.



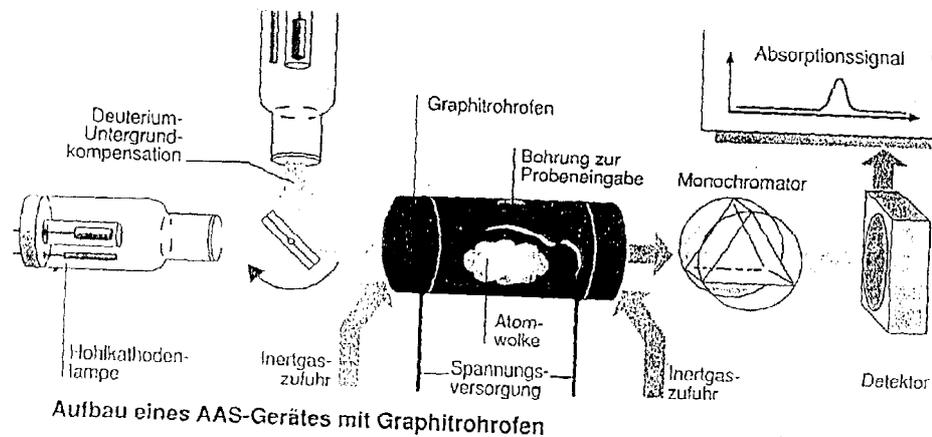
Funktionsschema der Flammen-AAS

9.6.2 Graphitrohrtechnik

Die Graphitrohrtechnik (flammenlos) benutzt anstelle der Flamme ein kleines Graphitrohr oder eine Quarzküvette im Strahlengang. Das Rohr wird mit Argon als Schutzgas gespült, auf ca. 3000 °C geheizt und wassergekühlt. Mit dieser Methode lassen sich auch feste Proben untersuchen. Die Methode ist im allgemeinen um den Faktor 100 bis 1000 empfindlicher als die Flammen-AAS (lange Verweilzeiten im Strahlengang) und benötigt nur Substanzmengen von 5 bis 100 μl .



Funktionsschema der Graphitrohr-AAS



Aufbau eines AAS- Gerätes mit Graphitrohrfornen

9.6.3 Hydridtechnik

Die Hydridtechnik weist die Elemente As, Sb, Te, Bi, Sn bei 800 bis 1000 °C über ihre gasförmigen Hydride (Verbindungen mit Wasserstoff) besonders empfindlich nach.

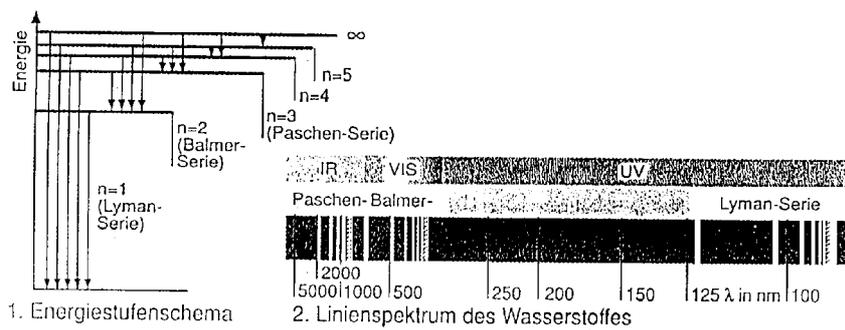
9.6.4 Kaltdampftechnik

Bei der Kaltdampftechnik werden Quecksilber mit SnCl_2 zu metallischem Hg reduziert, das dampfförmige Hg in eine spezielle Absorptionsküvette überführt und dort mit einer HKL angeregt.

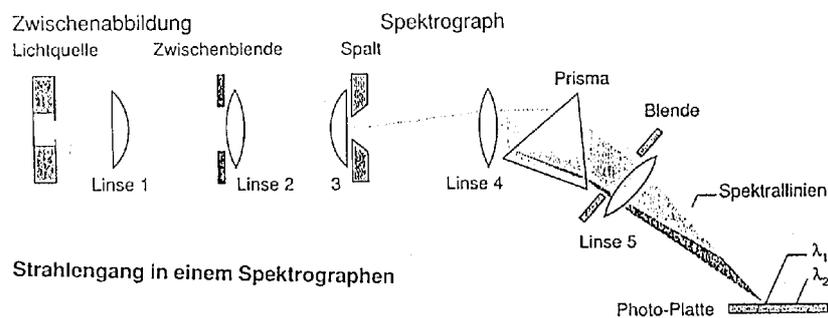
Hauptanwendungen der AAS : Schwermetallanalytik, Düngemittel, Boden, Lebensmittel, Petrochemie, Pharmazie, Umweltanalytik.

9.6.5 ICP-Atomemissionsspektrometrie (ICP-AES)

Die Atomemission mit induktiv gekoppeltem Plasma als Anregungsquelle wird neben der AAS zur Analytik von Metallen verwendet. Das induktiv gekoppelte Plasma (ICP) ist ein im Hochfrequenzfeld ionisiertes Gas (Argon), das als Atomisierungs- und Anregungsmedium für die eingespritzte, flüssige oder gelöste Probe dient. Das Funktionsprinzip der ICP beruht auf der Induktionsspule eines Hochfrequenzgenerators, die um ein Quarzrohr gelegt ist.

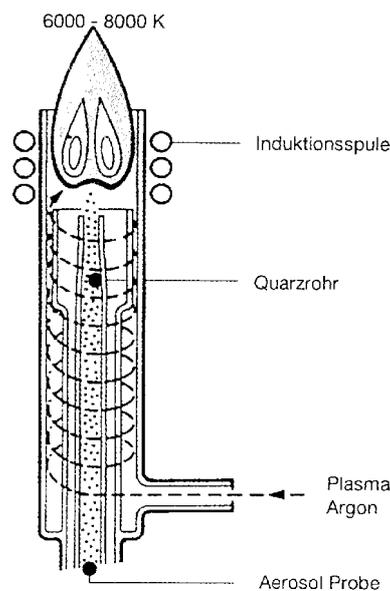


Energiestufenschema und Linienspektrum des Wasserstoffes



Strahlengang in einem Spektrographen

Energiestufenschema und Linienspektrum des Wasserstoffes/ Strahlengang eines Spektrographen

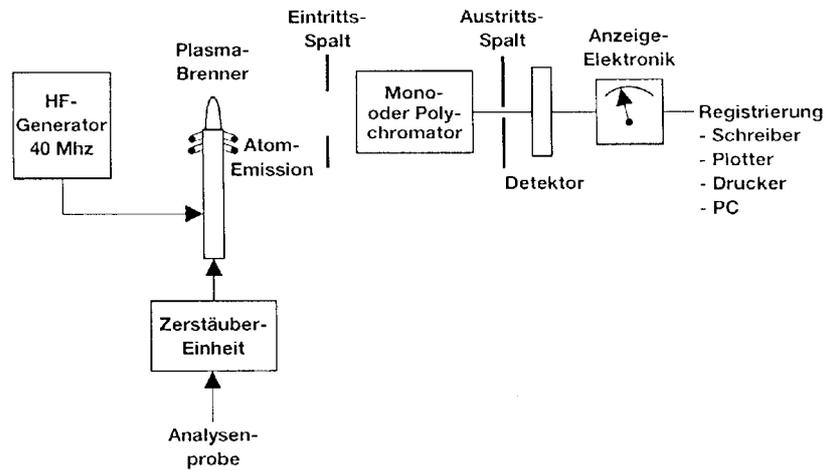


Querschnitt durch den ICP-Brenner

Eine Besonderheit dieser ICP-Konstruktion ist es, dass sich das Argon-Plasma ringförmig ausbildet und das im inneren Quarzrohr zugeführte Trägergas mit dem Probenaerosol axial in das Plasma eindringen kann. Durch die lange Verweilzeit der Probe im Inneren der Plasmafackel und durch die dort herrschenden hohen Temperaturen ($T = 6000$ bis $8000\text{ }^{\circ}\text{C}$) wird mit dem ICP ein

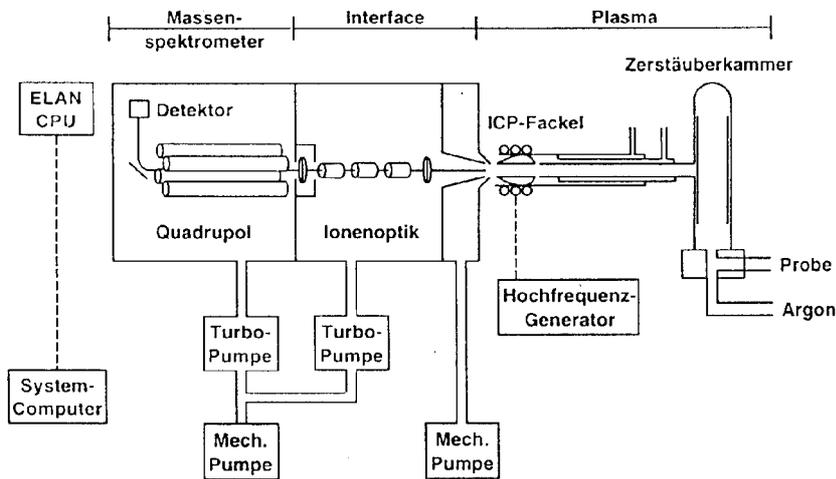
sehr hoher Anregungsgrad erzielt.

Die im Plasma gebildeten angeregten Atome senden Licht mit charakteristischen Wellenlängen aus, das als Emissionsspektrum registriert wird.

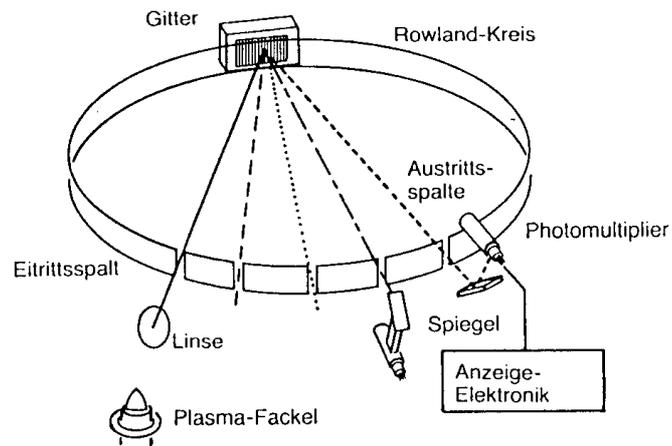


Schematischer Aufbau eines ICP-Atomemissions-Spektrometers

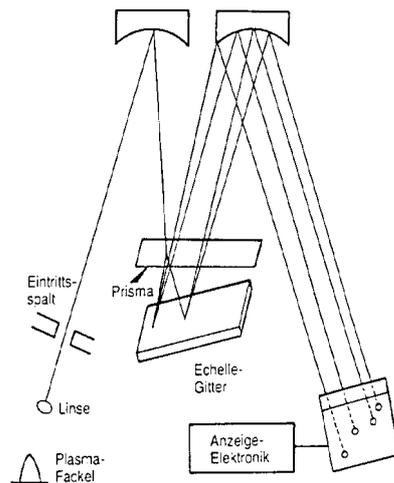
Als Detektor kann für die ICP auch ein Massenspektrometer verwendet werden.



ICP-MS, Blockdiagramm eines Plasmaemissions-Massenspektrometers des ELAN 5000 ICP-MS von Perkin-Elmer



Polychromatorsystem



Echelle-Monochromator

Element	ICP-AES	AAS-Flamme	AAS-Graphitrohr-Technik	AAS-Hydridtechnik	AAS-Kaltdampf-Technik
Arsen	50	140	0,2	0,02	-
Cadmium	4	0,5	0,003	-	-
Molybdän	8	30	0,02	-	-
Nickel	8	10	0,05	-	-
Kupfer	3	1	0,02	-	-
Quecksilber	-	170	2	-	0,001

Schwefel	50	-	-	-	-
Silber	3	2	0,004	-	-
Titan	2	50	5	-	-

Tabelle: Nachweisgrenze in $\mu\text{g/l} = \text{ppm}$

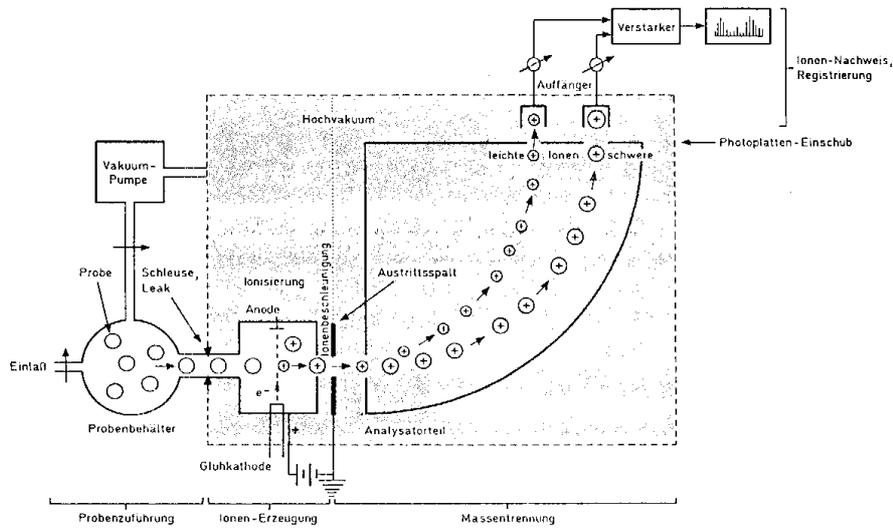
9.7 Massenspektrometrie

Bei der Massenspektrometrie (MS) erzeugt man aus der Substanzprobe Ionen, die durch Magnetfelder, elektrische Felder oder unterschiedliche Flugzeiten nach Masse und Ladung getrennt werden. Daraus ergibt sich ein Spektrum von Ionen, die sich durch das Verhältnis von Masse m zu Ladung z unterscheiden. Bei oder kurz nach der Ionisierung zerfallen organische Verbindungen nach bestimmten Regeln. Deshalb ist ein solches Massenspektrum - zusätzlich zur Bestimmung der molaren Masse - ein sehr wichtiges Mittel, um eine Substanz zu identifizieren und ihre Struktur aufzuklären. Hierzu und zur Trennung von Isotopen benutzt man "hochauflösende" Massenspektrometer.

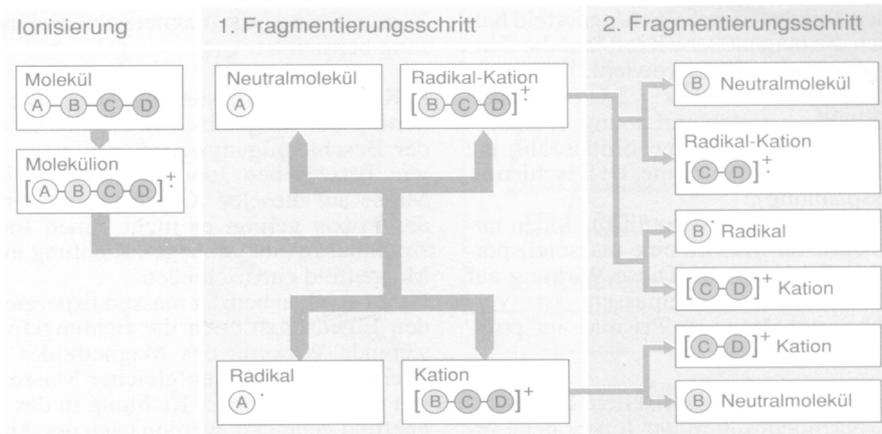
Die Vorteile der Massenspektrometer liegen in der sicheren Identifizierung der Ionen und der hohen Nachweisempfindlichkeit. Sie sind für sehr hohe Massen, z.B. Peptide geeignet.

9.7.1 Funktion und Massenspektrometertypen

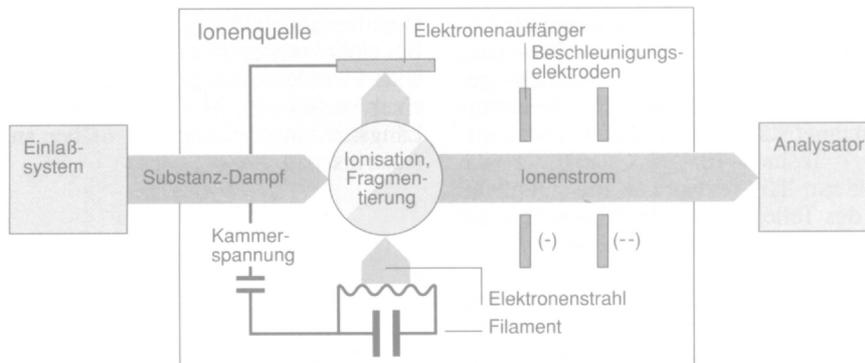
Die zu untersuchenden Substanzen werden zunächst in eine Probenkammer überführt. Zwischen dem Probenraum und der Ionisationskammer wird eine Druckpotentialdifferenz erzeugt, wodurch die Teilchen durch die Schleuse in die Ionisationskammer gezogen werden. Im Probenbehälter herrscht ein Druck von $1,3 \cdot 10^{-4}$ bar oder 0,13 hPa, in der Ionisationskammer dagegen ein Druck von $1,3 \cdot 10^{-10}$ bar bzw. $1,3 \cdot 10^{-7}$ hPa (1bar = 1000 hPa). In der Ionisationskammer werden die Moleküle der zu untersuchenden Substanzen meist mittels einer elektrischen Entladung ionisiert und treten in ein homogenes elektrisches Feld ein. Dort werden die Ionen je nach ihrer Geschwindigkeit stärker oder schwächer abgelenkt. Dann tritt der aufgefächerte Strahl in ein senkrecht dazu stehendes Magnetfeld ein, in dem die Ionen wieder nach ihrer Geschwindigkeit abgelenkt werden, aber in umgekehrter Richtung. Durch geeignete Dimensionierung kann erreicht werden, dass alle Ionen gleicher spezifischer Ladung (e/m -Wert) wieder in einem Punkt fokussiert werden.



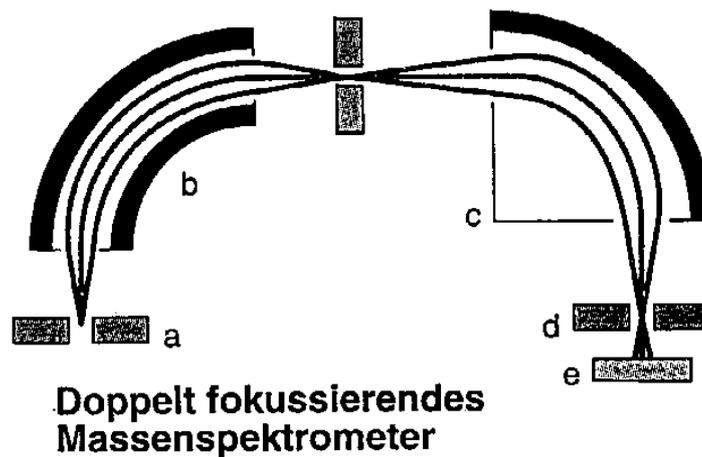
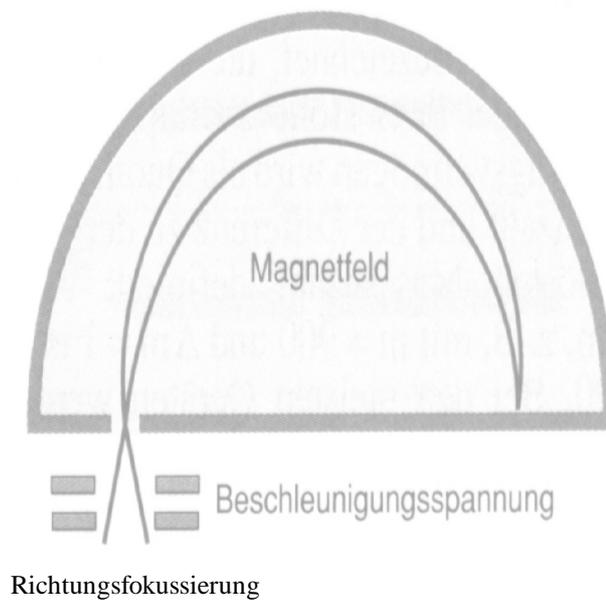
Schematische Darstellung eines Massenspektrometers



Elektronenstoß-Ionisation und Fragmentierungsschema



Längsschnitt durch eine Elektronenstoß-Ionenquelle



Um eine ausreichend lange Laufstrecke der ionisierten Teilchen zu gewährleisten, wird im Bereich der Massentrennung ein Hochvakuum angelegt. Bei Atmosphärendruck käme es zu einer ständigen Rekombination der Luftteilchen mit den ionisierten Teilchen.

$$r_m = f\left(\frac{n \cdot e}{m}\right)$$

n ist im Allgemeinen = 1

Im Betrieb: $r = \text{const.} \Rightarrow$ Position des Detektors B wird variiert

$$Z = n \cdot e$$

r_m = Ablenkradius

U = Beschleunigungsspannung

Beschleunigungen:

$$r_m = \frac{m \cdot v}{z \cdot B}$$

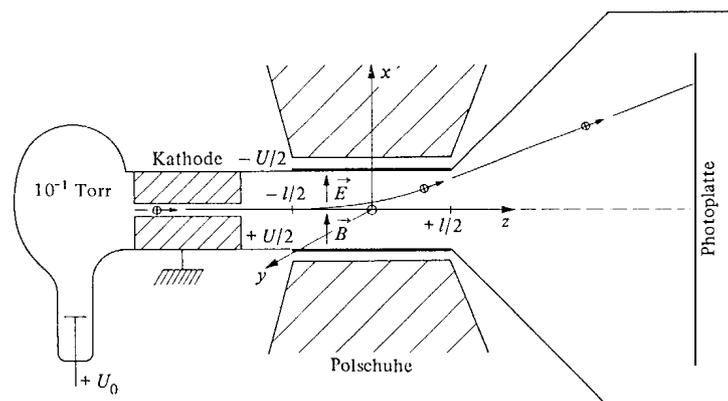
$$r_m = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2 m U}{z}}$$

$$\frac{m}{z} = K \cdot B^2$$

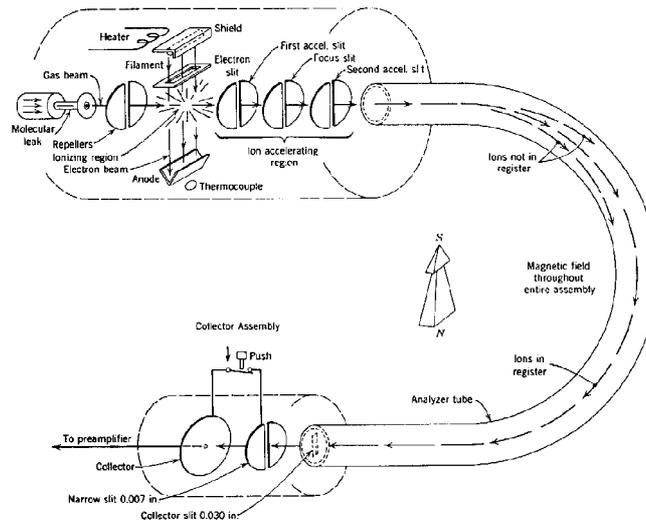
$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{q}{m} \cdot E \quad ; \quad \frac{d^2y}{dt^2} = \frac{q}{m} \cdot v B$$

Eine Fotoplatte, in deren Ebene alle diese Punkte liegen, zeichnet also eine Reihe von Punkten oder - bei spaltförmiger Eingangsblende - von scharfen Linien auf, aus deren Lage man dann mit hoher Genauigkeit auf die Teilchenmassen M_1 , M_2 , etc. schließen kann. Statt Fotoplatte kann an den entsprechenden Positionen der eintreffende Ionenstrom auch elektronisch erfasst werden.

Heutzutage wird keine Fotoplatte mehr verwendet, sondern es wird die Ablenkspannung so verändert, bis der Ionenstrom auf einem festen Punkt auftrifft. Aus der gemessenen Ablenkspannung kann dann auf die Teilchenmasse geschlossen werden.



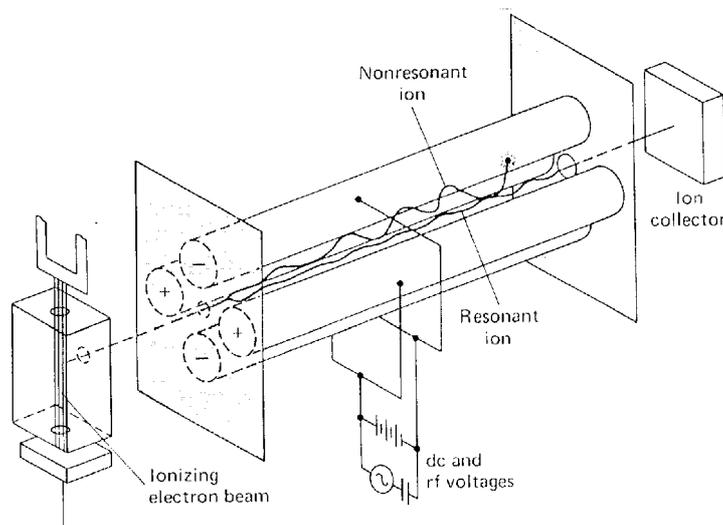
Schematische Darstellung eines Massenspektrometers



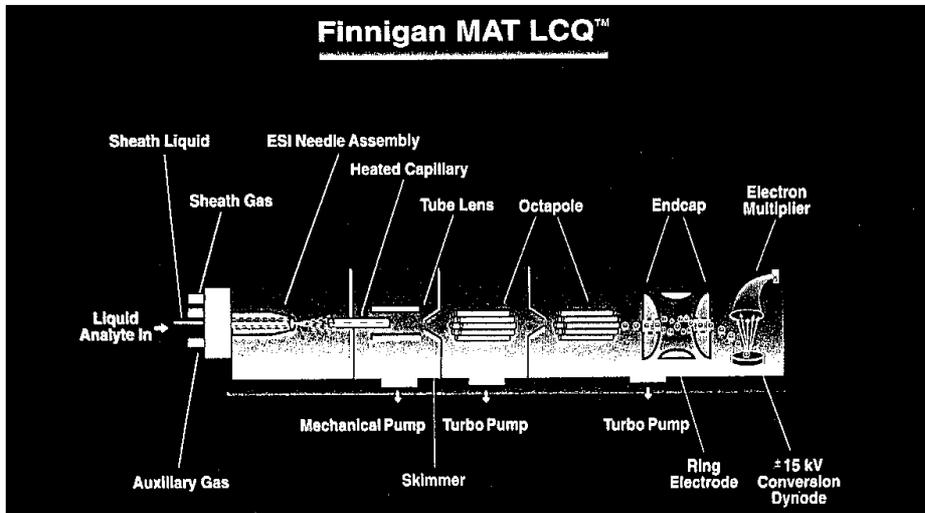
Aufbau eines Massenspektrometers (Ablenkmagnettyp)

Problematisch bei den im Vorfeld vorgestellten Sektorfeldmassenspektrometern ist das hohe Gewicht, das durch die Magnete verursacht wird, und die großen Geräteausmaße. Sehr viel leichter und kleiner in den Ausmaßen sowie einfacher herzustellen ist dagegen das Quadrupolsystem. Durch ständige zyklische Umpolung der vier Edelstahlstäbe entsteht ein rotierendes elektrisches Feld mit hoher Frequenz, wodurch die Teilchen, die in das Feld gelangen, auf Spiralbahnen zum Detektor geführt werden. Dabei muß die Masse der Teilchen der Resonanzfrequenz entsprechen, sonst landen die Ionen an den Stäben; durch Variation der Resonanzfrequenz ist es nun möglich die Teilchen, nach Ionenmasse sortiert, am Detektor zu detektieren.

