

Verschiedene Analysenverfahren

Theoretische Grundlagen und praktische Messung

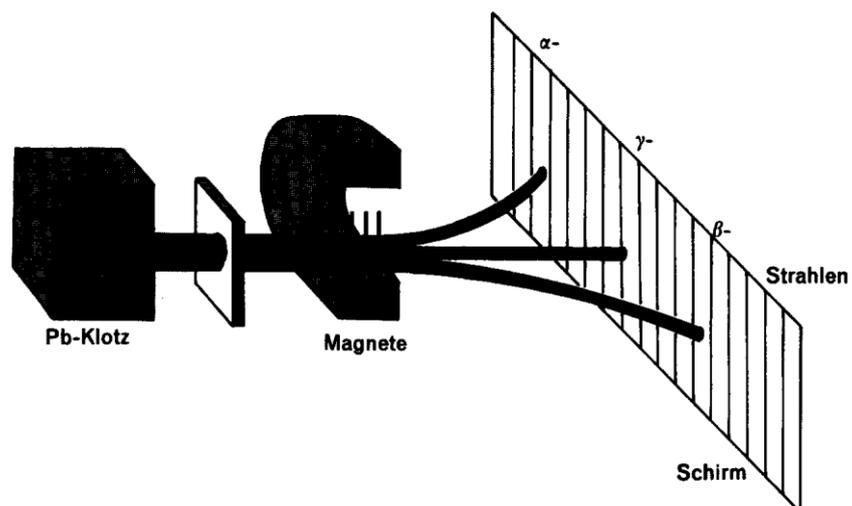
Inhalt

1	Strahlungsdetektoren	M00 - 1
2	Gassensoren	M00 - 4
3	Druckaufnehmer	M00 - 6
3.1	Piezoelektrische Meßfühler	M00 - 6
3.2	Drucksensor	M00 - 6
4	Polarimetrie	M00 - 7
4.1	Sauerstoffmessung nach Clark	M00 - 7
5	Literatur:	M00 - 8

1. Strahlungsdetektoren

Radioaktive Strahlung

Läßt man die radioaktive Strahlung durch ein Magnetfeld gehen, dann kann die Strahlung in drei verschiedene Strahlenarten aufgliedert werden. Man unterscheidet α -, β - und γ -Strahlung.



α -Strahlen

Die α - Strahlen sind bewegte Heliumatomkerne He^{2+} , die eine Anfangsgeschwindigkeit von 10 bis ca. 50 km/s haben können. Ihre Energie wird durch die charakteristische mittlere Reichweite symbolisiert. Je größer die

mittlere Reichweite ist, umso energiereicher ist die α - Strahlung. Ein Blatt Papier schwächt die α - Strahlen stark ab.



β-Strahlen

Im Gegensatz zu den positiven α- Strahlen bestehen die β- Strahlen aus bewegten negativen Teilchen, wie man aus der Ablenkrichtung im Magnetfeld schließen kann. Die β- Strahlen sind bewegte Elektronen, deren Geschwindigkeit bis über 99% der Lichtgeschwindigkeit betragen kann. Je Zentimeter Luftweg können sie 50-100 Ionen bilden. Die Reichweite der β- Strahlen in Luft kann einige Meter betragen. Sie können bereits durch die Felder der Atomkerne und der Hüllenelektronen abgelenkt werden und verlaufen daher auch in Luft über längere Strecken nicht geradlinig. Jede β- Strahlung besitzt eine charakteristische maximale Energie (E_{max}), die nicht überschritten wird. Es kommen aber stets alle unter E_{max} liegenden Energiewerte vor, das Spektrum der β- Strahlung ist kontinuierlich. Eine 1 mm dicke Bleischicht kann von β- Strahlen durchdrungen werden.

γ-Strahlen:

Die γ- Strahlung besteht aus sehr energiereichen elektromagnetischen Wellen. Sie entsteht, wenn angeregte Atomkerne ihre Anregungsenergie abgeben. Da diese Energieabgabe aus definierten Energieniveaus erfolgt, ist das γ- Strahlungsspektrum ein Linienspektrum und für ein radioaktives Element typisch. Die γ- Strahlung hat keine bestimmte Reichweite. Ihre Ionisationsfähigkeit hört nicht in einer gewissen Entfernung vom Präparat auf. Ihre Intensität nimmt mit dem Quadrat der Entfernung ab, wie bei einer sich ausbreitenden Lichtstrahlung. Die γ- Strahlung ist gequantelt, ein γ- Quant wird auch Photon genannt. Dicke Metallschichten schwächen die γ- Strahlung ab.

