

Im Rahmen eines Forschungsprojektes wurde an der Fachhochschule Dortmund ein miniaturisierter Gassensor zur Messung von Quecksilber in der Umgebungsluft entwickelt. Der Sensor hat gegenüber anderen Verfahren der Quecksilberanalyse den Vorteil, daß er

durch seine miniaturisierte Bauform in einem kompakten, mobilen Meßgerät eingesetzt werden kann. Das Meßprinzip des hier vorgestellten Sensors, zur Erfassung der Konzentration von Quecksilberdampf, basiert auf dem Goldamalgamverfahren. Der eigentliche Sensor besteht aus einer sehr dünn aufgetragenen Goldschicht. Bei Begasung dieser Goldschicht mit Quecksilberdampf bildet sich an der Oberfläche des Goldes Goldamalgam. Bei diesem chemisch-physikalischen Vorgang

ändert sich der elektrische Widerstand der Goldschicht. Die Änderung des elektrischen Widerstandes ist direkt abhängig von der Konzentration des Quecksilberdampfes. Basierend auf diesen Grundlagen kann der Sensor kalibriert werden.

Quecksilber messen

Miniaturisierter Gassensor zur Messung von geringen Quecksilberkonzentrationen

Georg Braeker, Gerhard Wiegand und Lars Winter, Dortmund

Der Umweltschutz und vor allem der Schutz des Menschen vor Gefahrstoffen spielt in der Gesellschaft eine immer größere Rolle. Forscher und Entwickler sind ständig bemüht, neue Meßmethoden zu entwickeln, um gefährliche Stoffe und deren Konzentration in der Umgebungsluft zu bestimmen.

Quecksilber ist ein stark flüchtiges Schwermetall, das eine hochgradig toxische Wirkung auf den menschlichen Organismus hat. Obwohl die vom Quecksilber ausgehenden Gefahren für den Menschen schon seit langem bekannt sind, findet es auch heute noch, vor allem in der Medizin- und Apparatechnik, eine vielfältige Verwendung. Aus diesen Gründen ist vom Gesetzgeber der sog. MAK-Wert (maximale Arbeitsplatzkonzentration) [1] festgelegt worden. Der MAK-Wert für Quecksilber beträgt $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ Raumluft.

Es existieren nur sehr wenige Analyseverfahren zur Bestimmung der Quecksilberkonzentration in der Raumluft. Die wichtigsten Verfahren sind das Kolorimetrie-Verfahren [6] und die Atomabsorptions-Spektroskopie [7].

McNerney et. al. war es bereits 1972 gelungen, ein völlig neues Verfahren zur Messung der Konzentration des Quecksilberdampfes zu entwickeln [2]. Dieses Verfahren beruht auf der Absorption von elementarem Quecksilberdampf auf dünnen Goldschichten. Bei Begasung der Goldschicht mit Quecksilberdampf bildet sich Goldamalgam an der Goldoberfläche. Dieser Vorgang hat eine Widerstandsänderung

der Goldschicht zur Folge. Im Gegensatz zu dem von McNerney vorgestellten Sensor ist der an der FH Dortmund entwickelte Sensor in Silizium-Mikromechanik [8] aufgebaut und hat daher den Vorteil mit geringerem Bauvolumen und somit auch weniger elektrischer Leistung auszukommen. So kann er z. B. in einem kompakten, mobilen Meßgerät (Batteriebetrieb) verwendet werden.

Sensoraufbau

Der eigentliche Sensor besteht aus zwei freiliegenden, ca. 100 nm dick aufgetragenen, mäanderförmigen Goldschichten. Diese befinden sich auf einer dünnen Siliziumnitrid-Membrane (**Bild 1**). Der Aufbau mit zwei Goldwiderständen ist sinnvoll, da so eine Meßbrücke zur Erfassung der Widerstandsänderung einfach realisierbar ist. Die Goldschichten sind über Anschlußleitungen aus Aluminiumdraht mit dem Sensorsockel verbunden und können wie elektrische Widerstände behandelt werden.

Bei dem Sockel handelt es sich um einen Normsockel der Größe TO-8. Auf dem Sensor befinden sich ebenfalls zwei Widerstände zur Erfassung der Umgebungstemperatur.

