



Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung · VEGAS  
Institut für Wasserbau · Universität Stuttgart · Pfaffenwaldring 61 · D-70550 Stuttgart

Universität Stuttgart  
**Institut für Wasserbau**

Wissenschaftlicher Leiter VEGAS  
PD Dr.-Ing. B. Barczewski ☎685-7018  
Technischer Leiter VEGAS  
Dr.-Ing. H.-P. Koschitzky ☎685-4716

Pfaffenwaldring 61  
D - 70550 Stuttgart  
Telefon +49 (0) 711 685 - 4717  
Telefax +49 (0) 711 685 - 7020  
e-mail: vegas@iws.uni-stuttgart.de

Wissenschaftlicher Bericht  
Nr. 4 / 2005 (VEG 13)

**High-Tech Methoden zur Untergrundsondierung:  
Entwicklung von Messsystemen  
zur sensorgestützten in situ-Sondierung  
von Industriebrachen**

Abschlussbericht

Projektförderung: Deutsche Bundesstiftung Umwelt  
An der Bornau 2, 49090 Osnabrück

Projektlaufzeit: 01.01.2002 bis 31.03.2005

Förderkennzeichen: Az 19230

Verfasser: Dipl.-Ing. Martin Müller  
Dr.-Ing. Katrin Batereau

*Stuttgart, März 2004*

(Dr.-Ing. B. Barczewski) (Dipl.-Ing. M. Müller) (Dr.-Ing. Katrin Batereau) (Dr.-Ing. N. Klaas)

# Inhaltsverzeichnis

<b>Institut für Wasserbau</b> .....	i
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>4</b>
1.1 Motivation .....	4
1.2 Arbeitsprogramm .....	5
<b>2 PAK-Fluorometer</b> .....	<b>7</b>
2.1 Messprinzip .....	10
2.2 Projektphase 1 .....	11
2.2.1 Durchgeführte Arbeiten .....	11
2.2.2 Ergebnisse .....	13
2.3 Projektphase 2 .....	14
2.3.1 Durchgeführte Arbeiten .....	14
2.3.2 Ergebnisse .....	16
2.4 Projektphase 3 .....	16
2.4.1 Durchgeführte Arbeiten .....	16
2.4.2 Ergebnisse .....	16
2.5 Hardware-Architektur .....	18
2.5.1 Mikrocontroller, Messwerverfassung .....	18
2.5.2 Peripherie-Komponenten .....	20
2.6 Software-Architektur .....	21
2.6.1 Software-Module .....	22
2.7 Bedienung .....	24
2.8 Wassertrübung .....	26
2.8.1 Trübungsmessmethoden .....	27
2.8.2 Einfluss der Wassertrübung auf die Schadstoffdetektion .....	29
2.8.3 Korrekturverfahren .....	33
2.9 Kalibrierung .....	37
<b>3 Gas-Sensor-Array</b> .....	<b>39</b>
3.1 Funktionsprinzip der Sensoren .....	39
3.1.1 Aufbau .....	40
3.1.2 Verwendete Sensoren .....	40
3.2 Projektphase 1 .....	41
3.2.1 Durchgeführte Arbeiten .....	41
3.2.2 Ergebnisse .....	41
3.3 Projektphase 2 .....	42
3.3.1 Durchgeführte Arbeiten .....	42
3.3.2 Ergebnisse .....	43
3.4 Projektphase 3 .....	44
3.4.1 Durchgeführte Arbeiten .....	44
3.4.2 Ergebnisse .....	45
3.5 Hardware .....	46
3.5.1 Messzelle .....	46

3.5.2	Elektronik.....	47
3.6	Software.....	48
3.7	Bedienung.....	48
3.8	Kalibrierung.....	50
<b>4</b>	<b>NAPL-Detektor .....</b>	<b>53</b>
4.1	Messprizip .....	53
4.2	Hardware .....	54
<b>5</b>	<b>Gemeinsame Entwicklungen .....</b>	<b>56</b>
5.1	Mechanische Dämpfung.....	56
5.2	Einlasssystem.....	58
5.3	Optimierung der IR-Datenübertragung .....	59
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung.....</b>	<b>61</b>
<b>7</b>	<b>Literatur.....</b>	<b>62</b>
<b>Anhang A: Technische Unterlagen.....</b>		<b>65</b>
Kalibriermessungen mit dem Fluorometer .....		65
Quellcode Fluorometer .....		70
Quellcode Gassensorik.....		77
Schaltpläne .....		84
<b>Anhang B: Verzeichnisse.....</b>		<b>88</b>
Abbildungsverzeichnis.....		88
Tabellenverzeichnis .....		90

# 1 Einleitung

## 1.1 Motivation

Eines der zentralen aktuellen umweltpolitischen Probleme ist der zunehmende Verbrauch von Flächen (Siehe z.B. BMBF-Forschungsschwerpunkt "Reduzierung der Flächeninanspruchnahme und ein Nachhaltiges Flächenmanagement (REFINA)"). Daher ist es unter anderem notwendig, brachliegende innerstädtische Flächen wieder zu nutzen, die zum Teil früher bebaut waren oder noch mit Altbauten bebaut sind. Viele der hierfür in Frage kommenden Flächen sind früher industriell genutzt worden und deshalb zum Teil erheblich mit Schadstoffen belastet, so dass eine unmittelbare Wiedernutzung nicht oder nur nach erheblichem Sanierungsaufwand möglich ist.

Eine repräsentative und zuverlässige Erkundung der Schadstoffverteilung auf solchen Altstandorten ist die zentrale Aufgabenstellung für die Bewertung des Schadens im Hinblick auf bestehende Gefahren oder entstehende Kosten. Wie auch bei Kontaminationen nach Chemieunfällen oder Havarien ist dabei die Kenntnis von Schadstoffart, -menge und -verteilung die Grundlage für die Gefährdungsabschätzung und die gegebenenfalls zu treffenden Maßnahmen.

Die konventionelle Vorgehensweise bei der Erkundung von Altlastenverdachtsflächen ist das Festlegen eines Messrasters unter Berücksichtigung evtl. vorliegender historischer Informationen. Die an diesen Probenahmepunkten durch Abteufen von Bohrungen oder Rammkernsondierungen gewonnenen Proben werden in Analytiklaboren untersucht. Eine schnelle Reaktion auf den Analysenbefund ist bei dieser Vorgehensweise nicht möglich. Außerdem werden die exakten Analysenergebnisse aus dem Labor durch die große Inhomogenität der Bodenmatrix und der Schadstoffverteilung im Untergrund in ihrer Aussagekraft stark relativiert, denn die Probe, an welcher die Analytik vorgenommen wurde, stellt nur eine Punktmessung dar und ist nur sehr eingeschränkt repräsentativ für den zugehörigen Teil des Probenahmerasters. Die Verringerung der durch die Untergrundheterogenität bedingten Unsicherheit kann nur über eine Erhöhung der Zahl der Einzelmessungen erfolgen. Da höhere Erkundungskosten in der Regel nicht akzeptiert werden, müssen Methoden zur kostengünstigen und schnellen Messung von Schadstoffkonzentrationen im Untergrund entwickelt werden. Dabei überwiegt der Gewinn an statistischer Sicherheit den Nachteil der im Vergleich zu Labormessungen geringeren Präzision der Messgeräte.

Im beantragten Forschungsvorhaben sind daher Messgeräte zur Schadstoffdetektion in Boden und Grundwasser entwickelt worden, die eine in-situ Messung ermöglichen. Sie sind an kommerzielle Rammsondiertechnik gekoppelt und ermöglichen die Schadstoffmessung im Untergrund ohne Probenahme (wobei auch die Messung an Bodenproben möglich ist). Fehler durch Probenahme, -transport und -lagerung werden so ausgeschlossen. Die Daten stehen sofort im Feld zur Verfügung und erlauben damit eine rasche Reaktion auf die Erkundungsergebnisse, z.B. durch eine adaptive Optimierung des Messrasters.

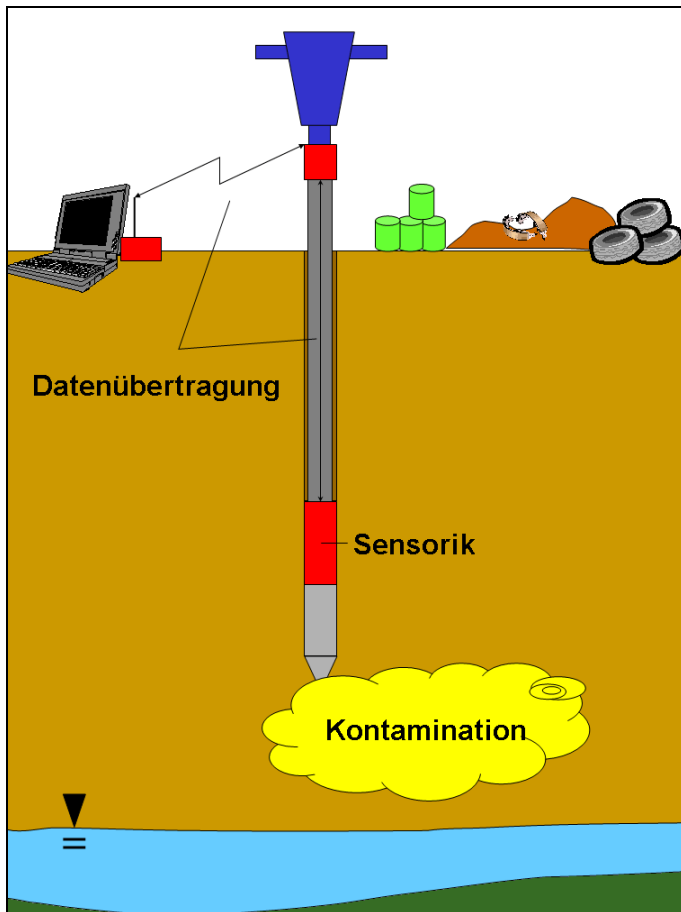


Abbildung 1: In-Situ-Messung von Schadstoffen im Untergrund

## 1.2 Arbeitsprogramm

Zur Bestimmung von Schadstoffen in Boden und Grundwasser sollten bei der Versuchseinrichtung zur Grundwasser- und Altlastensanierung (*VEGAS*) verschiedene Messsysteme entwickelt werden.

- Ein Fluorometer zur Messung von polyzyklischen aromatischen Kohlenwasserstoffen (PAK) im Grundwasser.  
Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, dass PAK im kurzen bis mittleren UV-Licht fluoreszieren und daher sehr empfindlich und stoffspezifisch zu bestimmen sind. Ein miniaturisiertes Fluorometer kann, in eine Rammsonde eingebaut, das Grundwasser tiefenorientiert auf gelöste PAK untersuchen.
- Ein Messgerät zur Bestimmung von flüchtigen Stoffen in der Bodenluft.  
Basierend auf einem Array von Metalloxidsensoren können verschiedene gasförmige Stoffe (u.a. CKW und BTEX-Komponenten) durch eine in-situ Messung der Bodenluft tiefenorientiert erfasst werden.
- Ein Sensor zur Detektion von Schadstoffen in flüssiger Phase (NAPL).  
Hier wird aufgrund des Brechungsindex von organischen Schadstoffen ermittelt, ob im Boden oder Grundwasserkörper ein Pool von Flüssigphase vorliegt. Das erzeugte binäre Signal kann während des Rammvorganges ausgewertet werden.

Die miniaturisierten Messsysteme enthalten einen Mikrocontroller ( $\mu\text{C}$ ), der das gesamte System, bestehend aus Probenahme, Datenerfassung und -übertragung, steuert und der mit einem entfernten Steuerrechner kommuniziert. Für eine gute Handhabung der Geräte sollen diese kabellos betrieben werden. Die Datenverbindung erfolgt dabei über eine Infrarot-Schnittstelle innerhalb des Gestänges bis zum Rammkopf. Hier befindet sich ein Transceiver, der die Von dort besteht eine Bluetooth-Funkstrecke zum Steuerrechner, welcher ein herkömmlicher PC, ein Notebook oder ein PDA (Personal Digital Assistant) sein kann (Abbildung 1). Da die Messgeräte batteriebetrieben eingesetzt werden sollen, ist ein geringer Energieverbrauch des gesamten Systems wichtig.

### **Das Projekt ist in drei Phasen abgewickelt worden:**

In der ersten Phase des Projektes sind die schon bestehenden Messtechniken auf ihre prinzipielle Eignung zur Schadstoffdetektion bei Altstandorten überprüft worden. Dafür sind am Referenzstandort bei *VEGAS* geeignete Randbedingungen zur Verfügung gestellt worden, an denen die Messtechniken zu prüfen waren.









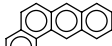
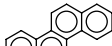
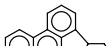
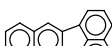
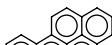
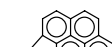
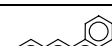
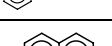
In der zweiten Phase sind die Messgeräte an die Sondiertechnik angepasst worden, so dass feldfähige Geräte zur in-situ Messung entstehen. Dafür war ebenfalls die Sondentechnik zu modifizieren, so dass der Analyt zum Messgerät gelangen kann und eine Datenübertragung im Gestänge möglich ist. Die integrierte Messtechnik ist am Referenzstandort auf ihre Rammfähigkeit und ferngesteuerte Funktion überprüft worden.

In der dritten Phase sind die Vor-Ort-Erkundungsgeräte so weiterentwickelt worden, dass feldfähige Prototypen entstanden sind. In mehreren Messkampagnen und Feldversuchen sind das Einlasssystem und die Messtechnik weiter getestet und im Hinblick auf eine sichere und einfache Anwendbarkeit optimiert worden.

## 2 PAK-Fluorometer

PAK zählen zu den umweltrelevanten Schadstoffen. Sie gehören zu der Gruppe der organischen Verbindungen. In Tabelle 1 sind 16 PAK aufgeführt, die in der Liste der besonders unerwünschten Schadstoffe der US-Environmental Protection Agency (EPA) aufgeführt werden. Diese sind teilweise giftig, krebserregend und/oder erbgutverändernd. In der Trinkwasserverordnung (TVO) vom Juni 2002 wurde als Grenzwert für PAK 0,2 µg/l festgelegt.

Tabelle 1: Eigenschaften der EPA-PAK (vgl. [6], S. 113f)

Index und Name	Summenformel	Struktur	CAS-Nr.	Löslichkeit in Wasser
1. Naphthalin	C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>		91-20-3	31.7 mg/l
2. Fluoren	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub>		86-73-7	1.98 mg/l
3. Acenaphthylen	C <sub>12</sub> H <sub>8</sub>		208-96-8	3.93 mg/l
4. Acenaphthen	C <sub>12</sub> H <sub>10</sub>		83-32-9	3.8 mg/l
5. Anthracen	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		120-12-7	73 µg/l
6. Phenanthren	C <sub>14</sub> H <sub>10</sub>		85-01-8	1.29 mg/l
7. Fluoranthen	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>		206-44-0	260 µg/l
8. Pyren	C <sub>16</sub> H <sub>10</sub>		129-00-0	135 µg/l
9. Benzo[a]anthracen	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>		56-55-3	14 µg/l
10 Chrysen	C <sub>18</sub> H <sub>12</sub>		218-01-9	2.0 µg/l
11. Benzo[b]fluoranthen	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		205-99-2	1.2 µg/l
12. Benzo[k]fluoranthen	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		207-08-9	0.55 µg/l
13. Benzo[a]pyren	C <sub>20</sub> H <sub>12</sub>		50-32-8	3.8 µg/l
14. Indeno[1,2,3-cd]pyren	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>		193-39-5	31.7 µg/l
15. Dibenz[a,h]anthracen	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub>		53-70-3	0.5 µg/l
16. Benzo[g,h,i]perylen	C <sub>22</sub> H <sub>12</sub>		191-24-2	0.26 µg/l

Wie den Stoffdaten in Tabelle 1 zu entnehmen ist, besitzen alle PAK eine mäßige bis sehr geringe Wasserlöslichkeit und eine hohe biologische Persistenz, das heißt langsame Abbaubarkeit. Zur Belastung der Oberflächengewässer trägt hauptsächlich Abwasser aus industriellen Anlagen bei, da PAK in konventionellen Klärsystemen nur unzureichend zurückgehalten werden. Lediglich Aktivkohlefiltration oder vorangestellte Ozonierung können PAK wirksam aus Gewässern entfernen.

Verunreinigungen von Boden und Grundwasser erfolgen überwiegend aus undichten Transport- und Lagerbehältnissen und unzureichend abgesicherten Produktionsstätten (z.B. ehemaligen Gaswerkstandorten). Gerade geringe Leckagen werden häufig nicht bemerkt und können so über einen längeren Zeitraum hinweg bedeutende Kontaminationen verursachen. Angesichts der geringen Wasserlöslichkeit der PAK verläuft die Verbreitung im Boden überwiegend mit Hilfe der Bindung an feste Bodenpartikel, die mit dem Bodenwasser transportiert werden.

Die besondere Gefährdung von Böden ergibt sich durch deren spezifische physikalisch-chemische Eigenschaften. PAK können sowohl an die mineralischen wie auch die organischen Bodenbestandteile - Tonminerale bzw. Huminstoffe - sorbiert bzw. fest gebunden werden. Hinzu kommt die rein mechanische Filterwirkung von Böden, die eine selektive Verlagerung von PAK mit dem Sickerwasser nach sich ziehen kann. Dadurch werden PAK vorwiegend in den oberen Bodenschichten gebunden und angereichert. Andererseits vermitteln chemische und biochemische Prozesse auch einen Abbau der Substanzen im Boden.

Die meisten PAK zeigen Fluoreszenzerscheinungen nach Anregung im ultravioletten oder sichtbaren Bereich. Verbindungen aus dieser Substanzklasse lassen sich je nach Struktur und Lösungsmittel im Konzentrationsbereich von wenigen Mikrogramm je Liter und darunter fluorometrisch erfassen und quantitativ analysieren (vgl. [24], S. 9). In Abbildung 2 sind die Anregungs- (dickere Linie) und Fluoreszenzspektren (dünnere Linie) von PAK aufgetragen. Es zeigt sich, dass bei größeren PAK-Ringsystemen eine Verschiebung zu größeren Wellenlängen stattfindet.

Da keine Aufnahme von Spektren erfolgen, sondern ein gewichteter Summenparameter der anwesenden PAK erfasst werden soll, wird die Intensität der Fluoreszenz über einen Wellenlängenbereich von 300 – 400 nm integriert. Dies wird durch ein dem Empfänger vorgeschaltetes Filter erreicht. Aus Abbildung 2 ist ersichtlich, dass einige PAK in diesem Bereich überhaupt nicht fluoreszieren. In diesem Falle sind sie durch das Messsystem auch nicht zu erfassen. Sollen auch diese PAK detektiert werden, ist es notwendig, ein Filter im jeweils interessierenden Bereich einzusetzen.

Mit einem schnell und direkt im Grundwasserkörper messenden Fluorometer ist es so möglich, PAK-Fahnen und damit die Ausbreitungsrichtung und -stärke einer Kontamination zu erfassen.



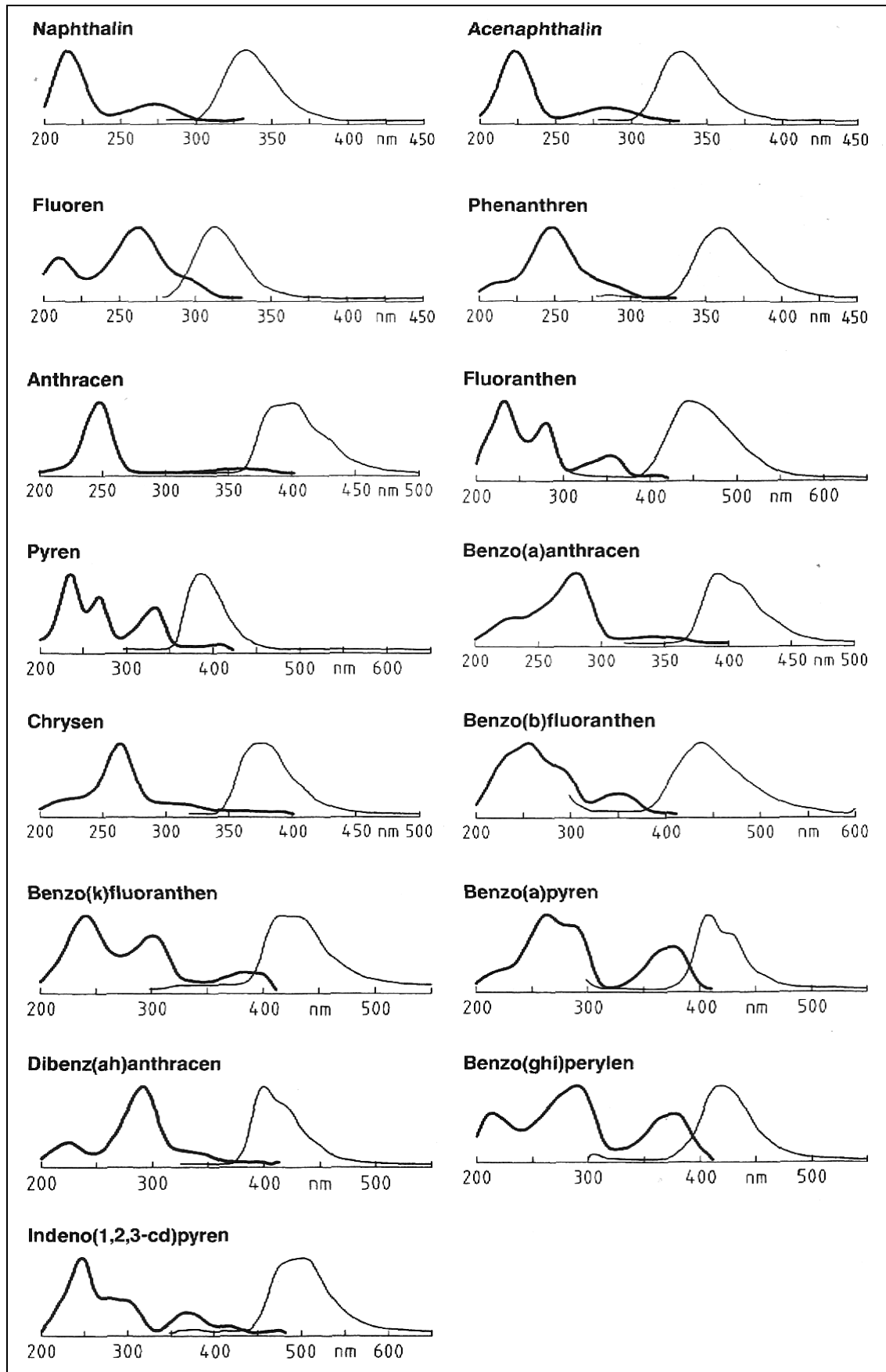


Abbildung 2: Anregungs- und Fluoreszenzspektren PAK (vgl. [10])

## 2.1 Messprinzip

Die vier wesentlichen Bestandteile eines Fluorometers sind die Lichtquelle zur Anregung, die Monochromatoren (oder Filter) für die Selektion von Anregungs- und Emissionswellenlängen, die Messzelle und der Strahlungsempfänger (hier Photomultiplier) als Detektor (Abbildung 3).

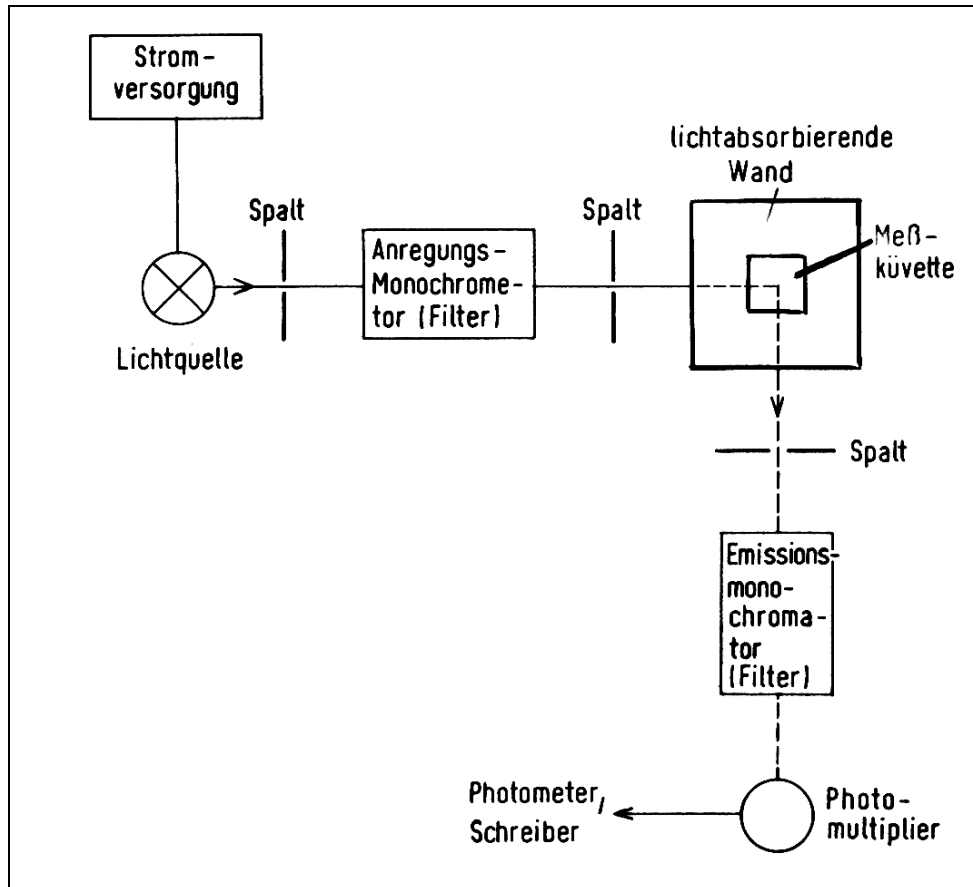


Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Fluorometers (vgl. [24], S. 28)

Licht aus der Lichtquelle wird durch einen Spalt in den Anregungsmonochromator (oder ein primäres Filter) zur Selektion der Wellenlänge fokussiert. Anregung bzw. Emissionsmonochromatoren (oder -filter) haben die Aufgabe der Wellenlängenselektion und bestimmen in Verbindung mit der Spaltbreite die Bandbreiten der zu messenden Signale. In der Messküvette trifft die Anregungsstrahlung auf Moleküle und hebt die Elektronen in einen energetisch angeregten Zustand. Beim Zurückfallen in den Grundzustand wird Energie in Form von Strahlung abgegeben, die als Emissionsstrahlung mit einem Detektor (hier Photomultiplier) empfangen wird.

### Lichtquelle

Als Lichtquellen werden in der Fluorometrie Wolfram-, Xenonbogen-, Quecksilber-, Quecksilber-Xenon- und Quecksilber-Cadmiumlampen sowie in den letzten Jahren mit steigender Bedeutung Laser eingesetzt. Allgemeine Anforderungen an die Lichtquellen sind:

a) hohe Intensität der Strahlung

b) gleichmäßige Verteilung der Intensität

c) zeitliche Stabilität spektraler Charakteristika sowie der Intensität und die richtige Wellenlänge

Für das Messsystem wird eine Xenon-Blitzlampe eingesetzt, die diese Anforderungen erfüllt.

### **Filter**

Die Wellenlängenselektion erfolgt durch Filter oder Gitter. Es werden hier Interferenz-„Bandpass“-Filter eingesetzt, die nur in einem relativ engen Spektralbereich Licht durchlassen. Auf der Anregungsseite befindet sich ein Filter mit der Mittelwellenlänge 254 nm und einer Halbwertsbreite von 25 nm. Emissionsseitig wird ein Filter mit einem Durchlassbereich von 300-400 nm verwendet.

### **Messzelle**

Eine grundsätzliche Forderung ist der Ausschluss von Materialien, die selber Fluoreszenz zeigen. Messtechnisch ist die rechtwinklige Registrierung der Fluoreszenzstrahlung zur Anregungsstrahlung am günstigsten, da bei dieser Anordnung unerwünschte Streustrahlungen durch Küvettenwände und Lösungsmittel minimal sind. Zusätzlich ist die aus Aluminium gefertigte Messzelle noch schwarz eloxiert worden, um Streulicht so weit wie möglich auszuschließen.

### **Detektor**

Als Detektoren für die Emissions-(Fluoreszenz-)Strahlung wird eine Lawinenphotodiode (engl. avalanche photo diode, APD) eingesetzt. Bei der APD wird durch Lawinen-Trägervielfachung (Avalanche-Effekt) eine höhere Verstärkung erzielt als bei anderen Lichtwellenempfängern.

## **2.2 Projektphase 1**

### **2.2.1 Durchgeführte Arbeiten**

In der ersten Projektphase ist ein bereits bei *VEGAS* vorhandenes Fluorometer auf die Eignung des Messverfahrens in der Altlastenerkundung untersucht worden. Dieses Fluorometer stand in Form eines tragbaren Aufbaus aus UV-Lichtquelle, Glasfaser und einer Detektionseinheit zur Verfügung (Abbildung 4).

Zunächst sind an diesem Aufbau Erweiterungen und Verbesserungen durchgeführt worden, um auch unter Feldbedingungen Messungen an Grundwassermessstellen oder –proben durchführen zu können.

- Eine 30 m lange und dickere Glasfaser ist beschafft worden, die auch für UV-Licht im Wellenlängenbereich ab 200 nm durchlässig ist.

- Ein spezieller Sondenkopf zur Aufnahme der Fasern ist konstruiert worden, der die Glasfasern für Emission und Detektion in eine optisch günstige winkelige Anordnung zueinander bringt (Abbildung 5).
- Optimierungen der Strahlengänge, Filteranordnungen und der Filterauswahl



Abbildung 4: Faseroptisches Fluorometer



Abbildung 5: Faseroptisches Fluorometer: Messkopf

## 2.2.2 Ergebnisse

Mit diesem Aufbau sind Messungen im Labor und an Grundwassermessstellen durchgeführt worden. Beispielhaft seien hier zwei Ergebnisse vorgestellt.

### Messung im Rahmen des SENSPOL Technical Meetings in Koblenz, 2003

Bei diesem vergleichenden Workshop waren 20 Wasserproben unterschiedlicher Herkunft zu vermessen. Mit dem Fluorometer war eine sehr schnelle Messung der Proben möglich; eine Probe benötigt 2-3 Minuten. Inklusiv der Datenauswertung war die Messkampagne in 90 Minuten beendet. Die Ergebnisse im Vergleich zu einer begleitend durchgeführten Laboranalyse sind in Abbildung 6 dargestellt. Es sind teilweise starke Abweichungen festzustellen, was auf die verwendete Meßmethode zurückgeführt werden kann. Das Fluorometer misst PAK in unterschiedlichen Empfindlichkeiten und erzeugt so ein Summensignal, in das die einzelnen Stoffe unterschiedlich gewichtet eingehen. Die Kalibrierung ist mit Fluoren durchgeführt worden und der Messwert wird daher in Fluoren-Einheiten angegeben. Da sich die Wasserproben im Stoffspektrum unterscheiden, können Differenzen zur Laboranalytik entstehen.