Das Quadrupol-Verfahren ist das heute am häufigsten angewandte massenspektroskopische Verfahren.

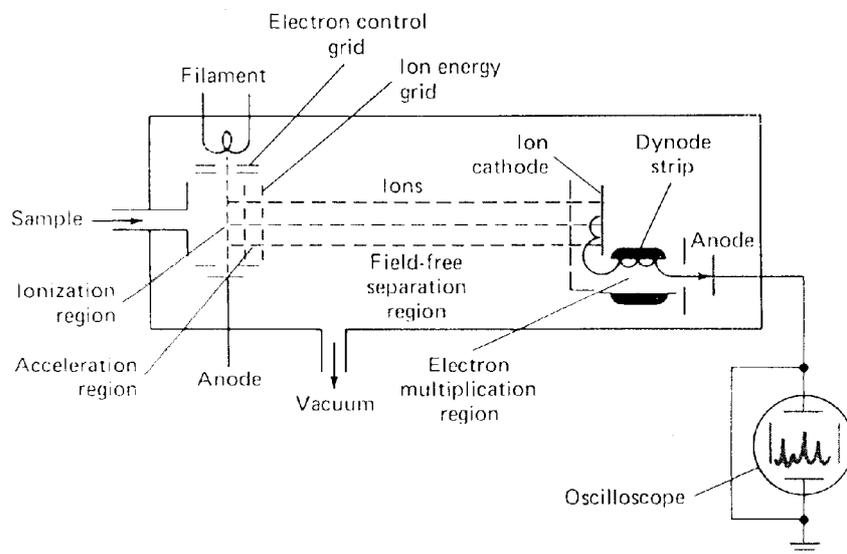


Quadrupol-Massenspektrometer

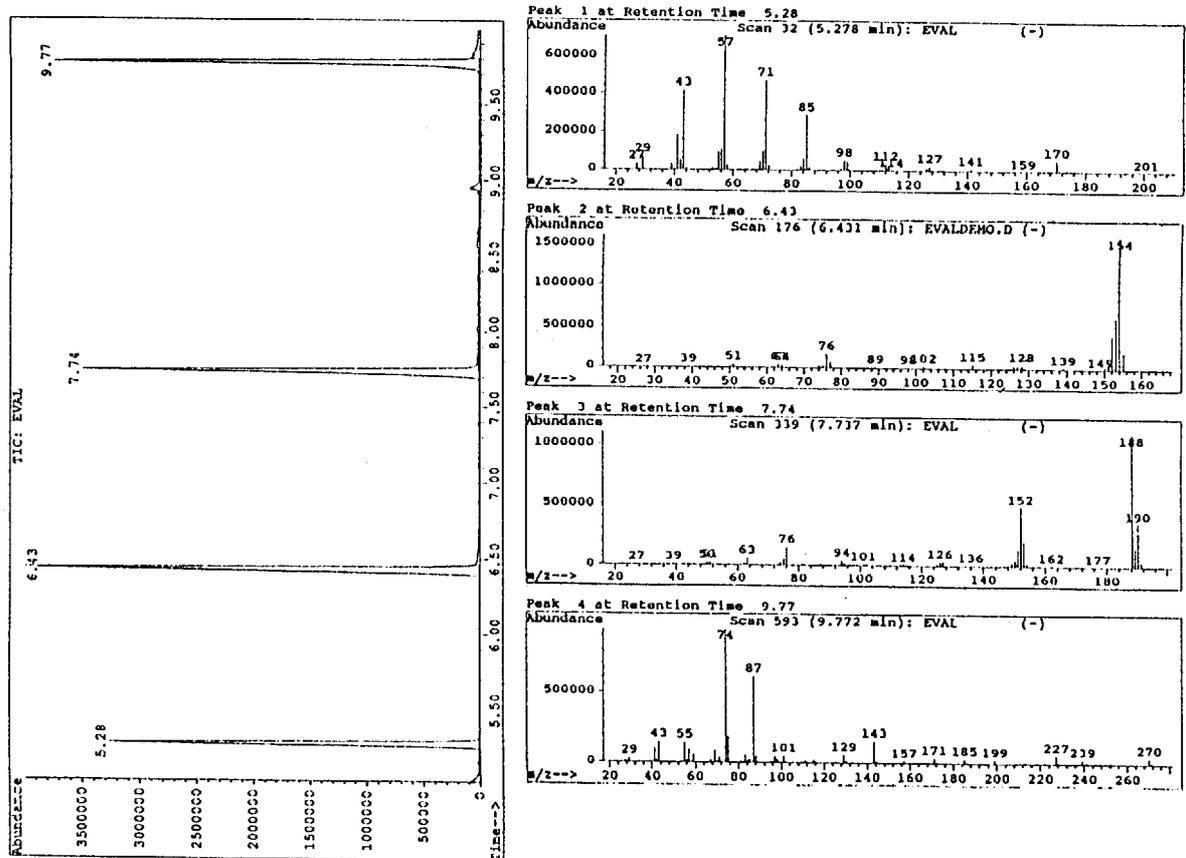


Doppel-Octopol-Massenspektrometer

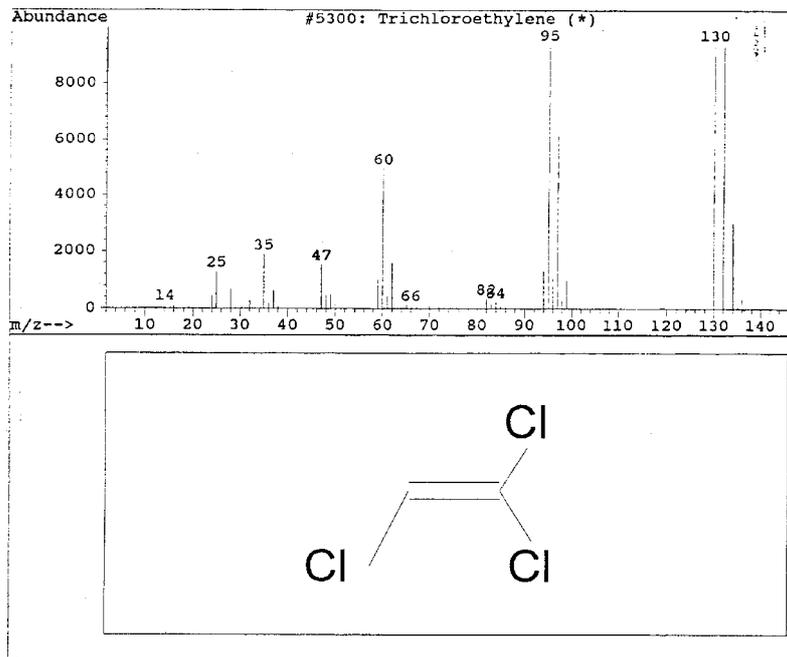
Eine weitere Möglichkeit zur Massentrennung besteht darin, eine zeitlich sehr kurze Ionisation durchzuführen und über die unterschiedliche Flugzeit zwischen Ionenquelle und Detektor zu charakterisieren.



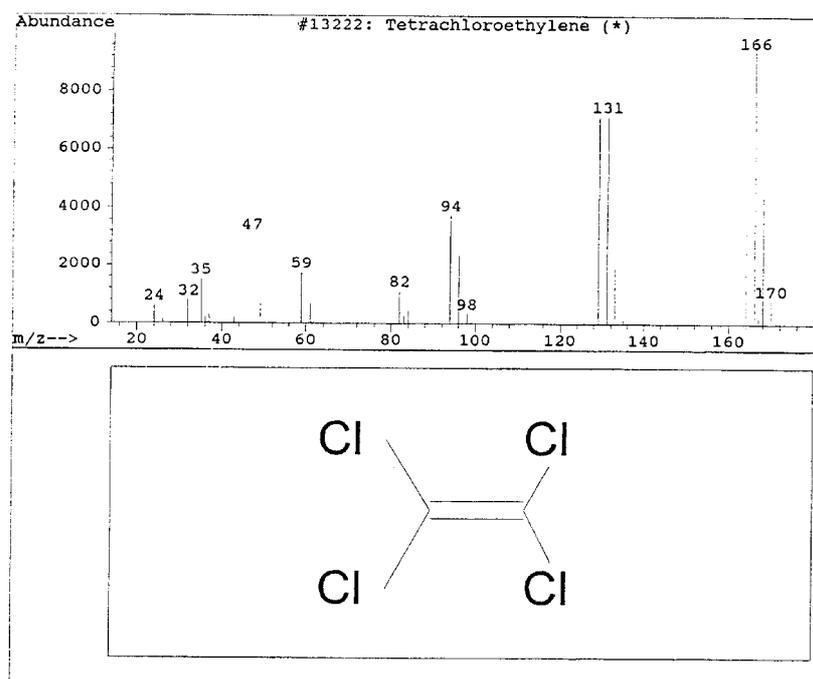
Schematisches Diagramm eines Flugzeitmassenspektrometers (time-of-flight)



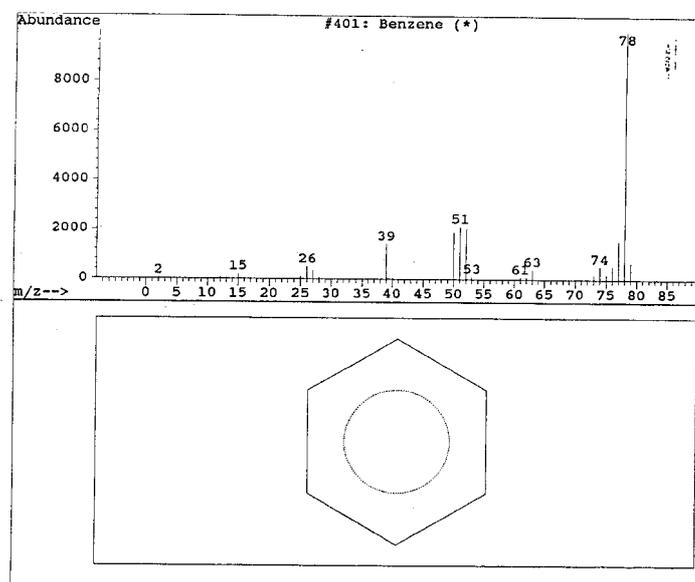
Chromatogramm und Massenspektren mit einem GCD-Detektor



Massenspektrum und Strukturformel von Trichlorethen. Die beiden Peaks bei den Massen 35 und 37 lassen auf Isotope des Chlors schließen. Bei einem Peaklängenverhältnis von etwa 3:1 kommt man so auf die im PSE angegebene relative Atommasse des Chlors von 35,5



Massenspektrum und Strukturformel von Tetrachlorethen

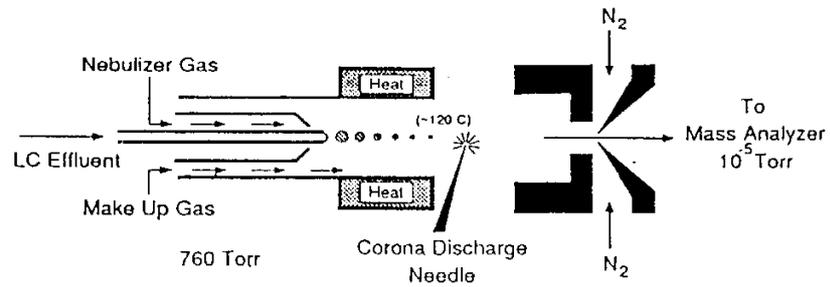


Massenspektrum und Strukturformel von Benzol

9.7.2 Ionenquellen

Bei der am häufigsten angewandten Methode der Elektronenstoßionisation werden insbesondere größere und weniger stabile Moleküle stark „zerstört“. Aus diesem Grund werden heute auch in vielen Fällen „sanftere“ Ionenquellen wie z.B. Thermospray Ionenquellen eingesetzt, bei denen auch die empfindlicheren Moleküle erhalten bleiben.

Bei der Thermospray-Methode werden feine Tröpfchen in einer heißen Kammer verdampft bis nur noch die ionisierten Moleküle übrig bleiben.



Aufbau der Interface Einheit (Heated Nebulizer) zwischen HPLC-System und Massenspektrometer

Eine weitere erst seit kurzem angewandte Möglichkeit zur Ionisation ist die sogenannte ICP (Inductive Coupled Plasma) Methode, die insbesondere in Verbindung mit Gaschromatographen genutzt wird. Siehe Kapitel 8.6.5

10 Chromatographie

Die Chromatographie ist eine überwiegend physikalische Trennmethode. Die zu trennenden Komponenten werden dabei zwischen zwei nicht mischbaren Phasen verteilt, von denen eine normalerweise unbeweglich ist (= **stationäre Phase**). Sie wird von der anderen Phase (= **mobile Phase**) durchströmt. Sobald sich die mobile Phase bewegt und sich das Gleichgewicht der Verteilung von zu trennenden Komponenten zwischen stationärer und mobiler Phase immer wieder neu einstellt, spricht man vom "chromatographischen Vorgang".

Die verschiedenen physikalischen Effekte sind dabei:

- **Adsorption/Desorption** an der Oberfläche eines Feststoffes
- **Verteilung(-sgleichgewicht)** in beiden nicht mischbaren Phasen
- **Ionenaustausch** durch elektrostatische Kräfte
- **Klassifizierung nach Molekülgröße** (Ausschluss-Chromatographie)

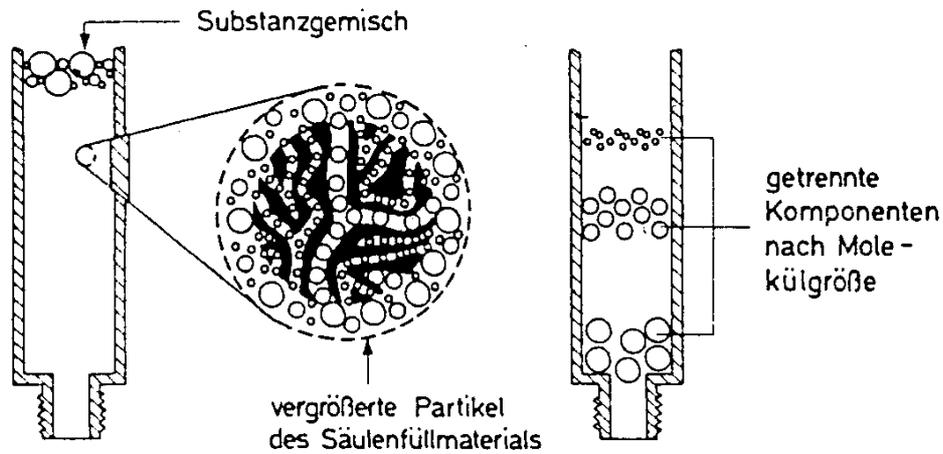
Sonstige Trennverfahren sind:

- Destillation
- Extraktion
- Sublimation
- Umkristallisation

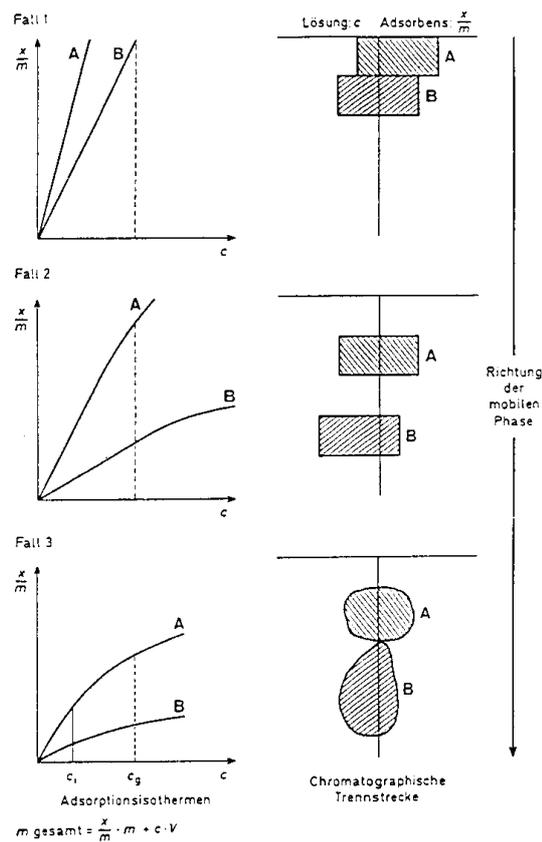
Mobile Phase	Stationäre Phase	Chromatographisches Verfahren
flüssig	fest	Adsorptionschromatographie (LSC) speziell: Dünnschicht-Chromatographie (DC) Ionenaustausch-Chromatographie Hochdruckflüssigkeitschromatographie (HPLC) Papier-Chromatographie
flüssig	flüssig	Verteilungs-Chromatographie (LLC) speziell: Gel-Chromatographie
gasförmig	fest	Gas-Chromatographie (V-Chr.) (GSC)
gasförmig	flüssig	Gas-Chromatographie (A-Chr.) (GLC)

Tabelle: Übersicht über chromatographische Verfahren

Weil bei der LLC und GLC die zu trennenden Komponenten sich in beiden Phasen verteilen können, spricht man hier von **Verteilungschromatographie**. Bei der GSC und LSC tritt eine Adsorption an der stationären Phase ein, deshalb spricht man von **Adsorptionschromatographie**. Die **Molekularsiebchromatographie** und die **Gelchromatographie**, auch Gelpermeationschromatographie (GPC) genannt, stellen Spezialformen der Verteilungschromatographie dar. Man fasst sie und die Ionenausschlusschromatographie unter dem Begriff **Permeationschromatographie** zusammen.



Trennmechanismus in der Ausschlußchromatographie



Trennung zweier Substanzen unterschiedlicher Adsorptionsisothermen in verschiedenen Lösungsmitteln

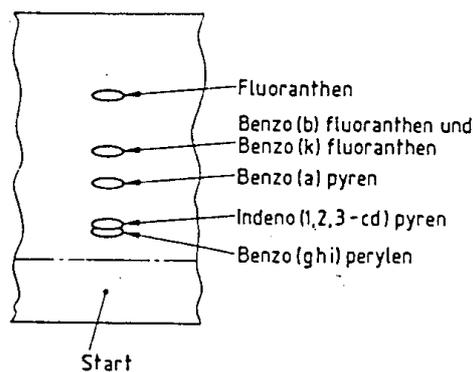
10.1 Papierchromatographie (PC)

Die stationäre Phase besteht aus verfilzten Cellulose- oder Glasfasern besonderer Reinheit. Als mobile Phase werden verschiedene Lösemittel verwendet.

10.2 Dünnschichtchromatographie (DC)

10.2.1 Eindimensionale DC

Die stationäre Phase wird als maximal 300 µm dicke Schicht auf einem lösemittelbeständigen flachen Träger aus Glas oder Kunststoff oder einer Aluminiumfolie ausgebreitet. Dann wird die Analysenlösung aufgetragen. Die Entwicklung, der eigentliche chromatographische Vorgang, erfolgt in einer dichtschießenden Trenn- oder Entwicklungskammer.

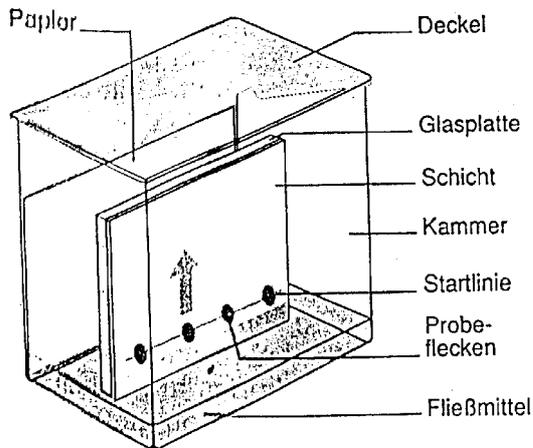


Lage der einzelnen PAK (Polyaromatische Kohlenwasserstoffe) auf der DC-Platte nach der Entwicklung

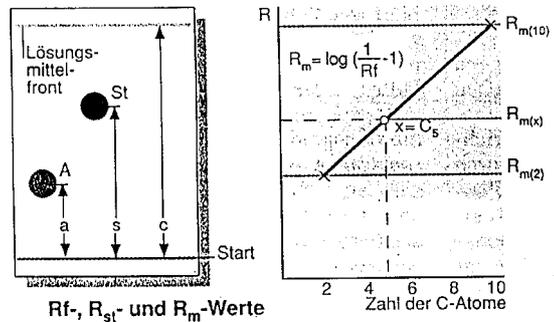
Um die Ergebnisse zu standardisieren, wird der sog. Retentionsfaktor bestimmt. Der Faktor beschreibt den Quotienten aus dem Abstand des Substanzflecks von der Startlinie und dem Abstand der Lösemittelfront:

$$R_f = \frac{a}{c}$$

Um Vergleichbarkeit zu schaffen wird zusätzlich noch ein Retentionsfaktor für eine Standardsubstanz bestimmt.



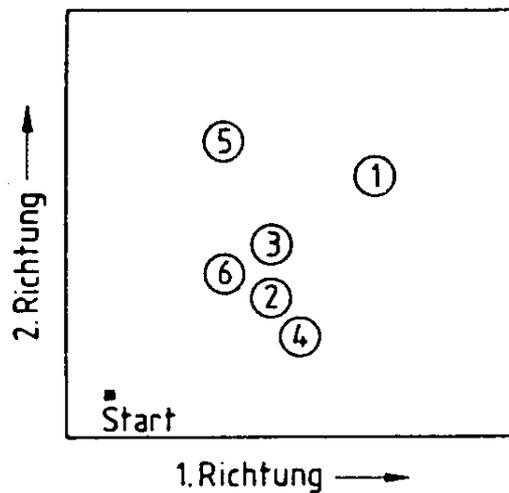
Durchführung einer DC-Trennung



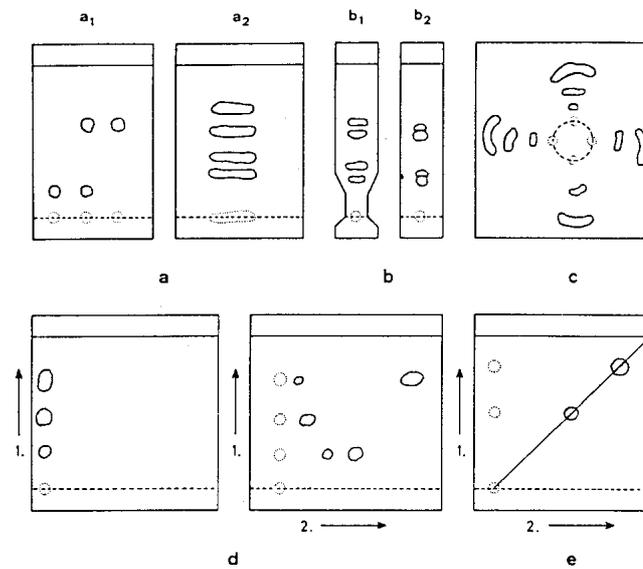
Zusammenhang zwischen R_f -, R_{st} -, und R_m -Werten

10.2.2 Zweidimensionale DC

Hierbei wird die DC-Platte zuerst in die eine Richtung entwickelt, nach dem Trocknen wird sie ein weiteres Mal in die andere Richtung meist mit einem anderen Laufmittel entwickelt. Dadurch kann eine bessere Trennung bewirkt werden.



Zweidimensionales Chromatogramm der 6 PA



Entwicklungstechniken in der Dünnschicht-Chromatographie a punktförmiges (a_1) und strichförmiges (a_2) Auftragen b Keilstreifen-Technik (b_1) im Vergleich mit der konventionellen Technik (b_2) c Zirkular-Technik d zweidimensionale DC e TRT-(Trennung-Reaktion-Trennungs-)Technik

Entwicklungstechniken in der Dünnschichtchromatographie

10.3 Gaschromatographie (GC)

Die Gaschromatographie ist ein Analyseverfahren zur Auftrennung eines Substanzgemisches mit anschließender Identifikation und Konzentrationsbestimmung der Komponenten. Geeignet ist das Verfahren für Proben mit ausreichendem Dampfdruck (gasförmig oder leicht flüchtig) und solche, die unzerstört verdampfbar sind, insbesondere für Kohlenwasserstoffe (KW), chlorierte und fluorierte KW's sowie Pflanzenschutzmittel usw.

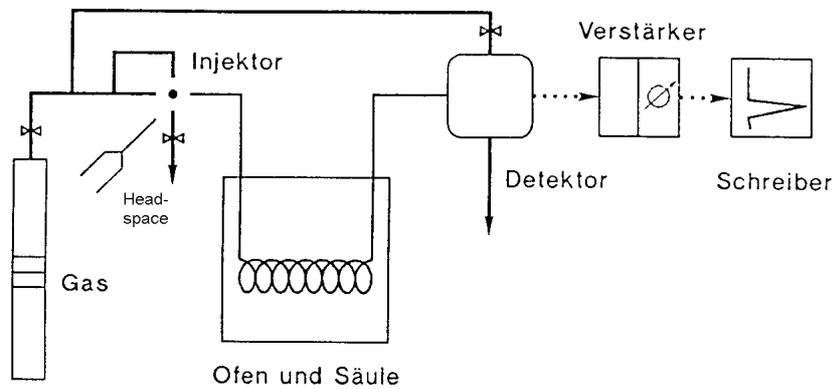
Voraussetzungen für die GC sind:

- **Menge der Probenzugabe** muß exakt definiert sein
 - Probenzugabe mit einer Spritze bei Gasen oder Lösemitteln
 - Head-Space bei wässrigen Proben
- **Exakte Integration** des Peaks (Rauschen, Drift...)
- **Die Empfindlichkeit des Detektors** muß für die zu detektierende Substanz bekannt und linear sein (Linearitätsbereich).

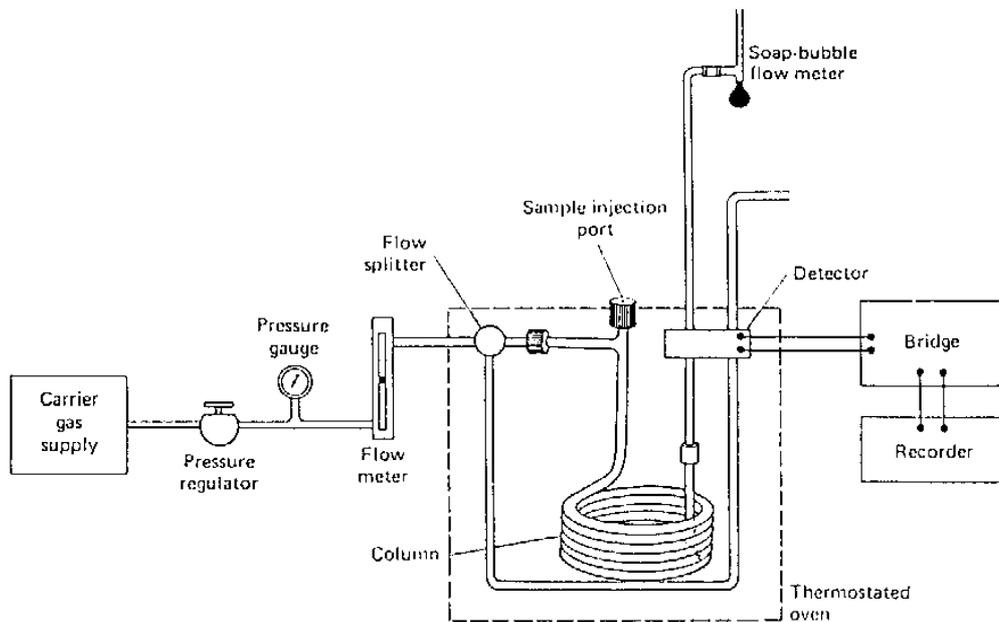
Um dies zu garantieren sind interne Standards und ständige Kalibrierungen erforderlich.