Die Ursachen der radioaktiven Strahlung sind die Zerfallsreaktionen der Nuklide (Kernart). Energiereiche Nuklide wandeln sich stufenweise in energieärmere um und geben dabei Energie ab.

Das radioaktive Zerfallsgesetz.

Radioaktive Nuklide zerfallen von selbst. Die dabei entstandenen Teilchen beeinflussen die Geschwindigkeit des Vorgangs nicht. Eine solche Reaktion, bei der in der Zeiteinheit immer der gleiche Bruchteil der noch vorhandenen energiereichen Nuklide zerfällt, besitzt den Charakter einer mono-molekularen Reaktion. Es ist dabei die in der Zeiteinheit zerfallende Menge eines Nuklids seiner noch vorhandenen Menge proportional. Analog mit der Abnahme der Stromstärke in Abhängigkeit von der Zeit.

Die radioaktive Substanz sendet ionisierende Strahlen aus. Dadurch entstehende Ionen wandern zu den entgegengesetzt geladenen Platten und verursachen den Strom. Die Stromstärke ist ein Maß für die Intensität der ionisierenden Strahlung. Der Ionisationsstrom sinkt in einem konstanten Zeitintervall immer auf die Hälfte ab, weil die Zahl N der zerfallbaren radioaktiven Nuklide in der Zeit dt um die Zahl der zerfallenen Nuklide dN abnimmt. Zusammenfassend schreibt man:

$$dN = -k \cdot N \cdot dt$$

Das Minuszeichen weist auf die Abnahme von N hin. Die Proportionalitätskonstante k heißt Zerfallskonstante. Da dieser Wert das Verhältnis der Zahl der in der Zeit dt zerfallenden Kerne dN zur Zahl der vorhandenen Kerne N darstellt, hat k den Charakter einer Wahrscheinlichkeit. Die Zerfallskonstante besitzt die Dimension Zeiteinheit⁻¹ z.B.: s⁻¹. Durch Integration von findet man:

$$-k = \frac{1}{t} \cdot \ln \frac{N}{N_0}$$

Durch Delogarithmieren und Umformen ergibt sich das radioaktive Zerfallsgesetz:

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

Halbwertszeit:

Unter Halbwertszeit versteht man die Zeit, die verstreicht wenn sich die Anzahl der Teilchen genau halbiert.

$$N = \frac{N_0}{2} = N_0 \cdot e^{-k \cdot t} \quad \Leftrightarrow \quad \frac{1}{2} = e^{-k \cdot t}$$

Durch Logarithmieren und Umformen erhält man:

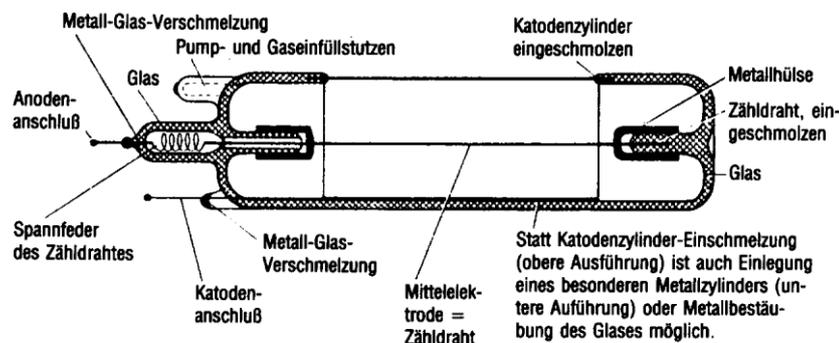


$$t_{1/2} = \frac{1}{k} \cdot \ln(2)$$

Die Zerfallskonstante k gibt den in einer Sekunde zerfallenden Bruchteil des radioaktiven Stoffes an. Die Zeit, in der die ursprünglich vorhandene Zahl N_0 der Teilchen auf die Hälfte abnimmt, heißt Halbwertszeit $t_{1/2}$. Die Halbwertszeit ist eine Größe, die für jede radioaktive Substanz kennzeichnend ist.