Funktionsweise

Bei der Begasung des Sensors mit Quecksilberdampf lagern sich einzelne Quecksilberatome auf der Goldschicht an, dringen in die Goldschicht ein und bilden dann das

Goldamalgam [3; 4]. Dieser physikalisch-chemische Vorgang hat eine Änderung des elektrischen Widerstandes der Goldschicht zur Folge, der meßtechnisch erfaßt werden kann. Der elektrische Widerstand der Goldmischkristalle nimmt mit zunehmendem Quecksilbergehalt kontinuierlich zu. Die Höhe der Widerstandsänderung und die Geschwindigkeit, mit der sich der elektrische Widerstand ändert, ist abhängig von der Dicke der Goldschicht. Je dünner die Goldschicht ist, desto größer ist der proportionale Anteil an gebildetem Goldamalgam bei gleicher Quecksilbermenge gegenüber der Goldschicht.

Um das Goldamalgam zu entfernen, muß die Amalgamschicht auf eine Temperatur von 150°C erhitzt werden. Bei diesem Vorgang werden die Metallbindungen aufgebrochen und die Quecksilberatome entfernt (das Quecksilber gast aus). Dieser Vorgang wird auch als Regenerie-

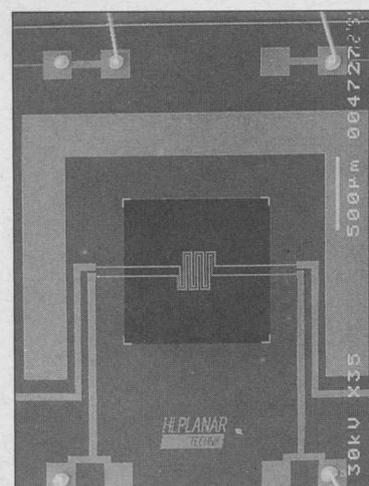


Bild 1 | REM-Aufnahme des Sensorchips.

Dipl.-Ing. (FH) Georg Braeker; Prof. Dr. rer. nat. Gerhard Wiegand und Dipl.-Ing. (FH) Lars Winter, Fachhochschule Dortmund, Labor für Umweltmeßtechnik.

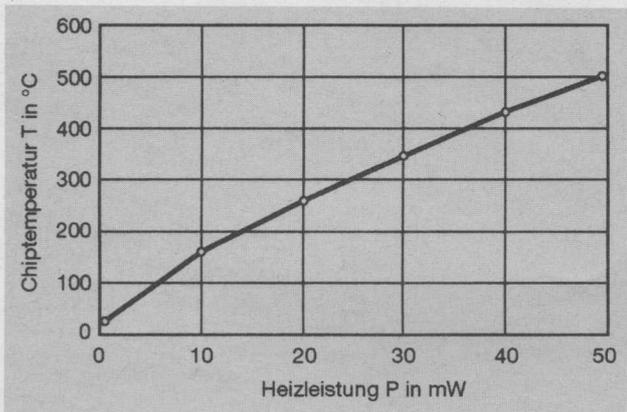


Bild 2 | Abhängigkeit der Chiptemperatur von der Heizleistung.

rungsphase des Sensors bezeichnet. Durch dieses Verfahren ist gewährleistet, daß der Sensor nach jeder Messung wieder in seinem ursprünglichen Zustand überführt wird. Beim Regenerieren des Sensorwiderstandes wird eine Spannung an diesen angelegt. Der Strom, der dann fließt, erwärmt den Widerstand auf ca. 150 °C, so daß das Quecksilber dann wieder ausgetrieben wird. Mit einer elektrischen Heizleistung von 10 mW erreicht der Sensor die gewünschte Temperatur von 150 °C, die für diesen Regenerationsprozeß notwendig ist (Bild 2). Die Lei-

stungsaufnahme erfolgt durch Anlegen einer Spannung von 2,5 V an den Sensorwiderstand. Eine separate Temperaturregelung wurde nicht durchgeführt, da die Regenerierungstemperatur unkritisch ist.

Meßaufbau

Bei dem Meßaufbau handelt es sich um einen offenen Kreislauf (Bild 3). Die Membranpumpe saugt Raumluft an und pumpt diese dann durch eine Waschflasche, in der sich einige Tropfen Quecksilber befinden. Da das Quecksilber sich auf Raumtemperatur befindet, sättigt sich die Luft mit dem Quecksilber entsprechend dem Sättigungspartialdruck bei 20 °C. Da der Dampfdruck des Quecksilbers temperaturabhängig ist, fällt in der nachgeschalteten Kühlschlange (temperaturgeregt ± 0,2 °C) ein Teil des Quecksilbers aus. Aus dem Sättigungspartialdruck der sich aus der eingestellten Temperatur ergibt, läßt sich dann die Quecksilberkonzentration berechnen, die dem Sensor in der Meßzelle zugeführt wird.