10.3.1 Aufbau

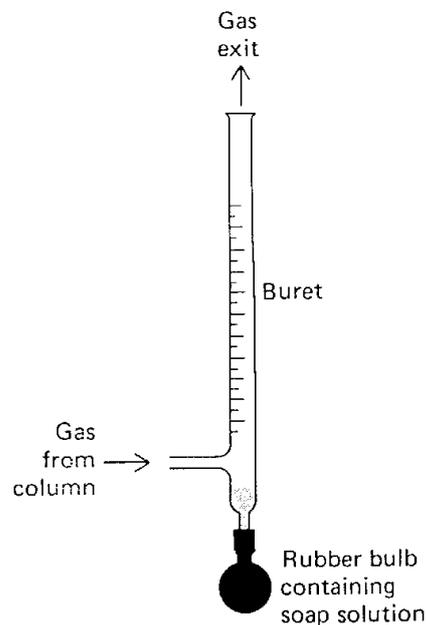
Die wesentlichen Bauelemente eines Gaschromatographen sind die Trägergasversorgung (Inertgas), der Probengeber (Injektion), die Trennsäule, der Detektor und die Auswerteeinheit.



Funktionsbild eines Gaschromatographen



Schematische Darstellung eines Gaschromatographen

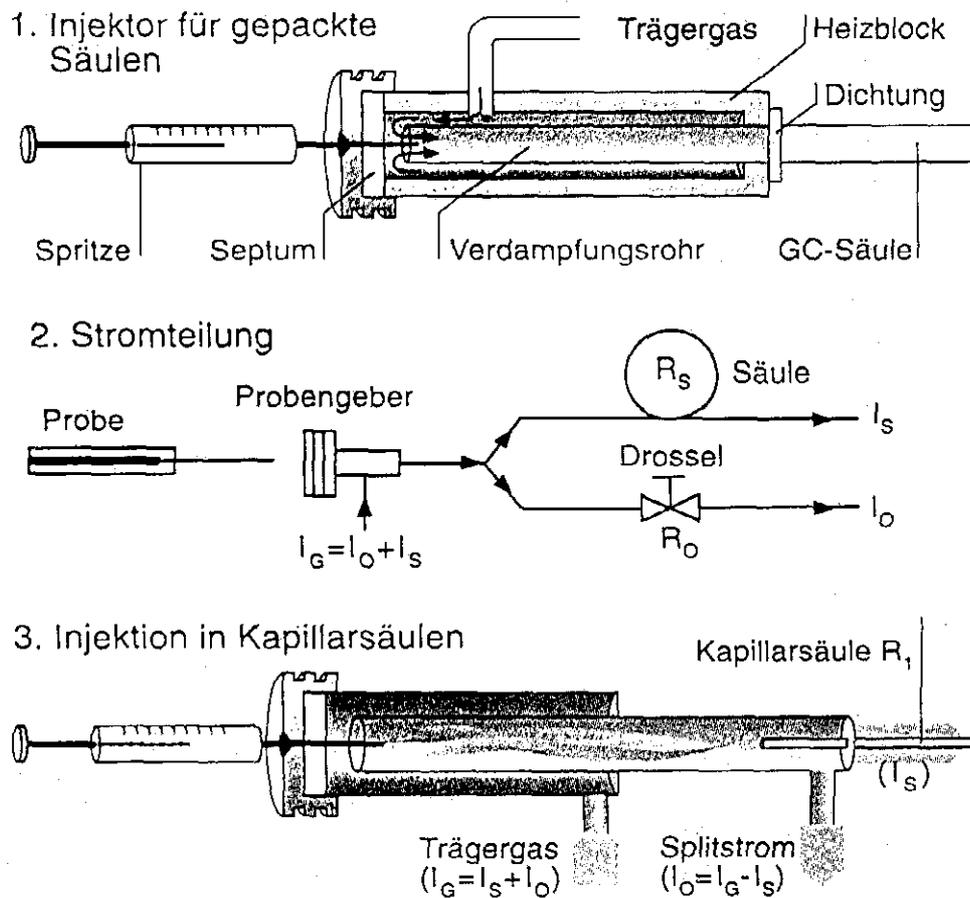


Gasstrommessgerät; Volumenstrommessung für sehr kleine Durchflüsse

Das Gasstrommessgerät ist eine Methode zur Messung extrem geringer Gasdurchflüsse, wobei keine Druckverluste entstehen. Verursacht durch den Gasdurchfluss steigt eine Seifenblase nach oben. Die Seifenlösung wird durch einen kleinen Blasebalg zugegeben.

10.3.2 Probengeber

Im Probengeber wird eine exakt definierte Menge der zu analysierenden Probe in den Trägergasstrom injiziert, um anschließend in der Säule unter definierten Temperaturverhältnissen in ihre Komponenten zerlegt zu werden. Die zu bestimmenden Substanzen werden nach Passieren der Säule vom Inertgasstrom in die Messzelle des Detektors geleitet, wo ein konzentrations- und massenstromabhängiges Signal erzeugt wird, das mit Hilfe der Auswerteeinheit in qualitative und quantitative Messangaben übertragen wird.



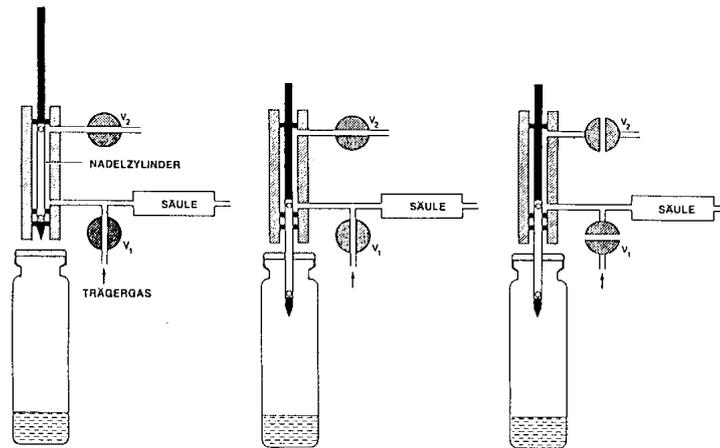
Probengeber eines Gaschromatographen

10.3.3 Headspace-Analytik (Dampfphaseanalyse HS-GC)

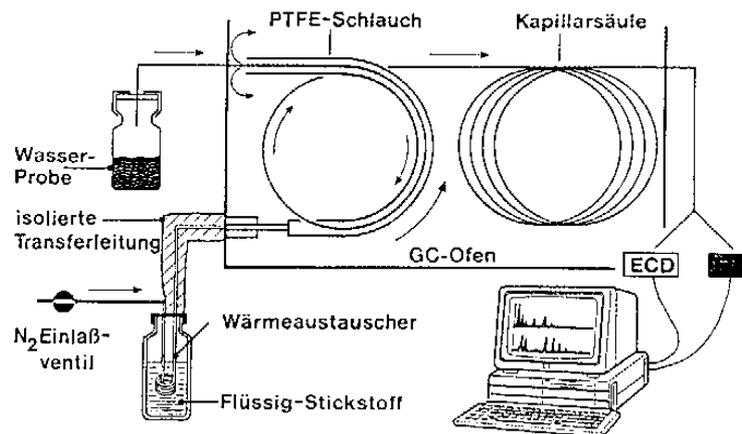
Als Headspace bezeichnet man die Gasphase, die eine Probe in einem geschlossenen System umgibt. Hierbei soll sich ein Gleichgewicht in der Verteilung zwischen Probe und Gasphase einstellen (Equilibrierungs-HSGC). Es wird meistens mit Probenfläschchen aus Glas gearbeitet, die mit einem Septum verschlossen und nur teilweise mit der flüssigen oder festen Analysenprobe gefüllt sind. Werden diese Fläschchen exakt temperiert, so kann man auch bei höheren Temperaturen arbeiten. Die gasdichte Spritze, mit der die Injektion erfolgt, muß dann auf dieselbe Temperatur gebracht werden. Oft wird ein innerer Standard verwendet.

HENRYsches Gesetz (abhängig von T)

$$p_G = x_i \cdot p_{\text{Sätt.}}$$



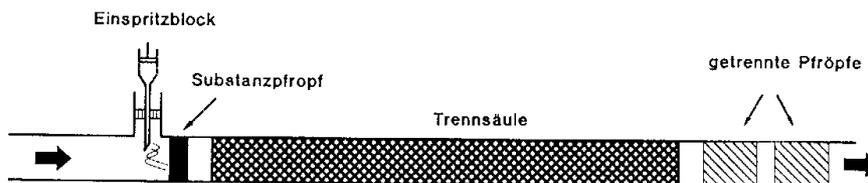
Headspace-Technik zur Probenaufgabe



Anwendung der Kryofokussierung in Zusammenhang mit der Dampfraum-Gaschromatographie

10.3.4 Trennsäule

In der Trennsäule spielen sich zwischen dem Sorptionsmaterial (als Füllung) und den Stoffkomponenten ständige Adsorptions- und Desorptionsprozesse ab, die für die einzelnen nachzuweisenden Stoffkomponenten unterschiedlich lang bzw. intensiv sind.



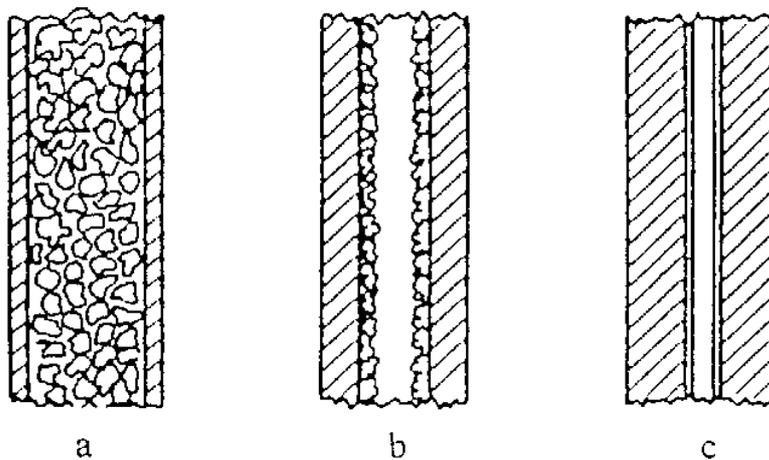
Getrennte Probendampfpröpfe

Die Selektivität a gibt an wie gut 2 Substanzen getrennt werden.

$$a = \frac{k_2}{k_1}$$

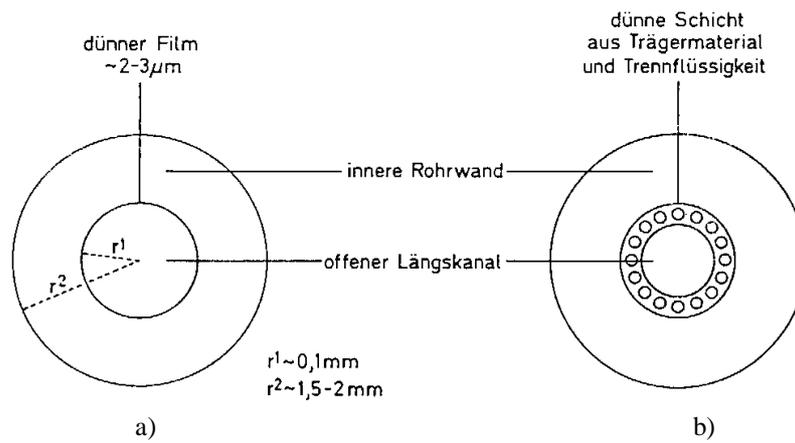
$$k = \frac{t_n}{t_T}$$

Der Kapazitätsfaktor K gibt die Transportdauer in der Säule an



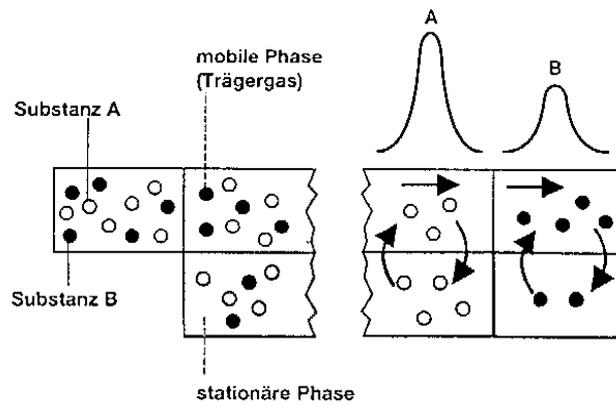
Aufbau der drei wichtigsten Säulentypen

- a) gepackte bzw. mikrogepackte Trennsäule: Kapillardurchmesser 3-8mm, Trennfluid auf inertem Trägermaterial immobilisiert.
- Dünnschicht- oder SCOT-Trennsäule: Kapillardurchmesser 1-3mm, höhere Trennleistung als bei a)
- c) Dünnschicht-Trennkapillare: Kapillardurchmesser 0,1-0,3mm, Länge 10-100m, Trennfluid auf Wandung immobilisiert. Aufgrund des geringen Kapillardurchmessers kommt es kaum zu einer Überlagerung der Peaks.

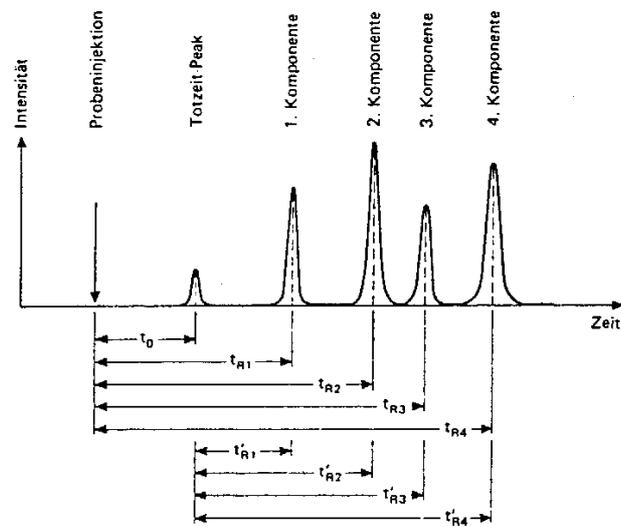


Querschnitt von Dünnschicht- und Dünnschicht-Kapillaren in der GC,

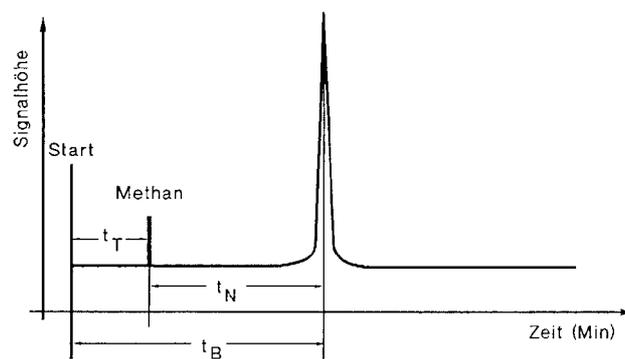
- a) Dünnschicht -
- b) Dünnschicht-Kapillare



Vorgang in der GC-Trennsäule



Chromatogramm und Kenngrößen



Zusammenhang zwischen Totzeit und Retentionszeiten

t_T = Totzeit = Transportzeit ohne Adsorption

$$t_T = \frac{L}{v}$$

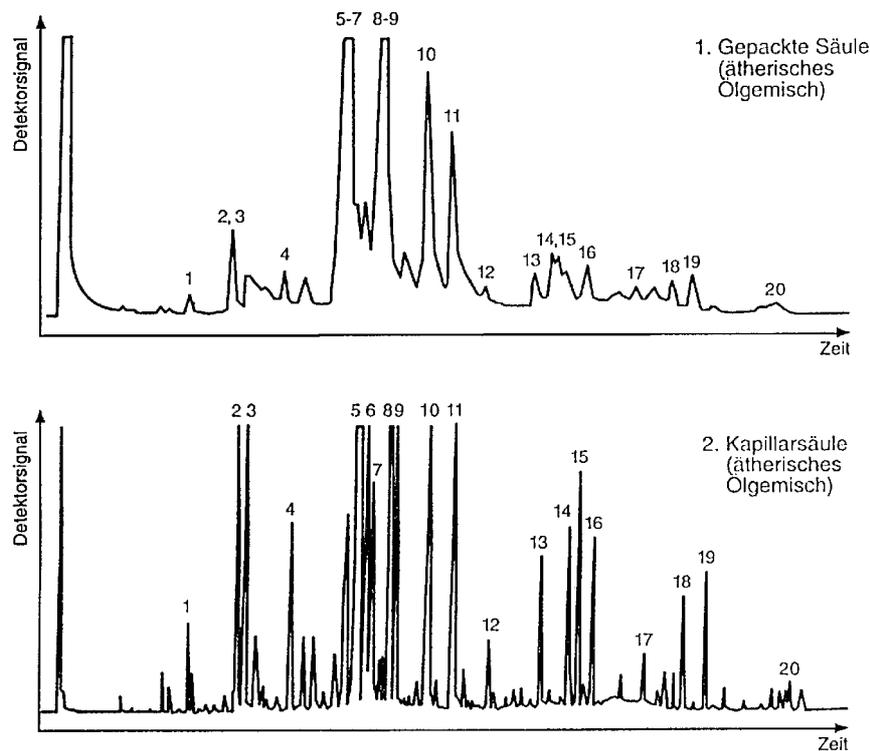
L Länge der Säule

v mittlere Strömungsgeschwindigkeit

t_B (Brutto)-Retentionszeit

t_N (Netto)-Retentionszeit

$b_{1/2}$ Peakbreite in halber Peakhöhe



GC-Trennungen an gepackter und Kapillarsäule im Vergleich

Mit gepackten Trennsäulen und Dünnschicht- oder Wcot-Trennsäulen ist die Auflösung nur sehr begrenzt. Es besteht keine Möglichkeit zur quantitativen Auswertung, da manche Peaks nur unzureichend differenziert werden, wie es beispielsweise in der folgenden Abbildung zwischen Peak 5 und Peak 7 der Fall ist. Bei der gepackten Säule ist nur eine Gesamtbetrachtung der Peaks 5 bis 7 möglich, wohingegen die Kapillarsäule eine einzelne Auflösung der 3 verschiedenen Peaks erlaubt, weil sich die Trennleistung verbessert.

Trennleistung einer Säule

Die theoretische Trennstufenzahl N_{theor} ist abhängig vom Durchmesser und der Länge der Säule, der Art der stationären Phase, der Trägergasart und der Strömungsgeschwindigkeit der Substanz.

$$N_{\text{theor}} = 5,54 \left(\frac{t_b}{b_{1/2}} \right)^2$$

HETP = High Equivalent to a Theoretical Plate

t_B = Bruttoretentionszeit

N_{th} = Anzahl der Stufen

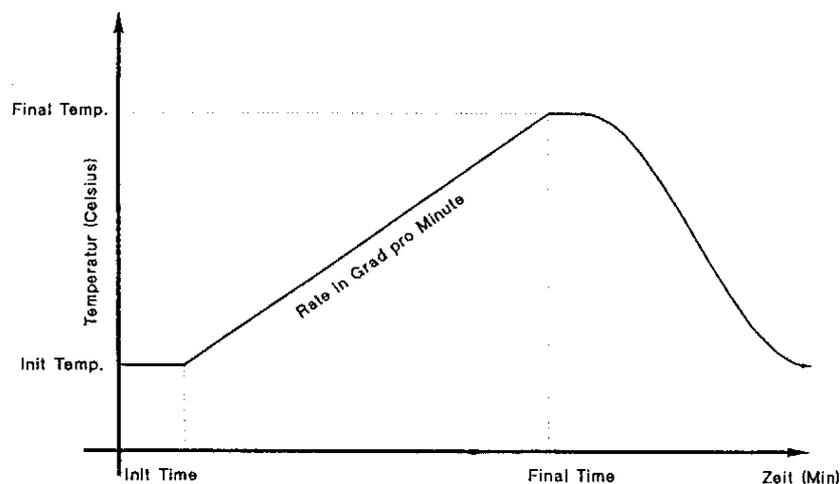
$b_{1/2}$ = Peakbreite in halber Peakhöhe

Verteilungskoeffizient K

$$K = \frac{\text{Konz. in der stationären Phase}}{\text{Konz. in der mobilen Phase}}$$

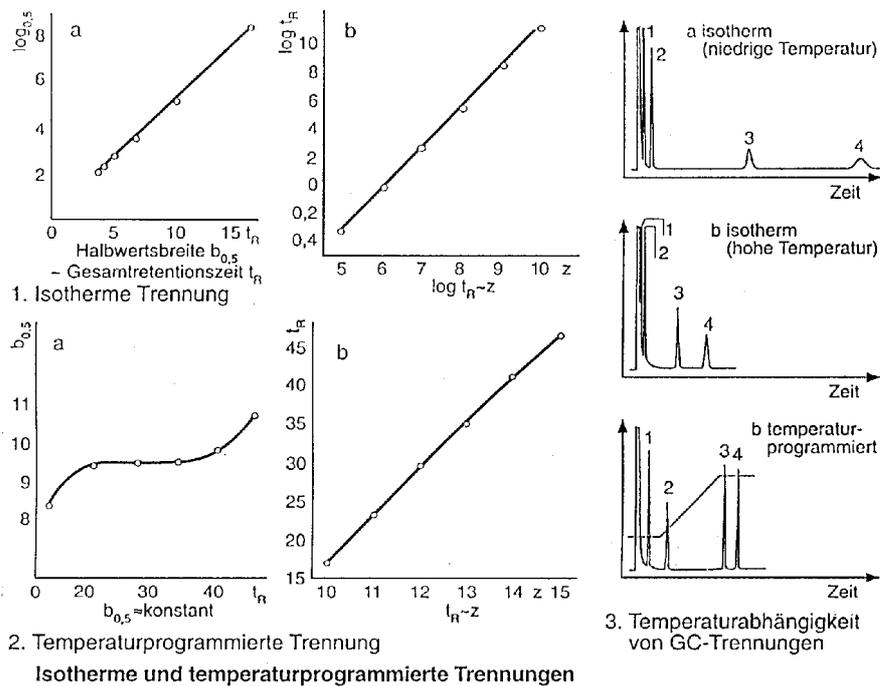
Die anfänglich homogene Stoffmischung trennt sich auf dem Weg durch die Säule zunehmend in Zonen von Einzelkomponenten auf, die am Ende zeitlich vollständig separiert ($t_{R1} \dots t_{R4}$ = Retentionszeiten) in die Messzelle des Detektors gelangen.

Um eine bessere Trennung der einzelnen Komponenten zu erzielen, wird ein Ofen-Temperaturprogramm erstellt.



Temperaturprogramm mit schneller Abkühlung

Durch die Erhöhung der Temperatur während des Trennvorgangs wird ermöglicht, auch stark sorbierende Einzelsubstanzen (z.B. Teer) in einem heterogenen Substanzgemisch in vernünftigen Zeiträumen durch die Kapillare zu transportieren und aufzutrennen. Bei der anfangs niedrigeren Temperatur werden zuerst die gering-sorptiven Substanzen und bei höherer Temperatur die stark sorbierenden Substanzen transportiert. Wird die Trennung gleich bei hohen Temperaturen durchgeführt, leidet darunter die Auflösung der nur leicht sorbierenden Stoffe.



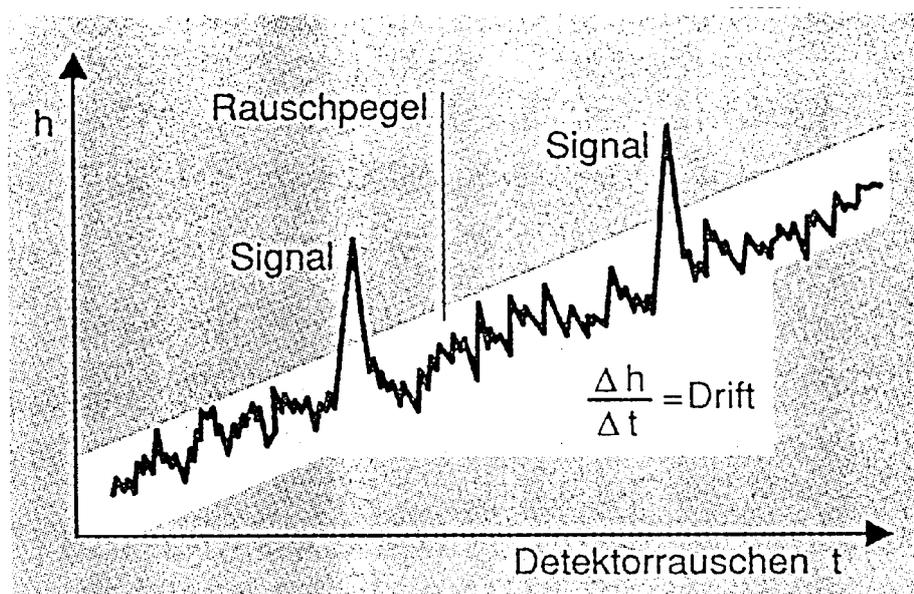
Gegenüberstellung der temperaturprogrammierten und der isothermen Trennung
 Im Beispiel isotherm (hohe Temperatur) ist deutlich sichtbar, dass Probe 1 und 2 nicht mehr sauber getrennt werden, weil die Trennleistung abnimmt.

10.3.5 Detektoren für GC

Detektoren zeigen insbesondere bei kleinen Konzentrationen keine glatte Kennlinie, sondern Schwankungen an, die aber in der Realität überhaupt nicht vorhanden sind. Diesen Effekt bezeichnet man als Rauschen. Das Rauschen wird durch Temperaturschwankungen, Durchflussschwankungen und Elektronik verursacht.

Ein zu detektierender Pegel ist dann als Signal und nicht als Rauschen anzusehen, wenn das Signal-Rauschverhältnis >3 ist. Kleinere Verhältniszahlen können nur dann ausgewertet werden, wenn der Versuch mindestens 100 mal wiederholt und die Kurven addiert wurden: das Rauschen hebt sich dann auf.

Ein weiteres Phänomen, das bei Detektoren erwähnt werden muß, ist das "Säulenbluten", das die sogenannte Drift bewirkt. Diese wird verursacht, da die Trägersäule im Laufe der Zeit Trägerfluid verliert. Die ausgeschwemmten Fluidteilchen werden dann vom Detektor mitdetektiert, wodurch es zu einem Ansteigen der Grundlinie kommt.