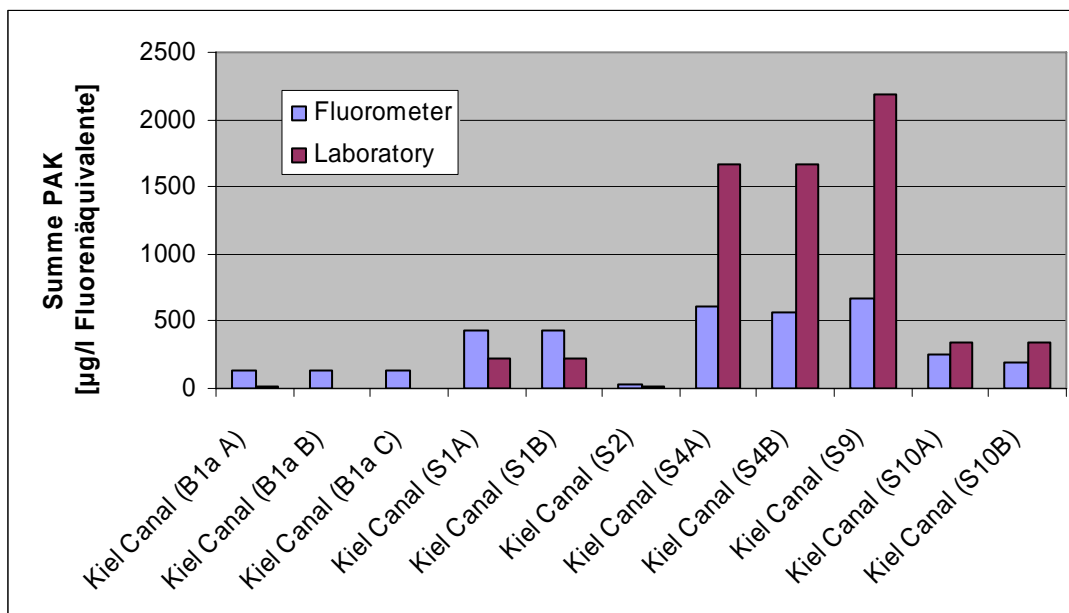


Abbildung 6: Messergebnisse des SENSPOL Meetings

### Messungen an einer voll verfilterten Grundwassermessstelle

An einem stark mit PAK kontaminierten Standort wurden Tiefenprofile der Kontamination in einer Grundwassermessstelle erstellt. Dazu ist die faseroptische Sonde mit konstanter Geschwindigkeit in die voll verfilterte Messstelle gefahren worden. Mit einer automatischen Datenerfassung ist dabei jede Sekunde ein Messwert aufgezeichnet worden. Die mit zwei verschie-

denen Glasfasern (16 m und 30 m Länge) erzeugten Tiefenprofile sind in Abbildung 7 aufgetragen.

Sehr gut sichtbar ist in den dargestellten Profilen die ungleichmäßig verteilte PAK-Belastung mit einem Maximum bei ca. 13 m unter GOK, wobei die Konzentration zur Wasseroberfläche und zu größeren Tiefen hin abnimmt.

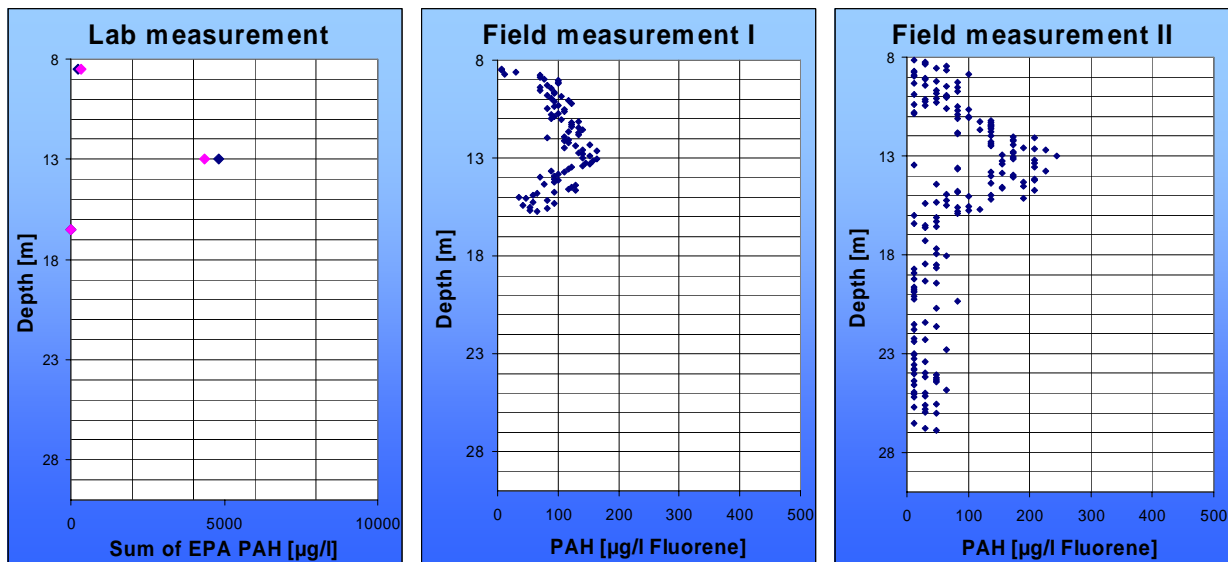


Abbildung 7: Tiefenprofil einer PAK-Kontamination

Als Vergleich sind die Laborwerte aus Grundwasserproben für die Summe der 16 EPA PAK herangezogen worden, die in einer weiteren, 5 m entfernten Multilevel-Messstelle mit klassischer Probenahme gewonnen wurden. Die Laborwerte der Vergleichs-Messstelle zeigen zwar wesentlich größere Konzentrationen, bestätigen aber die Verteilung der Kontamination über die Tiefe. Die hohen Konzentrationen der Labormessungen erklären sich dabei durch das Überwiegen von Naphthalin, das in den höchsten Konzentrationen vorliegt, aber aufgrund der unterschiedlichen Fluoreszenzwellenlängen mit dem für Fluoren kalibrierten Messsystem nicht im entsprechenden Maß gefunden werden konnte.

Diese Messung fand in einer voll verfilterten Messstelle statt, bei der eine klassische Messung mit Probenahme nur unter sehr großem Aufwand möglich ist. Mit der faser-optischen Fluoreszenzsonde konnte dagegen ohne zusätzlichen Aufwand in sehr kurzer Zeit ein kontinuierliches Tiefenprofil der Kontamination erstellt werden.

## 2.3 Projektphase 2

### 2.3.1 Durchgeführte Arbeiten

Zusätzlich zum bestehenden faseroptischen System zur Messung von gelösten PAK ist ein miniaturisiertes und in die Rammsonde zu integrierendes Fluorometer entwickelt worden. Da dies ein vollständiger Neuaufbau des erprobten Messprinzips war, sind sämtliche Komponenten mit Rücksicht auf Platz- und Energieverhältnisse neu ausgewählt und beschafft worden.

Zum Einsatz kommt als Lichtquelle nun eine Xenon-Blitzlampe mit sehr kleinen Abmessungen. Als Detektor wurde auf einen Photomultiplier verzichtet und ein mechanisch robusterer Halbleiter-Detektor ausgewählt. Die verwendete Lawinenphotodiode (Avalanche Photodiode, APD) ist sehr klein und im verwendeten UV-Bereich sehr empfindlich.

Eine miniaturisierte Messzelle ist konstruiert und gefertigt worden, die den Anforderungen an den verfügbaren Platz und die verwendeten Komponenten entspricht (s. Abschnitt 2.5.2). Zur Ansteuerung der verwendeten Bauteile sind verschiedene elektronische Schaltungen entwickelt worden, die die aufwendige Ansteuerung der Blitzlampe und der APD übernehmen. Außerdem ist ein Mikrocontroller in das System integriert worden, mit dem der automatisierte Ablauf der Messung, die Datenerfassung und auch die Kommunikation mit einem Steuerrechner realisiert werden (s. Abschnitt 2.5.1).

Alle Komponenten sind im Hinblick auf energiesparenden Betrieb und kleine Abmessungen ausgesucht und optimiert worden. Von dem gesamten System ist ein funktionsfähiger Demonstrations-Aufbau in einem Glasrohr realisiert worden (Abbildung 8).



Abbildung 8: PAK-Fluorometer: Miniaturisierter Aufbau



### 2.3.2 Ergebnisse

An Referenz-Kontaminationen in künstlichen Aquiferen bei *VEGAS* sind PAK-Messungen mit dem miniaturisierten Aufbau des Fluorometers durchgeführt worden. Dabei konnte die Funktionsfähigkeit aller Komponenten auch unter den begrenzten räumlichen Bedingungen innerhalb des Hüllrohres gezeigt werden.

## 2.4 Projektphase 3

### 2.4.1 Durchgeführte Arbeiten

In der dritten Projektphase ist der miniaturisierte Prototyp für den Feldeinsatz vorbereitet worden. Dazu sind Beschleunigungsmessungen am Rammgestänge durchgeführt worden und es ist eine gefederte Lagerung der Sensorik entwickelt worden (s. Abschnitt 5.1). Am Messgerät selbst sind basierend auf praktischen Erprobungen ständig Verbesserungen durchgeführt worden. Für die APD ist eine Halterung gefertigt worden, die diese gegen Umwelteinflüsse wie Luftfeuchtigkeit abdichtet und den Empfangsfilter aufnimmt. Die Strömungswege in der Messzelle sind auf ein minimales Messvolumen und blasenfreie Füllung hin optimiert worden. Das gesamte Messsystem ist für den Feldeinsatz auf einer Aluminium-Halbschale montiert (Abbildung 9) und in ein Edelstahl-Hüllrohr eingebaut worden. Durch diese Konstruktion ist eine einfache Wartung möglich.

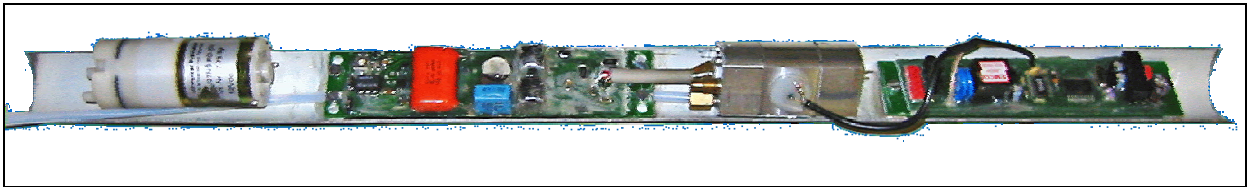


Abbildung 9: PAK-Fluorometer: Einbau in das Hüllrohr

Da für die Verbundpartner, die Messungen im Grundwasser durchführen, kein Einlasssystem an anderer Stelle entwickelt wurde, ist ein Rammkopf mit Metall-Sinter-Filtern entwickelt worden, der das Ansaugen von Grundwasser ermöglicht (s. Abschnitt 5.2). Zur Kontrolle einer einwandfreien Befüllung ist ein Drucksensor in das Gerät integriert worden, der verschiedene Betriebszustände beim Ansaugen und ein Verstopfen des Einlasssystems erkennen kann.

Um den Einfluss von Schwebstoffen auf das Messsignal korrigieren zu können, ist eine Methode zur Trübungsmessung in Anlehnung an die EN ISO 7027 realisiert worden, mit der die Trübung erfasst und deren Einfluss auf das Messsignal untersucht werden kann (s. Abschnitt 2.8).

Die Gerätesoftware ist im Hinblick auf die Steuerung aller Komponenten erstellt worden. Es ist dadurch sowohl möglich, den gesamten Messablauf automatisch ablaufen zu lassen oder sämtliche Funktionen einzeln anzusteuern (s. Abschnitt 2.6).

### 2.4.2 Ergebnisse

Mit dem feldfähigen PAK-Fluorometer sind an verschiedenen Standorten Messungen unter realen Bedingungen durchgeführt worden. Beispielhaft seien hier zwei Messkampagnen an einer Gaswerks-Altlast in Rendsburg aufgeführt.



Wie in der Abbildung 10 dargestellt ist, konnten durch Messungen im Abstand von jeweils einem halben Meter Tiefenprofile der Kontamination erstellt werden. Bei den Rammversuchen stellte sich als Schwachstelle des Systems die optische Datenübertragung heraus, die sehr empfindlich auf verschmutzte Fenster oder Rammgestänge reagierte. Daher war auch nur in wenigen Ausnahmen eine Tiefe von mehr als 5 m zu erreichen wie in Abbildung 10 links zu erkennen ist. Hier riss die Datenübertragung nach 5 m ab und selbst nach einem vollständigen Ziehen des Gestänges konnten danach nur noch bei 5 m und 5,5 m zwei weitere Messungen durchgeführt werden.

Hervorzuheben ist die hohe Messrate. Für die Erfassung der dargestellten Tiefenprofile wurden jeweils nur ca. 30-45 Minuten benötigt.

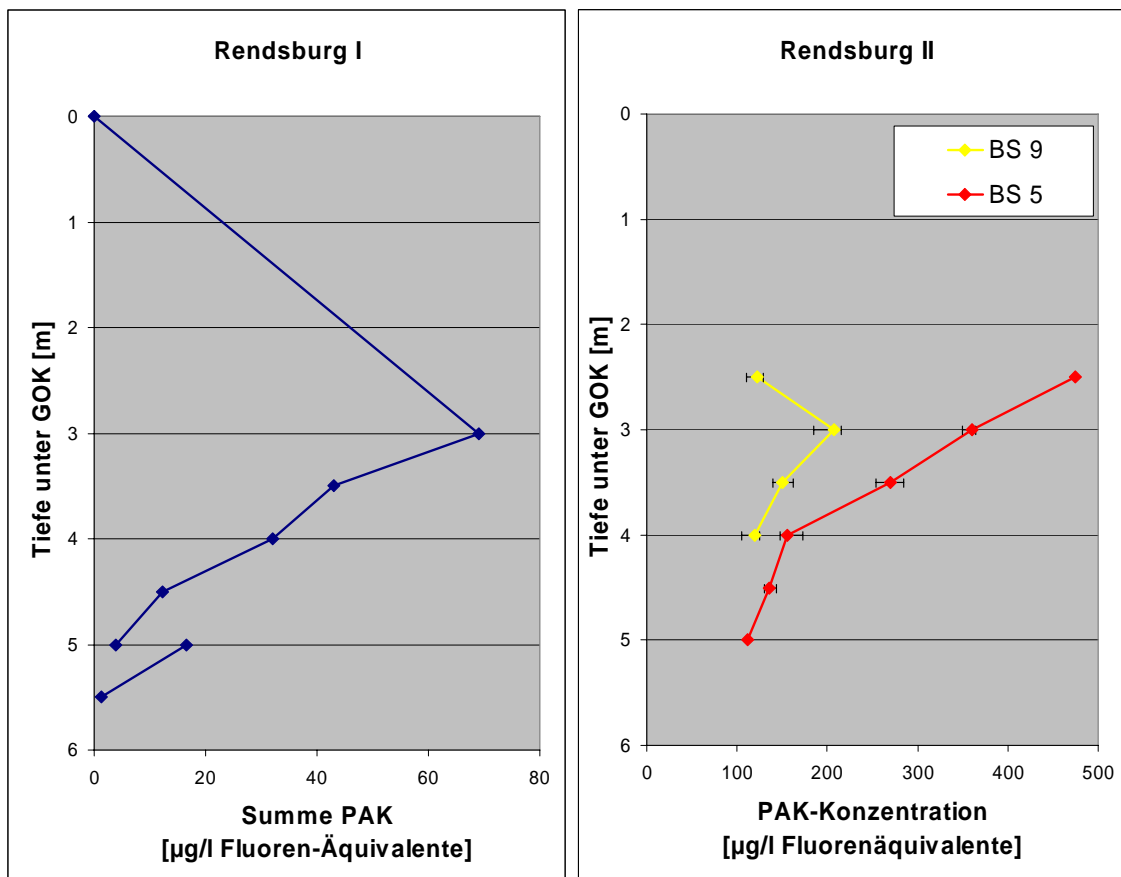


Abbildung 10: Feldmessungen am 22.9.2004 und am 16.11.2004 in Rendsburg

In den praktischen Erprobungen zeigte sich weiterhin, dass selbst durch die feinen Einlassfilter je nach Standort noch eine große Menge Schwebstoffe in die Messsysteme gelangen und eine regelmäßige Reinigung der Messkammer erfordern.

Zusätzlich zu den praktischen Tests sind im Labor umfangreiche Kalibrierungsmessungen durchgeführt worden, um die Messgenauigkeit und das Ansprechen auf die unterschiedlichen PAK zu untersuchen (s. Abschnitt 2.9).

## 2.5 Hardware-Architektur

Das Messgerät zur Detektion von PAK besteht aus mehreren Systemkomponenten. In Abbildung 11 ist ein schematischer Aufbau des gesamten Messsystems zu sehen.

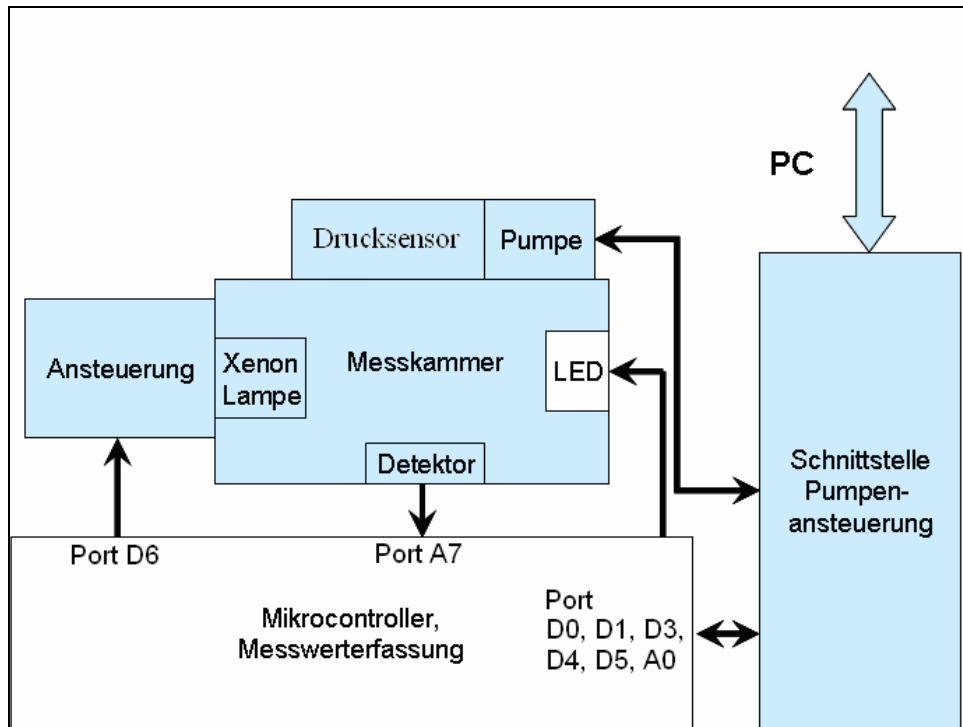


Abbildung 11: Schematischer Aufbau des optischen Schadstoffmesssystems

### 2.5.1 Mikrocontroller, Messwerterfassung

Bei dem verwendeten  $\mu\text{C}$  handelt es sich um einen ATmega32 RISC-8bit-Mikrocontroller der Firma Atmel. Er hat die Aufgabe, den Messablauf zu steuern. Hierzu werden der ADW für die Messung und den Drucksensor, Ein-Ausgabe-Ports für die Ansteuerung der Pumpe, LED und Xenon-Blitzlampe und die USART-Schnittstelle für die Kommunikation benötigt. Tabelle 2 gibt die Anschlussbelegung an den entsprechenden Ports des  $\mu\text{C}$  wieder:

Tabelle 2: Pinbelegung des  $\mu\text{C}$

Pin	Port	Funktion	Name in Software
9	D0	Serielle Schnittstelle	
10	D1	Serielle Schnittstelle	
12	D3	Batteriesignal	BATTERIEZUSTAND
14	D5	Pumpe	PUMP_OFF, PUMP_ON
15	D6	Xenon-Blitzlampe	FLASH_TRG_OFF, FLASH_TRG_ON
16	D7	Trübungs-LED	TRUEB_LED_OFF, TRUEB_LED_ON
30	A7	Messwerterfassung $\rightarrow$ ADW	
37	A0	Drucksensor $\rightarrow$ ADW	

Die auf der Platine integrierte Messwerterfassung (Abbildung 12) wandelt zunächst den Photostrom der Diode in eine Spannung um. Diese Spannung wird verstärkt, integriert und dann vom ADW in einen digitalen Wert gewandelt. Der Wert dieser Spannung verhält sich proportional zur gemessenen Intensität.

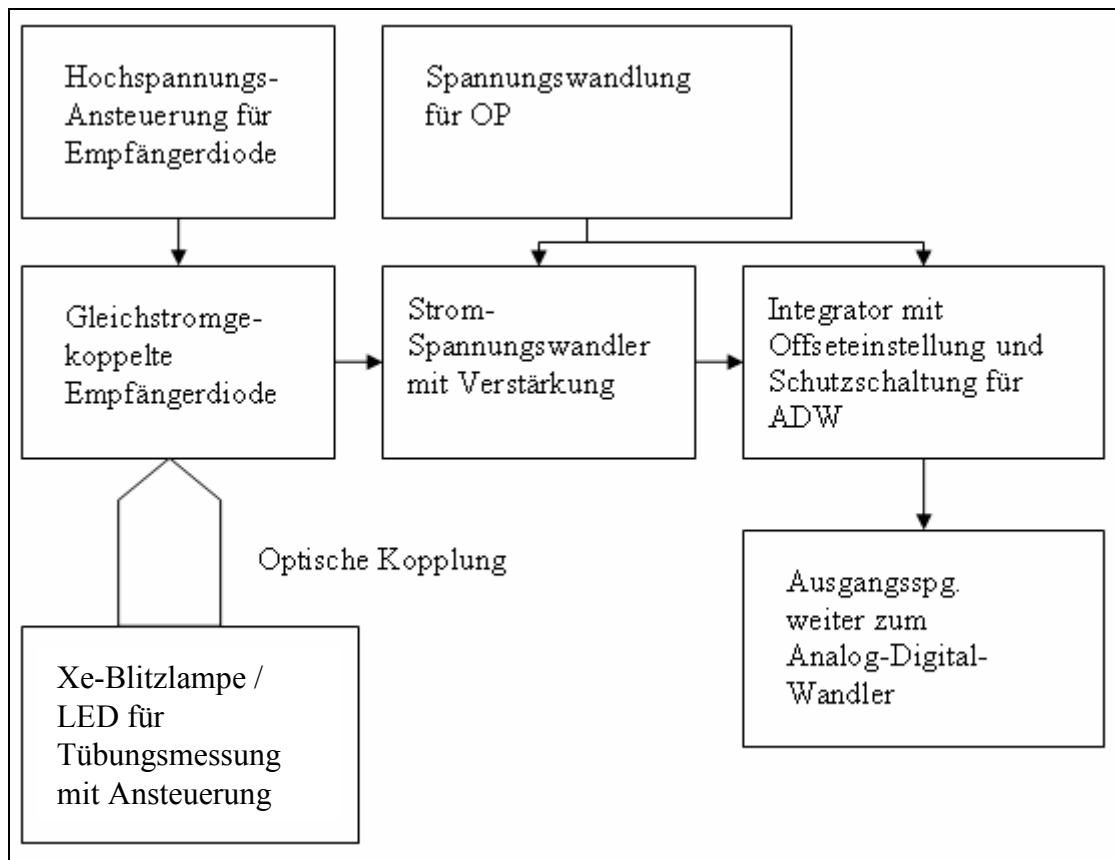


Abbildung 12: Blockschaltbild der Messwerterfassung

In Anlehnung an das Blockschaltbild der Messwerterfassung (Abbildung 12), lässt sich die Schaltung in folgende Funktionsblöcke gliedern:

- Hochspannungserzeugung für APD
- Messwerterfassung
- Messwertverstärkung
- Spannungserzeugung für die Operationsverstärker
- Ansteuerung der Trübungsdiode

Die Hochspannungserzeugung besteht aus dem Baustein AP-173-15-004. Hierbei handelt es sich um einen Hochspannungserzeuger für die Leiterplattenmontage. Bei einer Versorgungsspannung von 12 V lässt sich am Ausgang eine Spannung von 0 – 2000 V erzeugen. Über das Potentiometer (P1) lässt sich die Spannung am Ausgang einstellen. An der Buchse MON kann die Ausgangsspannung kontrolliert werden, da sich hier die Spannung zwischen 0 – 5 V linear auf den Ausgangsbereich verteilt, z.B. 2,5 V MON-Spannung entspricht in etwa 1000 V Ausgangsspannung. Die Kondensatoren C1 und C2 dienen der Stabilisierung der Versorgungsspannung.

Die Messwerterfassung geschieht über die APD, die in der Messzelle eingebaut ist und an die Buchsen APD\_ANODE und APD\_KATHODE angeschlossen wird. Die APD wird über ein Tiefpassfilter (R2 und C7) an die Hochspannungsquelle angeschlossen und mit ca. 1800 V betrieben. Je höher die Versorgungsspannung der APD ist, desto größer ist ihre Verstärkung.

Verstärkt wird das Messsignal über die beiden OP-Verstärker IC1A und IC1B. IC1A wird als Strom-Spannungswandler betrieben, der den Photostrom der APD in eine Spannung umwandelt. Das Potentiometer P2 dient zur Einstellung der Verstärkung, während C12 verhindert, dass der OP ins Schwingen gerät. Der nachfolgende OP IC1B wird als Integrator geschaltet. Über den Spannungsteiler R5, P3 und R6 lässt sich die Eingangs-Offset-Spannung einstellen, um den Ausgang OUT auf das gewünschte Potential zu bringen, z.B. Einstellung des Nullsignals (leere Messzelle). R1 und D1 schützen den nachfolgenden ADW vor negativen Spannungen.

Da die Operationsverstärker mit einer Versorgungsspannung von  $\pm 5$  V betrieben werden, übernimmt der Baustein NMA1205D (DCDC2) die Bereitstellung dieser Spannungen. Er wandelt die 12 V Betriebsspannung in die benötigten Versorgungsspannungen der OP um. Die Kondensatoren C3, C4, C5, C6, C8 und C9 stabilisieren und glätten die Spannungen.

Der Transistor BSS295 (Q1) ist für die Ansteuerung der Trübungs-LED zuständig. Die Ansteuerung übernimmt in der fertigen Schaltung der  $\mu$ C. R7 dient als Vorwiderstand der LED.

## 2.5.2 Peripherie-Komponenten

Nach dem Start einer Messung wird durch die Pumpe die Messkammer mit Grundwasser gefüllt. Dies kann durch einen Drucksensor überwacht werden. Mit der LED wird die Trübungsmessung durchgeführt und anschließend die Schadstoffmessung mit der Xenon-Lampe gestartet. Beide Messungen dauern jeweils 1 Sekunde. Mit den beiden Messwerten berechnet nun der  $\mu$ C die Schadstoffkonzentration, die am Steuerrechner ausgegeben wird. Das Messsystem ist für eine weitere Messung wieder betriebsbereit.

### Schnittstelle, Pumpenansteuerung

Die Schnittstelle stellt die Kommunikation zwischen Steuerrechner und  $\mu$ C über eine RS-232 Schnittstelle zur Verfügung. Hierzu wurde ein Pegelwandler verwendet, der die vom  $\mu$ C kommenden TTL-Signale in die benötigten RS232 –Signale für den Steuerrechner umwandelt.

Der  $\mu$ C lässt die Pumpe solange laufen, bis die im Programm eingestellte Zeit erreicht ist. Mit dem Drucksensor kann währenddessen überprüft werden, ob sich beim Ansaugen ein Unterdruck ergibt. Dies wird in Form einer Spannung, die sich proportional zum Wert des Unterdrucks verhält, gemessen. Mit diesem Wert kann nun erkannt werden, ob die Pumpe Wasser oder Luft fördert bzw. die Zuleitung verstopft ist.

### Messkammer

In die Messkammer (Explosionszeichnung siehe Abbildung 13) sind die Xenon-Lampe für die Schadstoffmessung, die LED für die Trübungsmessung und der Detektor zur Messung der Lichtintensität eingebaut. Sie verfügt über entsprechende Zu- und Abflüsse, um das Grundwasser in den Innenraum zu saugen. Die Fenster zu den optischen Komponenten sind aus Quarzglas gefertigt, welches auch kurzweilige UV-Strahlung passieren lässt. Die Messzelle besteht aus Aluminium mit eloxierter Oberfläche, um die Reflexionen an der Oberfläche möglichst gering zu halten.

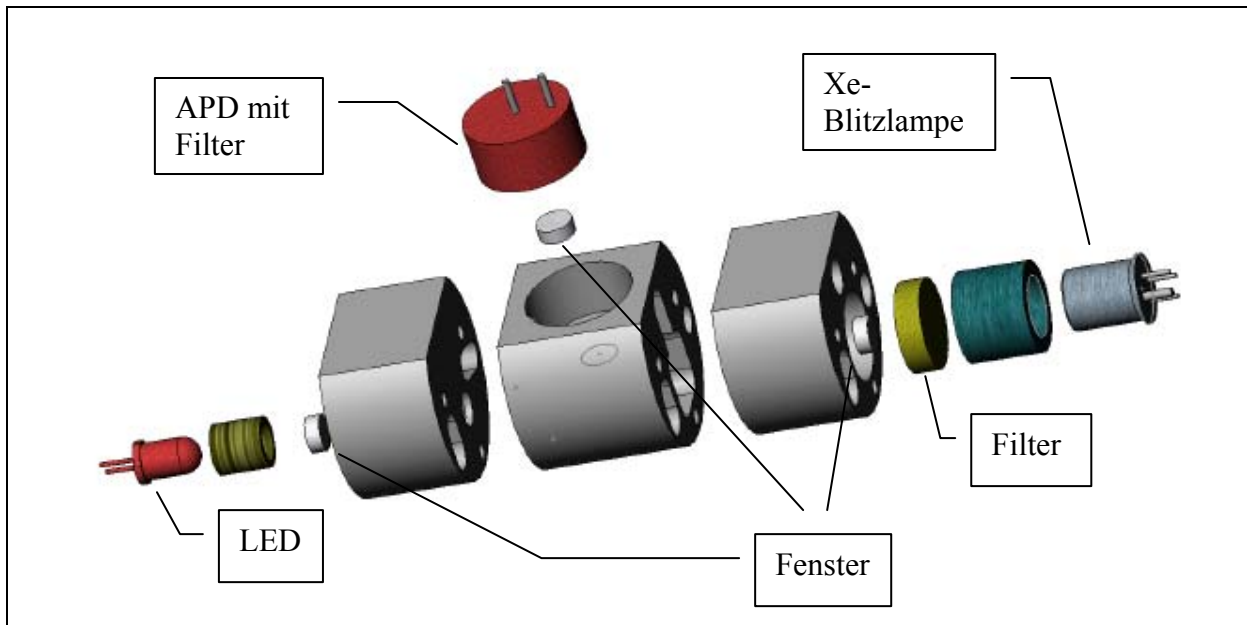


Abbildung 13: Messzelle mit Lichtquellen, Filtern und Detektor

### Ansteuerung Xenon-Lampe

Da die Xenonlampe mit einer Hochspannung angesteuert werden muss und dies somit nicht direkt über den  $\mu\text{C}$  möglich ist, wurde eine spezielle Ansteuerung hierfür entwickelt. Sie hat die Aufgabe, die benötigte Hochspannung zu erzeugen und die Blitzlampe dann nach Anforderung des  $\mu\text{C}$  anzusteuern.