Zur Erfassung der Widerstandsänderung des Sensors wird ein Meßverstärker, der nach dem Trägerfrequenzverfahren arbeitet, verwendet. An den Meßverstärker wird extern eine Brückenschaltung angeschlossen, wobei zwei Widerstände der Meßbrücke die Sensorwiderstände sind und die beiden anderen Widerstände für den Abgleich der Meßbrücke verwendet werden. Die Ausgangssignale des Meßverstärkers wurden dann mit einem PC-gestützten Meßsystems aufgezeichnet.

Ergebnisse

In Bild 4 ist der zeitliche Verlauf der Meß- und Regenerationsphase des Sensors dargestellt. Im Bereich von 0 bis 3800 s ist die Widerstandsänderung des Sensors während der Begasung mit Quecksilberdampf bei einer Konzentration von 13,572 mg/m³ zu erkennen. Der Widerstand steigt bis zu einem Wert von etwa 180 mΩ. In der Zeit von 3800 bis 5800 s wurde an den Sensor eine Spannung von 2,5 V angelegt. Der elektrische Strom erwärmt den Sensor dann auf 150 °C und regeneriert den Goldwiderstand vollständig. Der Widerstand des Sensors erreicht daher nach dieser Phase seinen ursprünglichen Wert.

In Bild 5 wurde die Widerstandsänderung mehrerer Sensoren während der Begasung mit Quecksilberdampf mit einer Konzentration von 13,6 mg/m³ aufgezeigt. Es wurden drei Messungen vorgenommen. Der arithmetische Mittelwert der Widerstandsänderung nach der Begasung mit Quecksilberdampf beträgt 580 mΩ.

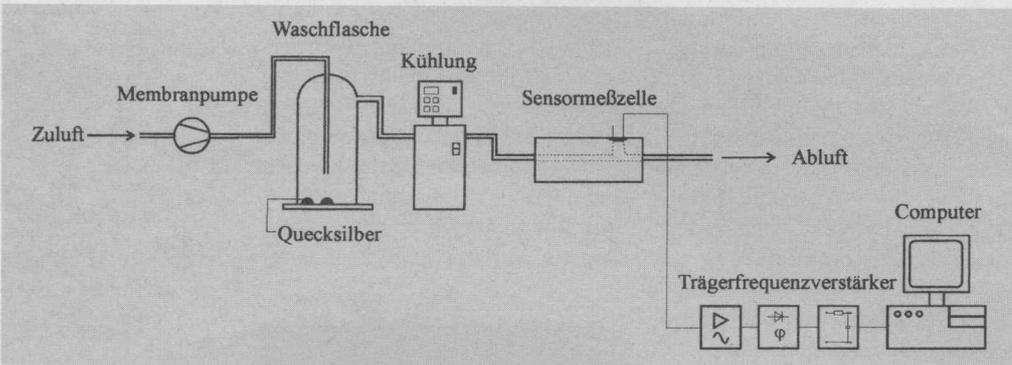


Bild 3 | Versuchsaufbau.

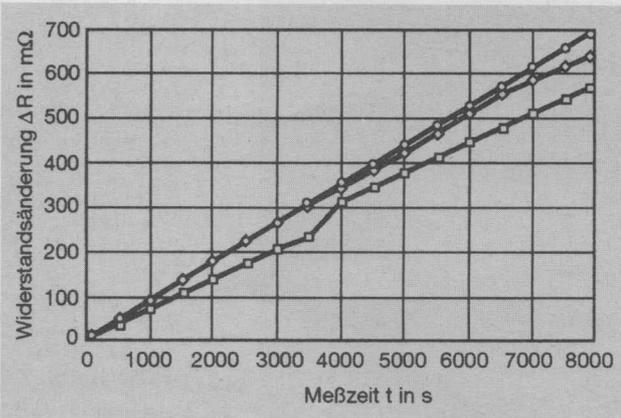


Bild 4 | Meß- und Regenerationsphase des Quecksilbersensors.

Zusammenfassung

Die Ergebnisse haben gezeigt, daß der neuentwickelte Quecksilbersensor für eine Messung in der Umgebungsluft prinzipiell geeignet ist. Der beobachtete Meßeffect ist allerdings im Vergleich zu anderen, bisher beschriebenen Aufbauten noch zu gering. Die Ursache für diese geringere Widerstandsänderung ist wohl im Schichtaufbau des Sensors zu suchen. Da die erforderliche Gold-