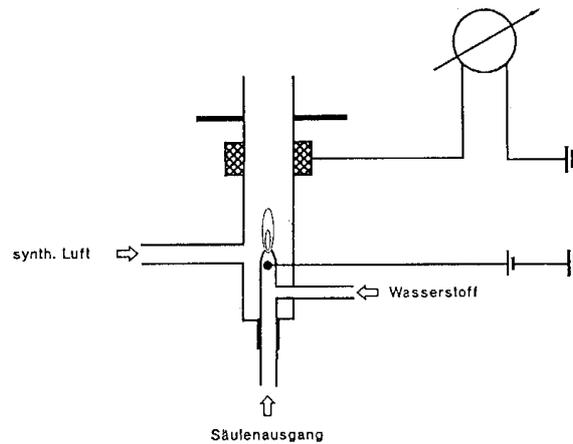
Detektorrauschen und Drift

Es werden folgende Detektoren eingesetzt:

Detektor	Abkürzung	Anwendung
Flammenionisationsdetektor	FID	organische Analyte
Elektroneneinfangdetektor	ECD	halogenierte Verbindungen
Massenspektrometrische Detektoren	MSD	Identifizierung
Elektrolytischer Leitfähigkeitsdetektor (Hall-Detektor)	HECD	Halogen-, N- und S-Verbindungen
Wärmeleitfähigkeitsdetektor	WLD	anorganische Analyte
Photoionisationsdetektor	PID	Aromaten, aliphatische KW

10.3.5.1 Flammenionisationsdetektor (FID) (z.B. für KW)

Mit Hilfe von extra zugeführtem Wasserstoff und Sauerstoff wird die Analysesubstanz verbrannt. Dabei entstehen vor allem CHO^+ -Ionen. Deren Rekombination wird durch eine entsprechende Spannung verhindert, die meistens zwischen dem Mikrobrenner und einer über der Flamme befindlichen Elektrode angelegt wird. Es entsteht ein Ionenstrom, welcher gemessen wird. Die Anzeige hängt von der Anzahl der C-Atome in der Substanz und von deren Oxidationsgrad ab.

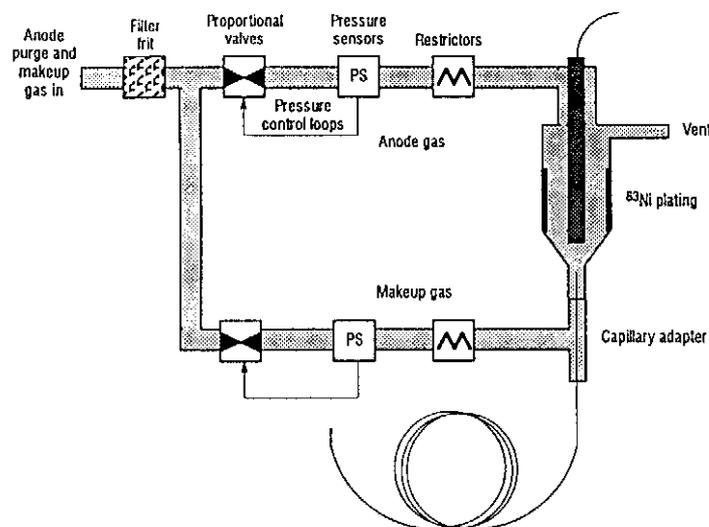


Flammenionisationsdetektor (FID). Flammenionisationsdetektor ist der Standarddetektor für organische Stoffe

Durch die Verbrennung kommt es zur Radikalbildung. Diese Radikale werden von der einen Elektrode detektiert. Auf diese Weise können organische Kohlenstoffverbindungen quantitativ bestimmt werden.

10.3.5.2 Elektroneneinfangdetektor (ECD) (zB. für FCKW's)

Die zu analysierende Substanz und das Trägergas werden in der Messzelle einer radioaktiven Strahlung ausgesetzt. Meistens verwendet man β -Strahler wie Tritium oder Nickel-63 in einer Folie. Es entsteht ein Ionenstrom durch Stoß der emittierten Teilchen auf die Trägergasmoleküle. Die Elektronen werden durch eine angelegte Saugspannung gesammelt und ergeben den Nullstrom des Detektors. Sind elektronenaffine Stoffe anwesend, so fangen diese Elektronen ein, was den Nullstrom entsprechend der Anzahl der vorhandenen Substanzmoleküle vermindert. Dies wird gemessen.



Elektroneneinfangdetektor (ECD)

Funktion: β - Strahlen ionisieren das Trägergas (z.B. Helium) und setzen langsame Elektronen frei, die zur Anode wandern. Daraus ergibt sich ein Nullstrom. Die im Trägergas elektronen-

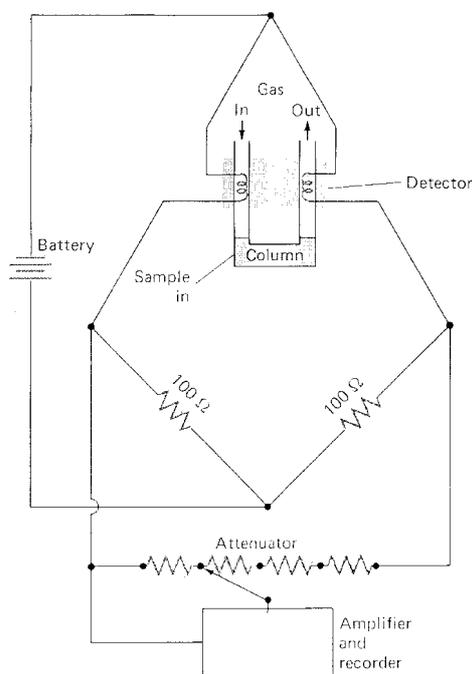
absorbierende Substanz verringert dabei den Nullstrom. Diese Verringerung kann detektiert werden.

Ein großer Nachteil dieses Systems besteht darin, dass der Betreiber aufgrund des eingesetzten β -Strahlers eine Umgangsgenehmigung für den Betrieb des Detektors braucht. Desweiteren besteht eine hohe Querempfindlichkeit zu Schwefel.

Ein gravierender Vorteil besteht darin, dass der ECD hochspezifisch zur Detektion halogener Verbindungen einsetzbar ist, weil die halogenierten Kohlenwasserstoffe eine hohe Elektronenaffinität haben.

10.3.5.3 Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) (z.B. für CO, CO₂)

Der WLD ist im Gegensatz zum FID und ECD kein Ionisationsdetektor. Das von der Säule kommende Gas durchströmt eine Messzelle, in welcher sich ein stromdurchflossener Hitzdraht aus Edelmetall befindet, dessen Widerstand mit steigender Temperatur zunimmt. Es wird auch ein Halbleiter (Thermistor) verwendet, dessen Widerstand mit steigender Temperatur sinkt. Der Widerstand des Hitzdrahts oder Thermistors wird gemessen. Er ändert sich mit der Zusammensetzung des Gases, da er von dessen Wärmeleitfähigkeit abhängig ist. Der WLD misst den Unterschied der Wärmeleitfähigkeit zwischen dem aus der Säule austretenden Gasstrom (Trägergas und Probenhauptkomponenten) und einem Referenzstrom des Trägergases allein. Proportional zu diesem Unterschied entsteht eine Spannung. Diese Spannung ist das Ausgangssignal für einen angeschlossenen Schreiber oder Integrator.



Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD)

10.3.5.4 Elektrolytischer Leitfähigkeitsdetektor (HECD, Hall-Detektor)

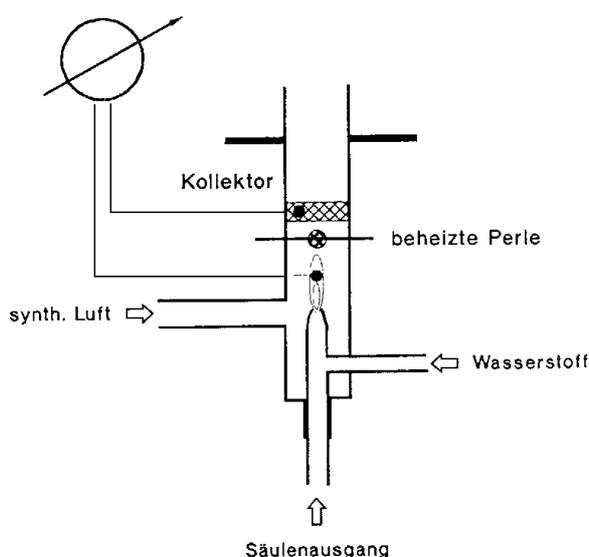
(z.B. Halogen-, N- und S-Verbindungen)

Die Analyte werden mit einem Reaktionsgas gemischt und in Gegenwart eines Katalysators bei hoher Temperatur pyrolysiert. An einer Adsorptionssäule werden unerwünschte Verbindungen adsorbiert, der Rest wird in einer Speziallösung gelöst, wobei Ionen entstehen, die durch Leitfähigkeitsmessung erfasst werden.

10.3.5.5 Stickstoff-Phosphor-Detektor (NPD) (FID-NP)

Dieser Detektor benützt eine Düse und einen Kollektor, die ähnlich sind wie beim FID. Der Kollektor enthält jedoch einen mit Rubidium-Salz (dem "aktiven Element") beschichteten und elektrisch beheizbaren Aluminium-Zylinder. In Anwesenheit dieser thermo-ionischen Quelle werden Stickstoff- und Phosphor-enthaltende organische Moleküle mit hoher Ausbeute erfolgreich ionisiert. Die Ionen werden gesammelt und der entstehende Strom gemessen.

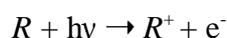
H₂ und Luft sind erforderlich, aber in erheblich geringeren Durchflussraten als bei einem FID. Die Ionisierung in der normalen FID-Weise ist deshalb minimal und das Ansprechen von Substanzen, die keinen Stickstoff oder Phosphor enthalten, sehr gering. Damit ist der Detektor sensitiv und selektiv nur für stickstoff- und/oder phosphorhaltige Verbindungen.



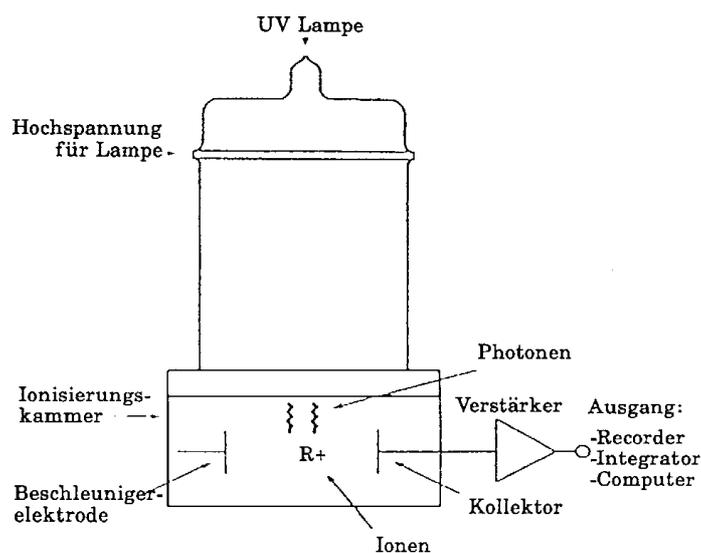
FID-NP

10.3.5.6 Photoionisationsdetektor

Dies sind Ionisationskammern mit eingebauter Strahlungsquelle. Die eingestrahlte UV-Strahlung führt zur Ionisation der zu bestimmenden Substanz.



Die Ionisationsenergie ist dabei stoffspezifisch.



Photoionisationsdetektor (PID)

Molekül	Ion.-Energie (eV)	Molekül	Ion.-Energie (eV)
HCl	12,74	1-Brom-2-Methylpropan	10,09
Cl ₂	11,48	2-Brom-2-Methylpropan	9,98
CH ₄	12,98	1-Brompentan	10,10
Methylchlorid	11,28	HI	10,38
Dichlormethan	11,35	I ₂	9,28
Trichlormethan	11,42	Methyliodid	9,54
Tetrachlormethan	11,47	Diiodmethan	9,34
Ethylchlorid	10,98	Ethyliodid	9,33
1,2-Dichlorethan	11,12	1-Iodpropan	9,26
1-Chlorpropan	10,82	2-Iodpropan	9,17
2-Chlorpropan	10,78	1-Iodbutan	9,21
1,2-Dichlorpropan	10,87	2-Iodbutan	9,09
1-Chlorbutan	10,67	1-Iod-2-Methylpropan	9,18
2-Chlorbutan	10,65	2-Iod-2-Methylpropan	9,02
1-Chlor-2-Methylpropan	10,66	1-Iodpentan	9,19
2-Chlor-2-Methylpropan	10,61	F ₂	15,70
HBr	11,62	HF	15,77
Br ₂	10,55	CFCl ₃	11,77
Methylbromid	10,53	CF ₂ Cl ₂	12,31
Dibrommethan	10,49	CF ₃ Cl	12,91
Tribrommethan	10,51	CHClF ₂	12,45

Molekül	Ion.-Energie (eV)	Molekül	Ion.-Energie (eV)
CH ₂ BrCl	10,77	CFBr ₃	10,67
CHBr ₂ Cl	10,59	CF ₂ Br ₂	11,07
Ethylbromid	10,29	CH ₃ CF ₂ Cl	11,98
1,1-Dibromethan	10,19	CFCl ₂ CF ₂ Cl	11,99
1-Brom-2-Chlorethan	10,63	CF ₃ CCl ₃	11,78
1,3-Dichlorpropan	10,85	CFHBrCH ₂ Br	10,75
1-Brompropan	10,18	CF ₂ BrCH ₂ Br	10,83
2-Brompropan	10,075	CF ₃ CH ₂ I	10,00
1,3-Dibrompropan	10,07	n-C ₃ F ₇ I	10,36
1-Brombutan	10,13	n-C ₃ F ₇ CH ₂ Cl	11,84
2-Brombutan	9,98	n-C ₃ F ₇ CH ₂ I	9,96

10.3.5.7 Nachweisempfindlichkeit S und Linearität L der einzelnen Detektoren

m_q = kleinste noch nachweisbare Menge

$$m_q = \frac{2H_R}{m_E H_P}$$

m_E Absolute Masse der Substanz

H_R Höhe des Grundrauschens

H_P Höhe des Substanzpeaks

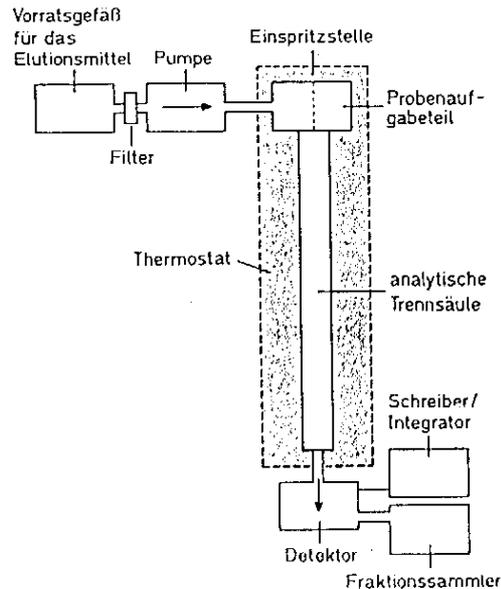
Detektor	m_q	Linearität L
WLD	400 pg/ml Trägergas	10^6
FID	10-100 pg	10^7
FID-NP	0,4-10 pg (N) 0,1-1 pg (P)	10^4
ECD	0,05-1 pg	10^4
PID	1-10 pg	10^7

Zur quantitativen Messung mittels GC wird mit einer externen Kalibrierung, internen Standards sowie mit Aufstockungen gearbeitet.

10.4 Hochdruck/-leistungs-Flüssigkeitschromatographie

(High Performance/Pressure Liquid Chromatography, HPLC)

Das HPLC-Verfahren trennt Substanzen, die in der flüssigen (mobilen) Phase ausreichend löslich sind, in einer mit äußerst feinkörnigem Sorptionsmaterial gefüllten Trennsäule. Die Vorteile gegenüber der Gaschromatographie bestehen darin, dass die Analysenzeiten wesentlich kürzer sind und dass Flüssigkeiten direkt analysiert werden können, da als Transportmedien Flüssigkeiten verwendet werden.

10.4.1 Aufbau

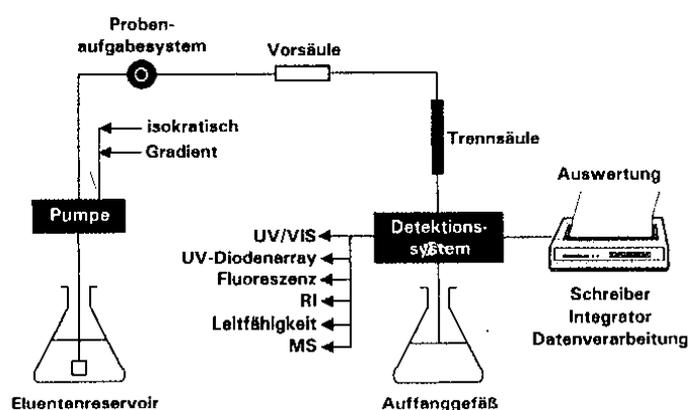
Blockschema eines Hochdruck-Flüssigkeits-Chromatographen

Die wesentlichen Bauelemente eines Flüssigkeitschromatographen bestehen aus dem Reservoir für die mobile Phase (Eluent), der Hochdruckpumpe, der Probenaufgabeeinheit, der thermostatisierten Trennsäule und dem Detektionssystem mit Auswerte- und Ausgabeeinheit.

Vorteile der HPLC sind

- hohe Trennleistung
- kurze Säulen, dadurch geringere Laufzeiten als bei der GC
- das Transportmedium ist flüssig, d.h. flüssige Proben müssen nicht verdampft werden, sondern können direkt als wässrige Phase aufgegeben werden.

Die Trennpartikel in der Trennsäule haben einen Durchmesser von 3 - 10 μm ; der Druck in der Trennsäule beträgt bis zu 300 bar.



Schematische Darstellung eines HPLC-Systems für die Umweltanalytik

10.4.1.1 Elutionsmittel

Das Elutionsmittel übernimmt in der Flüssigkeitschromatographie nicht nur den Transport der zu trennenden Komponenten, sondern tritt mit ihnen auch an der Oberfläche des Sorptionsmittels (stationäre Phase) in Konkurrenz, wodurch Möglichkeiten zur Optimierung und Empfindlichkeitssteigerung des Trennprozesses gegeben sind.

10.4.1.2 Pumpen

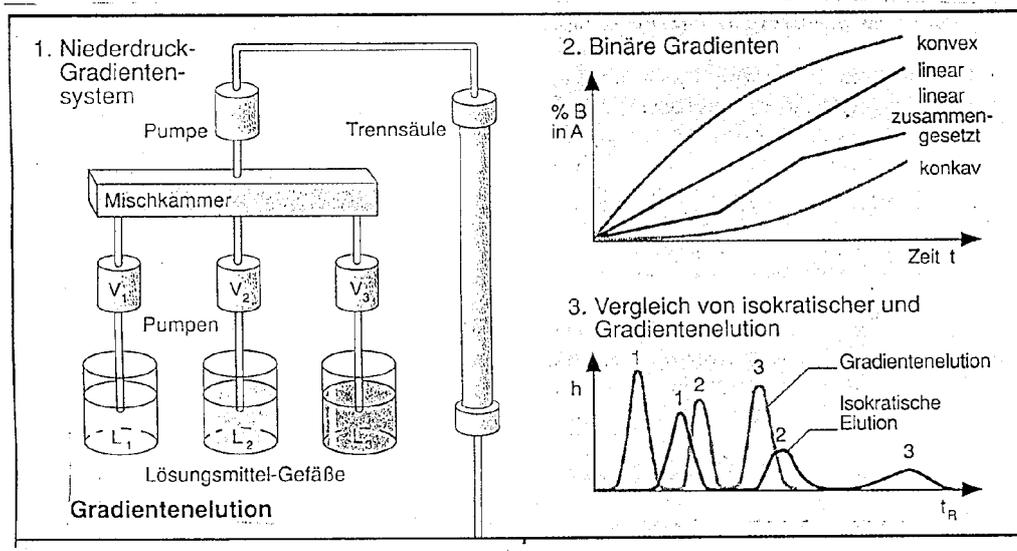
Die HPLC-Pumpen fördern den Eluenten unter hohem Druck (bis 30MPa) bei definierter Flussrate und Zusammensetzung (Kurzhub-Kolbenpumpen, Membranpumpen).

10.4.1.3 Probenaufgabeeinheit

Mit Hilfe der Probenaufgabeeinheit wird eine genau definierte Menge der Probe vor der Trennsäule gegen hohen Druck in den Eluentenstrom dosiert (z.B. 6 Weg-Injektionsventil).

10.4.1.4 Säulenmaterial

Als Säulen-Packmaterial benutzt man Silicagel oder modifizierte Kieselgele, als Eluenten werden organische Lösungsmittel oder Mischungen von unterschiedlicher Polarität (Elutionskraft) eingesetzt, z.B. von Cyclohexan (schwaches Lösemittel) über Ether, Aceton, Methanol bis Wasser und Pufferlösungen (starke Eluenten für Normalphasen). Bei isokratischem Arbeiten werden diese Lösungsmittel gemischt und in das Elutionsmittelreservoir (Vorratsflasche) gegeben. Bei der Gradientenentwicklung können die einzelnen Komponenten (bis zu 4 sind üblich, meist sind es 2), ausgehend von den einzelnen Reservoiren, gemischt werden. Dies wird aufgrund der oft niedrigen Siededrucke gemacht. Begonnen wird mit dem Lösemittel, das langsam durch die Säule transportiert wird, es folgen diejenigen, die schneller transportiert werden. Folge davon ist, dass stark sorbierende Stoffe in vernünftigen Zeiträumen durch die Säule geschleust werden.



Gradientenelution

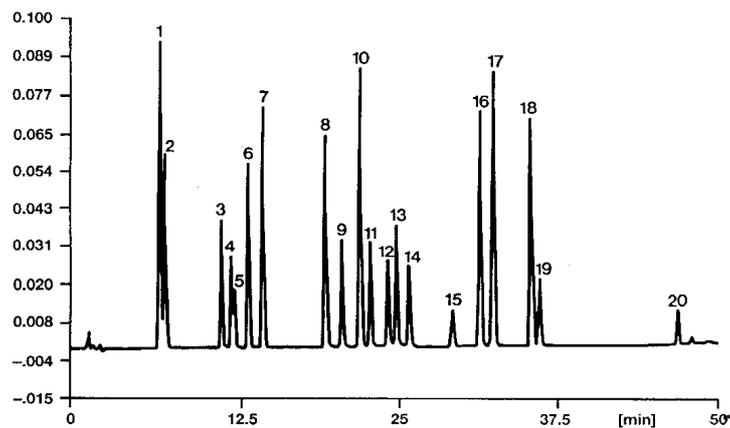
- Alkane
- Tetrachlormethan
- Methylpolysiloxan
- unsymmetrische chlorierte KW
- Phenylpolysiloxan
- Ester
- Ketone
- Aldehyde
- Cyanoalkylpolysiloxane
- Glycole
- niedrige Alkohole
- Wasser



Polarität von Lösemitteln

Polarität von Lösemitteln

Bei der Gelpermeationschromatographie (GPC) erfolgt die Trennung nach Molekülgröße durch poröses Säulenmaterial mit definierten Porengrößen (Siebeffekt). Es besteht ein linearer Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Molmasse und dem Elutionsvolumen innerhalb der oberen und unteren Ausschlussgrenze.

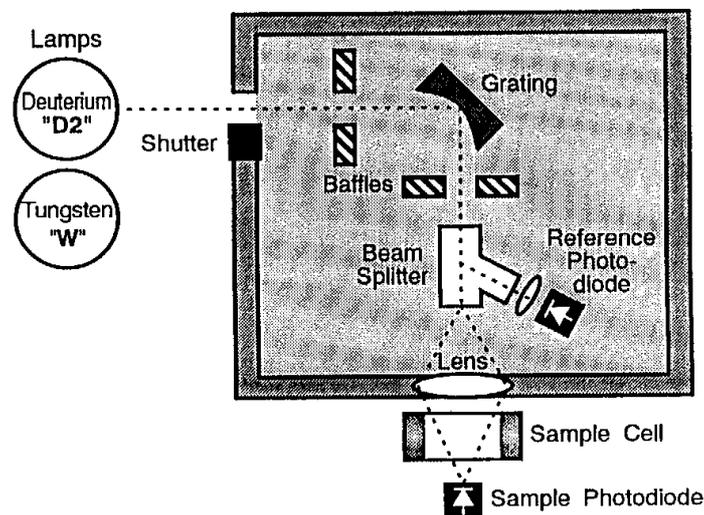


HPLC-Trennung von 20 Pflanzenschutzmitteln durch eine Gradientenelution

10.4.2 Detektoren für HPLC

10.4.2.1 UV/VIS-Photometer

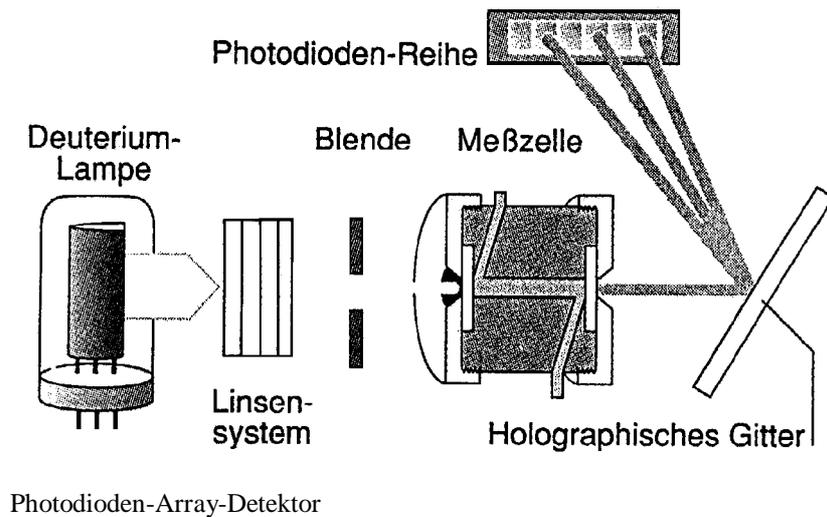
UV/VIS-Photometerdetektoren sind die heute am weitesten verbreiteten HPLC-Detektoren. Sie messen die Absorption des Säuleneluats bei einer oder mehreren festen oder wählbaren Wellenlängen.



Optisches System eines UV/VIS-Detektors

10.4.2.2 Photodiodenarray-Detektor

Die Diodenarrays ermöglichen die Aufnahme von Spektren in so kurzen Zeiten wie 20 ms. Mit entsprechend großer Speicherkapazität kann damit die zweidimensionale "Absorptions-Zeit"-Darstellung eines Chromatogramms durch eine dritte Dimension "Wellenlänge" erweitert werden. Das Chromatogramm wird also simultan bei vielen Wellenlängen beobachtet. Die Zahl dieser Wellenlängen richtet sich nach der Zahl der Photodioden, die in einem Array integriert sind. Sie liegt typisch zwischen 32 und 512 Dioden.

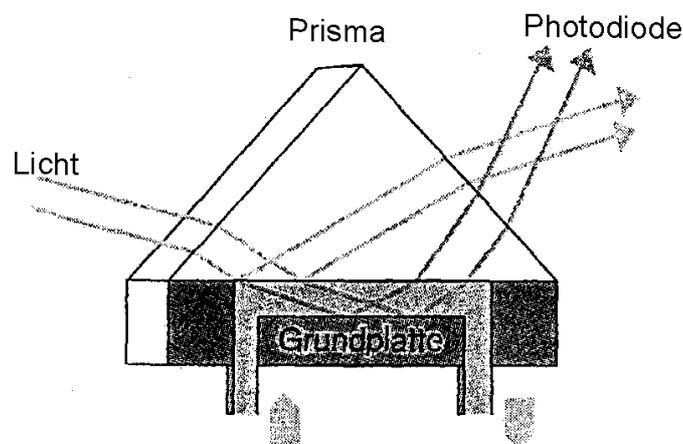


10.4.2.3 Fluoreszenzdetektor

Fluoreszenzdetektoren erlangen zunehmend Bedeutung aufgrund ihrer für gut fluoreszierende Verbindungen sehr hohen Nachweisempfindlichkeit. Als Anregungsquellen werden abhängig vom gedachten Anwendungsbereich Quecksilber- Deuterium- und Xenonlampen verwendet.