## 2.6 Software-Architektur

In Abbildung 14 ist die Softwarearchitektur der Steuerungssoftware des Messsystems zu sehen, welche das in Kapitel 4 entwickelte Verfahren umsetzt. Die Module Pumpe, Messung, Korrektur und Übertragung werden jeweils vom Hauptprogramm aufgerufen.

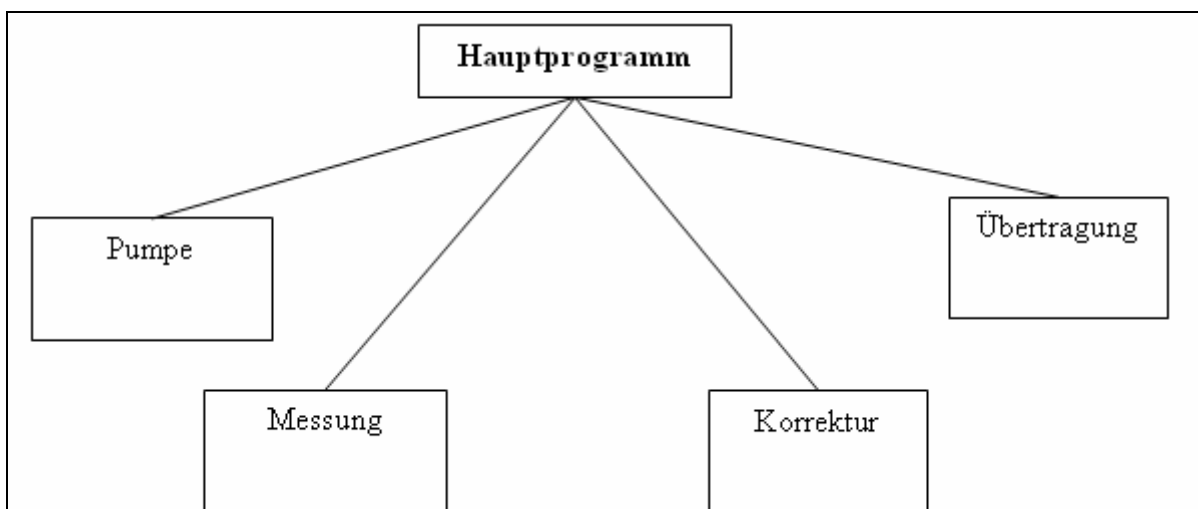


Abbildung 14: Softwarearchitektur des Messsystems

## 2.6.1 Software-Module

### Hauptprogramm

Im Hauptprogramm wird zunächst der  $\mu\text{C}$  initialisiert. In der Hauptschleife wird der Batteriestatus abgefragt und ein entsprechender Hinweis auf dem Bildschirm ausgegeben. Anschließend werden die Auswahlmöglichkeiten angezeigt und auf eine Auswahl des Bedieners gewartet. In Abhängigkeit der Eingabe ruft das Hauptprogramm die entsprechenden Module auf bzw. führt die benötigten Anweisungen durch. Außerdem wird die korrekte Übertragung des Ergebnisses an den Steuerrechner geprüft. Hat der Rechner keine Daten erhalten, wird erneut gesendet.

### Modul Pumpe

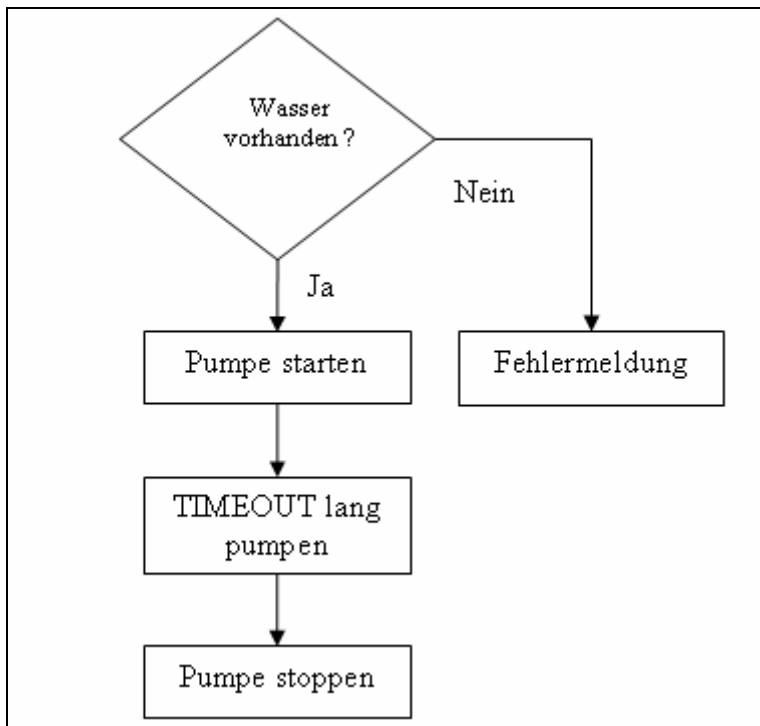


Abbildung 15: Ablaufdiagramm des Moduls Pumpe

In diesem Modul wird zunächst der Wassersensor abgefragt. Ist kein Grundwasser vorhanden, wird ein Fehlercode an das Hauptprogramm zurückgegeben. Dieser wird ausgewertet und eine Fehlermeldung am Bildschirm angezeigt.

Ist Grundwasser vorhanden, wird die Pumpe für die eingestellte Zeit gestartet. Nach Ablauf der Zeit wird die Pumpe wieder gestoppt und ein Fehlercode zurückgegeben, der vom Hauptprogramm als „Messkammer gefüllt“ interpretiert und somit im Hauptprogramm fortgeföhren wird.

### Modul Messung

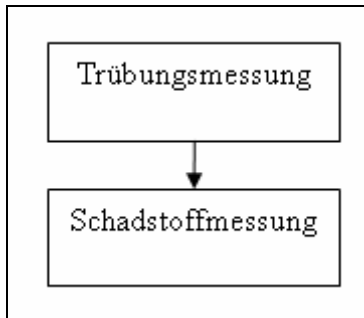


Abbildung 16: Ablaufdiagramm des Moduls Messung

In diesem Modul werden die Trübungs- und Schadstoffmessung gestartet, die Messwerte gemittelt und in den globalen Variablen `schad_wert` und `trueb_wert` abgelegt.

### Modul Korrektur

In diesem Modul wird die Korrektur des Messwertes nach dem entwickelten Verfahren durchgeführt und die berechnete Schadstoffkonzentration auf dem Bildschirm ausgegeben.

### Modul Übertragung

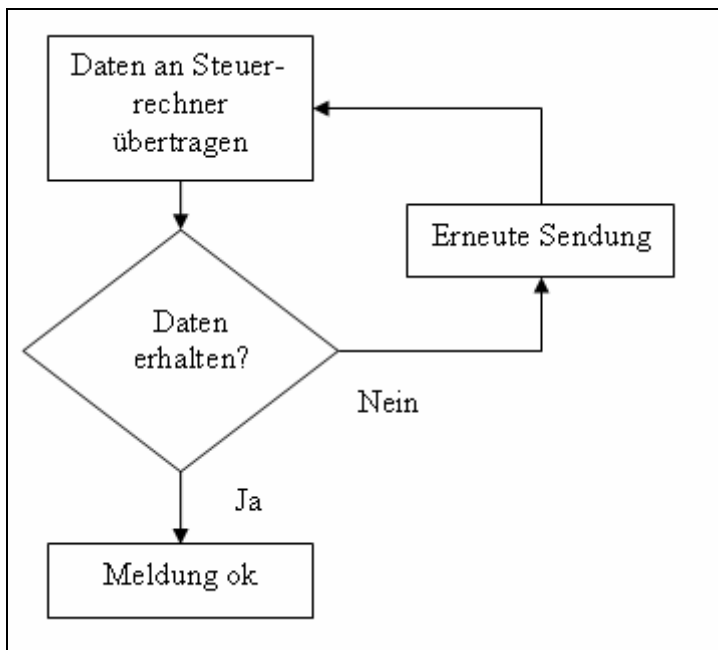


Abbildung 17: Ablaufdiagramm des Moduls Übertragung

Hierbei handelt es sich um keine Funktion, die durch das Hauptprogramm aufgerufen wird, sondern um einen Funktionsblock, der in der Hauptschleife enthalten ist.

Werden die auf dem Bildschirm angezeigten Daten nicht quittiert, wird der Schadstoffmesswert erneut ausgegeben.

## 2.7 Bedienung

### Start der Messung

Wird das Messsystem mit dem Steuercomputer über die serielle Schnittstelle verbunden, meldet der  $\mu\text{C}$  seine Betriebsbereitschaft. Hierbei wird der Ladezustand der Spannungsversorgung geprüft. Nun hat der Bediener folgende Möglichkeiten:

- Pumpe manuell an- und ausschalten
- Drucksensor abfragen
- Schadstoffmessung,
- Trübungsmessung,
- Gesamtmessung starten (Abbildung 18).

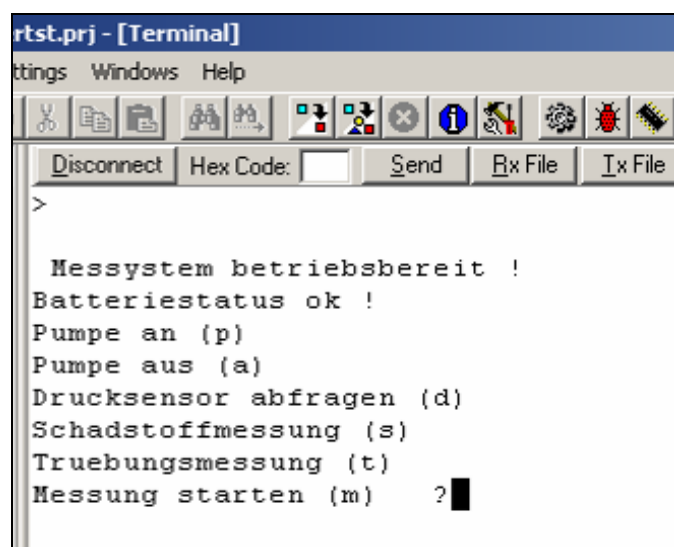


Abbildung 18: Startbildschirm des Messsystems

Wird keine Aktion gewählt, bleibt das Meßsystem in diesem Zustand.

### Pumpe manuell an- und ausschalten

Nachdem die Pumpe durch Drücken der Taste (p) gestartet wurde, läuft sie solange, bis entweder die Pumpe wieder ausgeschaltet (Taste (a)) oder eine Messung (m) gestartet wird.

### Drucksensor abfragen

Mit der Taste (d) kann der Drucksensor abgefragt werden. Die folgende zeigt die gemessenen Werte mit den zugehörigen Zuständen:

Tabelle 3: Zustände des Drucksensors

Zustand	Wert
Luft ansaugen	30
Wasser ansaugen	50 – 150 pulsierend
Zufluss blockiert	200



```

rtst.prj - [Terminal]
tings  Windows  Help
[Icons]
[Buttons: Disconnect, Hex Code: [ ], Send, Rx File, Tx File, Hex]
>
  Messsystem betriebsbereit !
  Batteriestatus ok !
  Pumpe an (p)
  Pumpe aus (a)
  Drucksensor abfragen (d)
  Schadstoffmessung (s)
  Trübungsmessung (t)
  Messung starten (m)  ?d
  Spannung am Drucksensor betraegt 50

  Messsystem betriebsbereit !
  Batteriestatus ok !
  Pumpe an (p)
  Pumpe aus (a)
  Drucksensor abfragen (d)
  Schadstoffmessung (s)
  Trübungsmessung (t)
  Messung starten (m)  ?█

```

Abbildung 19: Abfrage des Drucksensors

### Schadstoffmessung

Beim Drücken der Taste (s) wird nur die Schadstoffmessung gestartet. Hierbei wird die Pumpe nicht aktiviert und auch keine Korrektur des Messwertes ausgeführt. Es werden lediglich 100 Messwerte aufgenommen und gemittelt und dieser Wert als Dezimalwert ausgegeben. Diese Messung dauert ca. 1 Sekunde.

### Trübungsmessung

Beim Drücken der Taste (t) wird nur die Trübungsmessung gestartet. Hierbei wird die Pumpe nicht aktiviert. Es werden 100 Messwerte aufgenommen und gemittelt und dieser Wert als Dezimalwert ausgegeben. Diese Messung dauert ca. 1 Sekunde.

### Gesamtmessung starten

Nach Drücken der Taste (m) wird eine Komplettmessung gestartet. Die Pumpe wird für eine vorgegebene Zeit gestartet. Anschließend werden die Trübungs- und Schadstoffmessung durchgeführt, die Schadstoffkonzentration berechnet und ausgegeben (Abbildung 20).

```

rtst.prj - [Terminal]
tings Windows Help
[Icons]
[Buttons: Disconnect, Hex Code: [ ], Send, Rx File, Tx File, Hex, Clear]
125ADCW-Wert 132ADCW-Wert 117ADCW-Wert 143ADCW-Wert 142ADCW-Wert 117ADCW-Wert 15
9ADCW-Wert 141ADCW-Wert 159ADCW-Wert 134ADCW-Wert 145ADCW-Wert 130ADCW-Wert 119A
DCW-Wert 122ADCW-Wert 156ADCW-Wert 137ADCW-Wert 123ADCW-Wert 153ADCW-Wert 134ADC
W-Wert 138ADCW-Wert 127ADCW-Wert 143ADCW-Wert 147ADCW-Wert 159ADCW-Wert 139ADCW-
Wert 163ADCW-Wert 158ADCW-Wert 127ADCW-Wert 167ADCW-Wert 162ADCW-Wert 145ADCW-We
rt 129ADCW-Wert 141ADCW-Wert 137ADCW-Wert 151ADCW-Wert 142ADCW-Wert 147ADCW-Wert
126ADCW-Wert 141ADCW-Wert 115ADCW-Wert 146ADCW-Wert 155ADCW-Wert 147ADCW-Wert 1
75ADCW-Wert 156ADCW-Wert 139ADCW-Wert 155ADCW-Wert 155ADCW-Wert 167ADCW-Wert 129
ADCW-Wert 127ADCW-Wert 147ADCW-Wert 143ADCW-Wert 107ADCW-Wert 142ADCW-Wert 131AD
CW-Wert 147ADCW-Wert 161ADCW-Wert 131ADCW-Wert 139ADCW-Wert 131ADCW-Wert 153ADCW
-Wert 143ADCW-Wert 143ADCW-Wert 115ADCW-Wert 107ADCW-Wert 127ADCW-Wert 125ADCW-W
ert 143ADCW-Wert 98
Schadstoffmesswert: 139

Korrektur wird durchgefuehrt ...

Der Truebungswert betraegt 0.00000
Der Referenzwert betraegt 110.00000
Der Differenzwert betraegt 29.00000

Die Schadstoffkonzentration betraegt: 15.68900 mueg/l
Haben Sie die Messdaten erhalten (j/n)?

```

Abbildung 20: Ausgabe der Schadstoffkonzentration

Der Bediener muss nun mit der Taste (j) den Erhalt der Schadstoffkonzentration bestätigen, ansonsten werden die Ergebnisse erneut gesendet. Anschließend ist das Messsystem wieder betriebsbereit.

## 2.8 Wassertrübung

Es ist zu erwarten, dass Schwebstoffe im Grundwasser das Messergebnis sowohl durch Absorption als auch durch Streuung beeinflussen. Um diesen Einfluss bei der Messung berücksichtigen zu können, ist eine Methode zur Trübungsmessung in der Messzelle des miniaturisierten Fluorometers entwickelt worden.

Trübung wird in der europäischen Norm EN ISO 7027 folgendermaßen definiert: „Verringerung der Durchsichtigkeit einer Flüssigkeit, verursacht durch die Gegenwart ungelöster Substanzen“. Durch ungelöste Stoffe wird eingestrahktes Licht gestreut und die Flüssigkeit verliert ihre Durchsichtigkeit. Sie erscheint milchig bzw. trübe. Das eingestrahkte Licht trifft auf ein Feststoffteilchen (ungelöste Substanzen) und wird in Abhängigkeit der Art und Weise des Auftreffens gestreut (Abbildung 21). Falls das Licht beim Weg durch die Flüssigkeit auf kein Teilchen trifft, findet keine Lichtstreuung statt.

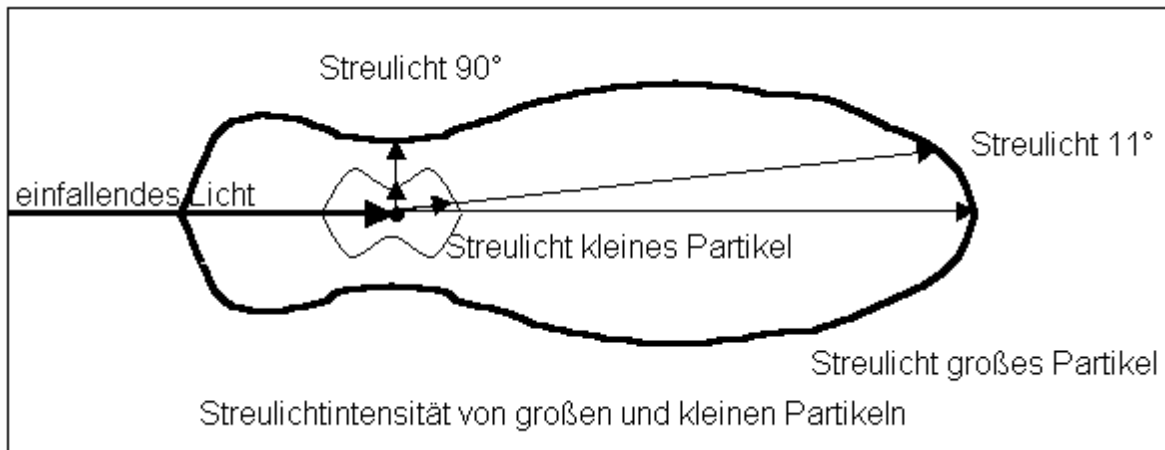


Abbildung 21: Streulicht (vgl. [26])

Trübungsmessungen können durch die Gegenwart gelöster, lichtabsorbierender Substanzen (gefärbte Substanzen) beeinträchtigt werden. Solche Einflüsse können durch Messungen bei einer Wellenlänge oberhalb 800 nm (Infrarot-Bereich) minimiert werden. Nur eine blaue Färbung, wie sie in manchen verunreinigten Wässern auftreten kann, hat in diesem Spektralbereich einen geringen Einfluss auf die Trübungsmessung. (vgl. [12], S. 2).

Dieser Sachverhalt legt zwei Messmöglichkeiten fest, die im Folgenden kurz vorgestellt werden (vgl. [25], S. 2f).

## 2.8.1 Trübungsmessmethoden

### Durchlichtmessung

Licht wird in die Probenküvette gestrahlt und eine Photozelle/Photodiode misst die Intensität des durchstrahlten Lichts (Abbildung 22).

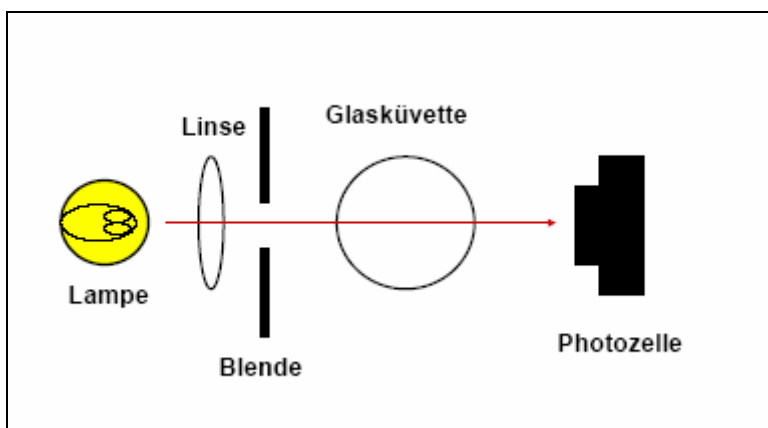


Abbildung 22: Durchlichtmessung

Solche Systeme eignen sich vor allem für die Messung mittlerer und hoher Trübungen. Bei geringeren Trübungswerten ist der Signalunterschied zwischen eingestrahelter und durchgehender Strahlung zu gering, und daher sind die Messwerte in diesem Fall sehr unsicher..

### Streulichtmessung (Nephelometrische Messung)

Bei diesem Trübungsmessgerätetyp wird das Streulicht im  $90^\circ$  Winkel gemessen (Abbildung 23). Der Messaufbau eignet sich idealerweise für niedrige Trübungswerte, da bereits eine geringe Trübung eine Streuung verursacht, die von der Photozelle erfasst werden kann.

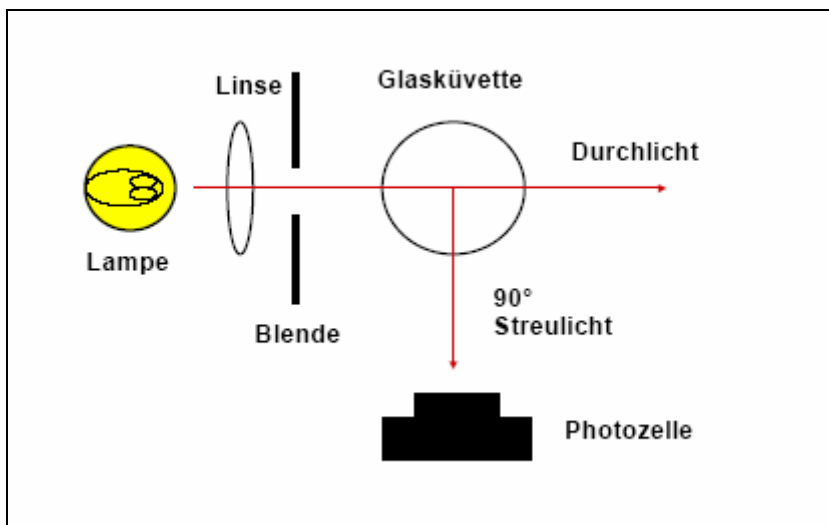


Abbildung 23: Streulicht- bzw. nephelometrische Messung

Als weitere Methode der Streulichtmessung findet sich in der Literatur eine Anordnung im Winkel von  $12^\circ$ . Dieses Messverfahren zeigt eine größere Empfindlichkeit gegenüber größeren Partikeln ( $>0,3 \mu\text{m}$ ), während das  $90^\circ$  Messverfahren eine überproportionale Empfindlichkeit gegenüber kleinen Partikeln ( $<0,3 \mu\text{m}$ ) aufweist (Abbildung 21).

Vor der Messzelle sind Filter angebracht, welche Partikel  $> 1 \mu\text{m}$  aus dem Messwasser herausfiltern und somit die Anzahl der ungelösten Stoffe reduzieren. Deshalb ist davon auszugehen, dass sich die Trübungswerte im niedrigeren Bereich bewegen. Da die verwendeten Emissions- und Empfangsfilter keine idealen Kennlinien aufweisen und daher in einem kleinen Bereich überlappen, kann eine Störung des Messsignals durch Streuung an den Schwebstoffen hervorgerufen werden.

Aus diesem Grund wird die Streulicht-Messung als Trübungsmessung verwendet.

### Maßeinheiten

Das primäre Standardmaterial für die Kalibrierung einer Trübungsmessung, sowohl im Durchlichtverfahren als auch im Streulicht-Verfahren, ist eine wässrige Standardsuspension von Formazin. Formazin entsteht durch eine Kondensationsreaktion von Hexamethylentetramin und Hydrazinsulfat und stellt ein wasserunlösliches Polymer dar (Abbildung 24).

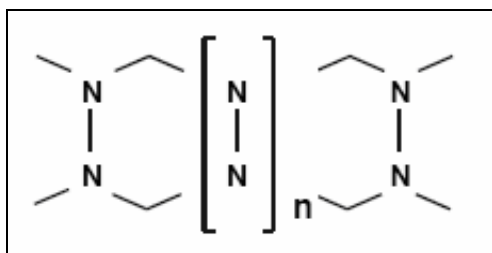


Abbildung 24: Strukturformel des Formazin

Die Maßeinheiten der Trübungsmessung sind abhängig vom verwendeten Kalibrierstandard und vom verwendeten Messgerätetyp. Messungen mit Formazin-Standard werden in formazin turbidity units (FTU) angegeben, da Formazin mit reproduzierbarer Genauigkeit von  $\pm 1\%$  hergestellt werden kann.

Bei Trübungsmessungen im Streulichtverfahren wird die Einheit nephelometric turbidity units (NTU) verwendet.

Nach EN 27027 lassen sich eine Formazin-Stammsuspension I (4000 FTU) und eine Formazin-Stammsuspension II (400 FTU) herstellen, die, jeweils im Dunkeln bei  $(25 \pm 3)^\circ\text{C}$  aufbewahrt, etwa vier Wochen haltbar sind. Die Formazin-Stammsuspension II wird mit Wasser so verdünnt, dass man Bezugssuspensionen für die Messung der Streustrahlung mit Trübungen (NTU) im interessierenden Bereich erhält. Die Einheit ändert sich von FTU in NTU, da die Trübung mit dem Streulichtverfahren gemessen wird.

Tabelle 4: Typische Trübungswerte (vgl. [25], S. 10)

Wasserarten	Trübung [NTU]
Entionisiertes Wasser	0,02
Trinkwasser	0,02...0,5
Quellwasser	0,05...10
Abwasser (ungeklärt)	70...2000
Siebwasser (Papierindustrie)	60..800

Da sich das Messsignal und die Trübung annähernd linear verhalten, ist es möglich, eine 2-Punktkalibrierung anzuwenden. Messwerte im Bereich bis zu 10 FTU können hiermit ausreichend genau bestimmt werden, da die Kurve durch eine Gerade approximiert werden kann.

## 2.8.2 Einfluss der Wassertrübung auf die Schadstoffdetektion

Um den Einfluss der Wassertrübung bestimmen zu können, wurden verschiedene Schadstoff- und Trübungslösungen angefertigt und vermessen. Für die Untersuchung sind zunächst zwei Messungen nötig, die Trübungsmessung und die Schadstoffmessung. Es werden spezifische Proben im Labor hergestellt, die verschiedene Trübungs- und Schadstoffwerte besitzen. Die hergestellten Trübungs- und Schadstofflösungen werden vermessen. Hierbei wird die mit der Photodiode gemessene Intensität in eine elektrische Spannung umgewandelt, verstärkt und integriert. Mit dem 10Bit-Analog-Digital-Wandler (ADW) des  $\mu\text{C}$  wird dieser Wert umgewandelt, so dass er als Dezimalwert zwischen 0 – 1023 zur Weiterverarbeitung zur Verfügung steht.

## Trübungsmessung

Die folgende Tabelle zeigt die zur Kalibrierung im Labor hergestellten Trübungsstandards:

Tabelle 5: Verwendete Trübungslösungen

Trübungslösung [NTU]	20	50	100	250	500	750
----------------------	----	----	-----	-----	-----	-----

Mit der Trübungsmessung wird der Trübungswert nach folgendem Schema vermessen:

Die LED zur Trübungsmessung wird mit einer Frequenz von ca. 100 Hz und einer Pulsdauer von 20  $\mu$ s gepulst. Das in die Messzelle einfallende Licht wird in Abhängigkeit der Trübung gestreut und fällt auf den Detektor (Abbildung 25).

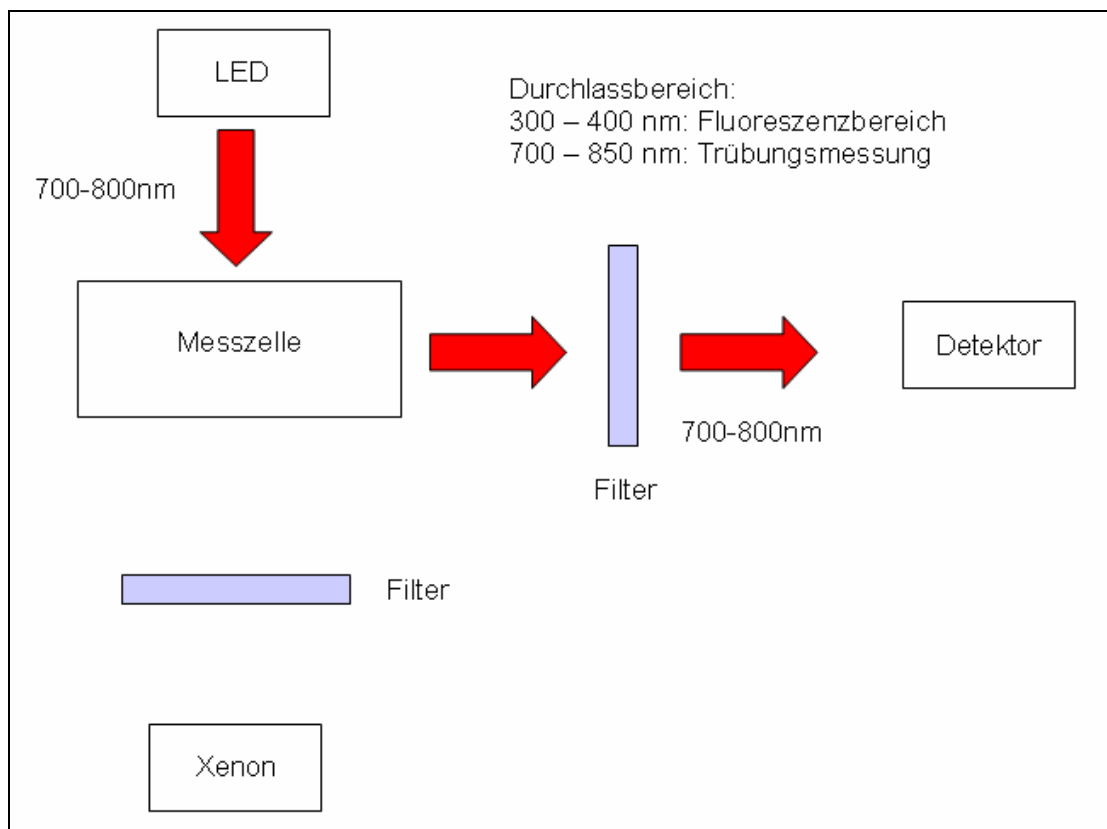


Abbildung 25: Trübungsmessung

Die gemessene Intensität verhält sich proportional zur Trübung. Es werden 100 Messwerte aufgenommen und der gemittelte Wert berechnet. Dadurch wird gewährleistet, dass Schwankungen so gering als möglich gehalten werden. Mit dieser Messung kann nach Umrechnung der Trübungswert der Lösung in NTU angegeben werden.