1. Geiger - Müller - Zählrohr

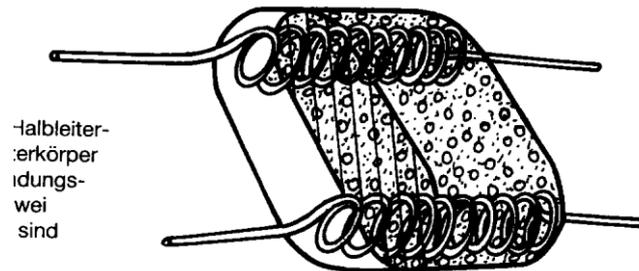
Das Geiger - Müller - Zählrohr, ein Detektor zum Nachweis von α -, β - und γ - Strahlung, besteht aus einem zylindrischen Rohr, in dem axial ein dünner Draht isoliert aufgespannt ist. Es ist bei einem Druck von ca. 40 mbar-100mbar mit einem Gas (Halogene, Alkohol usw.) gefüllt. Zwischen dem Zylindermantel (-) und dem Draht (+) liegt eine Spannung von einigen 100 Volt, deren Höhe das Verhalten dieses Detektors bestimmt. Durch das dünne Glimmerfenster können energiereiche geladene Teilchen ins Innere gelangen. Sie ionisieren auf ihrer Bahn die Gasatome.



Dabei gelangen Elektronen in das starke elektrische Feld in Drahtnahe und lösen eine lawinenartige Stoßionisation und damit eine Gasentladung aus, die den Draht bald einhüllt. Die leichten Elektronen neutralisieren den Draht kurzzeitig, während die massereicheren positiven Ionen zur negativen Zählrohrwand wandern. Der Innenraum ist zu diesem Zeitpunkt feldfrei, es können keine weiteren Teilchen registriert werden (Totzeit). Die Entladung wird durch die Gasfüllung gelöscht.

2. Gassensoren

Seit 1968 entwickelt die japanische Firma Figaro Gas- Sensoren in Halbleiterbauweise. Als eigentliches Sensorelement dient bei ihnen ein kleiner Sinterkörper, der aus Zinndioxid SnO_2 mit vom Verwendungszweck abhängigen Zusätzen besteht. Kommt ein solcher Sinterkörper in Kontakt mit einem reduzierenden Gas, dann werden Spuren dieses Gases an seiner Oberfläche absorbiert, und es treten dort chemische Reduktionsvorgänge ein, welche die Leitfähigkeit des Materials erhöhen.

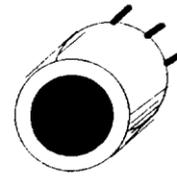
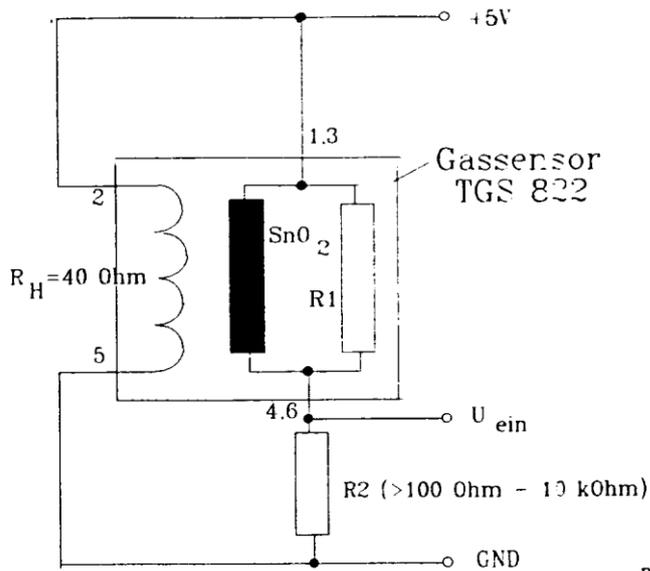


Wird anderenfalls das reduzierende Gas danach wieder aus der Umgebungsatmosphäre des Sinterkörpers entfernt, dann treten die vorher absorbierten Gasspuren wieder aus der Oberfläche aus, die reduzierten Verbindungen oxidieren wieder, und die vor dem Kontakt mit dem Gas zu beobachtende geringere Leitfähigkeit stellt sich wieder ein. Welches Gleichgewicht sich zwischen den Reduktions- und Oxidations- Vorgängen einstellt, hängt von der Konzentration des reduzierenden Gases ab.

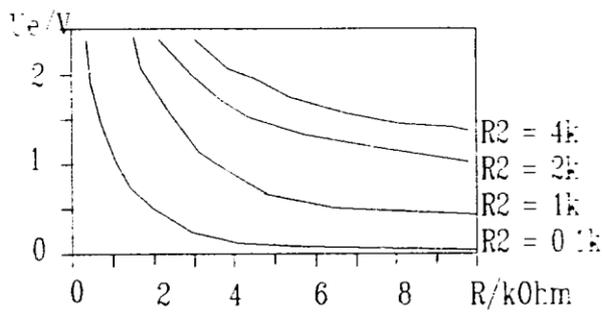
Gassensoren arbeiten allerdings nur bei relativ hoher Temperatur. Aus diesem Grund sind jeweils beide Enden der in den Sinterkörper eingebetteten Platinspiralen nach außen geführt: Durch Anlegen einer Spannung können sie als Heizelemente dienen und den Sinterkörper auf die gewünschte optimale Temperatur bringen.