10.4.2.4 Brechungsindexdetektor (RI = Refractive Index)

Desweiteren werden als LC-Detektoren in der Prozesschromatographie der universellere Brechungsindex - (RI-) Detektor (Ablenkung eines Lichtstrahles durch Brechungsindex-Änderung), Refraktometer, Leitfähigkeitsdetektoren, Elektrochemische Detektoren sowie Massenspektrometer verwendet.



Typ	Stabilität	Empfindlichkeit	Linearität	Selektivität	Gradiententauglichkeit
RI	mäßig	100 ng	5×10^3	gering	nein
EC	mäßig	10 ng	5×10^3	gut	nein
UV/VIS	gut	10 ng	5×10^3	gut	ja
UV (fest)	sehr gut	1 ng	2×10^4	gering	ja
FL	sehr gut	100 pg	1×10^4	sehr gut	ja

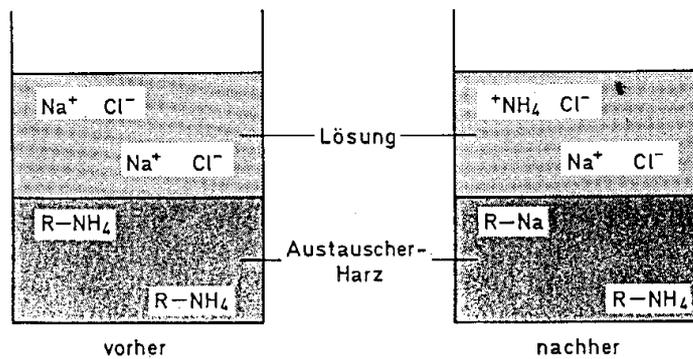
Tabelle: Detektoren für die HPLC

10.5 Ionenchromatographie

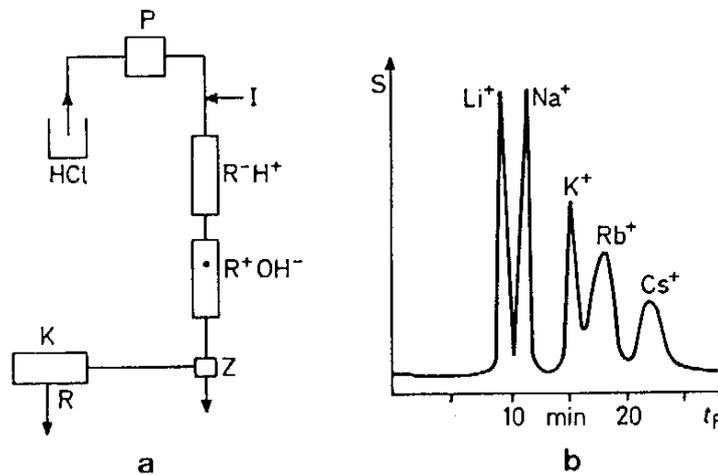
Die Ionenchromatographie stellt eine Variante der Flüssigkeitschromatographie dar, deren Besonderheit in den Säulenmaterialien und in den Detektoren liegt.

Man unterscheidet Einsäulen- und Zweisäulensysteme. Die Zweisäulensysteme enthalten eine Trennsäule und dahinter eine Supressorsäule. Erstere enthält z.B. einen Kationenaustauscher in der H^+ -Form. Als mobile Phase dient dann verdünnte Salzsäure. Enthält die Trennsäule einen Anionenaustauscher mit NH_4^+ -Gruppen in der OH^- -Form, dann dienen Natriumcarbonat- oder Natriumhydrogencarbonatlösungen, welche den Austauscher in die Carbonatform überführen, als mobile Phasen. Die Supressorsäule soll vor dem Detektor Überschüsse an störenden Ionen entfernen. Nach dem Kationenaustausch wird z.B. an einem Anionenaustauscher Cl^- gegen OH^- getauscht, wobei kaum ionisiertes Wasser entsteht. Nach dem Anionenaustausch wird an einem Kationenaustauscher Na^+ gegen H^+ getauscht, wobei durch die Reaktion mit dem Carbonat CO_2 entsteht, welches mit Wasser nur wenig HCO_3^- -Ionen bildet. Statt dieser Säulen werden heutzutage zunehmend Hohlfasermembran-Suppressoren verwendet. Hierin wird das Eluat der Trennsäule im Gegenstromprinzip über eine semipermeable Membran z.B. mit verdünnter Schwefelsäure in Kontakt gebracht, wodurch sich derselbe Effekt wie der letztgenannte ergibt. Als Universaldetektor wird ein elektrischer Leitfähigkeitsdetektor (Durchflusskonduktometer) benutzt.

Mit der Ionenchromatographie können Anionen wie Nitrit, Nitrat, Cyanid, Phosphat, Fluorid, Sulfat und Kationen wie Na^+ , K^+ , Ca^+ etc. quantitativ bestimmt werden.



Ionenaustausch-Gleichgewichte im Batch-Verfahren

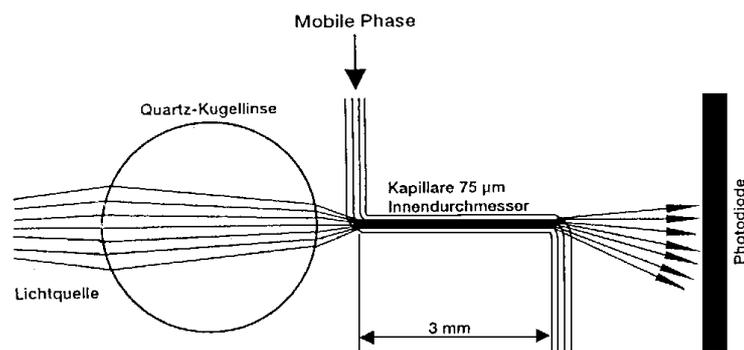
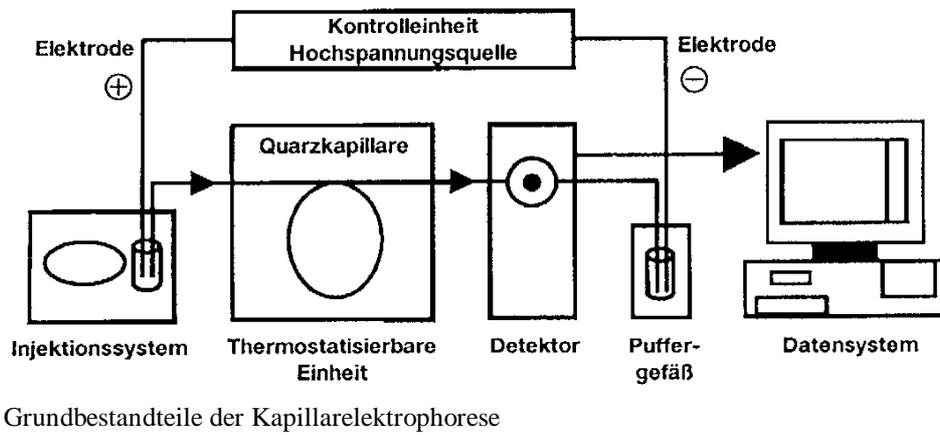
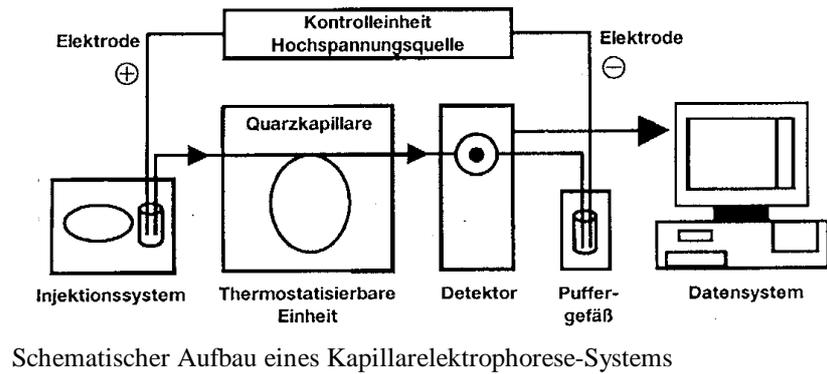
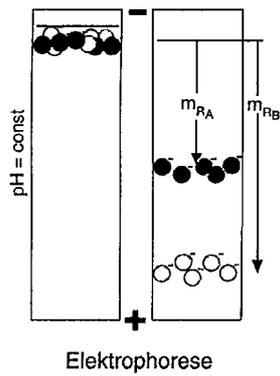


Ionenchromatographisches System mit Trenn- und Supressorsäule

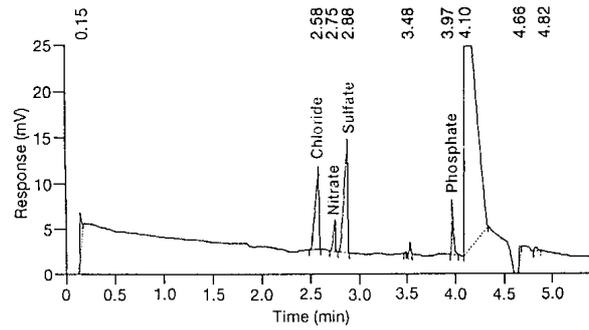
10.6 Kapillarelektrophorese (CE)

Als Elektrophorese bezeichnet man die Wanderung elektrisch geladener Teilchen in einer Lösung unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes, wobei die unterschiedliche Wanderungsgeschwindigkeit der Teilchen zu einer Trennung führt.

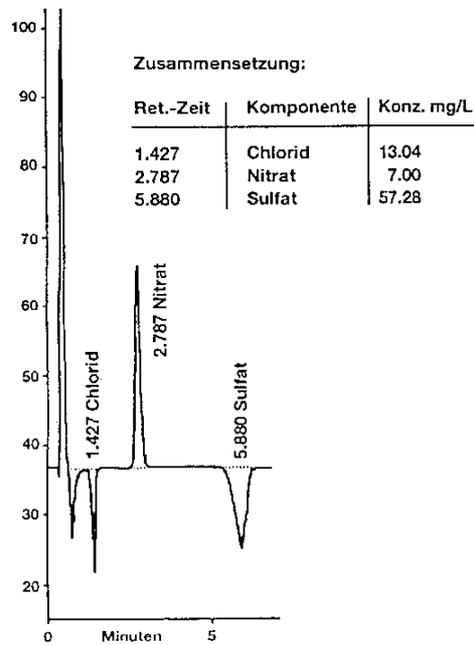
Bei der Kapillarelektrophorese handelt es sich um eine Zonenelektrophorese (Analysensubstanzen mit unterschiedlichem Ladungs-/Masse-Verhältnis, die sich unterschiedlich schnell in getrennten Substanzzonen bewegen). Die Kapillare ist mit einem Puffer mit einer Grundabsorption gefüllt. Befinden sich die Ionen am Spalt des Photometers, wird die Grundabsorption geschwächt und es entsteht ein negatives Signal, welches quantitativ ausgewertet werden kann.



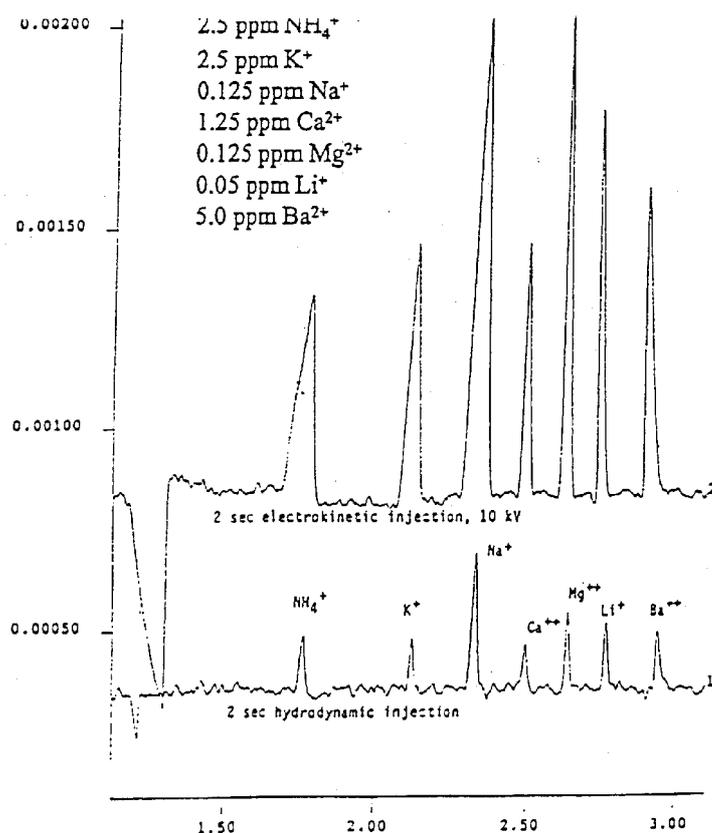
On-column-Detektion in der CE durch Messung der UV-Absorption



Bestimmung von Anionen in einem Flusswasser mit der Kapillarelektrophorese



Anionenbestimmung an einer Trinkwasserprobe



Chromatogramm verschiedener Kationen (Kapillarelektrophorese)

10.7 TOC (Total Organic Carbon)

Der gesamte organische Kohlenstoff (TOC) wird, oft nach Verbrennung oder nasser Mineralisierung - in flüssigen und gasförmigen Proben auch nach UV-Bestrahlung -, durch Bestimmung des entstandenen CO_2 mittels verschiedener Methoden, z.B. IR-Photometrie, Acidimetrie, Coulometrie, Konduktometrie, Potentiometrie oder Gaschromatographie ermittelt. Bei allen TOC-Bestimmungsmethoden werden die organischen Wasserinhaltsstoffe bis zu CO_2 (Kohlendioxid) oxidiert. Da jedoch praktisch sämtliche Wasser- und Abwasserproben Kohlendioxid sowie Carbonate und Hydrogencarbonate in gelöster und teilweise auch in ungelöster Form enthalten, muß dieser anorganisch gebundene Kohlenstoff entweder vor der TOC-Bestimmung eliminiert oder aber gesondert bestimmt werden.

Differenzmethode:

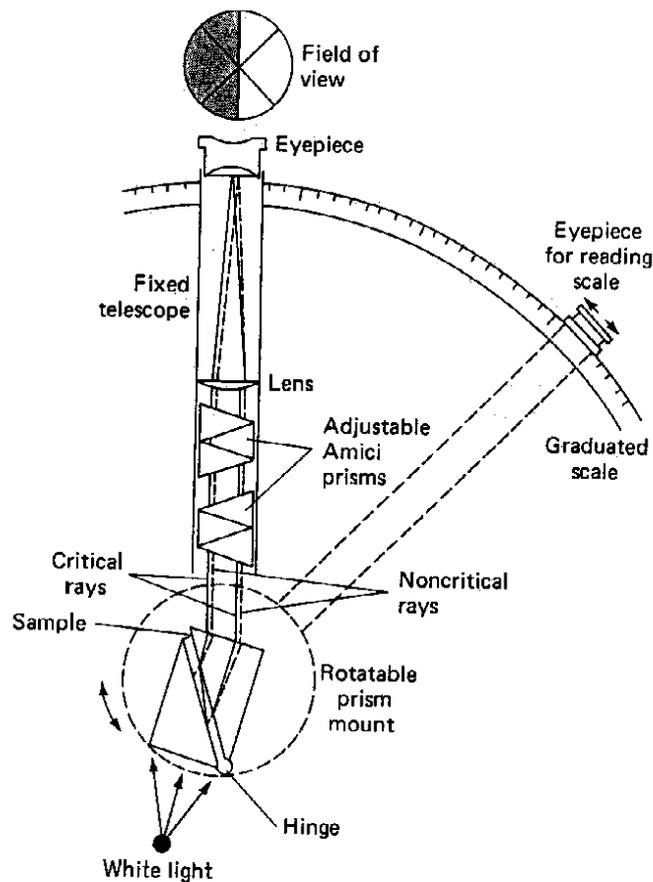
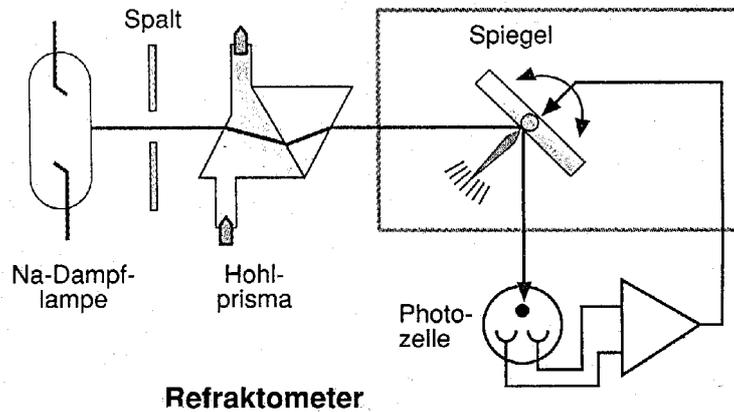
Im Gegensatz zur direkten TOC-Bestimmung, bei der jeweils nur eine Messung der zuvor durch Ansäuern und Belüftung von anorganisch gebundenem Kohlenstoff befreiten Probe erfolgt, sind bei der Differenzmethode stets zwei Messungen erforderlich. Zunächst wird nur der anorganisch gebundene Kohlenstoff (TIC) bestimmt. Anschließend wird dann aus der unbelüfteten Probe die Summe von anorganisch und organisch gebundenem Kohlenstoff ermittelt. Der TOC-Gehalt der Probe errechnet sich dann aus der Differenz aus TC (Total Carbon) und TIC (TOC=TC-TIC).

Summenparameter	Gruppenparameter, z. B.:	Leitsubstanzen, z. B.:
<p>TC Gesamter Kohlenstoff Total Carbon</p> <p>TIC</p> <p>TOC</p> <p>Gesamter anorganischer* Kohlenstoff</p> <p>Gesamter organischer* Kohlenstoff</p> <p>Total Inorganic Carbon</p> <p>DOC</p> <p>Gelöster organischer* Kohlenstoff</p> <p>Dissolved Organic Carbon</p>	<p>Erfassung von in ihrer Konstitution oder Wirkung her gleichartigen Stoffen unter Verzicht auf Differenzierung in Einzelsubstanzen</p> <p>TOX</p> <p>Gesamtes organisches* Halogen</p> <p>DOX</p> <p>Gelöstes organisches* Halogen</p> <p>AOX</p> <p>EOX</p> <p>POX</p> <p>VOX</p>	<p>Erfassung von einzelnen Stoffklassen bzw. Isomergemischen oder eines Einzelstoffes als repräsentative Substanz für die betreffende Stoffklasse</p> <p>Huminstoffe (HUS)</p> <p>Kohlenwasserstoffe (KW; HC)</p> <p>Polycycl. aromat. Kohlenwasserstoffe (PAK; PAH)(PCA)</p> <p>Haloforme</p> <p>Phenole</p> <p>Chlorphenole</p> <p>Polychlorierte Biphenyle (PCB)</p>
<p>CSB (COD)</p> <p>Chemischer Sauerstoffbedarf</p> <p>Chemical Oxygen Demand</p> <p>POC</p> <p>Ungelöster organischer* Kohlenstoff</p> <p>Particulate Organic Carbon</p>	<p>TOX</p> <p>TOCI</p> <p>Gesamtes organisches* Chlor</p> <p>DOX</p> <p>DOCI</p> <p>Gelöstes organisches* Chlor</p> <p>Adsorbierbares organisch gebundenes Halogen</p> <p>Extrahierbares organisch gebundenes Halogen</p> <p>Ausblasbares (purgeable) organisch gebundenes Halogen</p> <p>Flüchtiges (volatile) organisch gebundenes Halogen</p>	<p>Erfassung organ. Stoffe über einen gemeinsamen Strukturbestandteil (z. B. C) oder über die gemeinsame Eigenschaft der Oxidierbarkeit unter O₂-Verbrauch</p> <p>BSB (BOD)</p> <p>Biochemischer Sauerstoffbedarf</p> <p>Biochemical Oxygen Demand</p> <p>VOC</p> <p>Flüchtiger organ.* Kohlenstoff Volatile Organic Carbon</p> <p>* genauer: organisch bzw. anorganisch gebundener Kohlenstoff</p>

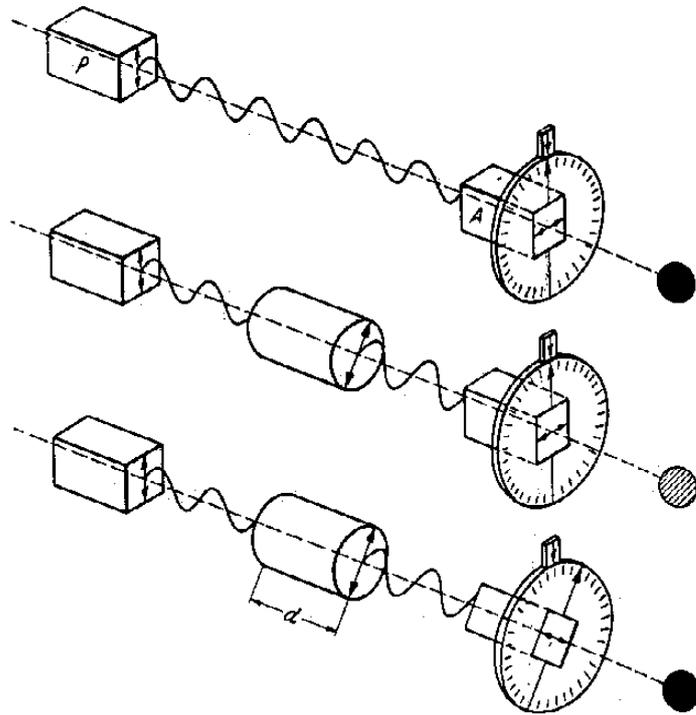
TOC etc.

10.8 Refraktometrie, Polarimetrie

Bei der Refraktometrie wird die Abhängigkeit des Brechungsindex von der Konzentration in Wasser gelöster Stoffe zur Konzentrationsmessung genutzt. (Z.B. zur Bestimmung von Zuckergehalten)



Bei der Polarimetrie wird die Eigenschaft der Zuckermoleküle zur Drehung der Schwingungsebene von Lichtwellen zur Konzentrationsmessung von Zucker (z.B. im Weinbau) genutzt.



Der Polarisationsapparat

Beschreibung des Polarisationsapparates:

Oberes Bild: Einstellung auf gekreuzte Nicols.

Mittleres Bild: Aufhellung des Gesichtsfeldes durch Einführung einer drehenden Substanz.

Unteres Bild: Messung des Drehwinkels durch Drehung des „Analysators“ bis zu erneuter Auslöschung

Polarisation von Licht

Eine Welle ist polarisiert, wenn eine Schwingungsrichtung bevorzugt ist (die Welle schwingt in einer Ebene). Optisch aktive Stoffe drehen die Schwingungsrichtung des hindurchgehenden linear polarisierten Lichts.

Drehwinkel α :

$$\alpha = \alpha_s \frac{l \cdot m}{v_L}$$

$$\frac{m}{v_L} = c$$

$$\alpha = \alpha_s \cdot l \cdot c$$

α_s = spezifische Drehung [(Grad*cm³)/(dm*g)]

l = Lichtweg in der Flüssigkeit

c = Konzentration des optisch aktiven Stoffes

Rohrzucker:	$\alpha_s = 66,4$ rechtsdrehend
Traubenzucker:	$\alpha_s = 52,5$ rechtsdrehend
Fructozucker:	$\alpha_s = -91,9$ linksdrehend

10.9 Literatur

- H. Hein, W. Kunze: Umweltanalytik mit Spektrometrie und Chromatographie; 2., aktualisierte und erweiterte Auflage; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim; 1995
- H.G. Maier: Lebensmittel- und Umweltanalytik; Steinkopff Verlag, Darmstadt; 1990
- H. Daecke: Chromatographie; Verlag Diesterweg/Salle/Sauerländer, Frankfurt am Main, Berlin, München; 1981
- A. Wollrab: Gaschromatographie; Verlag Diesterweg/Salle/Sauerländer, Frankfurt am Main, Berlin, München; 1983
- G. Schwedt: Chromatographische Trennmethode; Thieme Verlag Stuttgart, New York; 1986
- G. Schomburg: Gas Chromatography; VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim; 1990

10.10 Abkürzungsverzeichnis

AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
AES	Atomemissionsspektrometrie
AOX	Adsorbierbare organisch gebundene Halogene
CE	Kapillarelektrophorese
DC	Dünnschichtchromatographie
DOC	Gelöster organischer Kohlenstoff <i>Disolved Organic Carbon</i>
ECD	Elektroneneinfangdetektor, <i>Electron Capture Detector</i>
F-AAS	Flammen-Atomabsorptionsspektrometrie
G-AAS	Graphitrohrfen-Atomabsorptionsspektrometrie
GPC	Gelpermeationschromatographie
FCKW	Fluorchlorkohlenwasserstoffe
FID	Flammenionisationsdetektor
FID-NP	Stickstoff-Phosphor-Detektor
HETP	<i>High Equivalent to a Theoretical Plate</i>
HKL	Hohlkathodenlampe
HS-GC	Headspace-Gaschromatographie, Dampfraum-Gaschromatographie

HPLC	Hochleistungs/druckflüssigkeitschromatographie, <i>High Performance/Pressure Fluid Chromatography</i>
IC	Ionenchromatographie
ICP-AES	Atomemissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma
ICP-MS	Plasmaemissions-Massenspektrometrie
IR	Infraroter Spektralbereich
KW	Kohlenwasserstoffe
LC	Flüssigkeitschromatographie, <i>Liquid Chromatography</i>
LLC	Flüssig-flüssig-Chromatographie, <i>Liquid-Liquid Chromatography</i>
LSC	Flüssig-fest-Chromatographie, <i>Liquid-Solid Chromatography</i>
MS	Massenspektrometrie
MSD	Massenselektiver Detektor
PAK	Polyaromatische Kohlenwasserstoffe
PID	Photoionisationsdetektor
PC	Papierchromatographie
POC	Ungelöster organischer Kohlenstoff, <i>Particulate Organic Carbon</i>
RI	Refraktionsindex
RP	Reversed Phase
SFE	Supercritical <i>Fluid Extraction</i>
TC	Gesamter Kohlenstoff, <i>Total Carbon</i>
TIC	Gesamter anorganischer Kohlenstoff, <i>Total Inorganic Carbon</i>
TOC	Gesamter organischer Kohlenstoff, <i>Total Organic Carbon</i>
UV	Ultravioletter Spektralbereich
VIS	Sichtbarer (<i>Visible</i>) Spektralbereich
VOC	Flüchtiger organischer Kohlenstoff, <i>Volatile Organic Carbon</i>
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor

11 MESSUNG IONISIERENDER STRAHLUNG UND STRAHLENSCHUTZ

11.1 Grundlagen

Ionisierende Strahlungen sind energiereich genug, aus den Atomen der Materie, in der sie absorbiert werden, Elektronen abzuspalten. Direkt ionisierende Strahlungen sind elektrisch geladene Korpuskularstrahlen, d.h. Elektronen (Betastrahlen), Alphastrahlen, schnelle Protonen und Ionenstrahlen. Indirekt ionisierende Strahlungen werden über die durch sie beim Absorptionvorgang ausgelösten Teilchen wirksam, z.B. schnelle Neutronen und Quantenstrahlung (wie Röntgen- und Gammastrahlen). Zur Bildung eines bei der Ionisation entstehenden Ionenpaares ist im Mittel eine Energie von 34 eV erforderlich. Die Dosis 1 Gy (Gray) erzeugt in 1 kg Wasser $1,8 \cdot 10^{17}$ Ionenpaare. Die ionisierten Atome verändern, insbesondere wenn sie in organische Makromoleküle eingebaut werden, nachhaltig deren chemische Eigenschaften (Röntgen- und Gammaphotographie, Radiochemie, Krebstherapie, Sterilisation von Lebensmitteln, etc.). Für ihre technische und medizinische Anwendung ist immer eine quantitative Dosierung Voraussetzung. Da der Mensch kein Sinnesorgan für ionisierende Strahlung besitzt, müssen dafür entsprechende Nachweismethoden bzw. Messgeräte eingesetzt werden.