## Schadstoffmessung

Es wurden vier verschiedene Lösungen mit unterschiedlichen Fluoren-Konzentrationen hergestellt. Diese wurden mit der Trübungslösung gemischt und anschließend jede Probe einzeln vermessen. Somit lagen folgende Proben zur Vermessung vor (Tabelle 6):

Tabelle 6: Schadstoff- und Trübungslösungen

Trübungswert [NTU]	20	50	100	250	500	750
Fluoren-Konzentration [ $\mu\text{g/l}$ ]	5	5	5	5	5	5
	20	20	20	20	20	20
	50	50	50	50	50	50
	100	100	100	100	100	100

Die Xenon-Blitzlampe zur Schadstoffmessung wird ebenfalls mit einer Frequenz von ca. 100 Hz und einer Pulsdauer von 20  $\mu\text{s}$  gepulst. Das in die Messzelle einfallende Licht regt die vorhandenen Schadstoffe zur Fluoreszenz an. Diese Fluoreszenzstrahlung wird nach Ausfilterung der Anregungsstrahlung vom Detektor gemessen (Abbildung 26).

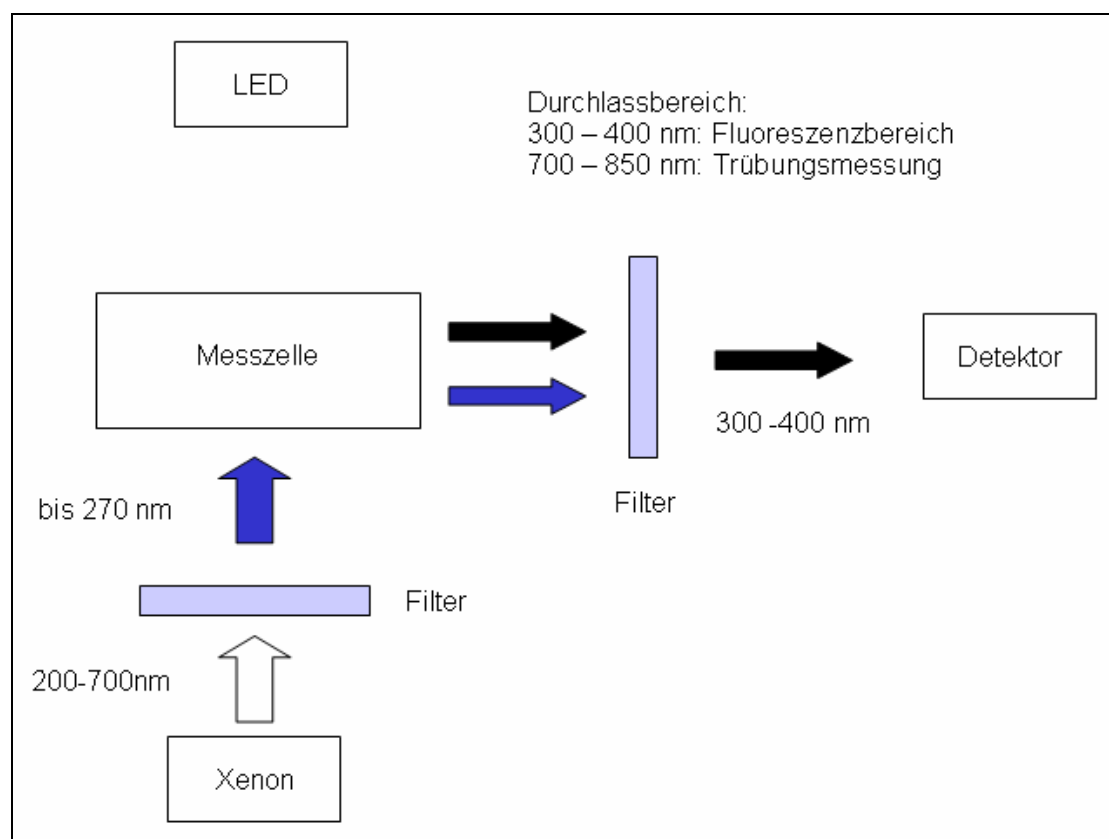


Abbildung 26: Schadstoffmessung

Die gemessene Intensität gibt Aufschluss über die vorhandene Schadstoffkonzentration. Es werden 100 Messwerte aufgenommen und der gemittelte Wert berechnet. Dieser erhaltene Messwert ist von der Trübung der Lösung abhängig.

### Untersuchungsergebnisse

Die in Tabelle 7 aufgeführten Ergebnisse stellen die Intensität der mit dem Detektor gemessenen Strahlung dar. Der Photostrom der Empfängerdiode wird in eine Spannung umgewandelt. Diese Spannung wird durch den ADW in einen Dezimalwert umgewandelt, der einen Wertebereich von 0 – 1023 hat.

Tabelle 7: Schadstoff mit verschiedenen Trübungen: Messwerte

Trübungswert [NTU]	0	20	50	100	250	500	750
Trübungsmesswert (DEZ)	45	57	73	97	134	198	267
Schadstoffmesswert (DEZ)	50	47	52	50	43	49	51
Fluoren 100µg/l							
Schadstoffmesswert (DEZ)	334	413	412	424	395	339	271
Fluoren 50µg/l							
Schadstoffmesswert (DEZ)	200	232	250	272	278	263	202
Fluoren 20µg/l							
Schadstoffmesswert (DEZ)	101	153	181	202	226	196	156
Fluoren 5µg/l							
Schadstoffmesswert (DEZ)	96	142	163	186	184	175	129

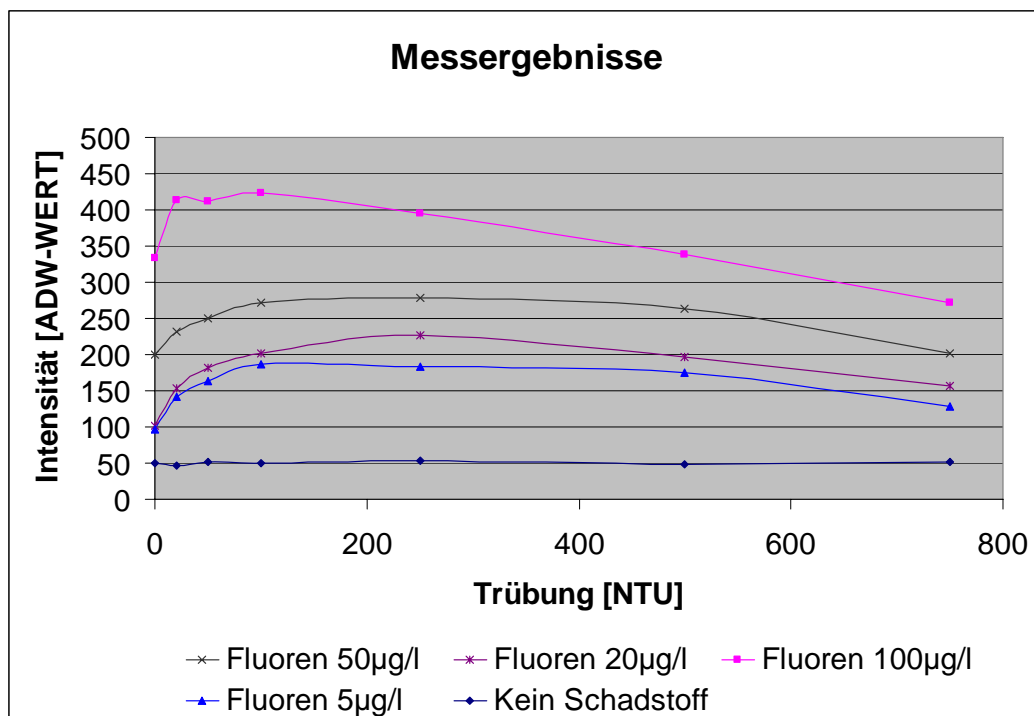


Abbildung 27: Messergebnisse in Abhängigkeit von der Trübung

Es zeigt sich ein Anstieg der Intensität der Fluoreszenzstrahlung bei schwacher Trübung. Bei stärkerer Trübung sinkt die Fluoreszenzstrahlung wieder, da Anregungs- und Fluoreszenzlicht von den ungelösten Stoffen absorbiert werden.



Somit ist ein Verfahren zur Umrechnung der Messwerte in Schadstoffkonzentrationen erforderlich, welches im Folgenden vorgestellt wird.

### 2.8.3 Korrekturverfahren

#### Berechnung des Trübungswertes aus der Messung

Die Trübung wird mit der ersten Messung bestimmt. Dies geschieht zunächst mit Hilfe der Trübungs-LED. Mit diesem Messwert kann die Trübung anhand folgender Annäherungsfunktion berechnet werden (Abbildung 28):

$$\text{Trübung [NTU]} = \frac{\text{Trübungsmesswert} - 45}{0,32}$$

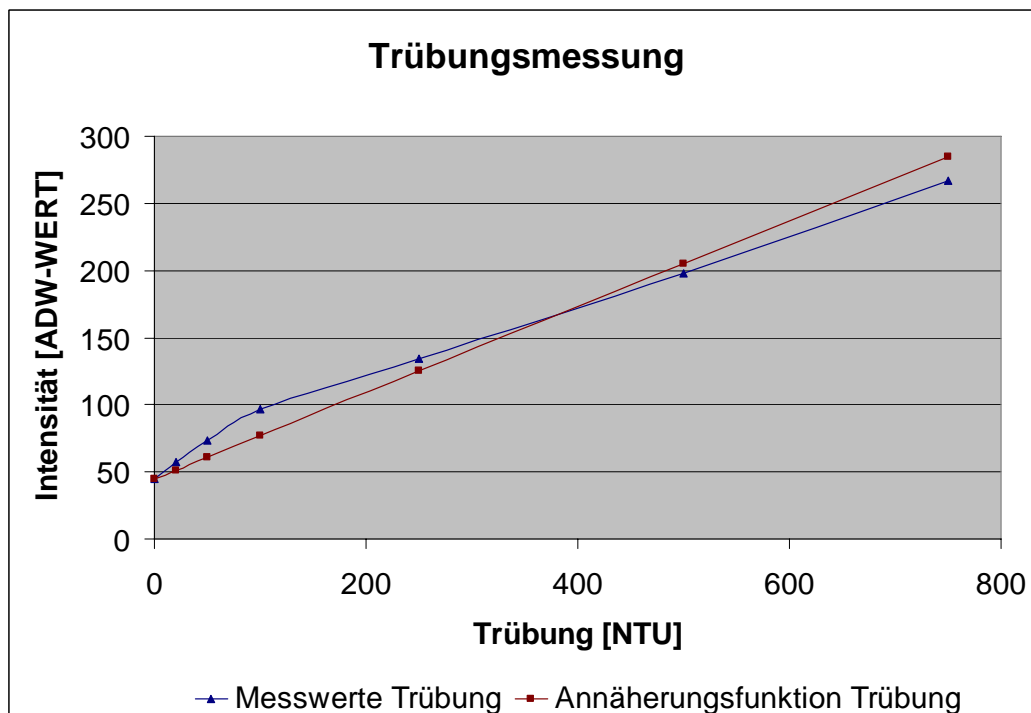


Abbildung 28: Messergebnisse der Trübungsmessung

Danach erfolgt die Schadstoffmessung. Hierbei wird die Xenon-Blitzlampe angesteuert, welche die Fluoreszenz der Schadstoffe anregt.

#### Festlegung einer Referenzkurve

Die 5 µg/l Fluoren-Schadstoffkurve wird als Nachweisgrenze des Systems festgelegt. Diese wird durch folgende mathematische Funktion angenähert (Abbildung 29):

$$R_{(\text{Trübung})} = \begin{cases} 0,9 * \text{Trübung} + 110, & \text{für } 0 \leq \text{Trübung} \leq 100 \\ -0,087 * \text{Trübung} + 209, & \text{für } 100 < \text{Trübung} \end{cases}$$

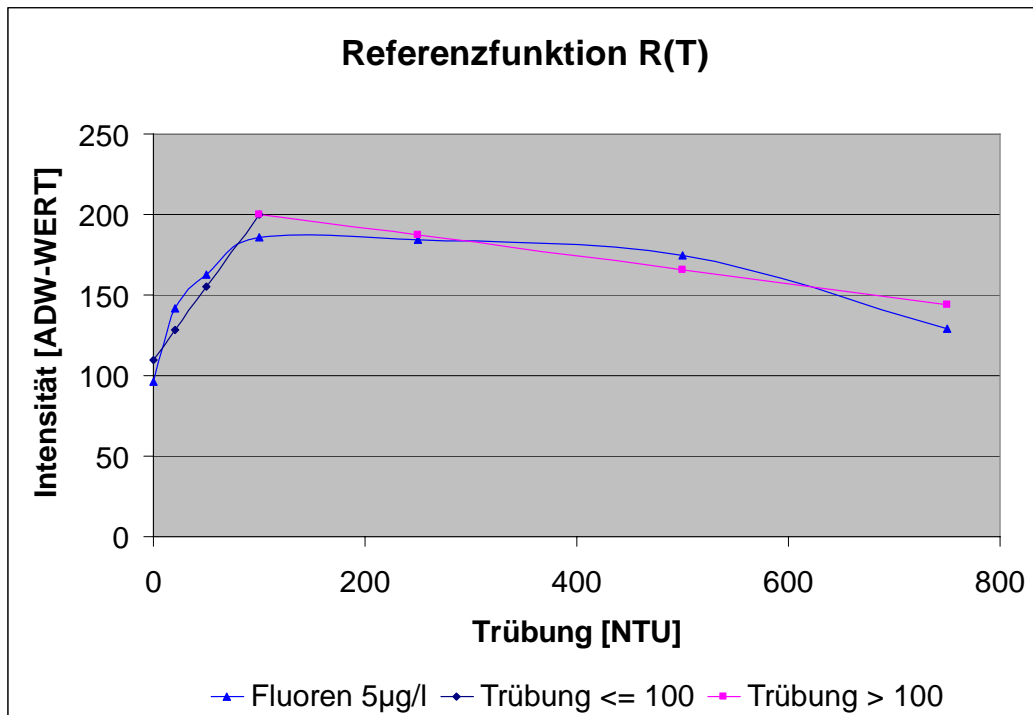


Abbildung 29: Referenzfunktion R(T)

### Differenzfunktionen

Diese gebildete Referenzfunktion wird von den gemessenen Schadstoffkurven subtrahiert und ergibt die folgenden Differenzfunktionen. Um einen linearen Zusammenhang zu erhalten, werden die gemittelten Differenzwerte gebildet und in das Schaubild eingetragen (Abbildung 30):

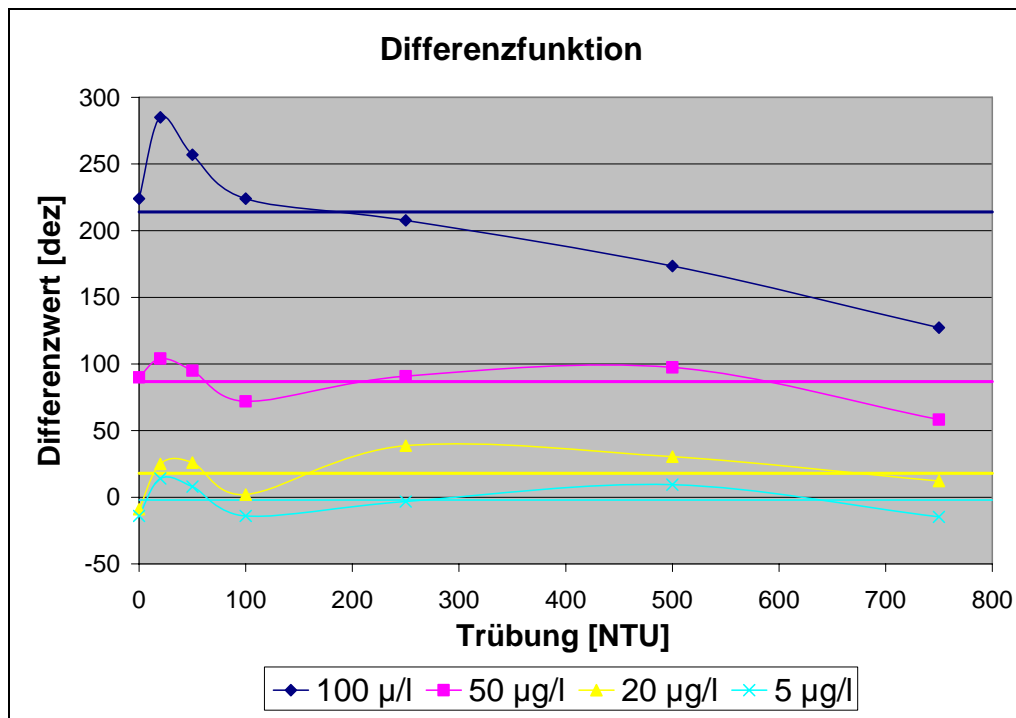


Abbildung 30: Differenzfunktionen und gemittelte Differenzwerte

## Berechnung der Schadstoffkonzentrationen

Werden diese gemittelten Differenzwerte in Abhängigkeit der Schadstoffkonzentration aufgetragen, kann durch eine Ausgleichsgerade jedem berechneten Differenzwert eine Schadstoffkonzentration zugeordnet werden (Abbildung 31):

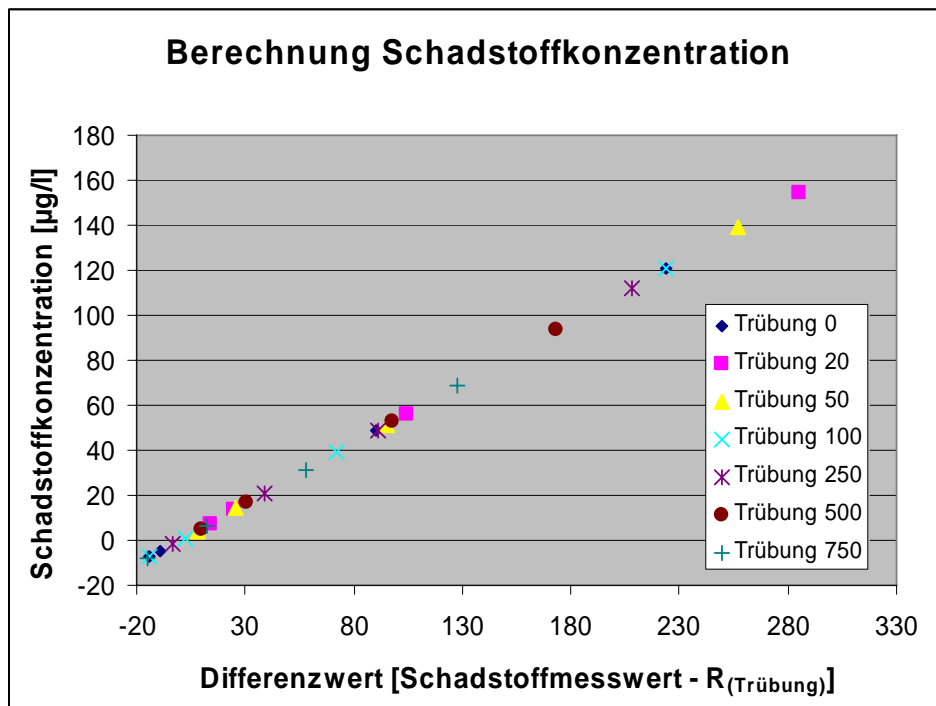


Abbildung 31: Berechnung der Schadstoffkonzentration

Somit lässt sich die Schadstoffkonzentration mit den Messwerten aus der Trübungs- und Schadstoffmessung wie folgt berechnen:

$$\text{Schadstoffkonzentration} = 0,541 * [ \text{Schadstoffmesswert} - \text{Referenzwert}_{(\text{Trübung})} ]$$

## Zusammenfassung der Korrekturfunktion

1. Aus dem Trübungsmesswert lässt sich die Trübung berechnen:

$$\text{Trübung [NTU]} = \frac{\text{Trübungsmesswert} - 45}{0,32}$$

2. Dieser Wert eingesetzt ergibt den Referenzwert:

$$R_{(\text{Trübung})} = \begin{cases} 0,9 * \text{Trübung} + 110, & \text{für } 0 \leq \text{Trübung} \leq 100 \\ -0,087 * \text{Trübung} + 209, & \text{für } 100 < \text{Trübung} \end{cases}$$

3. Hiermit lässt sich der Differenzwert berechnen:

$$\text{Differenzwert} = \text{Schadstoffmesswert} - R(\text{Trübung})$$

## 4. Berechnung der Schadstoffkonzentration

$$\text{Schadstoffkonzentration} = 0,541 * \text{Differenzwert}$$

**Messgenauigkeit**

Anhand eines Beispiels soll betrachtet werden, inwieweit die nach dem Korrekturverfahren berechnete Schadstoffkonzentration von der verwendeten Probe abweicht.

Tabelle 8: Verwendete Probe und Messergebnis

	Verwendete Probe	Messergebnis
Schadstoff	Fluoren 100µg/l	271 dez
Trübung	750 NTU	267 dez

## 1. Berechnung der Trübung:

$$\text{Trübung [NTU]} = \frac{\text{Trübungsmesswert} - 45}{0,32} = \frac{267 - 45}{0,32} = 694,75 \text{ NTU}$$

2. Berechnung des Referenzwertes  $R_{(\text{Trübung})}$ :

$$R_{(694)} = -0,087 * \text{Trübung} + 209 = -0,087 * 694,75 + 209 = 148,64$$

## 3. Bildung des Differenzwertes:

$$\text{Differenzwert} = \text{Schadstoffmesswert} - R_{(\text{Trübung})} = 271 - 148,64 = 122,35$$

## 4. Berechnung der Schadstoffkonzentration:

$$\text{Schadstoffkonzentration } [\mu\text{g/l}] = 0,541 * \text{Differenzwert} = 0,541 * 122,25 = \mathbf{66,194 \mu\text{g/l}}$$

Wie zu sehen ist, weicht der berechnete Wert vom vorgegeben um 33,8 % ab. Aus Abbildung 30 wird aber ersichtlich, dass es sich dabei um die größte Abweichung vom berechneten Differenzwert zum gemittelten Differenzwert handelt. Deshalb ist dies der maximale Fehler, der auftreten kann. Somit liegen die Abweichungen von berechneter zu tatsächlicher Schadstoffkonzentration bei maximal ca. 30 %.

Dieser Fehler ließe sich weiter reduzieren, indem das System genauer kalibriert und die Annäherungsfunktionen besser an die Kurven angepasst werden.

## 2.9 Kalibrierung

Aufgrund der verwendeten Anregungs- und Empfangsfilter werden PAK in Abhängigkeit der spektralen Eigenschaften ihrer Fluoreszenz (vgl. Abbildung 2) mit unterschiedlichen Empfindlichkeiten detektiert.

Daher sind umfangreiche Kalibrierungen mit einer Auswahl der von der EPA gelisteten PAK durchgeführt worden. Zu Kalibrierzwecken sind die PAK herangezogen worden, die eine ausreichende Wasserlöslichkeit besitzen, um mehrere Konzentrationsstufen im Messbereich des Fluorometers herstellen zu können. Das sind:

- Acenaphthen
- Anthracen
- Fluoren
- Naphthalin
- Phenanthren
- Pyren

Die erfassten Kalibrierungswerte und die dazu bestimmten Funktionen zur Approximation an die Messwerte sind im Anhang aufgeführt.

Exemplarisch sei hier die Kalibrierung mittels Phenanthren vorgestellt (Abbildung 32 und Abbildung 33).

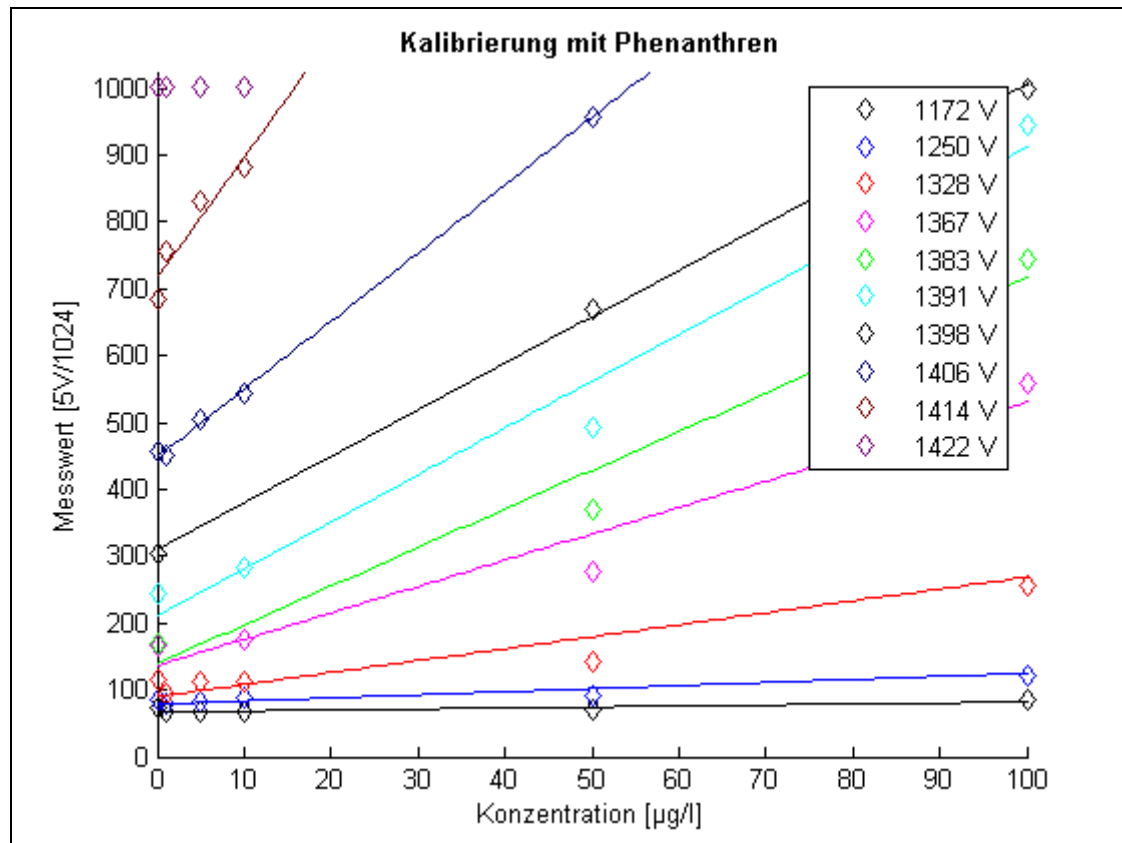


Abbildung 32: Kalibrierung mittels Phenanthren, niedrige Konzentrationen

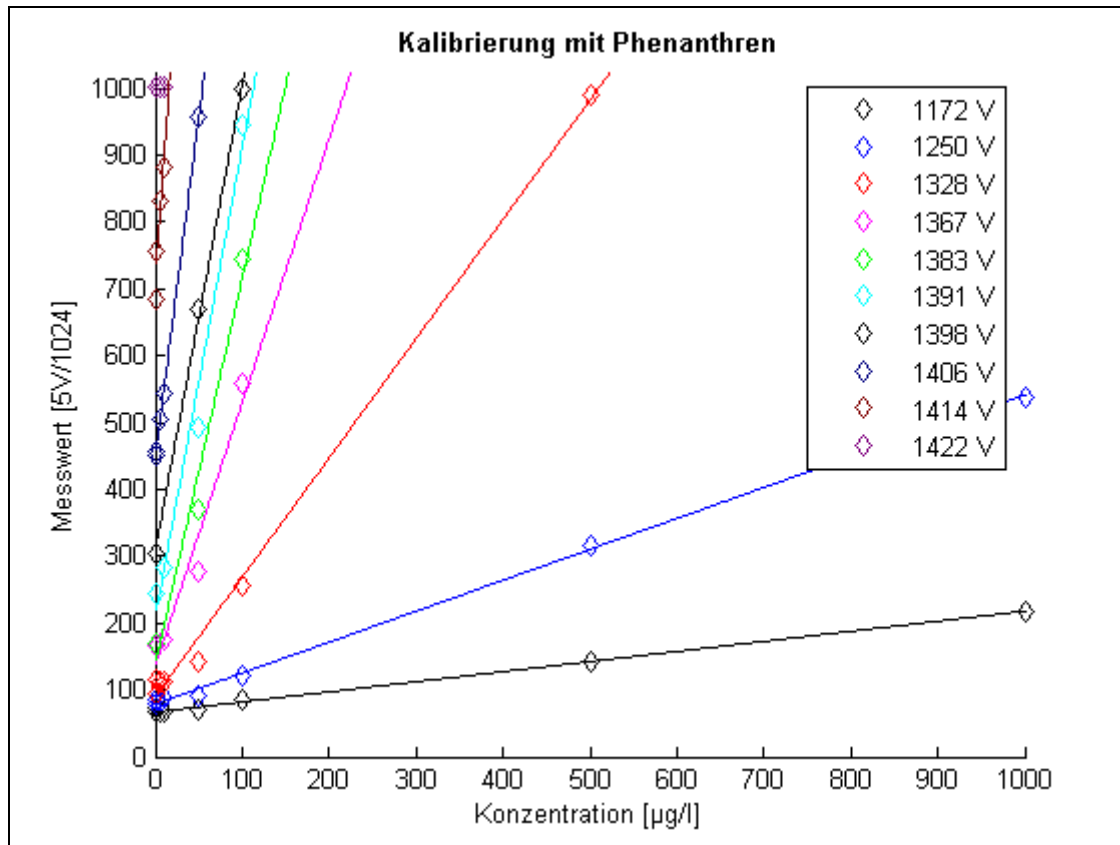


Abbildung 33: Kalibrierung mittels Phenanthren, hohe Konzentrationen

Für jede Konzentration sind bei verschiedenen Verstärkungen (diese lässt sich durch Variation der Hochspannung an der APD einstellen) jeweils drei Messwerte aufgenommen und gemittelt worden. Die Einstellung der Verstärkung ist dabei im Bereich von 1100 V bis 1420 V möglich.

Man erkennt leicht, dass im Bereich niedriger Konzentrationen (<20 µg/l) mit einer hohen Verstärkung bei ca. 1420 V eine Nachweisgrenze von <1 µg/l erreicht wird.

Um auch höhere Konzentrationen (hier bis maximal 1 mg/l) bestimmen zu können, ist eine Verringerung der Verstärkung, also eine Anpassung der Hochspannung, nötig, die in diesem Konzentrationsbereich auf 1255 V eingestellt wird.

Die Messungen mit den unterschiedlichen PAK zeigen, dass diese mit sehr unterschiedlichen Empfindlichkeiten gemessen werden können. Für Fluoren, Anthracen und Pyren liegt die Nachweisgrenze bei <1 µg/l, für Naphthalin und Phenanthren bei <5 µg/l und für Acenaphthen bei <100 µg/l.

### 3 Gas-Sensor-Array

#### 3.1 Funktionsprinzip der Sensoren

Metalloxidsensoren (MOX) sind chemische Halbleiter-Gassensoren, deren sensitives Substrat aus halbleitenden Metalloxiden (z.B.  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ) besteht. Ihre Funktion beruht darauf, dass die an das Metalloxid angelagerten Gase mit dem Metalloxid in chemisch/physikalische Wechselwirkungen treten, durch die Ladungen erzeugt werden können. Die dabei ablaufenden Reaktionen finden an der Phasengrenze fest/gasförmig statt, wobei je nach vorliegenden Arbeitsbedingungen in Abhängigkeit von der Temperatur unterschiedlich starke Wechselwirkungen an der Oberfläche oder im Volumen des Halbleitermaterials auftreten können, die zu einer Änderung der Leitfähigkeit bzw. der beweglichen Ladungsträger im halbleitenden Material führen. Die von der Molekülkonzentration eines chemischen Stoffes abhängigen Leitfähigkeitsänderungen können bei halbleitenden Metalloxiden erhebliche Größenordnungen annehmen. Die ablaufenden Prozesse beruhen auf Gleichgewichtsreaktionen und sind reversibel.