Sensor	relativ empfindlich gegenüber	relativ unempfindliche gegenüber
TGS 109	Methan, Propan und Butan	Alkohol
TGS 813	Methan, Propan und Butan	Kohlenmonoxid und Alkohol
TGS 813 C	Methan (Spuren)	
TGS 812	Kohlenmonoxid, Ammoniak, Schwefeldioxid und organische Dämpfe	Methan
TGS 911	Entzündliche Gase	
TGS 816	Entzündliche Gase	Kohlenmonoxid und Alkohol
TGS 817	Alkohol, Freon und organische Dämpfe	
TGS 711 /712D	Kohlenmonoxid	/Wasserstoff
TGS 814 D	Ammoniak	Wasserstoff
TGS 203	Kohlenmonoxid	Wasserstoff und Alkohole
TGS 590	Ozon - NO_x	

Anwendungsbeispiel: nächste Seite

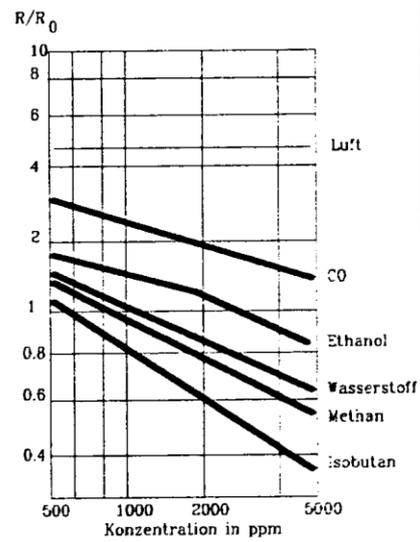


FIGARO TGS 822



$$R_{1.3;4.6} = \frac{R_{SnO_2} R_1}{R_{SnO_2} + R_1}$$

R_z = Bezugswiderstand für 1000ppm CH₄/Luftgemisch mit 65% rel. Feuchte bei 20°C

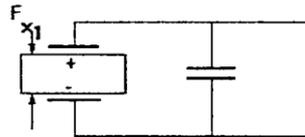


3. Drucksensoren

3.1. Piezoelektrische Meßfühler

Bei der mechanischen Beanspruchung einer piezoelektrischen Kristallscheibe in Richtung einer polaren Achse entstehen bei sehr kleinen Verformungen durch Verschiebung von Atomen elektrische Ladungen. Man unterscheidet zwischen dem direkten longitudinalen - und dem direkten transversalen Piezoeffekt:

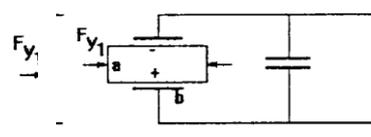
direkter longitudinaler Piezoeffekt



Kraftwirkung in Richtung der polaren x - Achse:
Durch Annäherung positiver Si-Ionen und negativer O₂ Ionen entstehen entgegengesetzte elektrische Ladungen

$$Q \sim F$$

direkter transversaler Piezoeffekt



Kraftwirkung in Richtung der polaren y - Achse:
Die Ladung ist von den Kristallabmessungen abhängig.

$$Q \sim F \cdot b / a$$

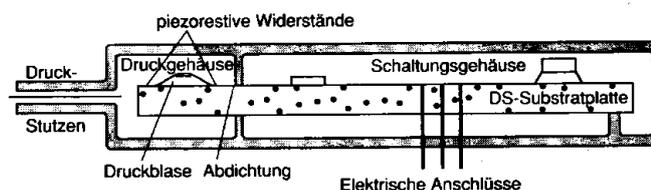
Material: Quarz, Blei - Zirkonat - Titanat, Barium - Titanat

Piezoelektrische Meßfühler sind nur für dynamische Messungen geeignet. Sie sind im Frequenzbereich $f=10^{-5}$ Hz bis 10^5 Hz einsetzbar. Die große Zeitkonstante der Ladungen ermöglicht statische Ladungsmessungen.

3.2. Drucksensor

Drucksensoren bestehen aus einer auf einem Siliziumchip aufgeprägten Widerstandsbrückenschaltung, die bei Verbiegung, infolge eines Druckes, ihren ohmschen Widerstand ändert.

Piezoresistiver Effekt: Der piezoresistive Effekt bei Metallen ist ein geometrischer Effekt. Wird nämlich ein Widerstand in Richtung seiner Länge elastisch so verformt, daß sein Volumen konstant bleibt (das ist in der Praxis häufig näherungsweise der Fall), erhält man eine dem Hookeschen Gesetz entsprechende Widerstandsänderung.