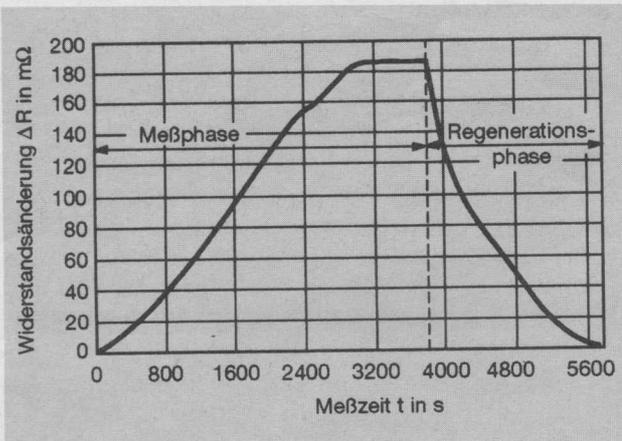


Bild 5 | Exemplarstreuung verschiedener Sensoren.

schicht nicht direkt auf der Siliziumnitrit-Membrane haftet, mußten mehrere Zwischenschichten (Haftvermittler) aufgebracht werden, die zu einer Änderung der elektrischen Eigenschaften (z. B. Temperaturkoeffizient) der sensoraktiven Goldschicht führten. Es ist daher anzunehmen, daß sich auch das chemische Verhalten (Amalgambildung) geändert hat, was zu einer Abnahme der Sensorempfindlichkeit führte.

Bei der Herstellung der nächsten Sensorgeneration werden daher folgende Verbesserungen vorgeschlagen:

Bereits auf dem Sensorchip wird eine Wheatstonsche-Vollbrücke realisiert, wodurch die Fremdeinflüsse (insbesondere Temperaturänderungen) verringert werden und der Aufwand für die Signalverarbeitung erheblich vereinfacht wird. Zusätzlich kann eine auf dem Sensorchip integrierte Heizung von Vorteil sein, um die Regeneration des Sensors zu vereinfachen. Grundsätzlich ist es notwendig, die Dicke der Goldschicht zu verringern, um den Meßeffect zu vergrößern und damit auch kleinere, als die hier verwendeten

Konzentrationen des Quecksilberdampfes sicher zu erfassen.

Insgesamt zeigt sich, daß das Goldamalgamverfahren geeignet ist, die Konzentration des Quecksilberdampfes in der Raumluft zu messen. Mit einem weiteren Prototyp mit den genannten Verbesserungen würden sicherlich reproduzierbare Meßergebnisse erzielt werden. Dadurch wäre eine Kalibrierung und damit der Einsatz des Sensors in einem industrietauglichen, mobilen Meßgerät möglich. TÜ 812

Literaturverzeichnis

- [1] Römpf: Umwelt Lexikon. 9. Auflage. Stuttgart: Thieme Verlag 1993.
- [2] Mc Nerney, J. J.; Buseck, P. R.; Hanson, R. C.: Science 178 (1972) 611-612.
- [3] Mortimer, C. E.: Chemie-Lehrbuch. 5. Auflage. Stuttgart: Thieme Verlag 1987.
- [4] Schröter, W.: Chemie-Fakten und Gesetze. Köln: Buch- und Zeit-Verlagsgesellschaft 1969.
- [5] Braeker, G.; Winter, L.: Ansprech- und Signalverhalten eines miniaturisierten Quecksilbersensors. Diplomarbeit Fachhochschule Dortmund 1996.
- [6] Schwedt, G.: Mobile Umweltanalytik. Würzburg: Vogel Verlag 1995.
- [7] Richly, W.: Meß- und Analyseverfahren. Würzburg: Vogel Verlag 1992.
- [8] Büttgenbach, S.: Mikromechanik. Stuttgart: Teubner Verlag 1994.



6. FACHMESSE FÜR QUALITÄTSSICHERUNG

MTQ

12.-15. Nov. 96

Denn Qualitätssicherung entscheidet über Ihre Wettbewerbsfähigkeit ...

MTQ 96 – eine der führenden Fachmessen für Qualitätssicherung. Über 250 Aussteller aus dem In- und Ausland informieren umfassend über die verschiedenen Bereiche der Qualitätssicherung: Meß- und Prüfgeräte und Systeme, Methoden und Verfahren auf dem technologisch neuesten Stand, Materialien und Zubehör, Verbände, Institutionen, Organisationen und Dienstleistungen.

Die MTQ 96 – das kompakte Forum zur Sicherung von marktgerechter und zukunftsorientierter Qualität. Nicht zu vergessen: das informative Rahmenprogramm.

Fachleute der Qualitätssicherung, gleich in welcher Branche sie tätig sind, planen den Besuch fest ein.

Messezentrum Westfalenhallen Dortmund

Rheinlanddamm 200 · 44139 Dortmund
 Telefon: 02 31/12 04-521 u. 525
 Fax: 02 31/12 04-678 u. 880
 T-ONLINE: westfalenhallen#