Die Adsorption von Sauerstoff oder anderen oxidierend wirkenden Gasen bewirkt aufgrund ihrer Elektronenaffinität eine Verringerung der Elektronendichte im Leitungsband des Metalloxids (Gl. 1). Dieser Prozess findet in der schadstofffreien Umgebung statt und diese katalytische Oxidation an der Oberfläche des halbleitenden Materials führt zu einer Erhöhung des elektrischen Widerstandes an den Grenzflächen der  $\text{SnO}_2$ -Partikel (Abbildung 34, Schritt 1). Kommt es zu einer Gasexposition mit oxidierbaren Gasen, mit Kohlenwasserstoffen, z.B.  $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , reduzieren diese einen Teil des Zinnoxids (Gl. 2). Dabei werden Elektronen freigesetzt, und die deutliche Änderung der Ladungsträgerdichte im Leitungsband führt zu einer Steigerung der Leitfähigkeit im Metalloxid (Abbildung 34, Schritt 2).

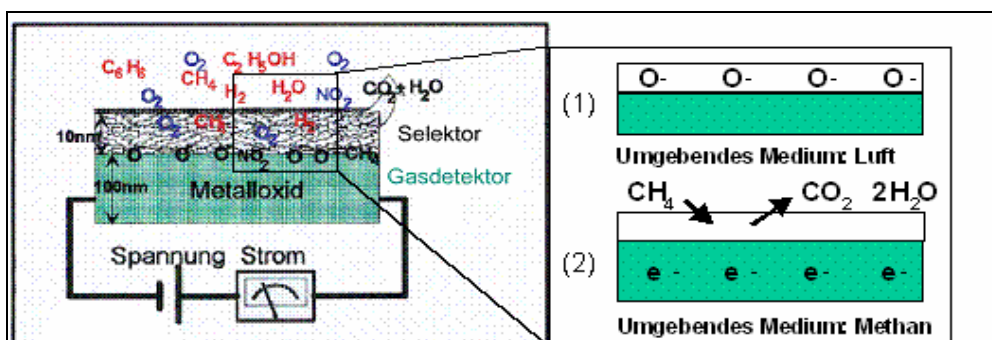
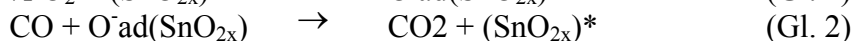
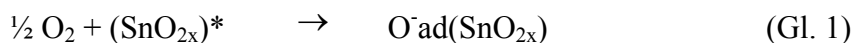


Abbildung 34: a) Schematischer Aufbau eines MOX  
b) während der Messung ablaufende Reaktionen (1) und (2)

### 3.1.1 Aufbau

Metalloxidsensoren bestehen aus dem auf ein Trägermaterial aufgesinterten Metalloxidkörper, einer separaten oder integrierten Heizwendel und zwei Messelektroden (Abbildung 35). Durch die Heizwendel wird der Sensor auf seine Arbeitstemperatur gebracht, welche bei Metalloxidsensoren üblicherweise zwischen 200 und 600 °C liegt. Mit dieser Zwei-Elektroden-Anordnung wird der Gesamtwiderstand erfasst, der die Oberflächen-, Volumen-, Kontakt- und Korngrenzenanteile erfasst.

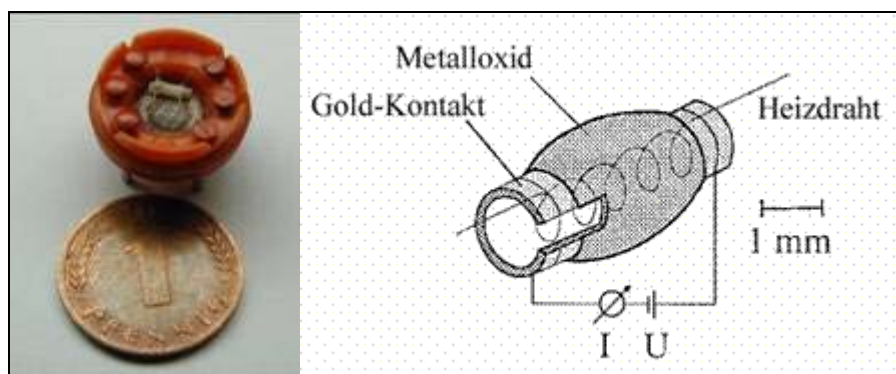


Abbildung 35: Foto (li) und schematischer Aufbau (re) eines MOX

Die Empfindlichkeit des Metalloxidsensors gegenüber dem zu messenden Gas und die Ansprechzeit ist von verschiedenen Parametern abhängig, die hauptsächlich vom Aufbau und der Betriebsweise der Sensoren bestimmt werden, wie z.B. die Beschaffenheit des halbleitenden Materials, die Struktur des Sensors und die Betriebstemperatur.

Aufgrund der kommerziellen Verfügbarkeit, hoher Sensitivität und gutem Langzeitverhalten finden Metalloxidsensoren auf  $\text{SnO}_2$ -Basis eine breite Anwendung in der industriellen Gassensorik und können auch zur Vor-Ort-Erkundung von kontaminierten Standorten eingesetzt werden.

### 3.1.2 Verwendete Sensoren

Die angewendeten Sensoren sind kommerziell erhältliche Metalloxidsensoren, die mittels Dickschichttechnologie auf der Basis von  $\text{SnO}_2$  hergestellt sind. Die Sensoren besitzen einen 2-Elektroden-Aufbau mit Goldelektroden sowie eine separate, in dem aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bestehenden Trägerröhrchen liegende, Heizwendel (Abbildung 35). Die Arbeitstemperatur liegt bei ca. 380 °C. Die vom Hersteller angegebenen Anwendungsgebiete sowie deren Arbeitsbereiche, durch den Widerstand und dazugehörigen Leitwert charakterisiert, sind in der Tabelle 9 angegeben.

Tabelle 9: Einsatzgebiete und Arbeitsbereiche der verwendeten Metalloxidsensoren

Sensor-Nr. im Array	MOX 1	MOX 2	MOX 3	MOX 4
Einsatzgebiet	Organisch Lösemittel, z.B. Ethanol	Schwefelwasserstoff	Brennbare Gase: Methan, Butan, Propan	Methan
RS [kΩ]	1 – 10	3 - 30	5 - 15	3 – 15
GS [mS]	1 – 0,1	0,33 – 0,033	0,2 – 0,066	0,33 – 0,066



## 3.2 Projektphase 1

### 3.2.1 Durchgeführte Arbeiten

In der ersten Projektphase ist das vorhandene Messsystem – basierend auf 4 Metalloxidsensoren und 4 Schwingquarzen – mit einer Stromversorgung, Pumpe, Ventilen und einer manuellen Steuerung in ein tragbares System umgebaut worden (Abbildung 36). Es ist möglich, die Sensoren in einem kontinuierlichen Gasstrom zu betreiben oder die Messkammer zu befüllen und im ruhenden Gas zu messen. Über einen Aktivkohlefilter kann die Messkammer mit sauberer Luft rückgespült werden. Mit diesem portablen System können netzunabhängig Bodenluftmessungen durchgeführt werden. Da die Sensoren Signale über mehrere Größenordnungen erzeugen, ist eine adaptive Verstärkung entwickelt worden, die eine Datenerfassung stets im optimalen Bereich des Analog-Digital-Wandlers ermöglicht. Es ist in diesem Zusammenhang eine Mikrocontroller-Steuerung der Messwerterfassung und Datenübertragung implementiert worden, die durch zusätzliche frei konfigurierbare Schnittstellen zukünftig eine einfache Erweiterung des Systems erlaubt.



Abbildung 36: Portables Bodenluft-Messsystem

### 3.2.2 Ergebnisse

Mit dem tragbaren Bodenluft-Messsystem sind umfangreiche Laboruntersuchungen und Feldmessungen durchgeführt worden.

Das Ansprechverhalten der unterschiedlichen Sensoren auf verschiedene Schadstoffe ist anhand typischer Vertreter chlorierter und nicht chlorierter Stoffe untersucht worden. Zur qualitativen Bestimmung der Schadstoffart wird über das Verhältnis der Signale der einzelnen Metalloxid-

sensoren eine Unterscheidung zwischen CKW-Vertretern (Signalverhältnis 5:1:8:10) und Stoffen aus der Gruppe BTEX (Signalverhältnis 10:2:1:1) vorgenommen.

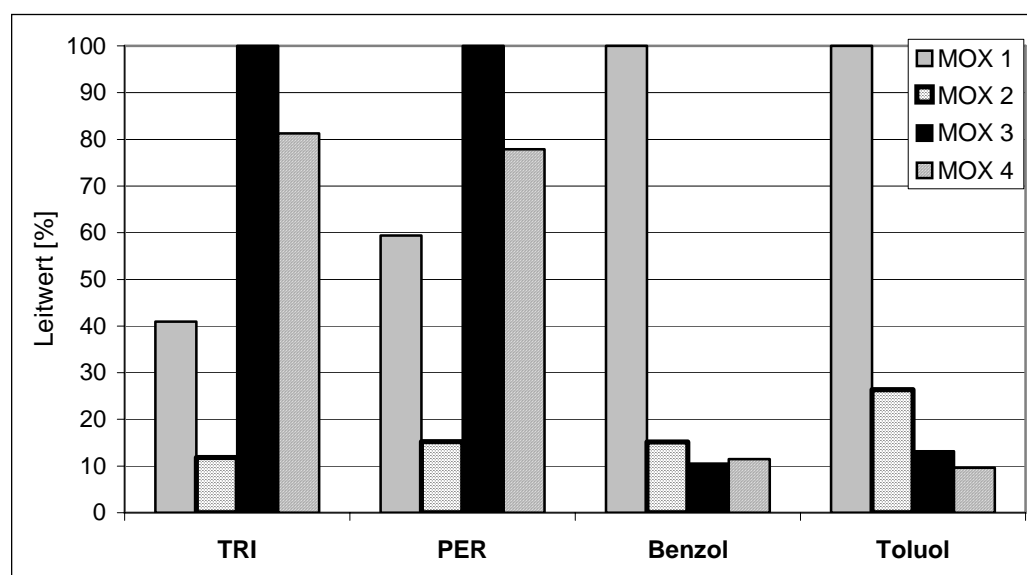


Abbildung 37: Signalmuster der Metalloxidsensoren

Mit diesem System konnte im Rahmen der vergleichenden Untersuchungen bei *VEGAS* die Funktionsfähigkeit dieser Messtechnik gezeigt werden.

## 3.3 Projektphase 2

### 3.3.1 Durchgeführte Arbeiten

Basierend auf dem tragbaren Bodenluft-Messsystem ist ein miniaturisierter Aufbau entstanden, der mit 4 Metalloxidsensoren bestückt ist. Die Schwingquarzsensoren sind im Folgenden nicht weiter berücksichtigt worden, da ihr Signal stark von vorhandener Luftfeuchtigkeit abhängig ist und daher unter den im Boden herrschenden Bedingungen nur mit hohem Aufwand auszuwerten wäre.

Die Metalloxidsensoren sind in einer Messzelle montiert worden (s. Abschnitt 3.5.1), durch die das zur Messung notwendige Gasvolumen auf unter 100 ml gesenkt werden konnte. Die vorhandene Elektronik ist so miniaturisiert worden, dass sie in das Hüllrohr passt (Layout s. Abbildung 38).

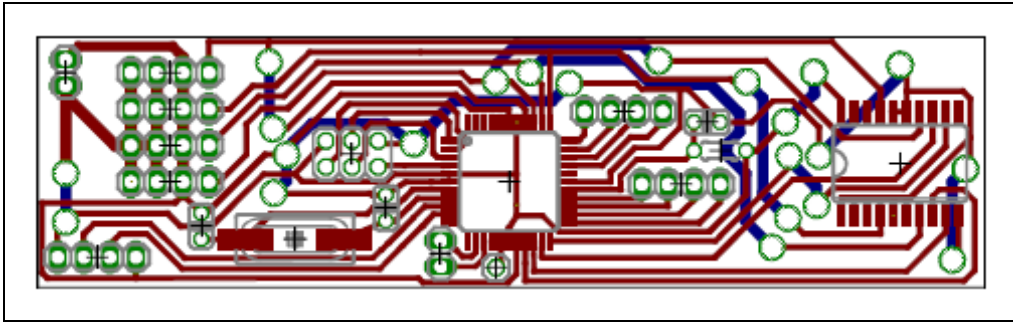


Abbildung 38: Gassensorik: Mikrocontrollerboard

Dabei konnten die bereits vorhandenen Erweiterungs-Schnittstellen für die Steuerungen für Pumpe und Ventile verwendet werden. Auch die Kommunikation mit dem an der TU Hamburg-Harburg entwickelten Gaseinlass wird so durchgeführt. Durch die Integration aller Komponenten auf dem Mikrocontroller-Board ist die Kontrolle über alle Komponenten gegeben. Die Geräte-Software ist im Hinblick auf die zusätzlichen Komponenten angepasst worden, so dass eine separate Steuerung der einzelnen Funktionen und Abfrage der Statusmeldungen möglich ist. Da die Metalloxidsensoren zum Heizen einen relativ hohen Energieverbrauch haben, ist ein Schaltnetzteil integriert worden, welches die Verlustleistung stark reduziert.

Zusammen mit der Steuerelektronik, der Messzelle und einer Pumpe ist ein funktionsfähiger Prototyp aufgebaut worden, der die Messfähigkeit des Systems unter Beweis stellt.

### 3.3.2 Ergebnisse

Mit der miniaturisierten Messzelle sind Vergleichsmessungen durchgeführt worden, um die Messeigenschaften der Sensoren in der neuen Konfiguration zu testen. Dabei ist überprüft worden, ob sich durch die Änderung des Messvolumens, der Anströmung der Sensoren und deren Einhausung die Messeigenschaften ändern. Wie in Abbildung 39 dargestellt ist, hat die Miniaturisierung der Messzelle keinen entscheidenden Einfluss auf die resultierenden Messsignale.

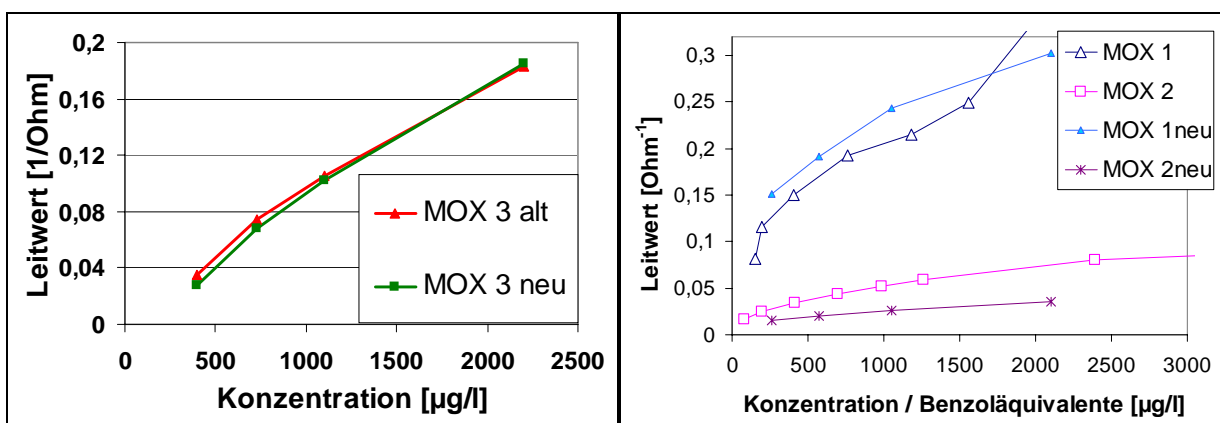


Abbildung 39: Kalibrierung mit PER (li) und Benzol (re), Vergleich alter und neuer Messzelle

Am Referenzstandort bei VEGAS sind Testmessungen sowohl an Gassimulationspegeln als auch an künstlichen, tiefengeschichteten Kontaminationen in Dekadur-Rohren und im VEGAS-Großbehälter durchgeführt worden. Mit dem Messsystem sind dabei Vertikalprofile der Konta-

minationen erstellt worden. In Abbildung 40 sind beispielhaft die Ergebnisse einer solchen Messung dargestellt. Im Gassimulationspegel (links) ist dafür im Abstand von 0,2 m Gas angesaugt und vermessen worden. Anhand der erhaltenen Sensordaten ist dann eine Auswertung der Schadstoffgruppe (MKW / CKW) und Konzentration vorgenommen worden. Hier waren anscheinend zwei Komponenten vorhanden, am oberen Ende des Pegels eine MKW- und am unteren Ende eine CKW-Kontamination. Die rechte Seite der Abbildung 40 zeigt zwei Messungen im *VEGAS*-Großcontainer, bei denen in 0,5 m Schritten das Tiefenprofil einer CKW-Kontamination erstellt worden ist. Es zeigt sich hier eine mit der Tiefe zunehmende Kontamination unterschiedlicher Höhe, die vom Abstand von der eingebrachten Kontamination abhängt.

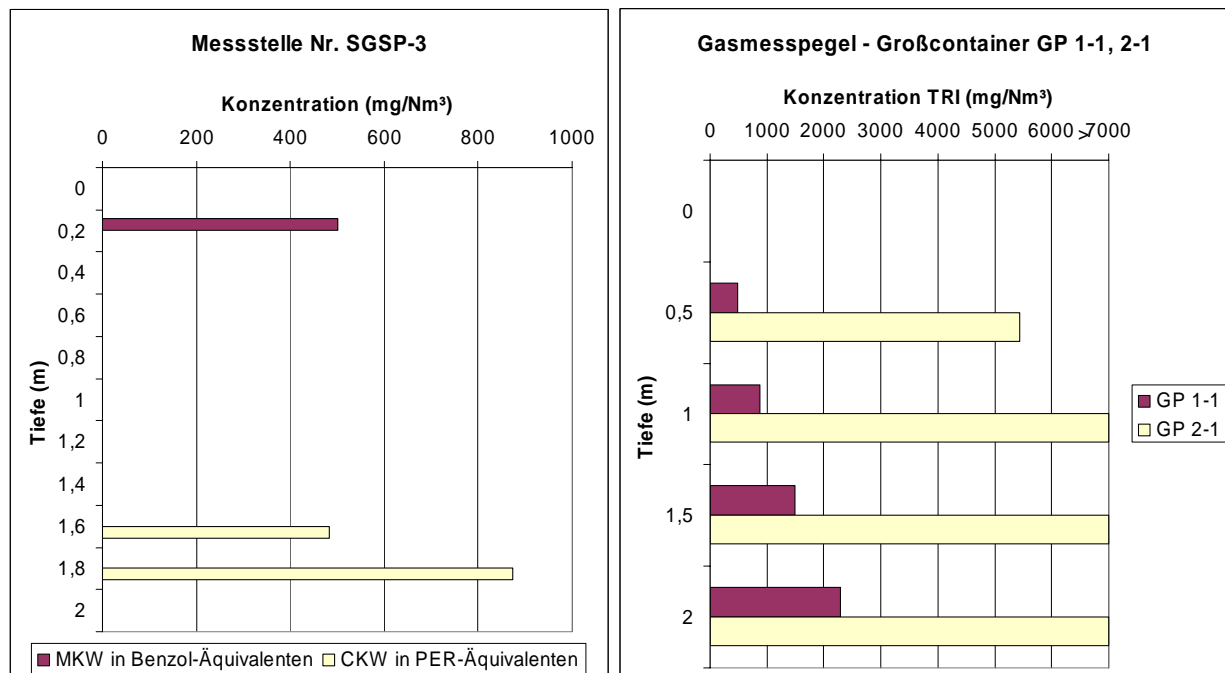


Abbildung 40: Messung im Gassimulationspegel (li) und im *VEGAS*-Großcontainer (re)

## 3.4 Projektphase 3

### 3.4.1 Durchgeführte Arbeiten

In der dritten Projektphase ist das Messsystem rammfähig gemacht worden. Dazu sind alle Komponenten erschütterungsfest in einem Edelstahl-Hüllrohr gelagert und mit einer flexiblen Vergussmasse gesichert worden. Dabei sind Verschleißteile wie Pumpe und Ventile in einem separaten Block untergebracht worden, um diese bei Bedarf einfach warten zu können.

Für die Steuerung des Gesamtsystems ist eine grafische Benutzeroberfläche sowohl für einen PC als auch für einen Pocket-PC erstellt worden (s. Abschnitt 3.7), mit der sich alle Funktionen des Gerätes steuern und Statusmeldungen auslesen lassen.

Mit dem rammfähigen System sind vielfältige Kalibrierungen und Messungen sowohl am Referenzstandort bei *VEGAS* als auch an Feldstandorten durchgeführt worden. Aufgrund der dabei

gewonnen Ergebnisse und Erfahrungen konnten weitere Verbesserungen durchgeführt werden. So sind das Einlasssystem und die IR-Übertragungstrecke weiter verbessert worden (s. Abschnitte 5.2 und 5.3).

### 3.4.2 Ergebnisse

Mit dem Messsystem sind umfangreiche Kalibrierungen durchgeführt worden. Zum einen musste jede neu konfigurierte Messzelle auf Ihre Messeigenschaften hin untersucht werden. Zum anderen sind die für Praxistests benötigten Kalibrierreihen sowie Kalibrierungen gemäß der „Roadmap Validierung für VOA Methoden“ zur Gassensorik, erstellt von der Firma Quo Data, aufgenommen worden (s. Abschnitt 3.8).

Bei Feldversuchen an unterschiedlichen Standorten konnte die Funktion aller Komponenten unter realen Bedingungen überprüft werden. In der Abbildung 41 sind die Signalverläufe für ein Profil an drei Tiefenstufen dargestellt.

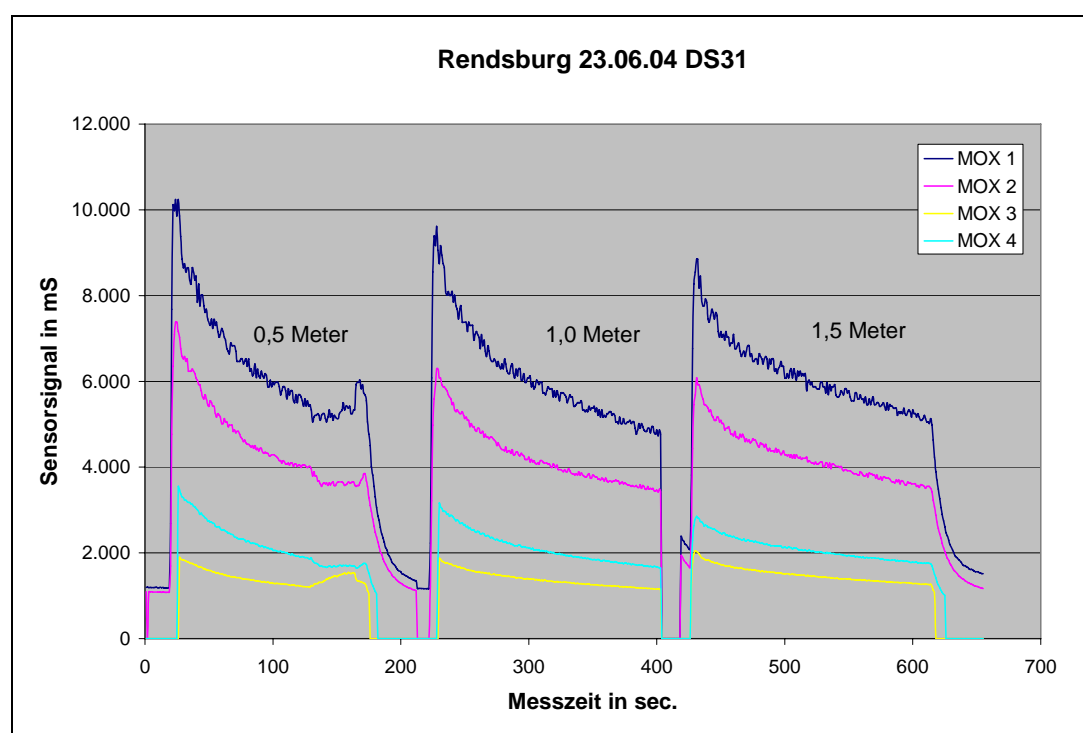


Abbildung 41: Feldmessungen am Messpunkt DS31 in Rendsburg am 22.06.2004

Die Konzentration verändert sich im Rahmen der Messgenauigkeit kaum mit der Tiefe, wobei aus dem Signalmuster auf die Anwesenheit von BTX (ausgewertet in Toluol-Äquivalenten) geschlossen werden kann. Für die drei ausgewerteten Tiefenstufen ergeben sich folgende Konzentrationen:

Tabelle 10: Konzentrationen am Messpunkt DS31 in Rendsburg

Tiefe	Toluol-Äquivalente
0,5m	1000 µg/l
1,0m	1100 µg/l
1,5m	1200 µg/l

Die Tiefenprofile von zwei weiteren Messpunkten am selben Standort sind in der folgenden Abbildung 42 dargestellt. Hier erkennt man eine deutliche Zunahme der Signale mit der Tiefe. Außerdem liegt zwischen den Ergebnissen nach Sensor 1 (blaue Kurve) und Sensor 2 (rote Kurve) eine Diskrepanz von einem Faktor 3. Das kann an der Anwesenheit weiterer Komponenten in der Bodenluft liegen, die die Auswertung anhand von Benzol-Äquivalenten ungenau machen. Unabhängig von der absoluten Höhe der Signale lässt sich jedoch das Tiefenprofil der Kontamination bei beiden Sensoren nachvollziehen.

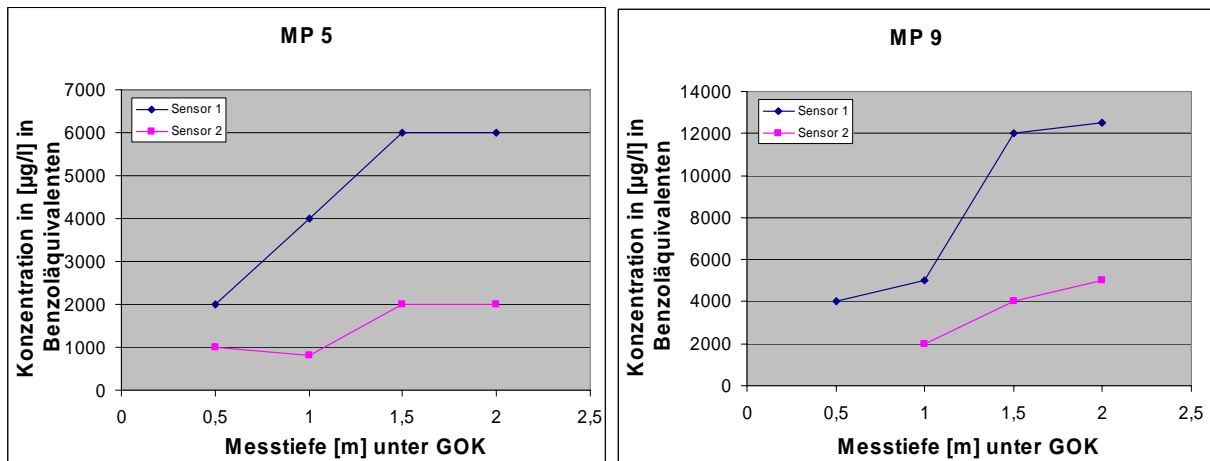


Abbildung 42: Feldmessungen an zwei Messpunkten in Rendsburg am 16.11.2004

## 3.5 Hardware

### 3.5.1 Messzelle

Als Aufnahme für die verwendeten Sensoren ist eine den mechanischen Anforderungen entsprechende Messzelle aus Edelstahl konstruiert worden (Abbildung 43).

Sie nimmt die vier ausgewählten Metalloxid-Sensoren auf, die vom Messgas gleichmäßig angeströmt werden.

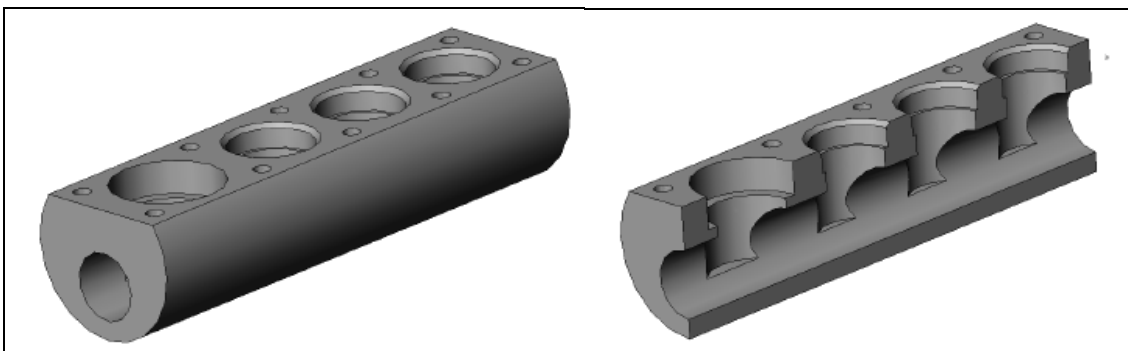


Abbildung 43: Messzelle für Metalloxidsensoren

Der gesamte Aufbau, der in der rammfähigen Sensorik zur Anwendung kommt, ist in Abbildung 44 zu sehen. Hier ist das gesamte Messsystem zu Demonstrationszwecken in ein Glasrohr eingebaut worden. In der rammfähigen Version sind alle Teile in einem Edelstahlrohr vergossen worden.

Man erkennt von links nach rechts die folgenden Komponenten:

Pumpe, Filterblock, Messzelle, mikrocontrollerbasierte Steuerung und Datenerfassung.

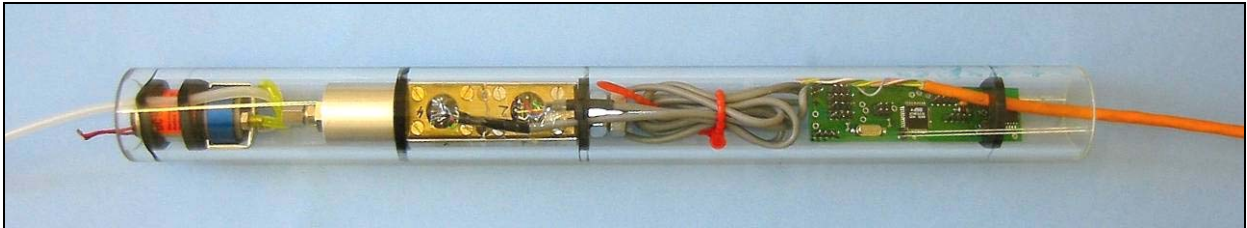


Abbildung 44: Aufbau der Gassensorik im Hüllrohr

### 3.5.2 Elektronik

Zur Ansteuerung der Sensoren ist eine Auswerteschaltung in Anlehnung an Abbildung 45 aufgebaut worden. Die Sensoren werden mittels einer konstanten Heizspannung ( $V_H$ ) auf Betriebstemperatur gebracht.  $R_S$  und  $R_L$  bilden einen Spannungsteiler, so dass bei konstanter Betriebsspannung  $V_C$  an  $R_L$  eine Spannung  $V_{RL}$  abgegriffen werden kann, die vom Wert von  $R_S$  und damit von der Konzentration detektierbarer Gase am Sensor abhängt.