Die vielfachen physikalischen, chemischen und biologischen Wirkungen ionisierender Strahlungen können grundsätzlich zur Messung ihrer Quantität bzw. Qualität (Energie) verwendet werden.

Die wichtigsten Anwendungen basieren dabei hauptsächlich auf der Ionisation in Luft und Gasen, der Fluoreszenzanregung sowie den fotografischen Wirkungen.

Strahlenwirkung	wichtigste dosimetrische Anwendung
Ionisation in Luft und Gasen	Standard- und praktische Dosimetrie in Medizin und Kerntechnik
Veränderung der Leitfähigkeit von Halbleitern	dosimetrische Spezialanwendung und Spektrometrie
Fluoreszenzanregung	Szintillationszähler
Beeinflussung der Phosphoreszenz- und Lumineszenzeigenschaften von Festkörpern	Strahlenschutz und medizinische Dosimetrie
photographische Wirkung	Film dosimetrie im Strahlenschutz
Verfärbung von Stoffen	Messung hoher Dosen
Bildung freier Radikale langlebiger Zentren	Messung hoher Dosen
Freisetzen von Exoelektronen	Messung kleiner Dosen
Erwärmung der die Strahlung absorbierenden Materie	Standarddosimetrie, Bestimmung von Dosisseinheiten
biologische Wirkungen	Vergleich mit physikalischen Dosimetern und Unfalldosimetrie

Tabelle.: Für die Strahldosimetrie benutzte Strahlenwirkung und ihre Hauptanwendungsgebiete

11.2 Dosimetrie

Das Ausmaß der Strahlenwirkung kann heute relativ einfach mit dosimetrischen Messverfahren ermittelt werden. Die Energiedosis ist definiert als

$$D = dW_D/dm = dV \cdot 1/\rho$$

Dabei ist dW_D der Teil der Energie, welcher durch die Strahlung auf die Masse dm mit der Dichte ρ und dem Volumen dV übertragen wird. Die seit 1986 gültige SI-Einheit ist das Gray (Gy):

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg} = 2,38 \cdot 10^{-4} \text{ cal/g}$$

Die Ionendosis

$$J = dQ / dm = dQ / dV \cdot 1/\rho$$

gibt die elektrische Ladung dQ der durch Strahlung in 1,293 mg Luft gebildeten Ionen eines Vorzeichens an. Die Einheit ist das Coulomb/Kilogramm (C/kg), welches die bis 1985 gültige Einheit Röntgen (R) ablöste:

$$1 \text{ C/kg} = 3,78 \cdot 10^3 \text{ R.}$$

Die Äquivalentdosis H ist eine im Strahlenschutz relevante Größe. Als Rechengröße stellt sie eine Risikobewertung für die verschiedenen Teilchenarten und -energien dar:

$$H = D \cdot q$$

q ist der physiologische Bewertungsfaktor, dieser ist für γ -, Röntgen- und β -Strahlen gleich 1 zu setzen, dagegen für Neutronen ca. 10 und α -Teilchen etwa 20 (α -Strahlen geben ihre gesamte Energie im Körper ab!). Zur Unterscheidung von der Energiedosis D drückt man die Äquivalentdosis H in der SI-Einheit Sievert (Sv) aus (bis 1985: rem):

$$1 \text{ Sv} = 100 \text{ rem}$$

11.3 Strahlenphysikalische Grundlagen

Zerfallsgesetz: $N = N_0 \cdot \exp(-\lambda \cdot t)$ $\lambda =$ Zerfallskonstante

"Zeitliche Abnahme der Anzahl eines bestimmten Nuklidtyps".

Die Aktivität der Menge eines Radionuklides, die N Atome zur Zeit t enthält, entspricht der Umwandlungsrate (Zerfallsrate):

$$A = dN/dt.$$

Die bisher gebräuchliche Einheit Curie (Ci) ist 1986 ersetzt worden durch die SI-Einheit (s^{-1} der Becquerel (Bq)):

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq (Zerfälle/Sekunden) oder } 1 \text{ Bq} = 2,7 \cdot 10^{-11} \text{ Ci}$$

Die Aktivität A nimmt wie N zeitlich exponentiell ab.

Die Quellstärke (Emissionsrate) ist der Quotient aus dem Erwartungswert dN_a der Anzahl der im Zeitintervall dt aus einer Strahlenquelle austretenden Teilchen oder Photonen und diesem Intervall:

$$B = dN_a/dt$$

Die Halbwertszeit ist diejenige Zeitspanne, in der die Anzahl der anfangs vorhandenen Atome durch radioaktive Umwandlung auf die Hälfte abnimmt:

$$\text{HWZ} = \ln 2 / \lambda$$

$\lambda =$ Zerfallskonstante des Radionuklides, siehe Zerfallsgesetz.

Die Halbwertszeit ist eine für jedes Nuklid charakteristische Kenngröße.

Radionuklid	E_{\max} (MeV) β	E_{\max} (MeV) γ	HWZ	Γ_{δ} (Gy m ² h ⁻¹ Bq ⁻¹)	Hauptanwendung
Kobalt C-60	-	1,33	5,3 a	$3,2 \times 10^{-10}$	Materialprüfung und Medizin
Strontium Sr-90	0,53	-	28 a	-	Dickenmessung
Technetium Tc-99m	0,20	0,14	6 h	$1,5 \times 10^{-12}$	Medizin, Diagnostik

Radionuklid	E_{\max} (MeV) β	E_{\max} (MeV) γ	HWZ	Γ_{δ} (Gy m ² h ⁻¹ Bq ⁻¹)	Hauptanwendung
Jod J-123	-	0,159	13,2 h	- 1,6 x 10 ⁻¹²	Medizin, Diagnostik Medizin, Therapie
Jod J-131	0,61	0,64	8,1 d	5,4 x 10 ⁻¹²	Medizin (Schilddrüsentest)
Caesium Cs-137	0,52	0,66	30 a	8,0 x 10 ⁻¹²	Materialprüfung, Medizin
Iridium Ir-192	0,67	0,32	74 d	2,35 x 10 ⁻¹¹	Materialprüfung, Medizin
Gold Au-198	0,96	0,41	2,7 d	5,4 x 10 ⁻¹²	Medizin (Therapie)

Tabelle.: Auflistung einiger Radionuklide

Die Standard-Energiedosisleistung für Gammastrahlung errechnet sich aus der Aktivität A und dem Abstand r von der Quelle:

$$D_s = A \cdot \Gamma_{\delta} / r^2$$

Γ_{δ} = Dosisleistungskonstante (früher Gammastrahlenkonstante Γ) mit der SI - Einheit Gy m² s⁻¹ Bq⁻¹.

Mit Hilfe dieser nützlichen Beziehung läßt sich unter bestimmten Voraussetzungen bei bekannten Daten der Quelle die Ortsdosisleistung dH/dt (entspricht im wesentlichen D_s) bestimmen.

Kontamination: $Ko = A/F$ [Bq/m²]

"Aktivität bezogen auf ein bestimmtes Flächenelement F "

Röntgenenergie: $E_{\text{kin}} = e \cdot U = h \cdot f_{\text{max}}$ [ev]

f_{max} ist die maximal mögliche Frequenz (minimale Wellenlänge) der Röntgenstrahlung, die bei Abbremsung der mit der Röhrenspannung U beschleunigten Elektronen durch "schwere" Kerne (hohes Z = Kernladungszahl) auftreten kann. Man unterscheidet:

- Bremsstrahlung (kontinuierliches Spektrum) durch Wechselwirkung mit Kernen
- Charakteristische Strahlung (diskrete Linien) durch Übergänge vom angeregten zum Grundzustand des Atoms.

Ausbreitungsgesetz (Punktstrahler mit schwacher Materie):

$$\text{Zählrate } I = I(r^{-2})$$

Zum Beispiel bei Abstand a von der Quelle gilt für die Intensität der empfangenen Strahlung:

$$I(2a) = 1/4 I(a), I(3a) = 1/9 I(a), \text{ etc.}$$

Schwächungsgesetz:

$$I = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot x) \quad \text{Zählrate in s}^{-1} \text{ (oder cps)}$$

"Beschreibt die hinter durchstrahlter Materie der Dicke x noch austretende Strahlintensität I (Eintritt: I_0) bei engem Strahlenbündel und nicht zu großen Schichtdicken sowie monochromatischer Strahlung".

μ = linearer Absorptionskoeffizient in cm⁻¹
 $\mu_m = \mu/\rho$ = Massenabsorptionkoeffizient in cm²/g
 $b \cdot q \cdot x$ = Flächendichte, Massenbelegung in gr (cm²)

Halbwertsdicke, Zehntelwertdicke:

$d_{1/2}$ entspricht $I/I_0 = 1/2$, $d_{1/10}$ entspricht $I/I_0 = 1/10$.

Die Schwächung hängt ab von der Strahlerenergie E_γ und der Kernladungszahl Z des Absorbermaterials.

Beispiel:

Co-60 (1,33 MeV):	$d_{1/10}$ (in Wasser)	= 42 cm
	$d_{1/10}$ (in Blei)	= 3,6 cm
Cs-137 (0,66 MeV):	$d_{1/10}$ (in Wasser)	= 30 cm
	$d_{1/10}$ (in Blei)	= 1,95 cm

Die physikalischen Abschwächungsmechanismen überwiegen mit steigender Energie als:

1) Photoeffekt	2) Comptonstreuung	3) Paarbildung
niedrige Ablösearbeit	mittlere Energie	größere Energie über 1,2 MeV
	elastischer Stoß mit einem Elektron	Ruhemasse überschritten → e^- , p -Zerfall

Faustregel: (3B-Regel)

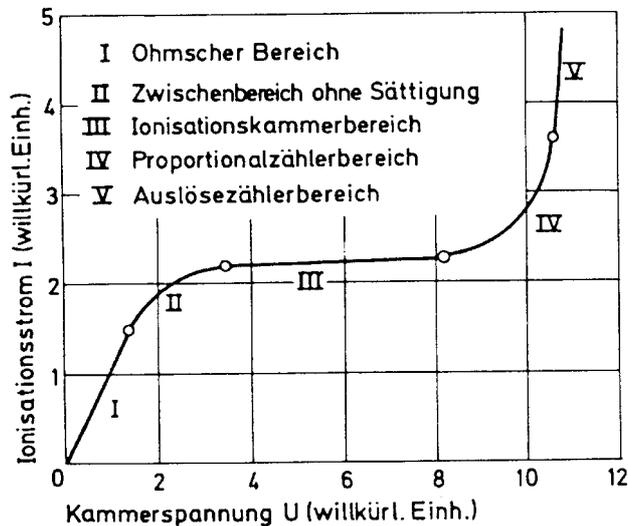
- α -Strahlung hat geringe Reichweite wegen Absorption der gesamten Energie ("Blatt" Papier als charakteristische Absorptionslänge).
- β -Strahlung bewirkt starke Streueffekte. Mittlere Reichweite ("Buch").
- Röntgen, Gamma-Strahlung wird stets geschwächt, nicht absorbiert. Exponentialgesetz für Intensitätsabnahme. Weglänge "Bibliothek" für Absorptionsprozesse.
- Neutronenstrahlung wird durch leichtes Material (Bor/Cadmium) abgebremst bzw. langsame (thermische) Neutronen eingefangen

Strahlentyp:	empfohlenes Absorbermaterial:
α	Papier, Pappe
β	Alu, Holz, PMMA-Glas (nicht Pb)
γ , Röntgen	Blei, Beton (hohes μ, g)
Neutronen	Wasser, Paraffin (elastische Stöße)

11.4 Messverfahren

Den Ionisationseffekt in Gasen nutzen Ionisationskammern aus, in denen sich bei einer bestimmten Kammerspannung ein nur von der Dosisleistung abhängiger Strom einstellt. In Proportionalzählrohren ist der Messstrom proportional der Ionisierung durch die einfallende Strahlung. Im Geiger-Müller Zählrohr und Funkenzählern werden durch jede primäre Ionisation in der Kammer Entladungsstöße erzeugt (im Auslösebereich):

Meßeﬀekte, Meßverfahren und Geräte



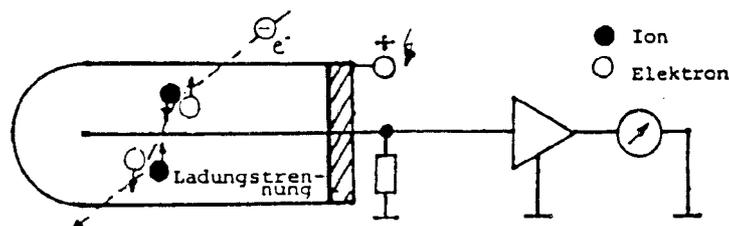
Strom-Spannungscharakteristik gasgefüllter Spannungsdetektoren

Halbleiterdetektoren in Form von Silizium- oder Germaniumdioden funktionieren ähnlich wie gasgefüllte Ionisationskammern und messen die spektrale Verteilung der Strahlenquanten. Die strahlungsbedingte Leitfähigkeitsänderung in CdS-Kristallen wird für dosimetrische Messungen eingesetzt.

In Szintillationszählern (NaJ-Kristalle) werden durch Strahlung Lichtblitze von kurzer Dauer erzeugt, die mittels eines Photomultipliers in ein Stromsignal umgesetzt werden. Hauptanwendung ist die Bestimmung der Quellstärke von Präparaten. Weitere Nachweismethoden für vorwiegend dosimetrische Zwecke sind Lumineszenzdetektoren (z.B. LiF, CaF₂), Verfärbungs- und Filmdosimeter sowie das (chemische) Fricke-Dosimeter zur Absolutbestimmung der Energiedosis D im Bereich 10 Gy bis 10 kGy.

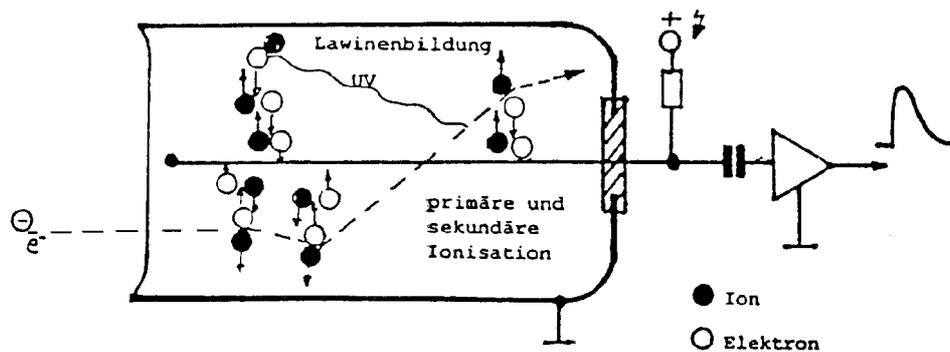
11.4.1 Ionenkammer (Ionisationskammer)

Die Strahlung ionisiert ein Gas; Ionen und Elektronen fliegen unter der Wirkung eines elektrischen Feldes zu den Elektroden. Der durch die gesammelten Ladungen gebildete Strom wird verstärkt und gemessen. Er ist um so größer, je energiereicher das eintretende Teilchen war, je mehr Ladungen getrennt und gesammelt wurden.



Auslösezählrohr (Geiger-Müller-Zählrohr)

Durch geeignete Wahl von Gasdruck und Spannung wird den Elektronen, die im Gas durch Strahlung freigesetzt wurden, soviel Energie zugeführt, dass sie ihrerseits das Zählgas zu ionisieren vermögen. Jedes Primärteilchen erzeugt selbst und sekundär durch Anregung entstehender UV-Quanten weitere Ladungsträger, wodurch eine Lawinenbildung ("Gasverstärkung") und ein starker Strompuls entsteht. Hierdurch wird eine Energiemessung der Strahlungsteilchen unmöglich, denn jedes Teilchen, das in das Zählrohr gelangt, löst einen gleich großen Impuls aus.

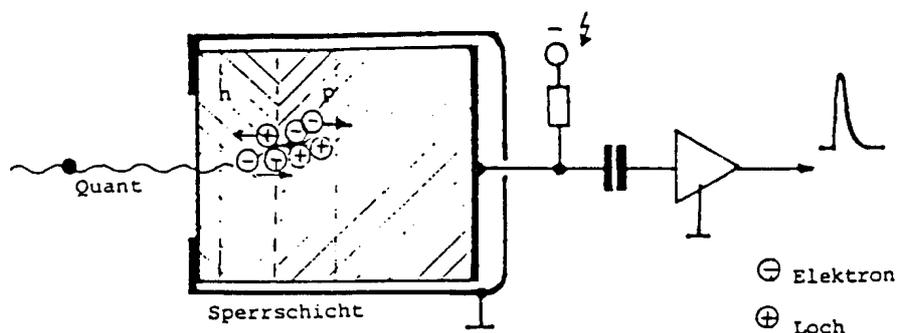


Auslösezählrohr

11.4.2 Halbleiterdetektor

Durch Strahlung werden in der Sperrschicht einer Halbleiterdiode, wenn sie nahe genug an der Oberfläche liegt, auch durch Alphateilchen, Ladungen getrennt. Unter der Wirkung der angelegten Sperrspannung wandern Elektronen und Löcher zu den jeweiligen Kontaktierungen und verursachen im äußeren Schaltkreis einen Strompuls, dessen Größe nun wieder abhängig von der Menge der getrennten Ladungen sowie der Energie der Strahlung ist. In besonders tiefen Sperrschichten (cm) können auch Gammaquanten mit zufriedenstellender Wahrscheinlichkeit nachgewiesen werden.

Die Gammaskopie mit einem Halbleiterdetektor ist heute ein genaues Verfahren, bestimmte Radionuklide auch in kleinsten Konzentrationen nachweisen zu können.

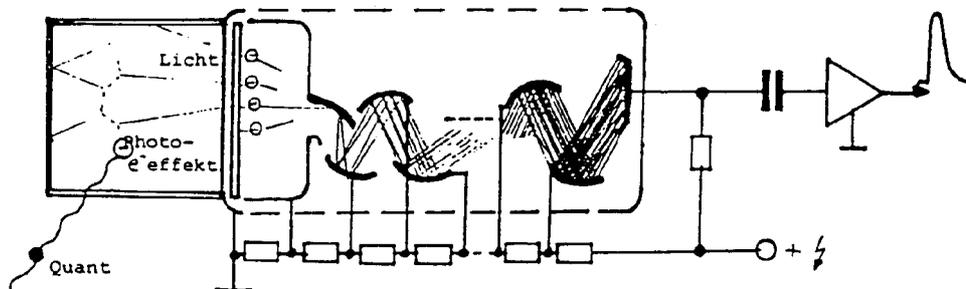


Halbleiterdetektor

11.4.3 Szintillationszähler

Strahlung hebt Elektronen der Moleküle eines "Szintillators" (anorganischer Kristall sowie flüssige oder feste leuchtfähige organische Verbindungen) auf höhere Niveaus ("Anregung"). Beim Zurückfallen in den Grundzustand wird elektromagnetische Strahlung emittiert, z.T. im sichtbaren Gebiet. Diese Lichtimpulse lösen in der Photokatode eines "Sekundärelektronenver-

vielfachers" Elektronen aus, die dann von "Dynode" zu Dynode ihre Zahl vervielfachen und auf der Anode einen starken Puls erzeugen. Da die Zahl der jeweils erzeugten Lichtblitze proportional der Energie der einfallenden Strahlenteilchen ist, ist auch hiermit eine Energiemessung möglich.



Szintillationszähler

Ionisieren Teilchen selbst nicht, wie z.B. Neutronen, so lassen sie sich mit den oben genannten Detektoren wie auch in Photoschichten, Nebel- und Blaskammern nur nachweisen, wenn Sie bei Wechselwirkungen mit dem Material des Detektors sekundär geladene Teilchen auslösen, die ihrerseits nun durch Ionisation Gasentladungen, Lichtblitze, Silberkeime etc. entstehen lassen.

Die Zahl der Impulse pro Zeiteinheit, also die Zählrate, die ein Zählrohr, ein Szintillationsmesskopf oder ein Halbleiter liefert, ist ein Maß für die Intensität der Strahlung, z.B. für die Zahl der Teilchen pro Sekunde, die den Detektor zum Ansprechen bringen. Um nun die Zahl der Detektorimpulse feststellen zu können, werden Zählgeräte eingesetzt. Mit ihnen läßt sich die Zahl der Impulse in einer bestimmten Zeit digital messen oder auch analog an einem Zählratenmesser in Impulse/min ("ipm") bzw. Impulse/s ("ips") ablesen.

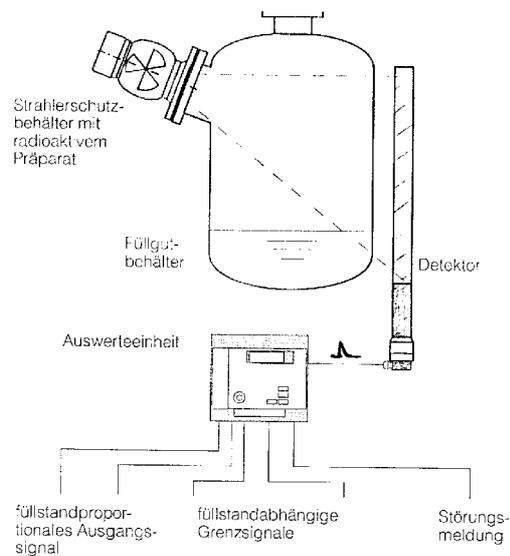
Die Möglichkeit einer Messung der Teilchenenergie hängt von der Art des verwendeten Detektors ab, und es ist eine Eichung erforderlich.

Ein Zählgerät kann folgende elektronische Komponenten enthalten:

1. Spannungsversorgung
2. Verstärker
3. Diskriminator
4. Impulszähler (Scaler)
5. Zeitzähler (Timer)
6. Zählratenmesser (Ratemeter).

Im Personenschutz hauptsächlich eingesetzt werden Stabdosisimeter in der Ausführungsform Taschen- oder Füllhalterdosisimeter sowie Fingerringdosisimeter. Sie erlauben am Arbeitsplatz für den Träger die Ermittlung der Energiedosis D bzw. Äquivalentdosis H . Diese wird ermittelt über den Entladungszustand einer luftgefüllten Kammer. Die anfängliche Aufladung entspricht einer Nullsetzung des Stabdosisimeters. Der Entladezustand im Betrieb wird mittels Einfadenelektrometer abgelesen. Der auftretende Ionisationsstrom ist proportional der Ionendosis. Das Fingerringdosisimeter arbeitet meistens nach dem Thermolumineszenzprinzip, wobei bestimmte Materialien (LiF , CaF_2 , CaSO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) durch ionisierende Strahlen angeregt werden (Energiespeicherung). Bei Erwärmung wird ein Teil der hierbei wieder freiwerdenden Energie als Thermolumineszenzlicht emittiert und gemessen.

Eine in der Industrie oft benutzte Anwendung ist die Füllstandsmessung mit Gammastrahlung. Hierbei wird durch den Tank- oder Siloinhalt hindurchtretende Strahlung je nach Füllhöhe unterschiedlich stark abgeschwächt.



Aufbau eines radiometrischen Messsystems

Der gegenüberliegende Detektor besteht aus einem Szintillationsstab mit Photomultiplier. Die elektronische Auswerteeinheit (Messumformer) wandelt das Detektorsignal in ein normiertes Ausgangssignal (10V bzw. 0/4 - 20 mA) um. Als Strahlungsquellen finden Cs-137 und Cs-60 Verwendung.

Der Hauptvorteil radiometrischer Messsysteme liegt in ihrer berührungslosen Arbeitsweise. Sie bieten sich als Lösung an, wenn aggressive Medien, hohe Drücke und Temperaturen vorliegen oder die Messstelle nicht oder schlecht zugänglich ist.

11.5 Strahlenbelastung

a) Natürliche Strahlenbelastung setzt sich zusammen aus:

- Höhenstrahlung (kosmische Strahlung durch Weltraumpartikel, Sonnenwind). Weitgehender Schutz durch das Magnetfeld der Erde und die Atmosphäre, höhenabhängig (Flugzeug, hohe Berge). Mittlere Belastung ca. 0,4 - 0,6 mSv/a.
- Erdstrahlung aus U, Th, K⁴⁰ (Ton)- Nukliden und ihre Zerfallsreihen. Im Bayerischen Wald, z.B. bis 1,8 mSv/a, über Kalkgestein ca. 0,2 mSv/a. Baustoffe unterscheiden sich ebenfalls stark in ihrer natürlichen Radioaktivität (s. Tabelle). Richtwert ca. 0,5 mSv/a für mittlere Belastung.
- Innere Strahlung durch Stoffwechsel, Radonbelastung in Atemluft bis max. 1 mSv/a. Zusätzlich K-40, C-14 über Boden bzw. Nahrungskette mit partieller Speicherung im Körper. Richtwert ca. 0,2 bis 1,3 mSv/a für mittlere Belastung.

Faustregel: in der Summe = 1 bis 2 mSv/a (Aufgliederung siehe Tabelle)

b) Dosisgrenzwerte für Arbeits- und Umweltbereich:

Nach Empfehlung der internationalen Strahlenschutzkommission (ICRP) für ein "medizinisch akzeptables Risiko"(Strahlenschutzverordnung vom 01.08.2001):

- Bevölkerung: 1,0 mSv/a
- Berufsbereich: 20 mSv/a
- Dosis für's Berufsleben: 20 mSv/a)

11.6 Strahlenschutz

Maßgeblich für den gesetzlichen Strahlenschutz ist die Anwendung der neuesten Strahlenschutzverordnung (StrlSchV) in der EU- harmonisierten Fassung vom 01.08.2001 (EU-Richtlinie 96/29).

Die von der ICRP empfohlenen Grenzwerte wurden in die StrlSchV übernommen. Es handelt sich hierbei um Eckdaten, bezogen auf den Ganzkörper. Bei partieller Bestrahlung bzw. Exposition sind die unterschiedlichen Strahlungsempfindlichkeiten der entsprechenden Körperpartien durch vorgegebene Wichtungsfaktoren rechnerisch zu berücksichtigen.

Die Strahlendosis sollte möglichst über einen größeren Zeitraum verteilt werden ("Streckung"), damit die physiologische Erholungsfähigkeit des Körpers ausgenutzt werden kann. Spitzenbelastungen sind tunlichst zu vermeiden!

Beschäftigte sind einzuteilen in 3 Gruppen:

- berufliche strahlenexponierte Personen:

Kategorie A:	Dosis 6,0 mSv/a
Kategorie B:	$1,0 \leq \text{Dosis} \leq 6,0$ mSv/a
- Sonstige Personen der Bevölkerung: Dosis < 1,0 mSv/a

Strahlenschutzgrundsätze:

- 1) Jede unnötige Strahlen-Exposition muß vermieden werden.
- 2) Jede unvermeidbare Strahlen-Exposition muß so gering wie möglich sein.