4. Polarimetrie

4.1. Sauerstoffmessung nach Clark

Die zur Anwendung gelangende membranpolarimetrische Meßtechnik beruht darauf, daß in einem elektrolytgefüllten Reaktionsraum eine (unangreifbare) Gold- Kathode und eine an den Redoxvorgängen beteiligte Silber-Anode mit (790 +/- 10 mV) Gleichspannung polarisiert werden. Über den Reaktionsraum ist eine Membrane gespannt, welche ihn gegenüber dem zu messenden Medium mechanisch abschließt und abtrennt. Die Membrane, meist aus PTFE oder FEP, mit einer Wandstärke von 10 bis 100 µm ist undurchlässig für Ionen, durchlässig jedoch für gelösten Sauerstoff. Bringt man diese Meßzelle in ein sauerstoffhaltiges Medium, so führt der O₂-Partialdruckunterschied zwischen Membranaussen- und Membraninnenwand zu einer Sauerstoffdiffusion durch die Folie

Der im Elektrolytraum befindliche Sauerstoff wird an der Kathode reduziert, wobei sich der Polarisationsstrom um einen Betrag ändert, welcher direkt proportional der Masse des umgesetzten Sauerstoffs ist. Einer Konzentrationsänderung von 1,0 mg/L O₂ entspricht bei 20°C eine Stromänderung von etwa 0,075 µA. Daraus wird von der Elektronik des Meßgeräts unter Einbeziehung der Meßtemperatur, des herrschenden Luftdrucks, des Wertes der O₂-Sättigung (Einpunktkalibrierung) mit ggf. nötiger Salzkorrektur die aktuelle Sauerstoffkonzentration in mg/L sowie die Sauerstoffsättigung der Probe in % errechnet und digital angezeigt.

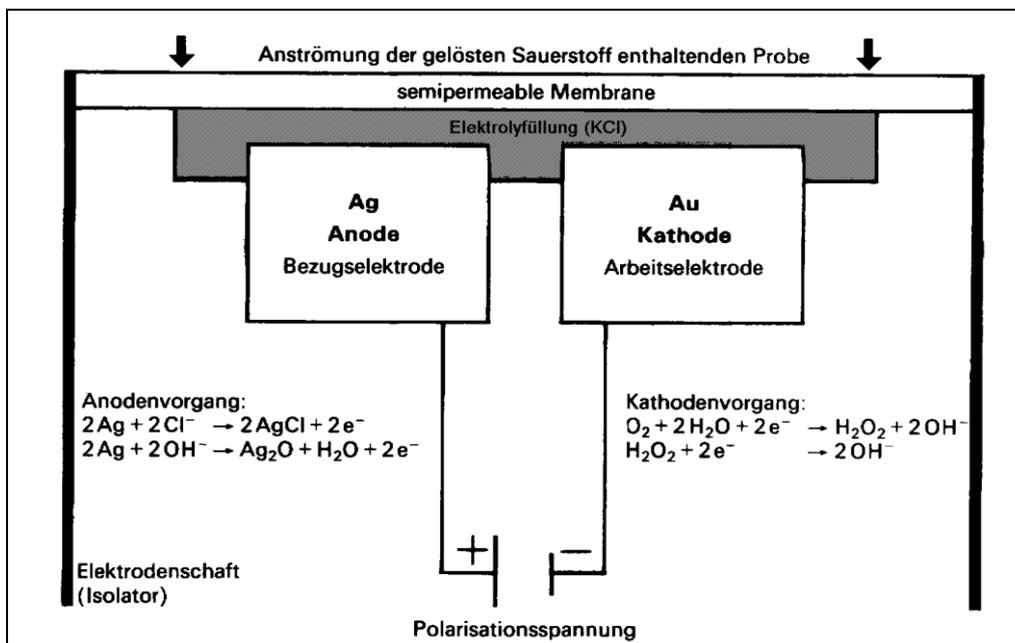


Abb. Konstruktions- und Funktionsprinzip des Clark-Sensors zu membranpolarimetrischen Bestimmung von Sauerstoff (Sauerstoffelektrode)



Sauerstoff- Elektrode nach Clark

5. Literatur

1. K. Camman, Chemo- und Biosensorik, ASTEC, Münster, 1992
2. Schott, Katalog: Elektroden für Labor und Umwelt, Schott Geräte, Hofheim am Taunus, 1992

3. V.Reuter, Meßwerterfassung im Script zur Vorbildungstagung 770 der GDCh, 1993