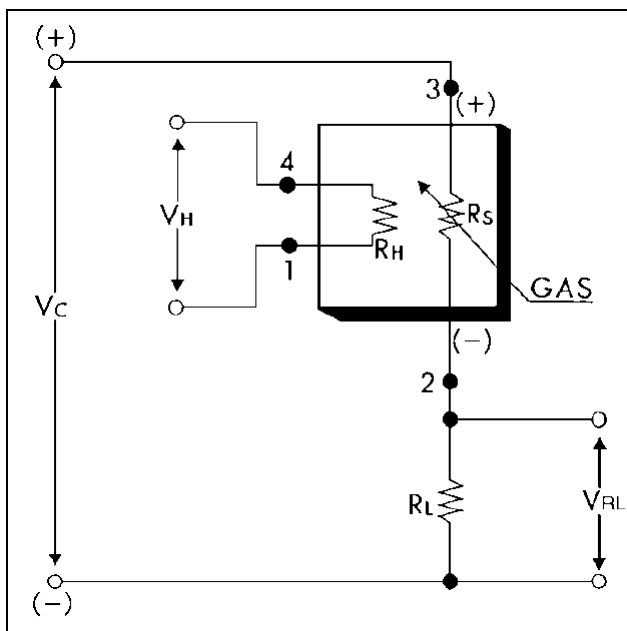


Abbildung 45: Ansteuerung der Metalloxidsensoren

### 3.6 Software

Die Steuerungssoftware des Messsystems besteht aus mehreren Modulen, die die verschiedenen Aufgaben zur Kommunikation mit dem Bediener, der Steuerung des Messablaufs und der eigentlichen Datenerfassung übernehmen.

Im Hauptprogramm wird zunächst der Mikrocontroller initialisiert. In einer Schleife werden daraufhin die zwei zentralen Funktionen des Gerätes seriell ausgeführt:

- Regelung der Verstärkung der Messwerte
- Entgegennahme von Bediener-Kommandos

Da das Messsignal der Metalloxidsensoren (ihr Leitwert) um mehrere Zehnerpotenzen schwanken kann, ist eine automatische Regelung zur Verstärkung des Signals implementiert worden. Der Lastwiderstand  $R_L$  kann mikrocontrollergesteuert verändert werden und ermöglicht so, die Spannung  $V_{RL}$  mit dem Analog-Digital-Wandler immer in einem günstigen Bereich erfassen zu können. Diese Regelung läuft im Hintergrund ab, solange keine Messung, Ein- oder Ausgabe von Daten erfolgt.

Nach jedem Regelschritt erfolgt eine Messung, so dass ständig die aktuellen Messwerte verfügbar gehalten werden.

Bei einer Benutzereingabe können dann die entsprechenden Funktionen ohne Verzögerung ausgeführt werden. Dies sind:

- Abfrage des Systemstatus (Wassereinbruch, Einlassblockage und Batteriestatus)
- Steuerung von Pumpe und Ventilen (Öffnen des Einlasses, Steuerung der Pumpgeschwindigkeit und der Durchflussrichtung)
- Ausgabe der Messergebnisse

Aus dieser Struktur der Messsoftware ergibt sich eine Funktionsweise, bei der sämtliche Aktionen vom Steuerrechner angefordert werden müssen. Dadurch wird eine flexible Steuerung des Systems möglich, was den Messablauf und die Datenerfassungsrate betrifft.

### 3.7 Bedienung

Die einzelnen Funktionen des Messablaufs und die Datenerfassung können entweder textbasiert über ein Terminal-Programm oder über eine grafische Benutzeroberfläche (Abbildung 46) erfolgen.

Alle Funktionen werden über ASCII-Zeichen angesteuert. Die grafische Oberfläche automatisiert Teile der Steuerung, wie die regelmäßige Statusabfrage des Messsystems auf Fehlfunktionen hin, die Anforderung der Messdaten und die Möglichkeit, diese zu speichern. Außerdem werden die erfassten Daten sofort visualisiert und können so gleich beurteilt werden.

Die Funktionen zur Steuerung des Einlasssystems können über Schalterimitationen bedient und ihr aktueller Status durch Anzeigen abgelesen werden.



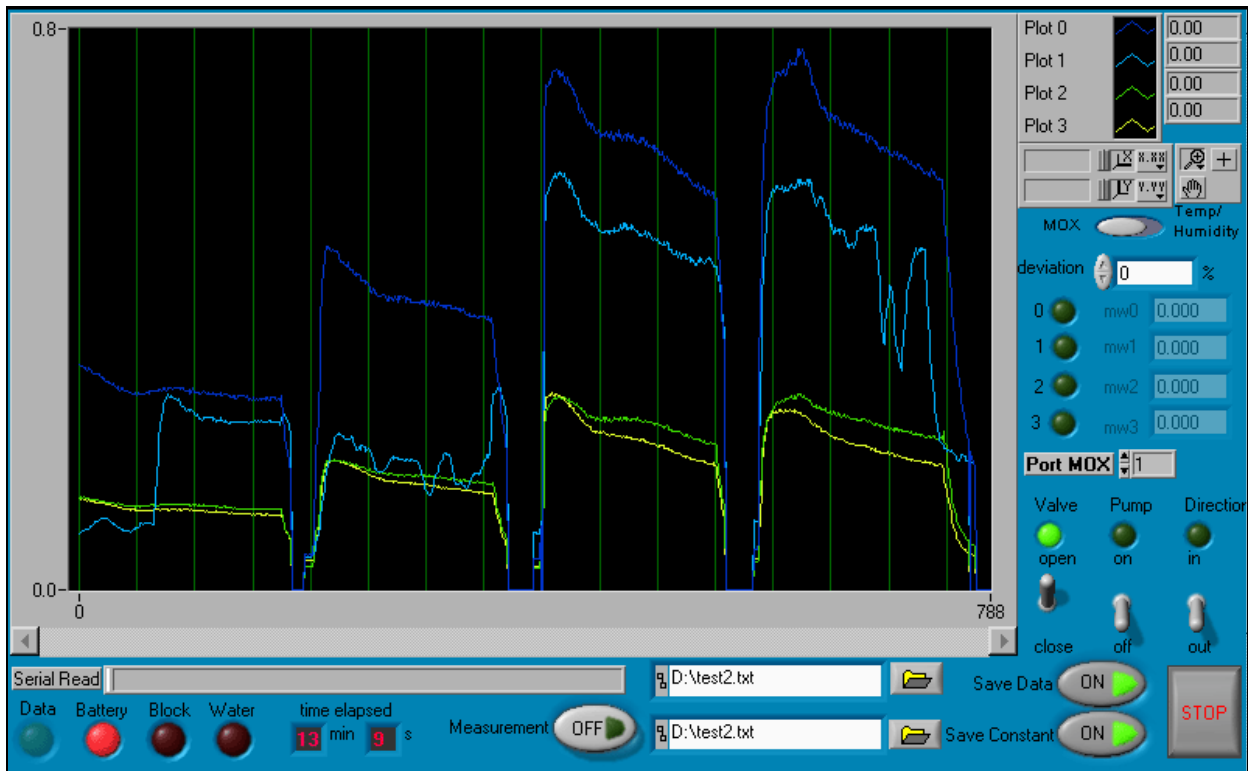


Abbildung 46: Benutzeroberfläche zur Steuerung und Datenerfassung

Zusätzlich zu der Datenerfassung am PC ist ein Programm für Windows Mobile entwickelt worden, welches es ermöglicht, die gleichen Steuerungs- und Datenerfassungsfunktionen auf einem mit einer Bluetooth-Schnittstelle ausgestatteten Pocket-PC auszuführen. In Abbildung 47 ist die Benutzeroberfläche des Pocket-PC dargestellt. Die Elemente auf der grafischen Benutzeroberfläche sind an die der PC-Version angelehnt, um einen problemlosen Wechsel zwischen den Applikationen vornehmen zu können.

Das Programm ermöglicht, wie auch die Anwendung für Microsoft Windows, das Ein- und Ausschalten der Pumpe und der Ventile, zusätzlich die Auswahl des zu verbindenden Messsystems, eine Eingabe von aktueller Messtiefe und eines optionalen Kommentars. Die von den Sensoren erfassten Daten werden sowohl grafisch dargestellt, als auch in eine Datei geschrieben, die eine eindeutige Zuordnung durch Datums- und Uhrzeitstempel, den optionalen Kommentar und die aktuelle Tiefe enthält.

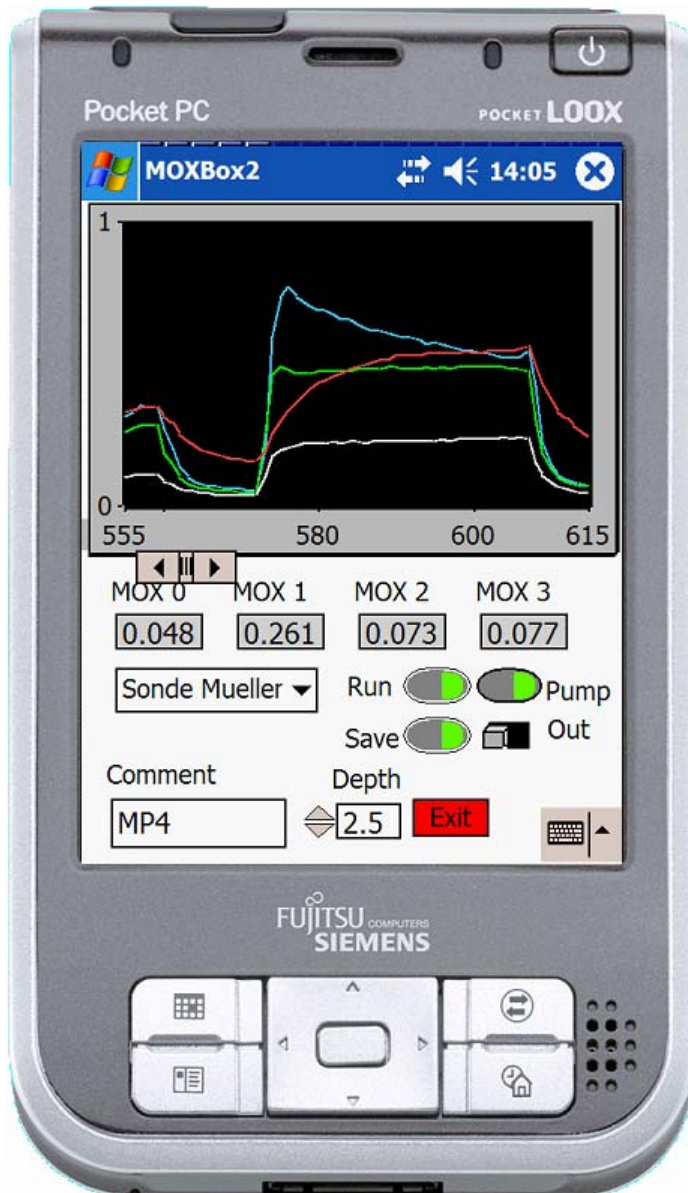


Abbildung 47: Benutzeroberfläche auf einem PDA

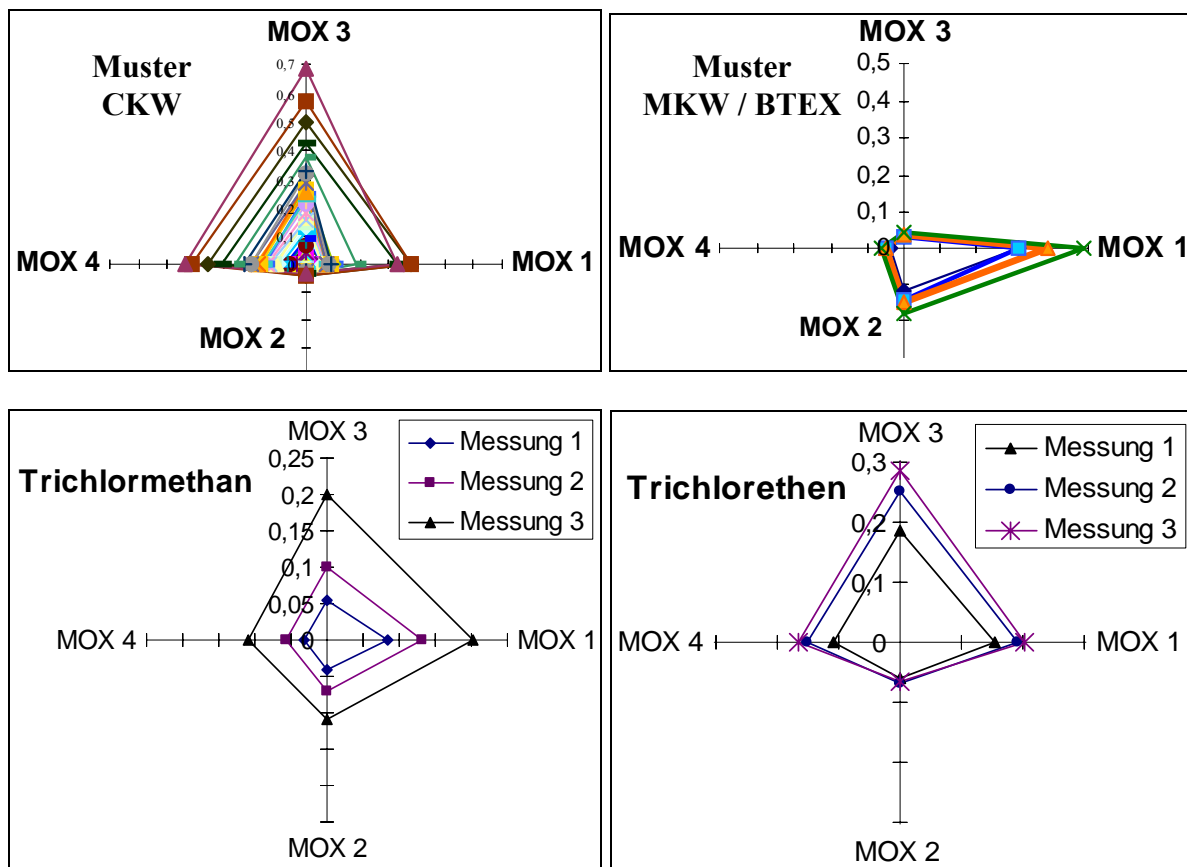
### 3.8 Kalibrierung

Im Rahmen der Kalibrierung des Bodenluft-Messgerätes sind insbesondere für die Testsubstanz PER umfangreiche Messungen durchgeführt worden. Anhand verschiedener Messabläufe sind Kalibriermessungen mit jeweils 11 Einzelmessungen pro Konzentrationsschritt durchgeführt worden (Aufgabe 5 der „Roadmap Validierung für VOA Methoden zur Gassensorik“). Neben der umfangreichen Kalibrierung mit der Testsubstanz PER wurden Messungen mit jeweils drei bis vier Wiederholungsmessungen für die einzelnen Substanzen der Stoffgruppe BTEX durchgeführt. Die Kalibrierung der Sensoren bezüglich Störkomponenten, d.h. natürlich in der Bodenluft enthaltener Stoffe, ist anhand der Gaskomponenten CO<sub>2</sub>, Methan und H<sub>2</sub>S durchgeführt worden. Die Kalibrierdaten werden von der Firma Quo Data hinsichtlich statistischer Kenndaten der Sensoren und Querempfindlichkeiten bei komplexen Substanzen ausgewertet.

Tabelle 11: Kalibriermessungen mit den MOX

Stoff	Kalibrierbereich [mg/m <sup>3</sup> ]		Konzentrationen					Leitsensor			Querempfindlichkeit
	von	bis	[mg/m <sup>3</sup> ]						linear	nicht linear	
Trichlormethan	200	2000	220	497	993	1490	1987	MOX 3		X	CKW
Trichlorethen	200	2000	270	487	937	1514	2001	MOX 3	X		CKW
Tetrachlorethen	250	2000	240	480	960	1500	2004	MOX 3		X	CKW
Chlorbenzol	250	2000	247	493	987	1480	1973	MOX 3		X	CKW
Benzol	250	2000	228	489	978	1499	1988	MOX 1	X		BTEX
Toluol	250	2000	258	483	999	1482	1998	MOX 1	X		BTEX
Trimethylbenzol	250	2000	260	487	973	1492	1979	MOX 1		X	BTEX
CO <sub>2</sub>	Einzelmessungen							MOX 1=2			(BTEX)
Methan	(Vol%: 2,5 / 4,0 / 12,5 / 100)							MOX 3			CKW
H <sub>2</sub> S								MOX 1			BTEX

Eine Zusammenfassung der durchgeführten Kalibriermessungen für die verschiedenen Testsubstanzen ist tabellarisch aufgestellt worden (Tabelle 11). Für die verschiedenen Kalibriersubstanzen ist eine einfache Musterauswertung grafisch vorgenommen worden (Abbildung 48). Werden die so erhaltenen Muster mit den typischen Schadstoffmustern für CKW und BTEX (MKW) verglichen, kommt man zu den Aussagen über die Querempfindlichkeiten, die in der Tabelle 11 angegeben sind.



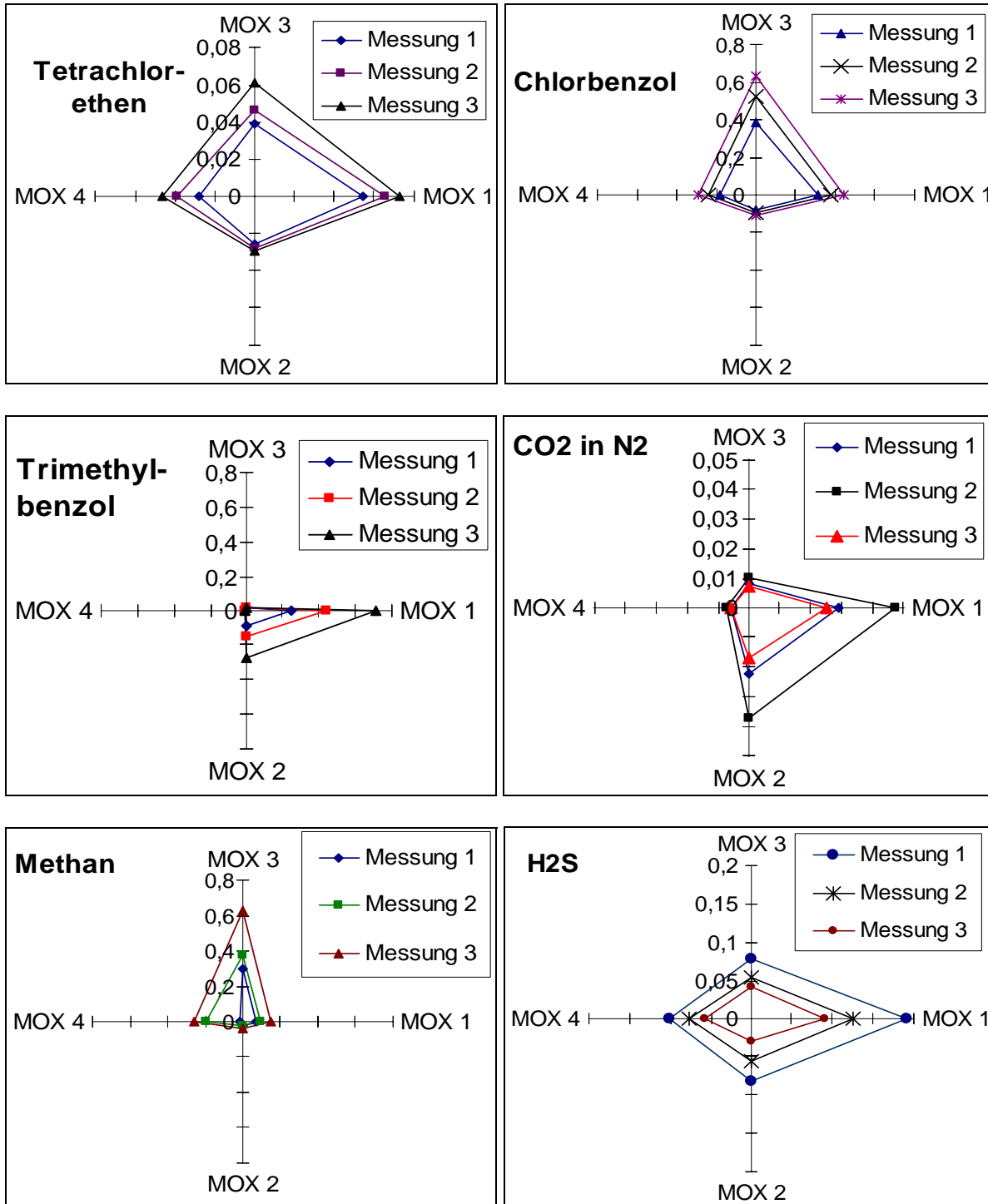


Abbildung 48: Typische Muster der MOX bei Begasung mit der jeweiligen Testsubstanz

## 4 NAPL-Detektor

Sowohl in der ungesättigten als auch in der gesättigten Bodenzone ist insbesondere die Abgrenzung des Schadensherdes („Hot-Spot“), d.h. des mit Schadstoffen in Flüssigphase (Non aqueous phase liquids - NAPL) kontaminierten Bereiches, von primärer Bedeutung. Dabei sind neben NAPL in der ungesättigten Bodenzone auch DNAPL (Dense NAPL, Stoffe mit einem größeren spezifischen Gewicht als Wasser) von Bedeutung, da sich diese nach ihrem Absinken in und unter das Grundwasser mit klassischen Verfahren nicht mehr auffinden lassen. Zusätzlich ist diese Messung als Schutzeinrichtung für die verwendeten Messsysteme unabdingbar, da die Einrichtungen zur Detektion von Grundwasser durch die verwendete Leitfähigkeitsmessung organische Schadstoffe nicht erkennen können.

### 4.1 Messprinzip

NAPL werden anhand ihres von Luft und Wasser verschiedenen Brechungsindex detektiert. Luft und Wasser besitzen einen Brechungsindex von 1 bzw. 1,33, wogegen die meisten organischen Schadstoffe, wie BTXE und CKW einen Brechungsindex von ca. 1,5 aufweisen.

In Tabelle 12 ist die Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex von Wasser für verschiedene Wellenlängen aufgetragen.

Tabelle 12: Brechungsindex von Wasser

Wellenlänge (nm)	T=10 °C	T=20 °C	T=30 °C
706.5	1.3307	1.3300	1.3290
589.3	1.3337	1.3330	1.3319
501.6	1.3371	1.3364	1.3353
404.7	1.3435	1.3427	1.3417

Mit abnehmender Wassertemperatur nimmt der Brechungsindex zu. Dies liegt an der höheren Dichte des kälteren Wassers. Ebenso wie von der Temperatur hängt der Brechungsindex von Wasser von den darin gelösten Stoffen (z.B. Salzen) ab. Tabelle 13 zeigt die Abhängigkeit des Brechungsindex vom Salzgehalt des Wassers (für eine Wellenlänge von 589.3 nm und 18 °C Wassertemperatur).

Tabelle 13: Änderung des Brechungsindex mit dem Salzgehalt

Salzgehalt [g/kg]	Brechungsindexzunahme	Beispiel
5	0.00097	Nördliche Ostsee
10	0.00194	
15	0.00290	
20	0.00386	Bucht von Biafra
25	0.00482	
30	0.00577	
35	0.00673	Atlantik (Oberflächenwasser)
40	0.00769	Nördliches rotes Meer

Neben diesen Abhängigkeiten verändert sich der Brechungsindex von Wasser auch mit dem Druck. Dieser Effekt ist aber gegenüber den anderen beiden deutlich geringer. Im Bereich von 0-30 °C nimmt der Brechungsindex um etwa 0.000016 zu, wenn sich der Druck um 1 bar erhöht. Die Tabellen zeigen, dass die Veränderungen im Brechungsindex von Wasser durch äußere Einflüsse relativ gering sind (<1 %) Deshalb kann für alle praktischen Belange ein Wert von  $n=1,33$  angenommen werden.

## 4.2 Hardware

Der Detektor besteht aus einem Glasprisma, welches an der Oberfläche des Rammgestänges angebracht ist. Eine LED erzeugt einen Lichtstrahl, der im Grenzwinkel zur Totalreflexion auf die Grenzfläche von Glas und des umgebenden Mediums fällt. Bei Luft und Wasser wird er reflektiert und von einer Photodiode erkannt, bei Anwesenheit von Stoffen mit einem Brechungsindex  $> 1,42$  kann er das Glas verlassen (Schema in Abbildung 49, Sensor in Abbildung 50).

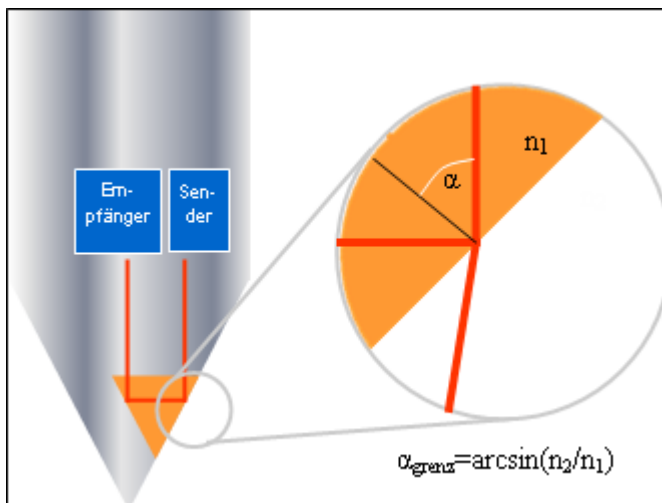


Abbildung 49: Funktionsprinzip der NAPL-Detektion

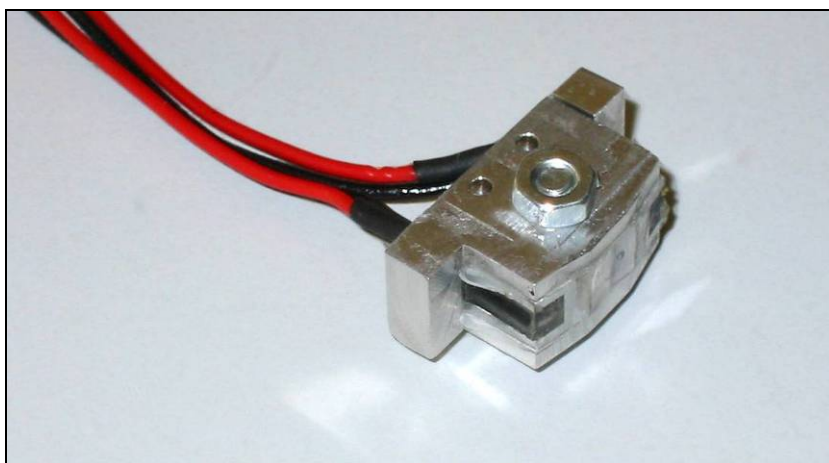


Abbildung 50: NAPL-Sensor

Zur Aufnahme in die Rammspitze ist ein Prisma aus Saphir verwendet worden, das durch seine große Härte sehr kratzfest ist. Die Elektronik ist extrem kompakt (Abmessungen 15x8mm, s. Abbildung 51) und ermöglicht einen direkten Anschluss an eine TTL-Logik (Mikrocontroller).



Abbildung 51, Elektronik für den NAPL-Sensor (Ober- und Unterseite)

Die Messung mittels optischer Methoden kann so zur ja/nein Entscheidung verwendet werden, ob Schadstoffe in Phase vorliegen. Eine Unterscheidung der Stoffe ist mit diesem System nicht möglich.

## 5 Gemeinsame Entwicklungen

### 5.1 Mechanische Dämpfung

Die Belastung der Messtechnik-Module aller Verbundpartner beim Rammen war eine große Herausforderung.

Um die mechanischen Belastungen der Geräte zu begrenzen, wurden bei *VEGAS* Versuche zu den Beschleunigungen des Rammgestänges durchgeführt. Mit verschiedenen Schlaghämmern wurde auf unterschiedlichem Untergrund die Beschleunigung des Rammgestänges gemessen.

Wie in Abbildung 52 und Abbildung 53 zu erkennen ist, können die Beschleunigungen auf Stein Werte über 10000 g erreichen, auf weichem Erdboden werden mit knapp 5000 g immer noch ca. die Hälfte davon erreicht. Außerdem kann sehr gut die Frequenz der Schläge abgelesen werden, die bei 19,5 Hz liegt.