Inkorporationsgrenzwerte (StrlSchV vom 30.06.1989):

Insbesondere für offene gasförmige Radionuklide bedeutsam wird eine innere effektive Dosisleistung von maximal 0,3 mSv/a angegeben, die sich an oben genannten Grenzwerten orientiert, wobei zusätzlich Speichereffekte, Verweilzeiten und die Gefahrenklasse des jeweiligen Strahlertyps bzgl. des menschlichen Körpers eingehen.

Für die Radiotoxizität werden 4 Gefahrenklassen unterschieden:

- 1) **sehr hoch:** z.B. Plutonium-239, Americium-241 (Freigrenze = 5 kBq)
- 2) **hoch:** z.B. Kobalt-60, Jod-131 (Freigrenze = 50 kBq)
- 3) **mittel:** z.B. Nickel-63, Cäsium-137, C-14 (Freigrenze = 500 kBq)
- 4) **niedrig:** z.B. Tritium, Uran-238 (Freigrenze = 5 MBq)

Strahler mit Aktivitäten oberhalb der 1-fachen Freigrenze bedürfen der Genehmigung auf Umgang. Im anderen Falle unterliegen Anschaffung und Betrieb der Quelle nicht mehr der Anzeige- bzw. Meldepflicht beim Gewerbeaufsichtsamt (StrlSchV vom 01.08.2001).

Neue Strahlenschutzverordnung ab 01.08.2001

Schwerpunkte

- Neues Schutzziel Umwelt
- Neues Dosiskonzept
- Neue Dosisgrenzwerte / Strahlenschutzbereiche
- Beibehaltung der Grenzwerte für Organdosen
- Beibehaltung der Berufslebensdosis 400 mSv (10 mSv/a)
- Zutritt zu Kontrollbereichen
- Erneuerung des Fachkundenachweises

Schwerpunkte RöV

- Gültigkeitsbereich der RöV
- § 2a Rechtfertigung
- Erreichbarkeit des Strahlenschutzbeauftragten
- Störstrahler
- Rasterelektronenmikroskope mit EDX, WDX
- Aufgaben, Befugnisse
- § 18 RöV Sonstige Pflichten des Strahlenschutzverantwortlichen

Schwerpunkte StrlSchV

- Strahlenschutzanweisung
- keine Anzeigen mehr (entweder frei oder Genehmigung)
- Strahlenbelastung durch natürliche radioaktive Stoffe
- Strahlenbelastung durch Umweltstrahlen
- Fremdhandwerker, Reinigungspersonal §15
- Freigabe
- Sicherheitstechnische Auslegung von Anlagen und Einrichtungen (Abschnitt 5, §50ff, StrlSchV)

Genehmigungsfreier Umgang

§ 8 Genehmigungsfreier Umgang; genehmigungsfreier Besitz von Kernbrennstoffen

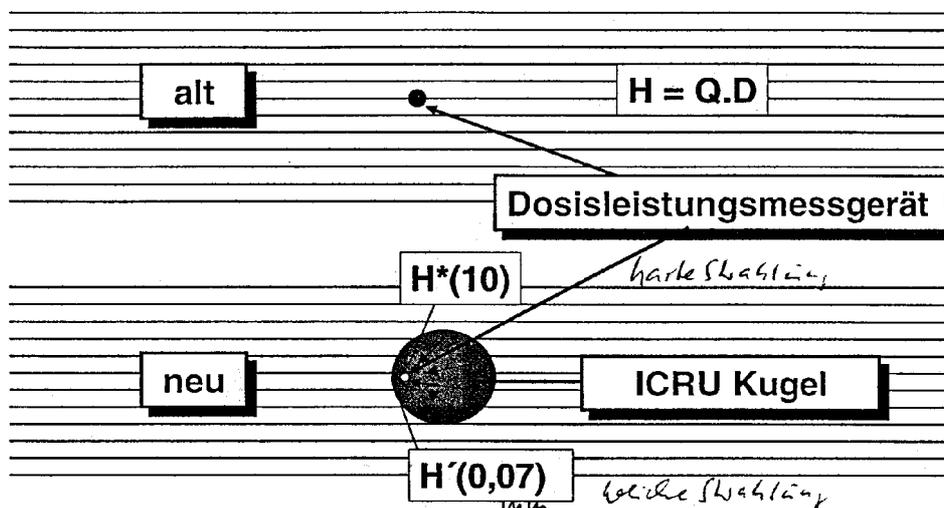
(1) Eine Genehmigung nach § 7 Abs. 1 ist in den in Anlage I Teil A und B genannten Fällen nicht erforderlich. Bei der Prüfung der Voraussetzungen nach Anlage I Teil B Nr. 1 oder 2 bleiben die Aktivitäten radioaktiver Stoffe der in Anlage I Teil A oder Teil B Nr. 3 bis 6 genannten Art außer Betracht.

(2) Bei einem nach § 7 Abs. 1 genehmigten Umgang ist zusätzlich ein genehmigungsfreier Umgang nach Absatz 1 für die radioaktiven Stoffe, die in der Genehmigung aufgeführt sind, auch unterhalb der Freigrenzen der Anlage III Tabelle 1 Spalte 2 und 3 nicht zulässig. Satz 1 gilt nicht, wenn in einem einzelnen Betrieb oder selbständigen Zweigbetrieb, bei Nichtgewerbetreibenden am Ort der Tätigkeit des Genehmigungsinhabers, mit radioaktiven Stoffen in mehreren, räumlich voneinander getrennten Gebäuden, Gebäudeteilen, Anlagen oder Einrichtungen umgegangen wird und ausreichend sichergestellt ist, dass die radioaktiven Stoffe aus den einzelnen Gebäuden, Gebäudeteilen, Anlagen oder Einrichtungen nicht zusammenwirken können.

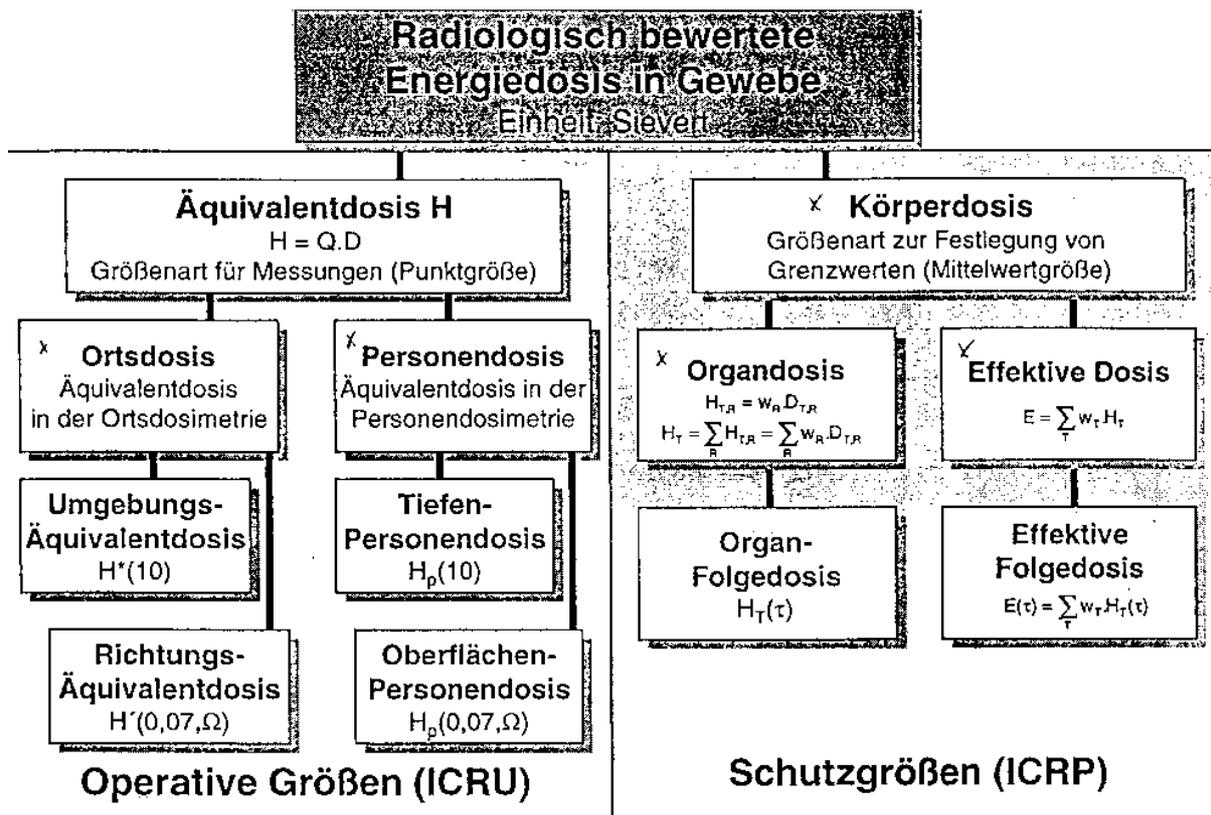
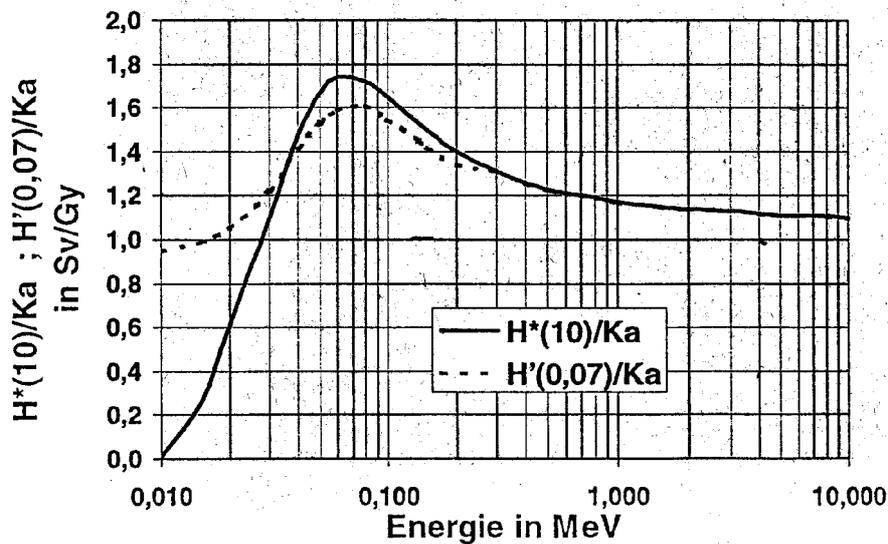
Teil A: Genehmigungsfrei nach § 8 Abs. 1 ist die Anwendung von Stoffen am Menschen,

Teil B: Genehmigungsfrei nach § 8 Abs. 1, § 17 Abs. 1 oder § 21 ist 1. der Umgang mit Stoffen, deren Aktivität die Freigrenzen der Anlage III Tabelle 1 Spalte 2 nicht überschreiten,
2. der Umgang mit Stoffen, deren spezifische Aktivität die Freigrenzen Anlage III Tabelle 1 Spalte 3 nicht überschreiten,

Neue Dosismessgrößen



Photonen-Konversionsfaktoren



§ 3 Begriffsbestimmungen (StrlSchV)

10. Dosis:

a) effektive Dosis:

Summe der gewichteten Organdosen in den in Anlage VI Teil C angegebenen Geweben oder Organen des Körpers durch äußere oder innere Strahlenexposition.

b) Körperdosis:

Sammelbegriff für Organdosis und effektive Dosis. Die Körperdosis für einen Bezugszeitraum (z.B. Kalenderjahr, Monat) ist die Summe aus der durch äußere Strahlenexposition während dieses Bezugszeitraums erhaltenen Dosis und der Folgedosis, die durch eine während dieses Bezugszeitraums stattfindende Aktivitätszufuhr bedingt ist. Die Dosis des ungeborenen Lebens gilt als Körperdosis.

c) Organdosis:

Produkt aus der mittleren Energiedosis in einem Organ, Gewebe oder Körperteil und dem Strahlungswichtungsfaktor nach Anlage VI Teil C. Beim Vorliegen mehrerer Strahlungsarten und -energien ist die gesamte Organdosis die Summe ihrer gemäß Anlage VI Teil B ermittelten Einzelbeiträge durch äußere oder innere Strahlenexposition.

d) Ortsdosis:

Äquivalentdosis gemessen mit den in Anlage VI Teil A angegebenen Messgrößen an einem bestimmten Ort.

e) Ortsdosisleistung:

In einem kurzen Zeitintervall erzeugte Ortsdosis, dividiert durch die Länge des Zeitintervalls.

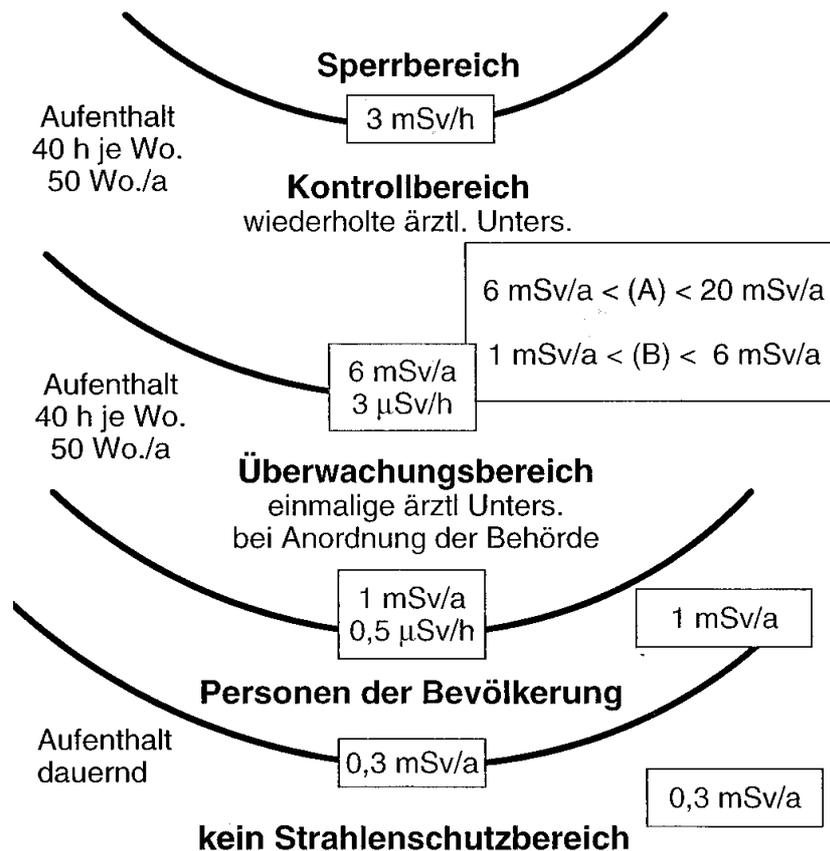
f) Personendosis:

Äquivalentdosis, gemessen mit den in Anlage VI Teil A angegebenen Messgrößen an einer für die Strahlenexposition repräsentativen Stelle der Körperoberfläche.

Strahlenschutzbereiche

Entsprechend dem System der personenbezogenen Auswahl von gestuften Dosisgrenzwerten wird räumlich ebenfalls eine gestufte Zuordnung von Strahlenschutzbereichen getroffen, anschaulich entspricht dies einer zonenartigen Stufung um die Quelle (s. Abbildung):

Strahlenschutzbereiche (neu)



Statt der Dosisleistungseinheit "mSv/a" wählt man zweckmäßigerweise "µSv/h", da diese Maßeinheit direkt mit einem kommerziell erhältlichen (Äquivalent-) Ortsdosisleistungs-Messgerät (ODL) abgelesen werden kann. Aufgrund der Messwerte, die um eine Strahlenquelle herum gemessen wurden, werden dann die räumlichen Bereichsgrenzen festgelegt:

- Sperrbereich $H \geq 3 \text{ mSv/h}$
- Kontrollbereich $H \geq 3,0 \text{ µSv/h}$ (A und B)
- Überwachungsbereich $H \geq 0,5 \text{ µSv/h}$
- Bevölkerung $H \geq 0,15 - 0,50 \text{ µSv/h}$
- kein StrlSch-Bereich $H < 0,15 \text{ µSv/h}$

Für jeden Bereich schreibt die StrlSchV bestimmte Maßnahmen vor, die entweder personen- oder organisationsbezogen sind oder aber die messtechnische Erfassung betreffen. Besonderes Augenmerk gilt den offenen radioaktiven Stoffen. Für Durchführung und Kontrolle ist der Strahlenschutzbeauftragte verantwortlich, der einen Fachkundenachweis besitzen muß und vom Strahlenschutzverantwortlichen (z.B. Geschäftsführung) schriftlich bestellt wird.

Praktischer Strahlenschutz

Es gilt die A⁵-Regel:

- A uferhaltszeit kurz halten
- A bstand groß halten ($I \sim r^{-2}$)
- A bschirmung verwenden (Kleidung, Ausrüstung, Wände)
- A usweisen der Bereiche (Warnschilder)
- A bschranken, insbesondere des Sperr- und Kontrollbereichs.

Radioaktivität	Baustoff	zusätzliche Strahlenbelastung (mSv/a)
sehr niedrig	Holz, Kunststoff	- 0,2 bis 0
niedrig	Kalkstein	0 bis 0,1
mittel	Ziegel, Beton	0,1 bis 0,2
höher	Naturstein, Gips	0,2 bis 0,8
sehr hoch	Schlackenstein, Bimsstein, Granit	0,8 bis 1,7

Tabelle: Umgebungsstrahlung in Wohngebäuden bei verschiedenen Baumaterialien

Natürliche Strahlenbelastung (genetische Dosis) in mSv/a:

- a) Höhenstrahlung
- | | |
|------------------|-----|
| Meereshöhe | 0,3 |
| 3000 Meter ü. NN | 1,3 |
- b) Terrestrische Strahlung (auf 70% abgeschirmt)
- | | |
|---------------------------|------|
| Sedimente, Eruptivgestein | 0,5 |
| Granitgestein | 1,8 |
| Monazit-Sand (Kerala) | 12 |
| atmosphärische Belastung | 0,02 |
- c) Innere Bestrahlung
- | | |
|------------|------|
| durch K-40 | 0,2 |
| C-14 | 0,02 |
| Ra-226 | 0,01 |

12 ELEKTROMAGNETISCHE STRAHLUNG

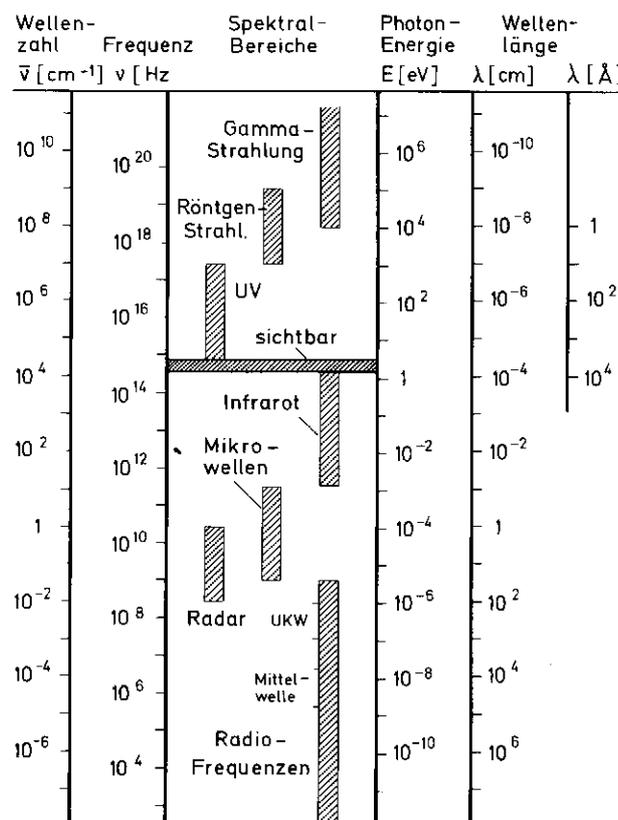
12.1 Eigenschaften

Licht ist weder durch Teilcheneigenschaften noch durch die Wellennatur allein vollständig beschreibbar, sondern nur durch einen Welle-Teilchen-Dualismus. Je nach der Art der Messung kann es vorteilhafter sein, auf das Wellenbild oder das Teilchenbild zurückzugreifen.

Im Wellenbild wird Licht als elektromagnetische Welle beschrieben - mit allen Konsequenzen der Wellennatur. Zur genauen Definition einer transversalen Welle gehören Amplitude, Frequenz, Phase, Polarisierung. Ein typisches Phänomen, das Licht als Welle auszeichnet, sind die Erscheinungen der Interferenz und der Beugung.

Dass Licht aber auch Teilchencharakter trägt ("bewegte" Masse, Impulsübertragung, Quantelung), zeigt der Photo-Effekt, wonach Photonen Energie und Impuls an Elektronen in Metallen und Halbleitern übertragen können (ALBERT EINSTEIN: PHOTO-EFFEKT, NOBELPREIS 1921; heutige Anwendung im Photomultiplier).

Schon die tägliche Erfahrung zeigt, dass Licht nicht gleich Licht ist; unterschiedliche Farben zeigen dies ebenso wie die unterschiedlichen Wirkungen elektromagnetischer Strahlung jenseits des Sichtbaren. Das elektromagnetische Spektrum umfaßt dabei einen riesigen Bereich über mehr als 23 Zehnerpotenzen, innerhalb dem sich der sichtbare Bereich mit gerade mal einer Oktave winzig ausnimmt! Den gesamten Bereich elektromagnetischer Strahlung bezeichnet man als elektromagnetisches Spektrum:



Elektromagnetisches Spektrum mit verschiedenen Angaben der Energie

Wellenlänge λ des Lichts und Frequenz ν sind über die Lichtgeschwindigkeit c gekoppelt:

$$c = \lambda \cdot \nu$$

Desweiteren besteht eine Beziehung zwischen der Energie E des Lichts und seiner Frequenz:

$$E = h \cdot \nu$$

Das oben gezeigte Spektrum ist letztlich also eine Energieskala. Die verschiedenen Arten elektromagnetischer Strahlung unterscheiden sich qualitativ durch ihre Energie.

Die Energie von elektromagnetischer Strahlung wird in der Physik meist nicht in Joule angegeben, sondern als Wellenlänge nach

$$\lambda = \frac{h \cdot c}{E}$$

mit λ in nm, μm oder anderen Vielfachen des Meters.

Daneben wird als Energiemaß nach

$$\nu = \frac{E}{h}$$

mit ν in Hz, die Frequenz verwendet.

In der Atom- und Kern- und Teilchenphysik arbeitet man fast ausschließlich mit der Einheit Elektronenvolt (eV), die aus der Teilchenbeschleunigertechnik herrührt. 1 eV ist die Energie, die ein mit einer Elementarladung geladenes Teilchen in einem Potentialgefälle von einem Volt an kinetischer Energie aufnimmt. Als Anhaltspunkt sollte man sich merken, dass die mittlere kinetische Energie von Molekülen der Luft bei 20 °C und 1013,5 hPa Druck etwa 0,025 eV beträgt.

Speziell in der Spektroskopie trifft man fast ausschließlich auf die Angabe von Wellenzahlen, d.h. die Anzahl ganzer Perioden, die in einem cm Länge Platz finden. Angabe in cm^{-1} . Violettes Licht von 400 nm Wellenlänge hat damit eine Wellenzahl von 25000 cm^{-1} .

Die längsten Wellen sind Radiowellen von einigen Kilometern bis Millimetern Wellenlänge und unter 10^9 bis einige 10^6 Hz Frequenz. In diesen Bereich fallen kommerziell genutzte Radiowellen, Radarwellen und Mikrowellen.

Direkt an die Mikrowellen schließt sich der Infrarotbereich an. Infrarotstrahlung ist über die Haut spürbar und wird treffenderweise auch als Wärmestrahlung bezeichnet. Sie erstreckt sich von 1 mm Wellenlänge bis 780 nm bzw. 10^{12} bis über 10^{14} Hz.

Von 780 nm bis 380 nm folgt der winzige Bereich des sichtbaren Spektrums. An das blaue Ende schließt sich der ultraviolette Teil an. Er verläuft von 380 nm bis 100 nm Wellenlänge und 10^{16} Hz und geht über in den Bereich der Röntgenstrahlung, an den sich ab etwa 10^{-10} m die Gammastrahlung anschließt. Den Bereich von 1 mm bis 100 nm bezeichnen wir als optischen Teil des Spektrums.

Die Übergänge von einer Strahlenart zur nächsten sind fließend und überlappend. Insofern sind die hier gegebenen Zahlenwerte für Wellenlänge und Frequenz nur als Richtgrößen zu verstehen, bzw. durch Definition festgelegt. Ein oft eindeutigeres Unterscheidungsmerkmal ist die Entstehungsart der Strahlung.

Beispiel: Zur Unterscheidung wird Röntgenstrahlung oft als energieärmer angesehen als Gammastrahlung. Es gibt indes Röntgenstrahlung, die niederenergetische Gammastrahlung um mehrere Zehnerpotenzen an Energie übertrifft. So liegt der Unterschied zwischen Gamma- und Röntgenstrahlung nicht in ihrer Energie - und damit Wellenlänge - begründet, sondern in ihrer Entstehung: Röntgenstrahlung entsteht in den Atomhüllen und durch Beschleunigung geladener Teilchen, Gammastrahlung dagegen ist ein reiner Prozeß des Atomkerns.

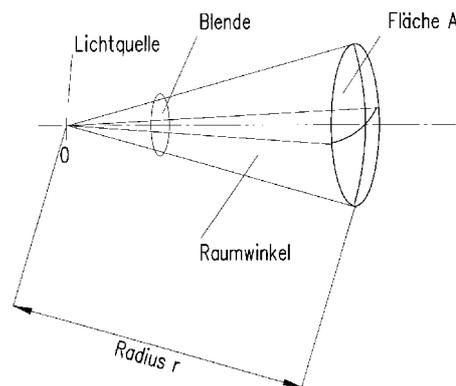
12.2 Strahlungsphysikalische Größen

Die von einer punktförmigen Quelle ausgehende Strahlungsleistung Φ_e wird auch als Strahlungsfluss bezeichnet und als Leistung in Watt angegeben. Wird die Abstrahlrichtung derselben Leistung räumlich auf einen engen Winkel begrenzt, steigt die Strahlstärke I_e in diesem Raumwinkel entsprechend an.

Der Raumwinkel wird angegeben in Steradian sr (siehe Bild).

$$sr = \frac{A_{\text{Kugelsegment}}}{r^2}$$

Der Einheitsraumwinkel beträgt $1 \text{ sr} = \Omega_0 = 1 \text{ m}^2/1 \text{ m}^2$ mit $A = 1 \text{ m}^2$ und $r = 1 \text{ m}$.



Definition des Sterad

Die Strahlstärke ist definiert als $I_e = d\Phi_e/d\Omega$.