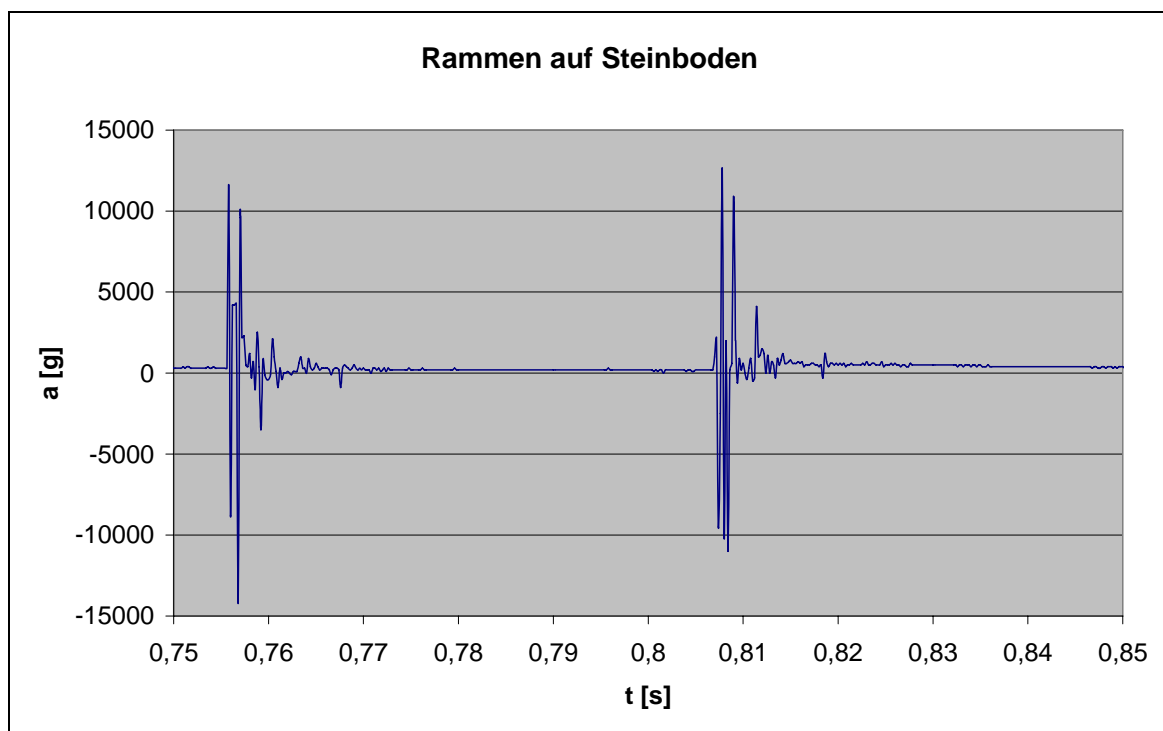


Abbildung 52: Beschleunigung des Rammgestänges beim Rammen auf Steinboden



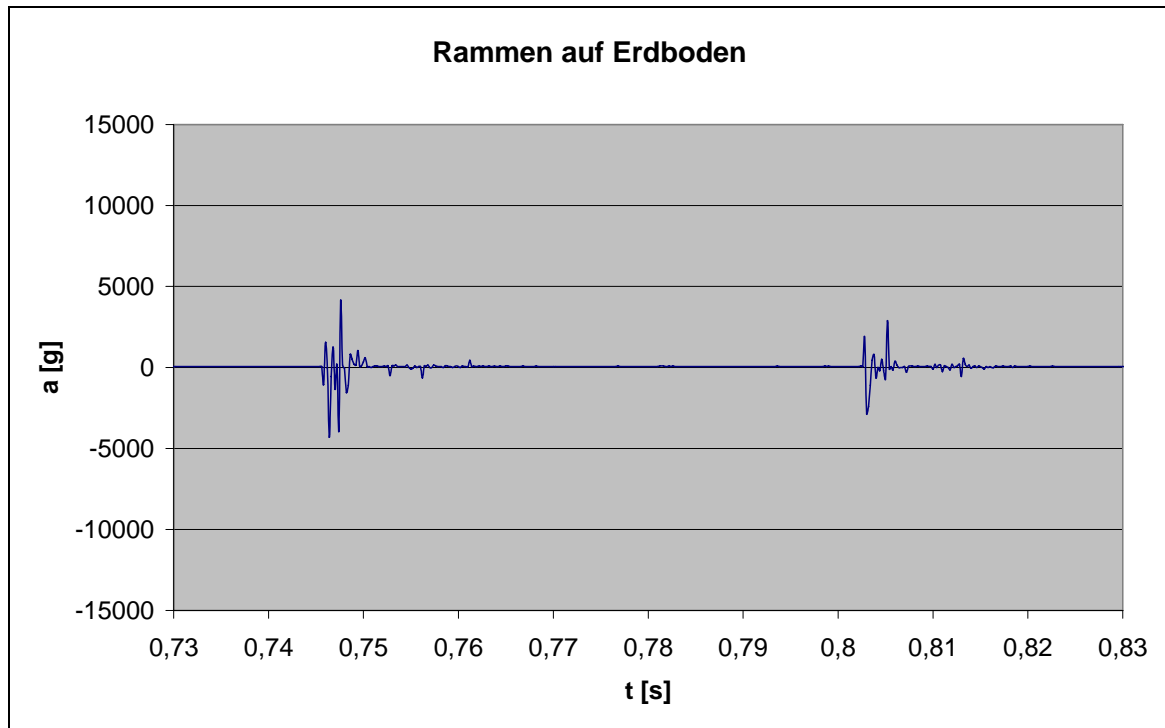


Abbildung 53: Beschleunigung des Rammgestänges beim Rammen auf weichem Boden

Für die Auslegung einer geeigneten Federung ist die Eigenfrequenz des schwingenden Systems von Bedeutung. Diese errechnet sich aus

$$f_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}},$$

wobei  $k$  die Federkonstante und  $m$  die Masse des schwingenden Systems ist.

Für eine möglichst geringe Bewegung der Messsysteme ist die Feder so auszulegen, dass das Verhältnis von erregter Amplitude  $u_0$  zu Erregeramplitude  $x_0$  möglichst gering ist. Es berechnet sich nach

$$\frac{u_0}{x_0} = \frac{\omega_0^2}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (2\delta\omega)^2}},$$

mit  $\omega$  als Erregerfrequenz,  $\omega_0 = 2\pi \cdot f_0$  als Resonanzfrequenz und  $\delta$  als Dämpfung.

Man sieht, dass die erregte Amplitude gering wird, wenn die Differenz aus Resonanzfrequenz und Erregerfrequenz groß wird. Also ist die Federkonstante so zu wählen, dass  $f_0$  eine möglichst große Differenz zu der Frequenz des Schlaghammers von 19,5 Hz (Versuche mit anderen Schlaghämmern ergaben Frequenzen von 15 Hz und 20 Hz) aufweist. Dies war mit einer möglichst weichen Feder zu erreichen. Ausgewählt wurden Federn mit einer Federkonstante von 890 N/m. Mit einer Masse von ca. 1 kg (Messsystem und Akkupack) errechnet sich daraus eine Resonanzfrequenz von 4,7 Hz, die weit genug von der Erregerfrequenz entfernt liegt, und so eine ausreichende Entkoppelung des Messsystems ermöglicht.

Da die Federn recht weich sind, besteht die Möglichkeit, dass diese bei Bewegungen mit großer Amplitude durchschlagen. Als Schutz gegen diese harte Belastung wurden die Federn daher mit

einem Silikonmantel versehen, der im Endbereich des Federweges eine weiche Dämpfung ermöglicht.

## 5.2 Einlasssystem

Um den Analyten beim Rammvorgang zum Messsystem bringen zu können, ist ein Einlass sowohl für gasförmige Komponenten als auch für Grundwasser nötig.

Da der an der TU Hamburg-Harburg entwickelte Gaseinlass anfangs sehr oft ausfiel und die eingesetzten Sintermetallfritten zum Verstopfen neigten, ist bei *VEGAS* ein eigenes Einlasssystem konstruiert worden, das mit wenigen mechanisch sehr stabilen Teilen auskommt (Abbildung 54). Der Filtereinsatz aus Kunststoff kann als Verschleißteil bei Verschmutzungen einfach und sehr kostengünstig ausgewechselt werden. Er erhält durch die vielen Filterschlitzte eine sehr große durchströmbare Oberfläche und neigt weniger schnell zum Verstopfen.

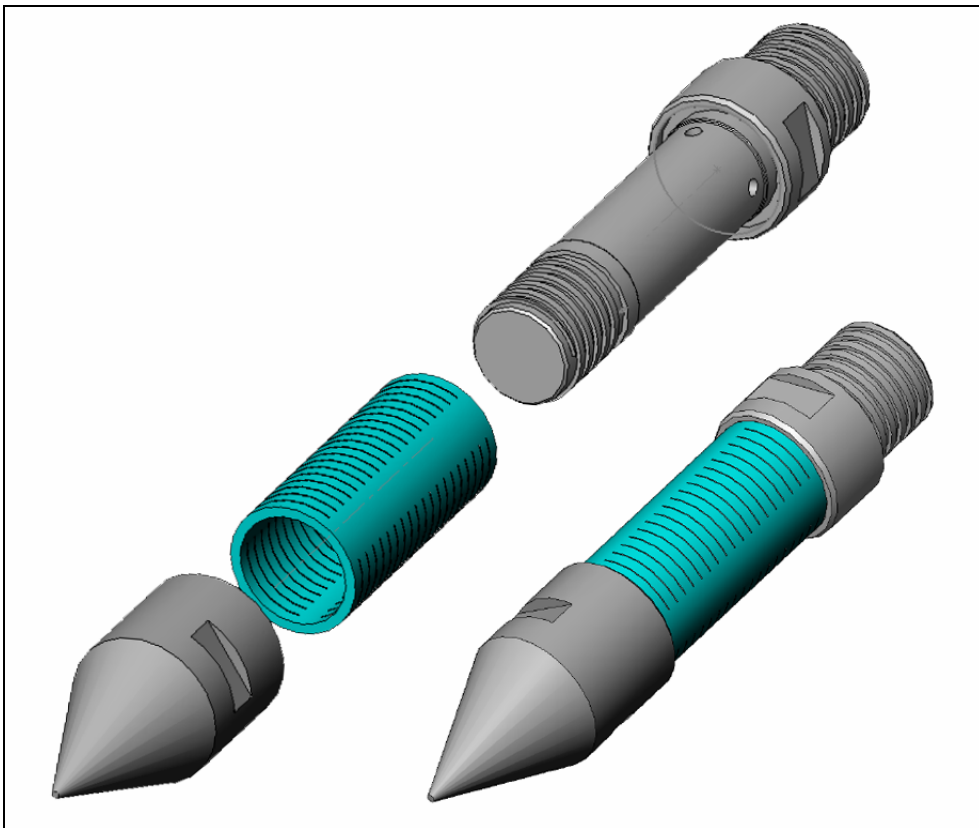


Abbildung 54: Einlasssystem für Bodenluft

Für die Projektpartner, welche im Grundwasser Messungen durchführen, ist ein Einlasskreuz entwickelt worden, das eine erhöhte Zahl von Sintermetallfritten enthält und so die wirksame Oberfläche stark vergrößert. Die Fritten werden durch Sicherungsringe gehalten und lassen sich so einfach austauschen. Durch eine Anordnung von Ein- und Auslässen in unterschiedlichen Ebenen lassen sich die Filter bei Verstopfung durch Wechsel der Pumprichtung einfach rückspülen (Abbildung 55).

Eine weitere Bohrung in der Mitte des Bauteils nimmt ein Rhodium-Plättchen auf, welches dort eingegossen wird. So kann per Leitfähigkeitsmessung die Anwesenheit von Grundwasser erkannt werden.

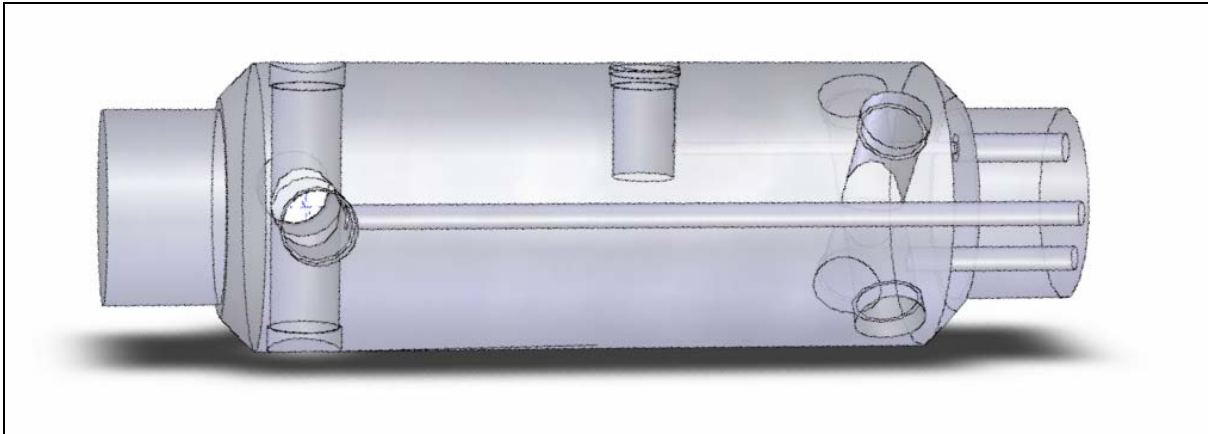


Abbildung 55: Einlasssystem für Grundwasser

## 5.3 Optimierung der IR-Datenübertragung

### Gestängeveredelung

Die Datenübertragung im Gestänge findet über eine Infrarot-Schnittstelle statt. Dafür ist je ein Sende-/Empfänger-Modul am Akkupack und im Schlagkopf positioniert. In ersten Praxistests ergab sich eine nur sehr kurze Reichweite der Übertragung. Dies war auf die optisch extrem ungünstige Oberfläche im Inneren des Rammgestänges zurückzuführen. Schon nach 2 m brach die Verbindung häufig ab.

Daher wurden in die Verlängerungsgestänge Kupferrohre eingepresst, die eine stark reflektierende Oberfläche besitzen (Abbildung 56). Um die Qualität der Oberfläche zu schützen, sind diese mit Klarlack versiegelt worden. Tests mit 14 m Gestänge ergaben auch bei Auslenkung eines Endes um 2 m und einer damit verbundenen starken Durchbiegung eine stabile Übertragung über diese Strecke.

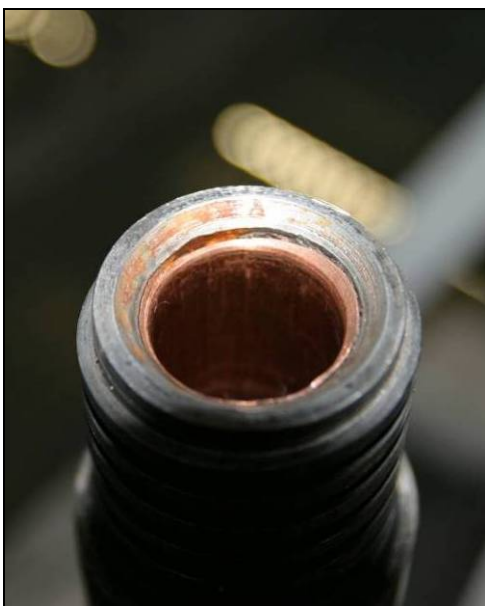


Abbildung 56: Kupferauskleidung des Rammgestänges

### Wischer für IR-Fenster

Im Testbetrieb und realen Bedingungen stellte sich heraus, dass durch herab fallenden Staub, Rost und evtl. auch Bodenmaterial die Übertragung oft schon nach wenigen gerammten Metern abbriss, da diese Partikel das Infrarot-Fenster bedeckten.

Um diesen Fall auszuschließen, ist ein Wischer am IR-Fenster entwickelt worden, der dieses zuverlässig frei halten kann (Abbildung 57).



Abbildung 57: Fensterwischer für IR-Übertragung

Dabei dreht ein Motor mit Getriebe den Wischerkopf, wenn die beidseitige IR-Verbindung nicht besteht. Hierzu wird ein Signal des Infrarot-Moduls ausgewertet, welche eine erfolgreiche Verbindung signalisiert. In dem Fall, dass keine Verbindung signalisiert wird, schaltet sich der Wischer ein, bis diese wieder besteht.

## 6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieses Forschungsprojektes sind Messgeräte für gelöste, gasförmige und Schadstoffe in Flüssigphase entwickelt und als Prototypen realisiert worden. Basierend auf vorhandener Messtechnik konnten ein Fluorometer zur Messung von gelösten PAK, ein Bodenluft-Messgerät und ein NAPL-Detektor so weiterentwickelt werden, dass sie innerhalb einer Rammsonde betrieben werden können. Dabei sind die Messgeräte drahtlos über eine Bluetooth- und eine Infrarot-Verbindung fernzusteuern und werden von einem Li-Ion-Akkumulator mit Energie versorgt. Dadurch wird die Handhabung der Geräte stark vereinfacht und eine Datenübertragung auch an entfernte Orte ist möglich.

Die miniaturisierten Messgeräte werden von einem Mikrocontroller gesteuert, der das gesamte System, bestehend aus Probenahme, Datenerfassung und -übertragung, steuert und der mit einem entfernten Steuerrechner kommuniziert. Für den Ablauf einer Messung wurde eine Ablaufsteuerung entwickelt, damit ein automatischer Messvorgang stattfindet und möglicherweise im Prozess auftretende Fehler erkannt und angemessen behandelt werden.

Die Probleme, die durch die Miniaturisierung der komplexen Systeme und durch die mechanische Beanspruchung beim Rammen entstehen, konnten erfolgreich gelöst werden.

Die entstandenen Gesamtsysteme wurden mit Schadstoffproben kalibriert und anschließend verschiedene Proben damit vermessen, um die Messgenauigkeit zu prüfen. In der VEGAS-Versuchshalle und in Feldversuchen wurden die Messgeräte beim Rammen mehrfach praktischen Prüfungen in Bezug auf Robustheit und Handhabung unterzogen.

Mit den entstandenen Systemen sind Vor-Ort-Messgeräte entstanden, die Messsignale direkt auf dem Standort erzeugen, woraus eine flexible Vorgehensweise bei der Festlegung der Messpunkte resultiert, die eine ergebnisgesteuerte Erkundung ermöglicht. Durch die Messung direkt im Boden oder Grundwasserleiter werden Fehler durch Probenahme, -transport und -lagerung bei der Erkundung völlig ausgeschaltet. Zusätzlich können weitere Informationen, wie Tiefenprofile der Schadstoffverteilung, erfasst werden.

Die entwickelten Vor-Ort-Messgeräte liefern derzeit keine quantitativen Einzelstoffmessungen. Zusätzlich können im Untergrund besonders auf Altlasten weitere, bei der Kalibrierung bisher nicht berücksichtigte Stoffe vorkommen, die das Messsignal beeinflussen. Daher müssen momentan nach wie vor zusätzlich Proben für die Laboranalytik als Referenzmessung zur Quantifizierung der Schadstoffkonzentration gewonnen werden. Weitere Untersuchungen sind nötig, um die Messtechnik für das gesamte mögliche Stoffspektrum zu validieren. Verbesserungsmöglichkeiten liegen ebenfalls in der Rettungsmöglichkeit der Messtechnik im seltenen Fall eines Gestängebruchs.

Das Projekt hat mit den entwickelten Geräten zu einer deutlichen Verbesserung der Situation bei der Erkundung von kontaminierten Standorten geführt. Es leistet damit einen wichtigen Beitrag zur möglichen Wiedernutzung von Brachflächen oder Gefahrenabschätzung bei Chemieunfällen.

## 7 Literatur

- [1] **Barczewski, B., Batereau, K., Klaas, N., Knodel, A. und G. Schmid** : *Überprüfung der Eignung von verschiedenen Sensoren für die Vor-Ort-Messung von Schadstoffen in Altlasten*, Wissenschaftlicher Bericht Nr. WB 2000/04 (HG 272) der Universität Stuttgart, Institut für Wasserbau, 2000
  
- [2] **Barczewski, B., Batereau, K., Flachowsky, J., Franzius, V., Hempel, M.** : *Vor-Ort-Analytik für die Erkundung von kontaminierten Standorten*, Initiativen zum Umweltschutz, Band 54, Erich Schmidt Verlag GmbH & Co, Berlin, 2003
  
- [3] **Batereau, K.** : *Sensorbasierte Bodenluftmessung zur Vor-Ort-Erkundung von Schadensherden im Untergrund*, Institut für Wasserbau, Universität Stuttgart, wissenschaftliche Mitteilungen (Dissertation), Heft Nr. 126, 2004
  
- [4] **Becker, R.S.** : *Theory and Interpretation of Fluorescence and Phosphorescence*. Wiley Interscience, New York, 1968
  
- [5] **Bracht C., Matz G., Schröder W.** : *Wireless operating Cone Penetrometer with a Fast GC Unit using IR-light Data Transfer through the Penetrometer Tubing*, Proceedings of the Pittcon '03, Orlando, 765P, 2003
  
- [6] **Bünting, Uwe Heinz** : *Auswertemethoden für die zeitaufgelöste Fluoreszenzspektroskopie*. Dissertation an der Universität Göttingen, mathematisch-naturwissenschaftliche Fakultät 1999
  
- [7] **Firma ATMEL** : Datenblatt ATmega32(L)
  
- [8] **BBodSchG (i.d.F.v. 17.3.1998)** in: *Umweltrecht – Wichtige Gesetze und Verordnungen zum Schutz der Umwelt*, Beck-Texte, dtv, 13. Auflage, 2001
  
- [9] **Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit** : *Bundesbodenschutz und Altlastenverordnung (BBodSchV)*. Bundesgesetzblatt 36, Bonn, 12.07.1999
  
- [10] *Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Schlamm und Sedimente (Gruppe S). Teil 23*

- [11] **Ertel, T., Kern, F.** : *Vor-Ort-Analytik in der Altlastenbearbeitung*, TerraTech 2/1997, S. 24 – 26
- [12] *Europäische Norm EN ISO 7027*
- [13] **Fischer, Günter** : *Organische Chemie für Ingenieure*. Hamburg, New York: McGraw-Hill, 1990.
- [14] **Förster, T.** : *Fluoreszenz Organischer Verbindungen*. Vandenhoeck und Ruprecht, Göttingen, 1982
- [15] **Kiesewetter, O.** : Halbleiter-Gassensoren. – In: Wiegleb, G.: Industrielle Gassensorik, Messverfahren – Signalverarbeitung – Anwendungstechnik – Prüfkriterien, Band 11, expert verlag, Renningen, 2001
- [16] **Kohaupt, Buchard** : *Chemie für Techniker und Ingenieure*. 4., überarb. u. erw. Aufl.- Darmstadt: Hoppenstedt-Technik-Tab.-Verlag, 1989.
- [17] **LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg** : *Handlungsempfehlung zum Einsatz von Vor-Ort-Analytik, Altlasten und Grundwasserschadensfälle Band 34*, 2001
- [18] **LfU - Landesanstalt für Umweltschutz Baden-Württemberg (1998)** : *Methodensammlung Teil 3: Methoden der Feldanalytik kontaminierter Böden*. Handbuch Altlasten und Grundwasserschadensfälle, Band 20, 1998
- [19] **Mann, Burkhard** : *C für Mikrocontroller*. Poing: Franzis' Verlag GmbH, 2000.
- [20] **Monadjemi, Peter/Winkler, Eckart** : *Jetzt lerne ich C. Der einfache Einstieg in NSI C mit vielen Beispielen*. München: Markt und Technik Verlag, 1998.
- [21] **Schaumburg** : *Sensoren, Werkstoffe und Bauelemente der Elektrotechnik*, Band 3, Verlag B. G. Teubner, Stuttgart, 1992
- [22] **Schmid, G.; Barczewski, B.** : Entwicklung eines Lichtleiterfluorometers zur Untersuchung von Sanierungstechnologien für schwer wasserlösliche Flüssigkeiten in Grundwasser und Boden. OPTO 94, Kongreß und Fachausstellung Optische Sensorik, Meßtechnik & Elektronik, Leipzig, 17.-19. Mai 1994, S. 147-154

- [23] **SLUG - Sächsisches Landesamt für Umwelt und Geologie** : *Vor-Ort-Analytik, Materialien zur Altlastenbehandlung*. Lößnitz-Druck GmbH, Radebeul, 1999
- [24] **Schwedt, Georg** : *Fluorometrische Analyse. Methoden und Anwendungen*. Weinheim, Deerfield Beach (Florida), Basel: Verlag Chemie 1981.
- [25] **Trübungs-Fibel** : *Bestimmung der Trübung*. [http://chemie.uni-lueneburg.de/wtw/turb\\_d.pdf](http://chemie.uni-lueneburg.de/wtw/turb_d.pdf)
- [26] *Trübung in Flüssigkeiten*. <http://www.solar4ever.de/truebung.htm>