Die Strahldichte L_e bezieht die Strahlstärke auf die strahlende Fläche A und den Winkel ε , unter dem die Fläche betrachtet wird:

$$L_e = \frac{I_e}{A \cos \varepsilon}$$

Die Bestrahlungsstärke E_e ist die pro Flächenelement dA eintreffende Leistung:

$$E_e = \frac{d\Phi_e}{dA}$$

Elektromagnetische Strahlung setzt sich in den seltensten Fällen so zusammen, dass jede Wellenlänge den gleichen Beitrag zur Gesamtstrahlungsleistung liefert. Vielmehr variiert die Leistung mit der Wellenlänge der Strahlung (spektrale Dichte):

$$\Phi_{e\lambda} = \frac{d\Phi_e}{d\lambda}$$

Spektrale Empfindlichkeit: Photoelektrische Strahlungssensoren sind nur über einen begrenzten Bereich des Spektrums sensibel, und innerhalb diesem hängt die Empfindlichkeit auch noch von der Wellenlänge der Strahlung ab. Dieser Umstand wird durch die spektrale Empfindlichkeit

$$s(\lambda) = \frac{dY}{dX_e}$$

Y - Ausgangsgröße des Sensors, X_e - Eingangsgröße, beschrieben. Hängt die Strahlungsleistung von der Wellenlänge λ ab (siehe oben), dann ist das Messsignal X das Integral der spektralen Verteilung und der spektralen Empfindlichkeit über dλ:

Lichttechnische Größen

Lichttechnische Größen beschreiben die Einwirkung von Strahlung auf das Auge. Als wichtigste Größe fungiert der Lichtstrom (gemessen in lumen lm):

$$X = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} dX_e = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} X_{e\lambda} d\lambda$$

Größe	Symbol	Definition	Einheit (Abk.)
Lichtstrom	Φ	$\int_{4\pi} I \cdot d\Omega$	Lumen (lm)
Lichtstärke	I	$d\Phi/d\Omega$	Candela (cd)
Leuchtdichte	L	$\frac{dI}{dA \cdot \cos\epsilon}$	m ⁻² cd
Beleuchtungsstärke	E	$d\Phi/dA$	Lux (lx = m ⁻² lm)

Tab.: Die wichtigsten lichttechnischen Größen

V(λ) ist der spektrale Hellempfindlichkeitsgrad für Tagsehen des Auges und ist in 1-nm-Schritten in DIN 5031 Teil 3 angegeben. Für die Wellenlänge maximaler spektraler Empfindlichkeit des Auges bei 555 nm (grün) ist V(λ) = 1, an den Grenzen des Sichtbaren hingegen um 10⁻⁵.

K_m berücksichtigt die absolute spektrale Empfindlichkeit für das Tagsehen bei 555 nm und ist als K_m = 683 Lumen/Watt zu setzen.

Als Lichtstärke I mit der Einheit candela ist der auf den Raumwinkel Ω normierte Lichtstrom definiert:

$$I = \frac{d\phi}{d\Omega}$$

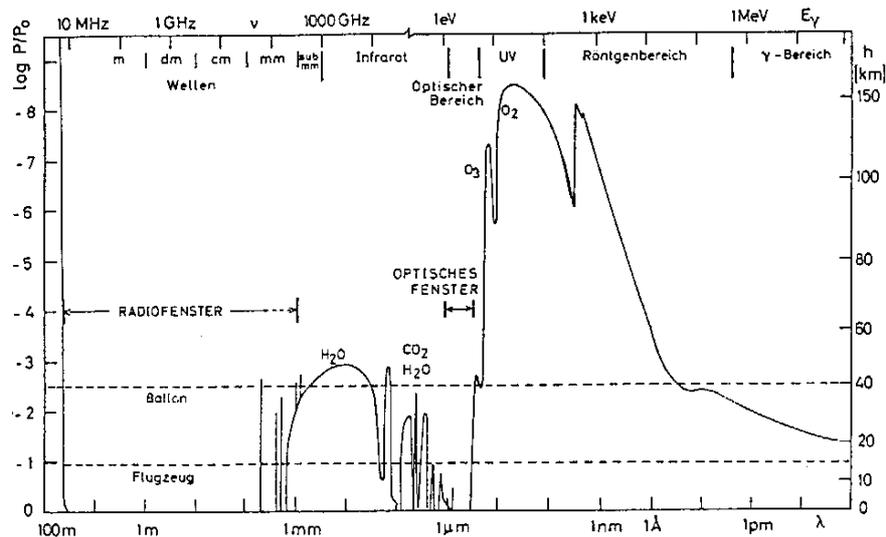
12.3 Absorptionsbereiche der Erdatmosphäre

Leben und Lebensbedingungen auf der Erde werden in erster Linie durch den Strahlungshaushalt der Erdatmosphäre mitbestimmt. Die Sonne strahlt als Zentralgestirn Energie in Form von elektromagnetischer Strahlung (und als geladene Teilchen: Polarlichter) ab, die Erdatmosphäre wirkt als Filter und läßt nur gewisse Bereiche des eingestrahnten Lichts passieren. Der Eingriff des Menschen hat zu anthropogenen Veränderungen dieses Filtersystems geführt, dessen Eigenschaften wir im folgenden näher betrachten wollen.

Die Sonne strahlt elektromagnetische Strahlung im Bereich zwischen dem fernen Radiobereich von einigen Metern Wellenlänge bis in den Röntgenbereich mit 10⁻¹⁰ m Wellenlänge ab. Das Maximum liegt im Sichtbaren bei etwa 550 nm und dehnt sich vom Infraroten bis in den UV-Bereich. Unterbrochen ist dieses Kontinuum von den Absorptionslinien, die Hinweise auf den

chemischen Aufbau der Chromosphäre der Sonne geben.

Dieses Kontinuum erreicht als Strahlung die Erdatmosphäre, die infolge ihrer chemischen Zusammensetzung ganze Bereiche des Sonnenspektrums durch Absorption ausfiltert. In diesen Bereichen ist die Atmosphäre undurchsichtig, für andere Bereiche ist sie durchsichtig oder durchlässig, man spricht von Fenstern. So wird der durchlässige Bereich für sichtbares Licht als optisches Fenster bezeichnet.



Absorptionsbereiche der Erdatmosphäre für elektromagnetische Strahlung

Zu größeren Wellenlängen (Infrarot, Wärmestrahlung) hin absorbieren Wasser und CO_2 ; die anthropogen bedingte, steigende CO_2 -Konzentration führt deswegen nach heutiger Ansicht zu einer Erwärmung der Atmosphäre.

Für noch größere Wellenlängen ist die Atmosphäre wieder durchsichtig (Radiofenster).

Wellenlängen im UV-Bereich ab 300 nm werden von der Ozonschicht (O_3) und im ferneren UV vom atmosphärischen Sauerstoff absorbiert. Bei der Ozonschicht handelt es sich nicht um eine "Schicht", sondern um eine vergleichsweise geringe Ozonkonzentration in Höhen von 20...40 km.

12.4 Das Auge

Der lichtempfindliche Sensor unseres Körpers ist das Auge. Die Registrierung des Lichts geschieht auf der Netzhaut, der optische Aufbau des Auges baut ein geometrisches Bild auf. Wie bereits erwähnt erfasst das menschliche Auge einen nur winzigen Teil des elektromagnetischen Spektrums. Es ist dies der sichtbare Bereich von 380 - 780 nm Wellenlänge.

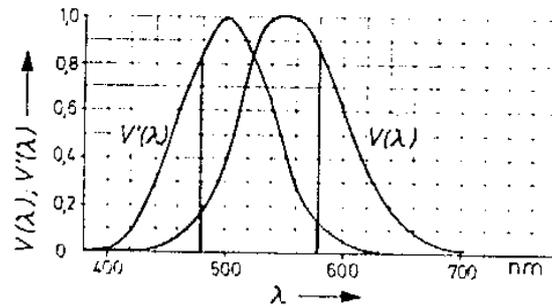
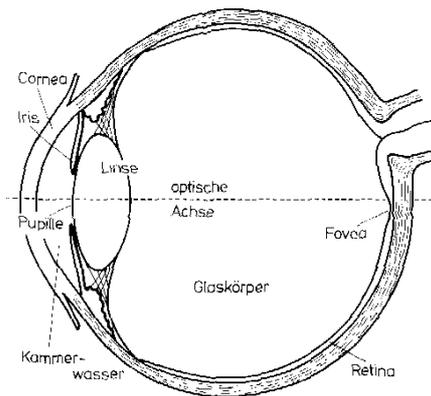
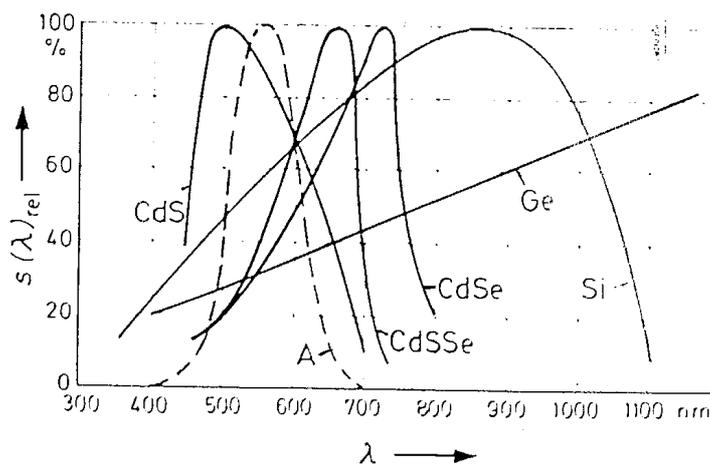


Abb.: Aufbau und Spektralbereich des menschlichen Auges

mit V : Tagsehen
V' : Nachtsehen

12.5 Spektralbereiche einiger Halbleiterdetektoren

Auch technische Sensoren für elektromagnetische Strahlung haben je nach Material und Bauart bestimmte Spektralbereiche.

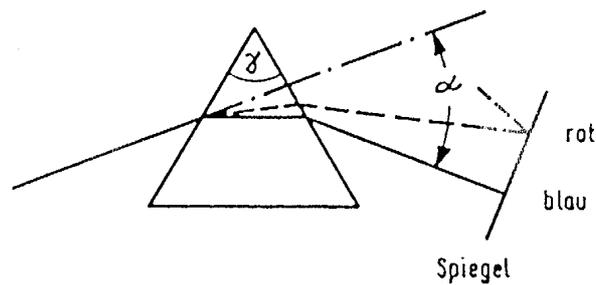


Spektrale Empfindlichkeit einiger Halbleiterdetektoren

12.6 Messmethoden und Anwendungen

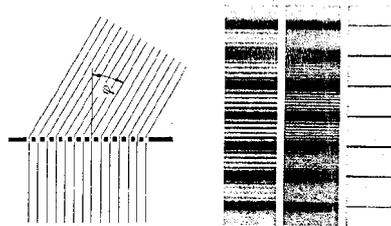
12.6.1 Dispersion

Die unterschiedliche Brechung von Licht in Abhängigkeit von der Wellenlänge beim Durchgang durch ein optisches Medium anderer Brechzahl bezeichnet man als Dispersion. In der Natur begegnet uns dies beispielsweise beim Regenbogen. Künstlich oder für analytische Zwecke werden Prismen verwendet.



Prisma

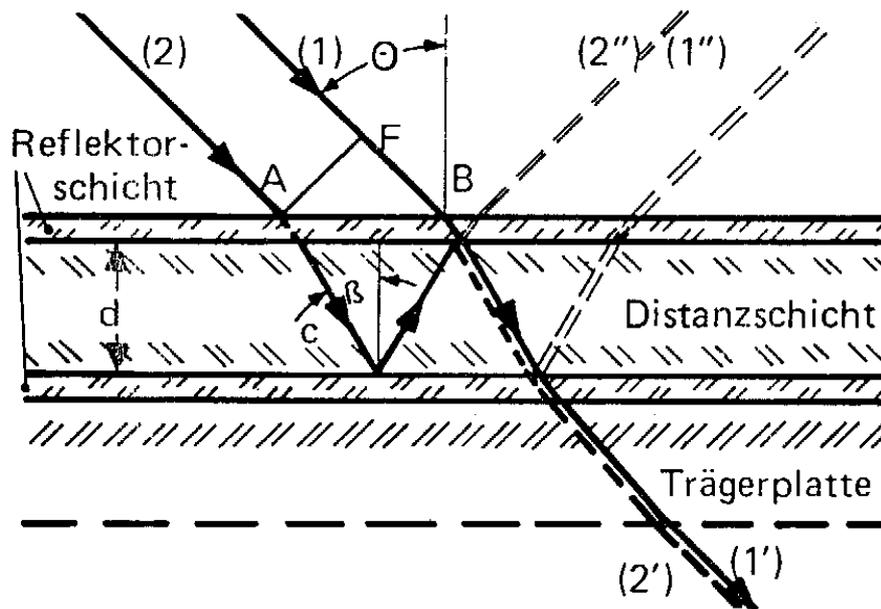
Licht wird jedoch nicht nur gebrochen, sondern auch gebeugt. Diese Erscheinung ist nur über die Wellennatur des Lichts zu erklären. Beugung bedeutet, dass durch Öffnungen (Spalte) hindurchtretende Wellen hinter den Öffnungen sich überlagern und so neue Minima und Maxima erzeugen. Zur Messtechnik verwendet man heute viele Arten von Gitterspektrographen bzw. zieht die Beugung zur Strukturaufklärung heran. So lassen sich Kristallstrukturen über Beugungsbilder aufklären, da die Gitterplätze durch die Beugung des eingestrahlt Lichts ein charakteristisches Beugungsbild ergeben. Die Beugung erzeugt allerdings die Fouriertransformierte des eigentlichen Kristalls, eine Umrechnung in den Ortsraum ist also nötig.



Beugungsbilder verschiedener Ordnung

12.6.2 Interferenzfilter

Auch Interferenzfilter nutzen die Eigenschaft der Überlagerung von Wellen aus. Sie bestehen aus zwei gegenüber angeordneten Spiegeln, in deren Zwischenraum sich Glas oder Luft befindet. Damit die Spiegel nicht als Resonatoren wirken, wird die ganze Anordnung schräg in den Strahlengang eingebracht. Das einfallende Licht wird mehrfach reflektiert und überlagert (Interferenz). Nur für eine ganz bestimmte Wellenlänge gibt es phasengerechte Überlagerung, so dass der Filter durchlässig erscheint

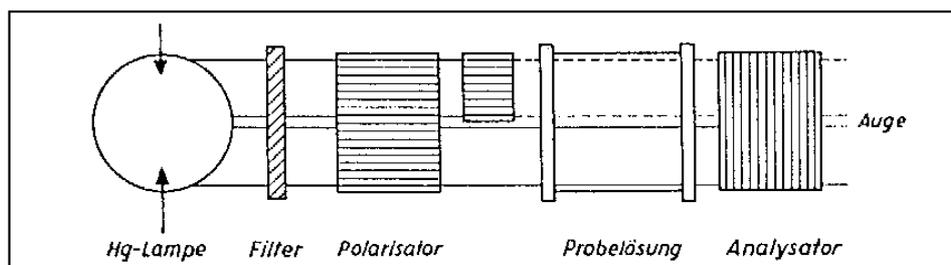


Interferenzfilter

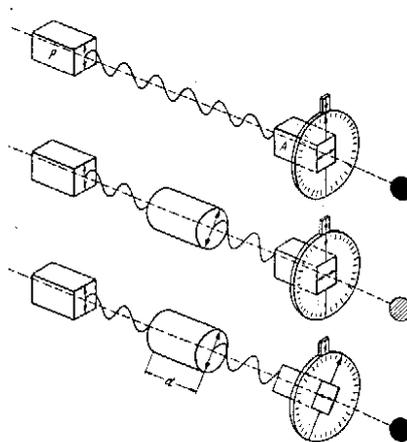
12.6.3 Polarisation

Eine weitere Eigenschaft des Lichts ist die Polarisation. Elektromagnetische Wellen sind Transversalwellen, d.h. elektrische Feldkomponente, magnetische Feldkomponente und Ausbreitungsrichtung (Pointing-Vektor) stehen jeweils senkrecht aufeinander. Schwingen elektrische bzw. magnetische Komponente jeweils nur in einer Raumrichtung, ist die Welle linear polarisiert, beschreiben die Komponenten entlang der Ausbreitungsrichtung eine Kreisbahn, spricht man von zirkularer Polarisation.

Durch Polarisationsfilter lassen sich Polarisierenebenen selektieren bzw. analysieren. Dies ist in der Messtechnik wichtig zur Untersuchung von Substanzen, die ihrerseits optisch aktiv sind, die Ebene des eingestrahlt Lichts also drehen. Dazu gehören die Zucker. Je nach Gehalt und Schichtdicke einer Zuckerlösung dreht dieser die Polarisationsenebene des Lichts, was mit nachgeschalteten Polarisationsfiltern analysiert werden kann. Beispiel: Zuckergehalt von Weinen.



Polarisation - Analysator



visuelles Kreispolarimeter

$$\alpha = \alpha_s \cdot l \cdot c$$

12.6.4 Innerer und äußerer fotoelektrischer Effekt

Unter dem Fotoeffekt versteht man das Freisetzen von Ladungsträgern durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung. Der innere Fotoeffekt setzt Ladungsträger im Inneren des Empfängers (z.B. Fotowiderstand) frei, beim äußeren Fotoeffekt geschieht dies dagegen an der Oberfläche (Fotozelle). Die pro Zeit freigesetzte Menge an Ladungsträgern, der Ionisationsstrom also, ist proportional zur einfallenden Strahlungsleistung Φ_e . In einem Halbleiter bildet sich an der pn-Grenzschicht infolge Diffusion eine Raumladungszone. Falls nun die Energie der elektromagnetischen Strahlung mindestens so groß oder größer ist als die Bandlücke des Halbleiters, werden freie Ladungsträgerpaare erzeugt:

$$E_A = h \cdot \nu$$

E_A ist die Aktivierungsenergie, gemessen in eV. Dieser Umstand ist die physikalische Basis für Fotowiderstände, Fotodioden, Fototransistoren, Fotoelemente, Fotomultiplier.

Licht einer bestimmten Wellenlänge erzeugt freie Elektronen einer bestimmten kinetischen Energie. Bei zu langwelligem Licht tritt dieser Effekt nicht auf (mind. UV-Licht ist nötig).

12.6.4.1 Fotowiderstand

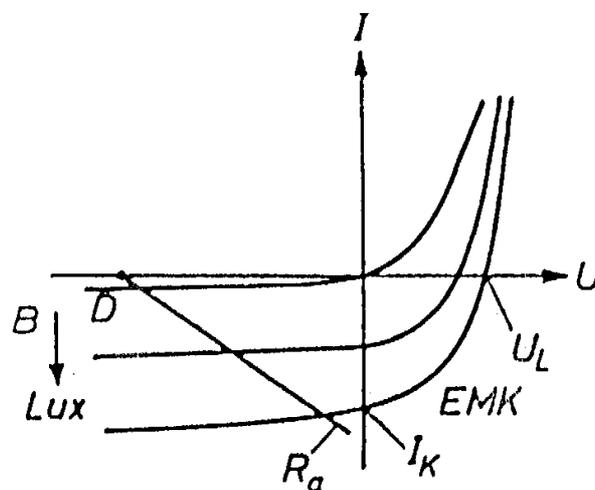
Fotowiderstände bestehen aus gleichmäßig dotierten Halbleitermaterial. Die Dotierung mit Fremdatomen macht die Empfindlichkeit für unterschiedliche Spektralbereiche möglich. Typische Materialien sind in folgender Tabelle aufgeführt:

	CdS	PbS	InSb	Ge, Cu-dotiert
λ_{\max} (µm)	0,5	2,5	6	20

λ_{\max} gibt die Wellenlänge des Empfindlichkeitsmaximums an, das, wie aus der Tabelle ersichtlich, stark im IR liegt. Damit die Messsignale nicht im thermischen Rauschen untergehen, werden Photowiderstände oft im gekühlten Zustand betrieben (77 K mit flüssigem Stickstoff oder sogar 4,3 K mit flüssigem Helium).

12.6.4.2 Fotodiode

Während Fotowiderstände sperrfreie Anschlüsse besitzen, zeigen Fotodioden die typische Kennlinie von Dioden. Der Sperrstrom ist eine Funktion der Ladungsträgerkonzentration, je höher diese infolge Lichteinfall ist, desto größer ist auch der Sperrsättigungsstrom. Die Fotodiode läßt sich so wie ein steuerbarer Widerstand schalten.



Strom-Spannungs-Kennlinie einer Fotodiode

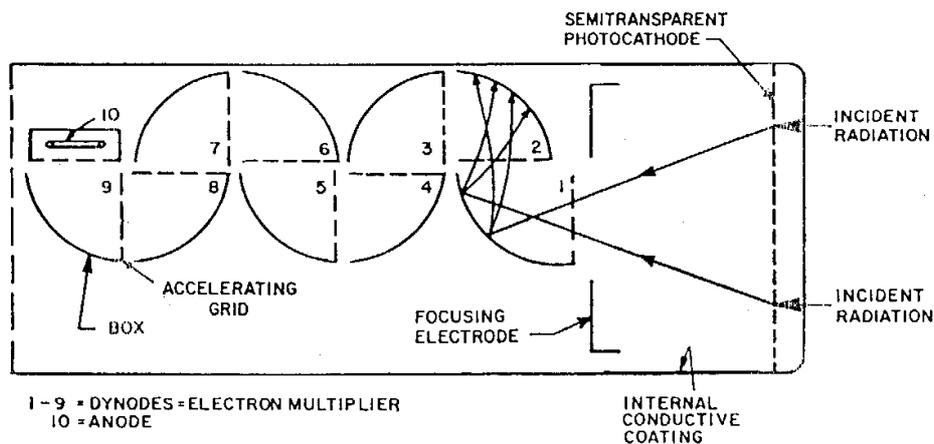
12.6.4.3 Fotoelement

Fotodioden werden mit Sperrspannung betrieben. Betreibt man sie in Durchlassrichtung, wird aus der Fotodiode ein Fotoelement. Die Kennlinie verläuft in diesem Bereich nichtlinear, der Strom ist proportional der Beleuchtungsstärke. Großflächige Fotoelemente werden als Solarzellen bezeichnet.

12.6.4.4 Fotomultiplier

Um geringe Photonenströme nachweisen und messen zu können, werden diese in einem Fotomultiplier in ihrer Intensität verstärkt. Ein einfallendes Lichtquant löst über den äußeren Photoeffekt ein Fotoelektron aus, das in einer ersten von etwa 8 bis 12 Dynodenstufen in der angelegten Hochspannung (Potentialdifferenz typisch 1000 V) beschleunigt wird und aus der Dynodenwand erste Sekundärelektronen herausschlägt. Diese werden wiederum beschleunigt und lösen pro Elektron weitere Elektronen in der nächsten Stufe aus, so dass sich ein Lawineneffekt einstellt. Es werden so Vervielfachungen von 10^8 erreicht.

Der Fotomultiplier besitzt die höchste Empfindlichkeit aller Fotodetektoren. Ein Nachteil ist, dass Hochspannung zum Betrieb nötig ist.



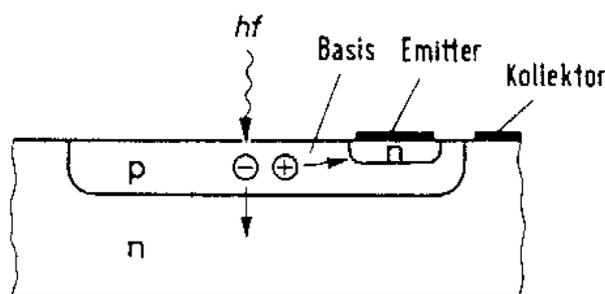
Fotomultiplier

12.6.4.5 Fototransistor

Ein gewöhnlicher bipolarer Transistor wird über den Basisanschluss gesteuert. Bei einem Fototransistor übernimmt dies der optisch-empfindliche pn-Übergang (Basis-Kollektor). Durch die so erzeugten Ladungsträger wird ein Basis-Sperrstrom aufgebaut, der eine Änderung des Emittersstroms nach sich zieht. Der Kollektorstrom ergibt sich damit in Abhängigkeit vom Fotostrom zu

$$I_C = (1+\beta)I_L$$

wobei β die Verstärkung des Transistors in Emitterschaltung ist.

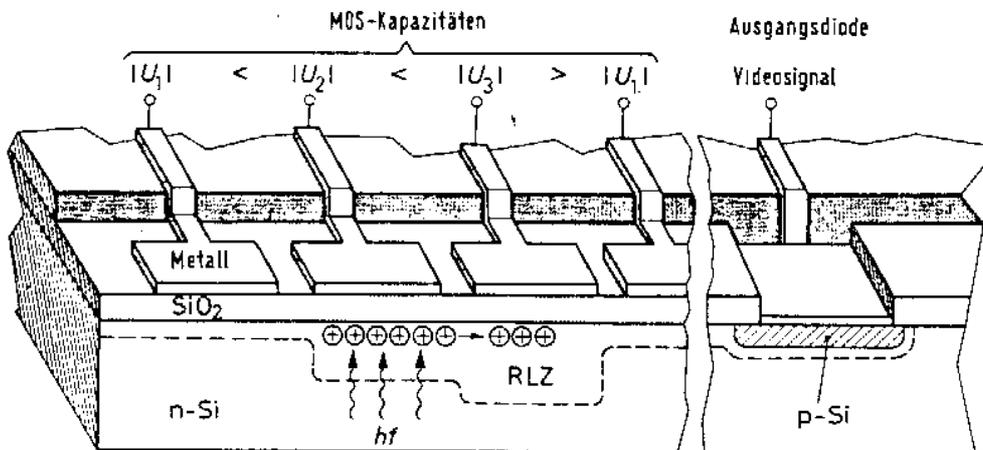


Schematischer Aufbau eines Fototransistors

12.6.4.6 CCD (Charge-Coupled-Devices)

Ein sehr leistungsfähiges Instrument zur Licht- bzw. Bildaufnahme wird durch Ladungskopplung erreicht. Im Aufbau besteht ein solches Element aus einer Metall-Oxid-Halbleiterschicht und sammelt an der Si-SiO₂-Grenzschicht Ladungsträger, die durch Lichteinstrahlung freigesetzt wurden. Nach Anlegen einer geeigneten Spannung werden die Ladungsträger wie in einem Schieberegister von einer MOS-Zelle zur nächsten weitergeschoben, zwischengespeichert und wieder transportiert, ohne dass die Einzelemente einen sperrenden Übergang aufweisen. Die Minoritätsträgerladungen werden vom absorbierten Licht erzeugt und taktweise wei-

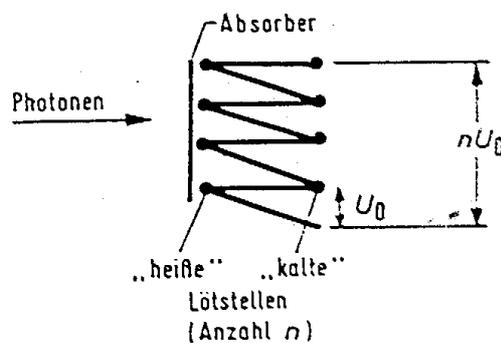
tergeschoben, um an der Ausgangsdiode als Videosignal zu erscheinen.



Aufbau eines CCD

12.6.4.7 Thermosäule

Insbesondere zur Messung von Laserpulsen dient die Thermosäule, welche die Energie des eingestrahlt Licht über ein Kalorimeter misst. Ein Kalorimeter enthält ein Medium, das sich definiert erwärmt und über die eigene spezifische Wärmekapazität eine Aussage über das eingestrahlt Licht zulässt.



Thermosäule

12.7 Abnahme des stratosphärischen Ozons

Durch die Entdeckung des Chemikers Paul Crutzen (Nobelpreis) vom Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz ist das "Ozonloch" bekannt geworden. Exakter gesprochen handelt es sich dabei um eine Abnahme eben dieser Ozon-Konzentration in der Stratosphäre. Katalytische Prozesse an stratosphärischen Wolken über der Antarktis im antarktischen Winter begünstigen den Abbau von Ozon durch halogenierte Kohlenwasserstoffe, die als Treib-, Kühl- und Schäummittel in die Atmosphäre entlassen wurden (und immer noch werden). Da Ozon von der Sonne einstrahlende Strahlung im Bereich um 300 nm absorbiert, öffnet ein fehlender Ozon-Schild ein weiteres Fenster in der Atmosphäre.