## Anhang A: Technische Unterlagen

### Kalibriermessungen mit dem Fluorometer

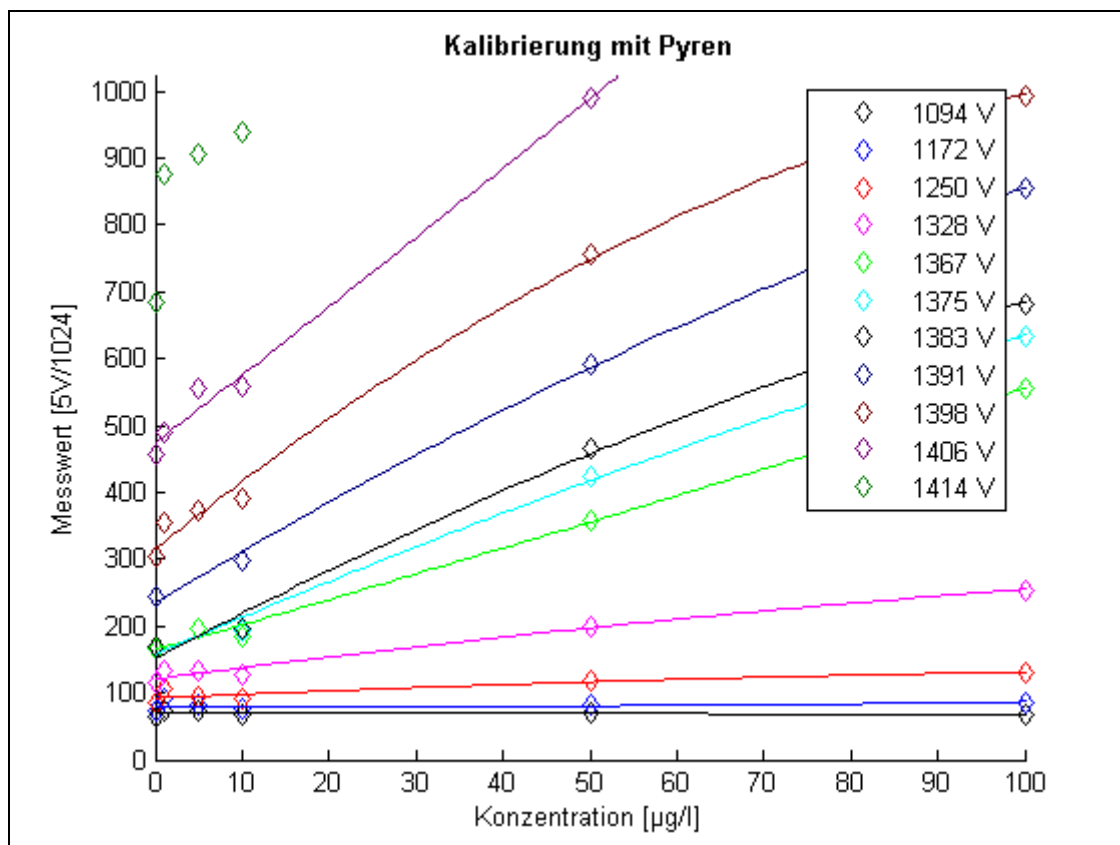


Abbildung 58: Kalibrierung mit Pyren

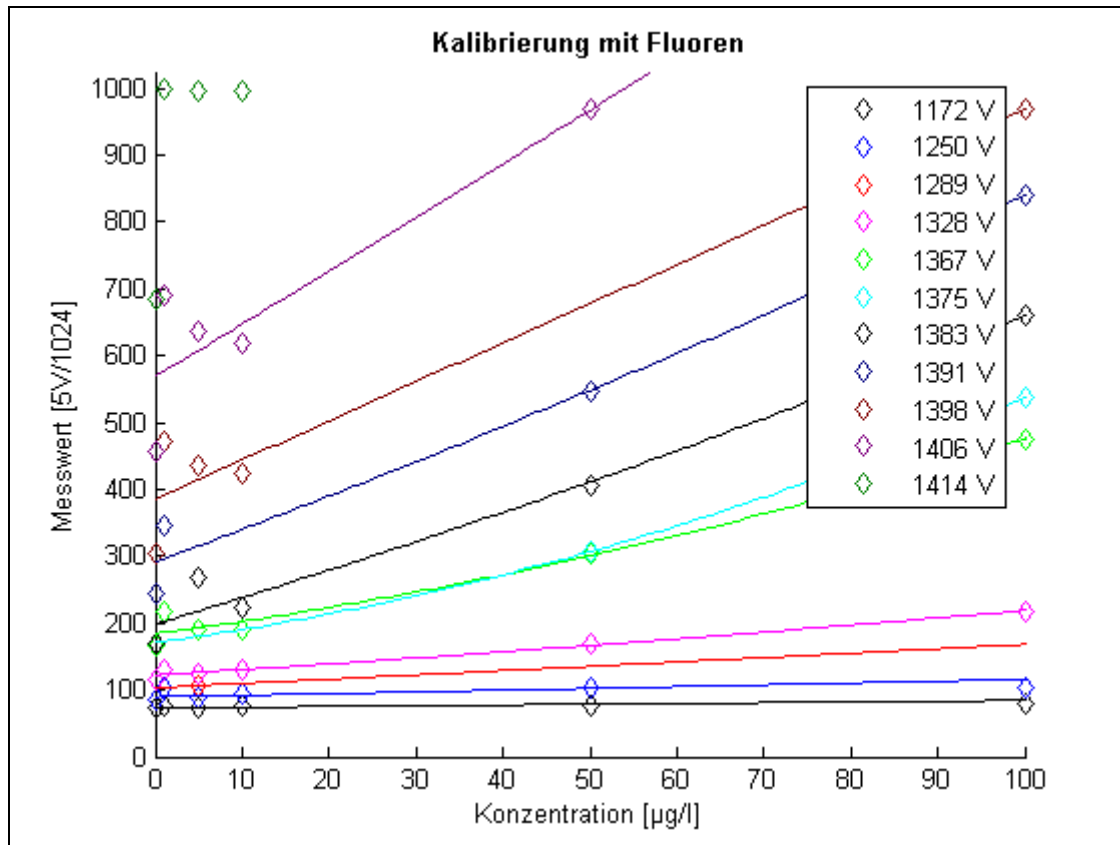


Abbildung 59: Kalibrierung mit Fluoren, niedrige Konzentrationen

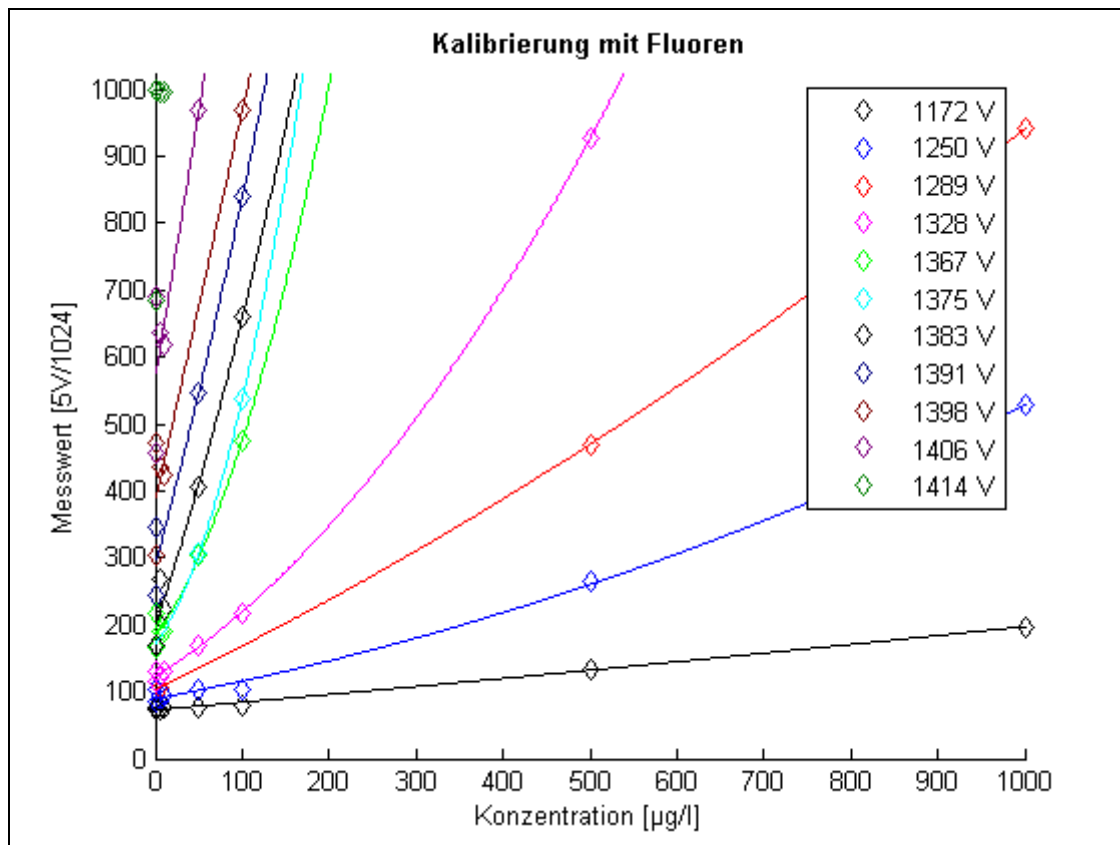


Abbildung 60: Kalibrierung mit Fluoren, hohe Konzentrationen

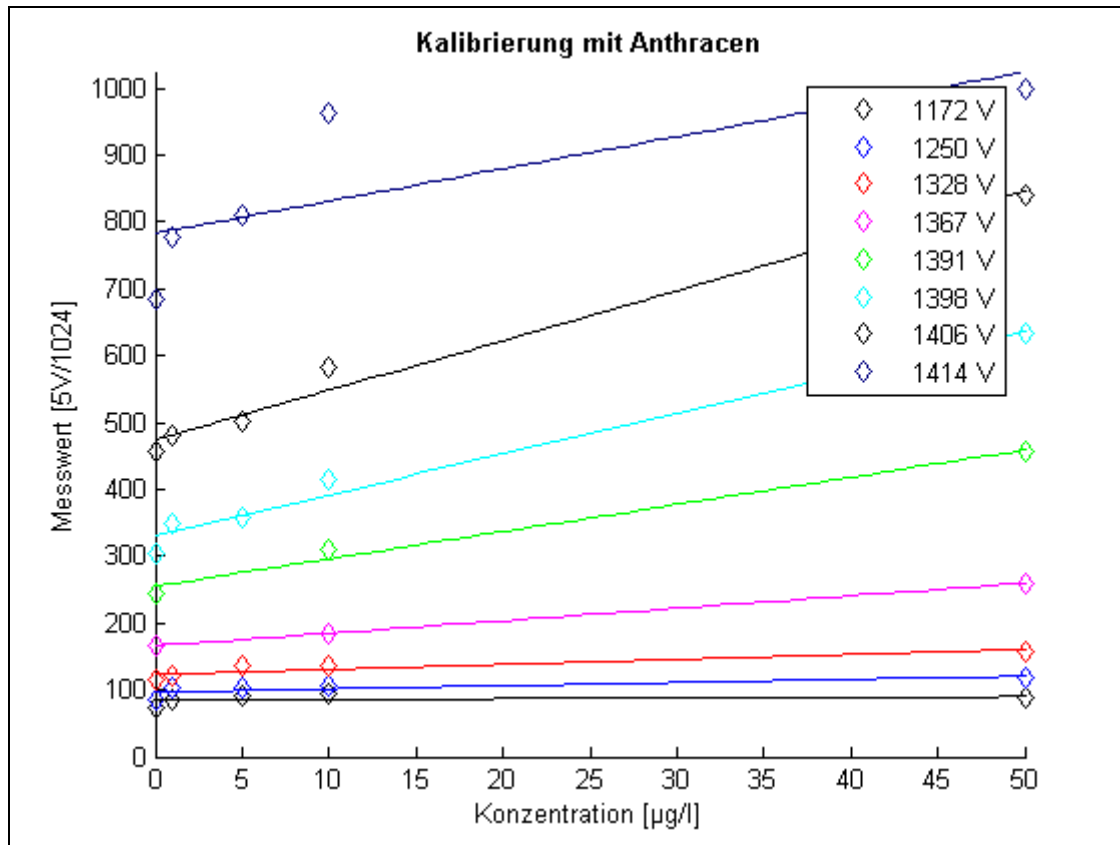


Abbildung 61: Kalibrierung mit Anthracen

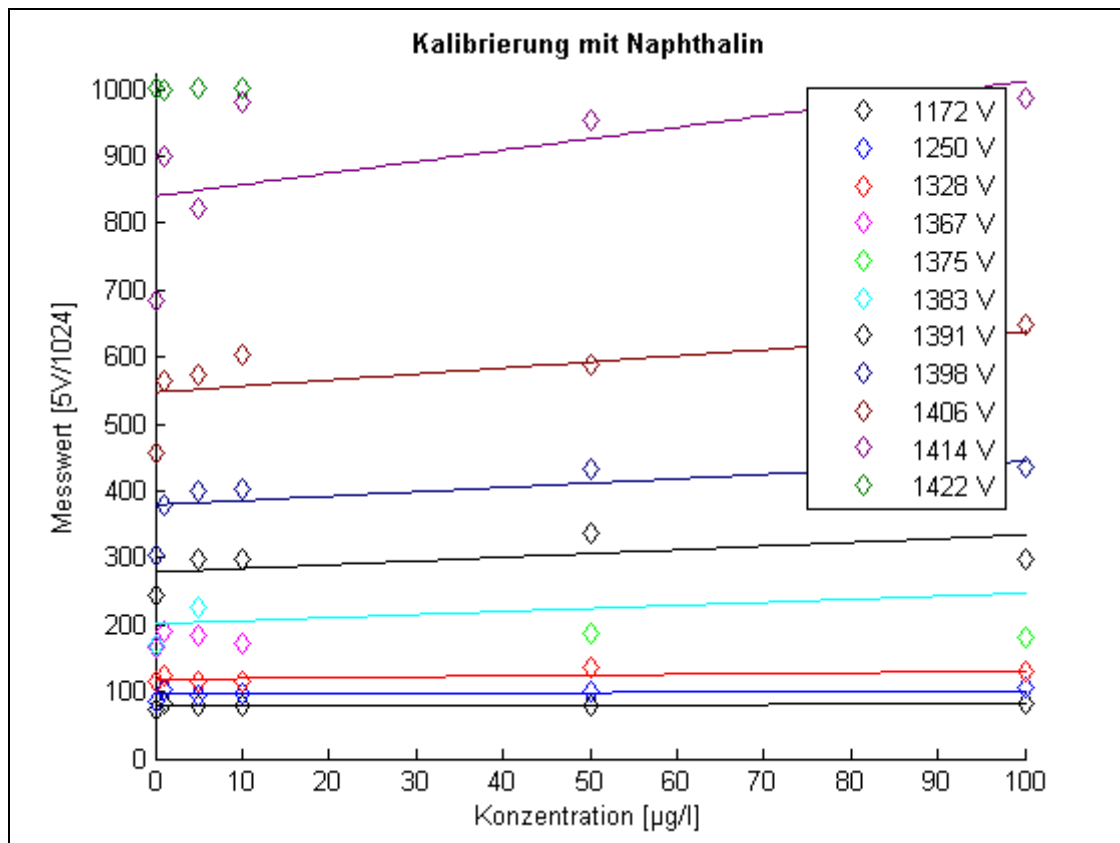


Abbildung 62: Kalibrierung mit Naphthalin, niedrige Konzentrationen

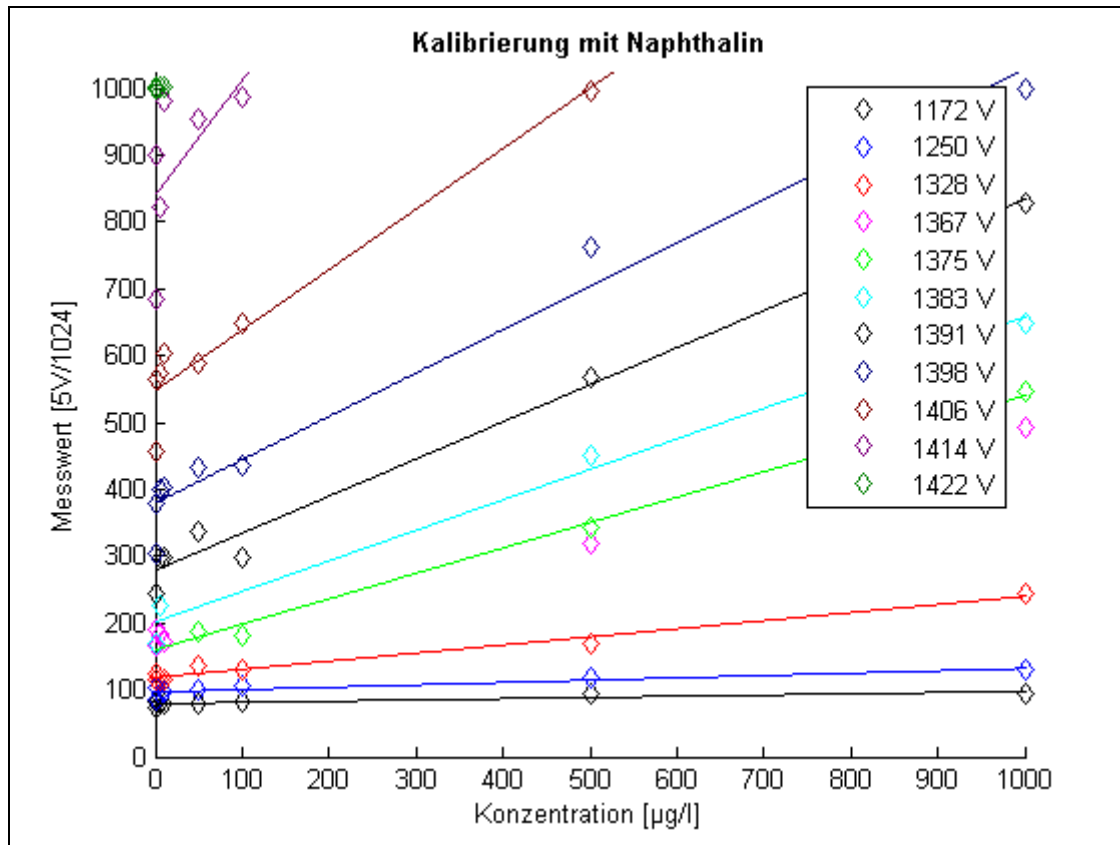


Abbildung 63: Kalibrierung mit Naphthalin, hohe Konzentrationen

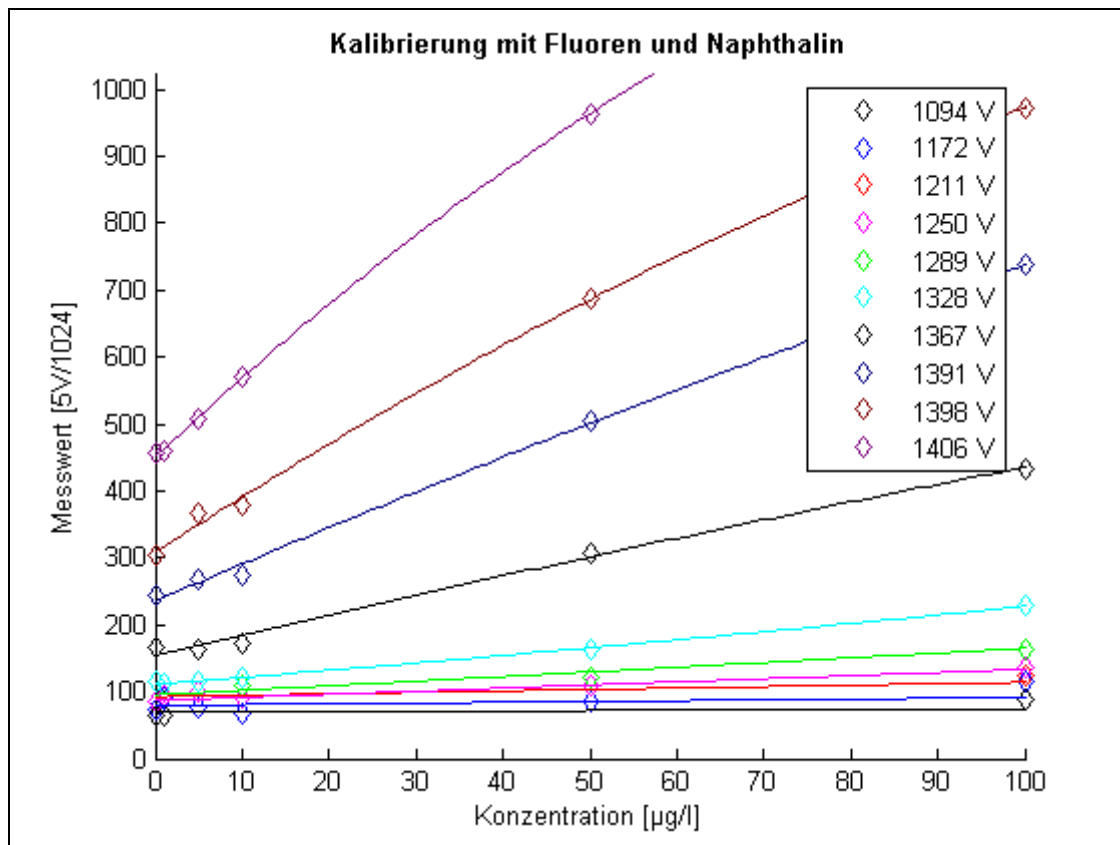


Abbildung 64: Kalibrierung mit Gemisch aus Fluoren und Naphthalin, niedrige Konzentrationen

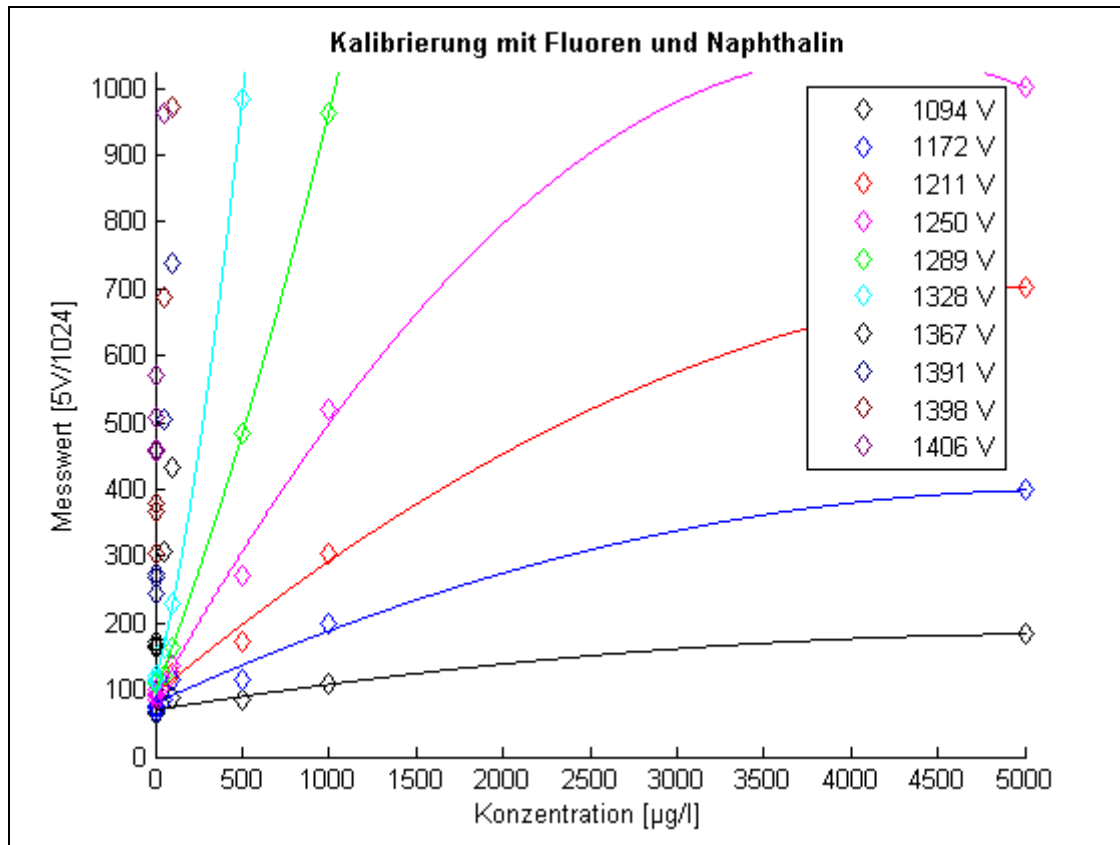


Abbildung 65: Kalibrierung mit Gemisch aus Fluoren und Naphthalin, hohe Konzentrationen

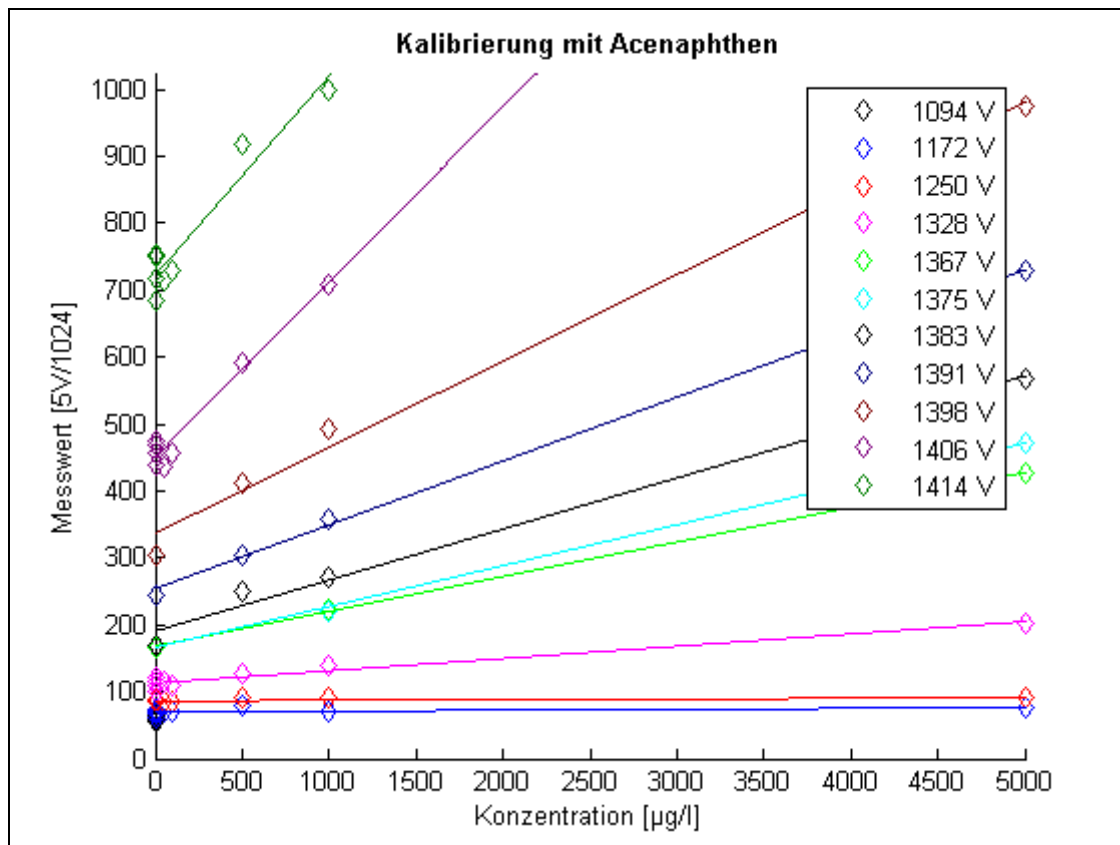


Abbildung 66: Kalibrierung mit Acenaphthen

## Quellcode Fluorometer

```

/*****
*****
*
* Filename      : defines.h
*
* -----
*
* Description:
* - A7 : ADW-Eingang
* - A0 : Drucksensor
* - D0 : Serielle Schnittstelle RxD
* - D1 : Serielles Schnittstelle TxD
* - D3 : Batteriesignaleingang
* - D4 : Wassersensoreingang
* - D5 : Wasserpumpenausgang
* - D6 : Ausgang Blitzlampe
* - D7 : Ausgang LED
*
* Defines
*
* Chip type      : ATmega32
* Program type   : Application
* Clock frequency : 3,686400 MHz
* Memory model   : Small
* External SRAM size : 0
* Data Stack size : 512
*****
*****/

/*****
*****
* Verwendete Defines Hauptprogramm
*****
*****/

#define PUMP_OFF PORTD.5=0           //Pumpe ausschalten
#define PUMP_ON  PORTD.5=1           //Pumpe einschalten

#define FLASH_TRG_ON PORTD.6=1       //Blitzlampe an
#define FLASH_TRG_OFF PORTD.6=0      //Blitzlampoe aus

#define TRUEB_LED_ON PORTD.7=1       //Trübungsled an
#define TRUEB_LED_OFF PORTD.7=0      //Trübungsled aus

#define MESSWERTE_TRUEB 100          //Anzahl der Trübungsmessungen pro Zyklus
#define MESSWERTE_SCHAD 100          //Anzahl der Schadstoffmessungen pro Zyklus

#define BATTERIEZUSTAND PIND.3        //Eingang für Batteriesignal
#define WASSERSENSOR PIND.4          //Eingang für Wassersensorsignal

#define TIMEOUT 5                    //Zeitdauer des Pumpenlaufs in Sec.

/*****
*****
* Globale Variablen
*
* - adc_value summiert die Messwerte auf
* - Ausgabe_Wert ist bereits korrigierter Endwert (zur Ausgabe)

```

```

* - trueb_wert ist gemessener Trübungswert (1000 FNU = 5V )
* - schad_wert ist gemessener Schadstoffwert
*****
*****/

unsigned long int adc_value = 0, trueb_wert = 0, schad_wert = 0;

/*****
*****
* Funktionsprototypen
*****
*****/

unsigned char PUMPE (void);
void TRUEB (void);
void KORREKTUR (void);
void SCHAD (void);

/*****
*****
*
* Filename      : main.c
*
* -----
*
* Description:
*
* Dieses Programm dient zur Ablaufsteuerung eines optischen Messsystems zur In-Situ-
Messung. Folgende Funktionen sollen durch
* die Software erledigt werden:
*
* - Start\Stopp durch Bediener
* - Wasser ansaugen
* - Trübungsmessung
* - Schadstoffmessung
* - Korrektur Messung
* - Ausgabe Messwert an PC
* - Fehlerbehandlungsfunktionen z.B. kein Wasser\verstopft, Batterie schwach
*
* Chip type      : ATmega32
* Program type   : Application
* Clock frequency : 3,686400 MHz
* Memory model   : Small
* External SRAM size : 0
* Data Stack size : 512
*****
*****/

/*****
*****
* Eingebundene Bibliotheken
*****
*****/

#include <mega32.h>
#include <delay.h>

```

```

#include <stdlib.h>
#include <stdio.h>
#include "defines.h"

/*****
*****
* Function: Pumpenansteuerung
* Return value: Fehlercode
*
*           1..Kein Wasser vorhanden !
*           0..Messkammer gefüllt
*
* Comments:
* - Pumpe wird gestartet, wenn Grundwasser vorhanden, sonst wird Fehlercode zurückge-
* liefert
* - Pumpe läuft einige (TIMEOUT) Zeit
* - Pumpe wird abgeschaltet
*****
*****/
unsigned char PUMPE (void)
{
    //lokale Variablen
    unsigned char fcode, j;
    fcode = 1;
    j = 0;

    if (WASSERSENSOR == 0)           //Anfrage Grundwasser vorhanden ?
    {
        printf("\r Pumpe wird gestartet ... \r");
        PUMP_ON;
        while (j <= TIMEOUT)
        {
            delay_ms(1000);
            j++;
        }
        fcode = 0;
    }
    PUMP_OFF;
    return fcode;
}

/*****
*****
* Function: Messung
* Return value: keiner
*
* Comments:
* - Zunächst wird die Trübungsmessung gestartet. Hierzu werden sovielen Messwerte auf-
* genommen und gemittelt, wie in
* MESSWERTE festgelegt. das Ergebnis liegt dann in der globalen Variable trueb_wert.
* - Anschließend wird die Schadstoffmessung gestartet (Ablauf vgl. oben). Das Ergebnis
* liegt in der globalen
* Variablen schad_wert.
*
*****
*****/
void TRUEB (void)
{
    //lokale Variablen
    unsigned char i;
    i = 0;
    trueb_wert = 0;

    printf("\r Truebungsmessung wird gestartet... \r");
    // Trübungsmessung
    while (i != MESSWERTE_TRUEB)

```



```

    {
        TRUEB_LED_ON;
        delay_us(100); //mit dieser
Zeitdauer läßt sich die Verstärkung für die Trübungsmessung einstellen (Integration!)
        ADCSR |= 0x40; //ADW starten
        while ((ADCSR & 0x10) == 0); //Warte, bis Wandlung fertig
        ADCSR |= 0x10;
        TRUEB_LED_OFF;

        printf("ADCW-Wert %u", ADCW);
        delay_us(9900);
        adc_value += ADCW; //ADW-Wert aufsum-
mieren
        i++;
    }
    trueb_wert = adc_value/MESSWERTE_TRUEB; //Wert mitteln
    printf("\r Truebungsmesswert: %u \r", trueb_wert);
    adc_value = 0;
}

/*****
*****
* Function: Messung
* Return value: keiner
*
* Comments:
* - Zunächst wird die Trübungsmessung gestartet. Hierzu werden sovielen Messwerte auf-
genommen und gemittelt, wie in
* MESSWERTE festgelegt. das Ergebnis liegt dann in der globalen Variable trueb_wert.
* - Anschließend wird die Schadstoffmessung gestartet (Ablauf vgl. oben). Das Ergebnis
liegt in der globalen
* Variablen schad_wert.
*
*****
*****/
void SCHAD (void)
{
    //lokale Variablen
    unsigned char i;
    i = 0;
    schad_wert = 0;

    printf("\r Schadstoffmessung wird gestartet... \r");
    //Schadstoffmessung
    while (i != MESSWERTE_SCHAD)
    {

        FLASH_TRG_ON;
        delay_us(20);
        ADCSR |= 0x40; //ADW starten
        while ((ADCSR & 0x10) == 0); //Warte, bis Wandlung fertig
        ADCSR |= 0x10;
        FLASH_TRG_OFF;

        printf("ADCW-Wert %u", ADCW);
        delay_us(9980);
        adc_value += ADCW; //ADW-Wert aufsum-
mieren
        i++;
    }
    schad_wert = adc_value/MESSWERTE_SCHAD; //Wert mitteln
    printf("\r Schadstoffmesswert: %u \r", schad_wert);
    adc_value = 0;
}

/*****
*****
* Function: Korrektur
* Return value: keiner

```

```

*
* Comments:
* - In dieser Funktion wird zunächst geprüft, ob überhaupt Schadstoff vorhanden ist.
Ist dies der Fall, wird in
* die Berechnung des Ausgabewertes eingetreten.
* - Es wird der Korrigierte Wert berechnet und an die globale Variable Ausgabe_Wert
übergeben.
*
*****
*****/
void KORREKTUR (void)
{
    //lokale Variablen
    float diff_wert, ntu_wert, ref_wert, schadstoffkonzentration;
    ntu_wert = 0.0;
    ref_wert = 0.0;
    diff_wert = 0.0;
    schadstoffkonzentration = 0.0;

    printf("\r Korrektur wird durchgefuehrt ...\r");

    {
        //Berechnung des Trübungswertes in NTU
        ntu_wert = ((trueb_wert - 45.0)/0.266);
        if (ntu_wert < 0.0) ntu_wert = 0.0;
        if (ntu_wert > 3676.0) printf("\r Messbereichsende wurde erreicht. Keine
Messung möglich ! \r");
        else
            {
                printf("\r Der Truebungswert betraegt %f\r", ntu_wert);

                //Berechnung des Referenzwertes
                if ((ntu_wert >= 0.0) && (ntu_wert <= 100.0)) ref_wert =
((0.9*ntu_wert)+110.0);
                else ref_wert = ((-0.087*ntu_wert)+209.0);
                printf("\r Der Referenzwert betraegt %f\r", ref_wert);

                //Berechnung des Differenzwertes
                diff_wert = schad_wert - ref_wert;
                printf("\r Der Differenzwert betraegt %f\r", diff_wert);

                //Berechnung der Schadstoffkonzentration
                if (diff_wert < 0.0) printf("\r Die Schadstoffkonzentration
liegt unter 5müg/l! \r");
                else
                    {
                        schadstoffkonzentration = (0.541*diff_wert)+5.0;

                        printf("\r Die Schadstoffkonzentration betraegt: %f mueg/l"
, schadstoffkonzentration);
                    }
            }
    }
}

//Hauptprogramm
*****
void main (void)
{
    //Initialisierung Mikrocontroller

    // Port C initialization
    // Func0=In Func1=Out Func2=In Func3=In Func4=In Func5=Out Func6=Out Func7=Out
    // State0=T State1=0 State2=T State3=T State4=T State5=0 State6=0 State7=0
    PORTC=0x00;
    DDRC=0xFF;
}

```

```

// Port D initialization
// Func0=In Func1=Out Func2=In Func3=In Func4=In Func5=Out Func6=Out Func7=Out
// State0=T State1=0 State2=T State3=T State4=T State5=0 State6=0 State7=0
PORTD=0x00;
DDRD=0xE2;

// Timer/Counter 0 initialization
// Clock source: T0 pin Rising Edge
// Mode: Normal top=FFh
// OC0 output: Disconnected
TCCR0=0x00;
TCNT0=0x00;
OCR0=0x00;

// Timer/Counter 1 initialization
// Clock source: System Clock
// Clock value: 57,600 kHz
// Mode: CTC top=OCR1A
TCCR1A=0x00;
TCCR1B=0x0B;
TCNT1H=0x00;
TCNT1L=0x00;
OCR1AH=0x02;
OCR1AL=0x40;
OCR1BH=0x00;
OCR1BL=0x00;

// Timer(s)/Counter(s) Interrupt(s) initialization
TIMSK=0x00;

// USART initialization
// Communication Parameters: 8 Data, 1 Stop, No Parity
// USART Receiver: On
// USART Transmitter: On
// USART Mode: Asynchronous
// USART Baud rate: 115200
UCSRA=0x00;
UCSRB=0x18;
UCSRC=0x86;
UBRRH=0x00;
UBRRL=0x01;

// ADC initialization
// ADC Clock frequency: 115,200 kHz
// ADC Voltage Reference: AVCC pin
ADMUX=0x47; //Aref=AVCC ,
Eingang A7, Aref = 5.3V
ADCSR=0x85; //ADW ein-
schalten, Setzen auf Clockfrequenz

//Initialisierung beendet*****
while (1)
{
//Variablendefinitionen
unsigned char start, fehlercode, uebertragungsfehler, ueber, status;
start = 0;
fehlercode = 0;
uebertragungsfehler = 0;
ueber = 0;
status = 0;

//scanf("%c", &status); //Warten auf Status-
abfrage Steuerechner
//if (status == 0) continue;

```

```

printf("\r \r Messsystem betriebsbereit !\r");
if (BATTERIEZUSTAND == 1) printf("Batteriestatus ok !\r");
//Abfrage Batteriestatus
else printf("Bitte Batterie baldmoeglichst erneuern !\r");
printf("Pumpe an (p)\r");
printf("Pumpe aus (a)\r");
printf("Drucksensor abfragen (d)\r");
printf("Schadstoffmessung (s)\r");
printf("Truebungsmessung (t)\r");
printf("Messung starten (m)\r");
//Messung starten ?
scanf("%c", &start);
if (start == 'm' || start == 'M')
{
printf("\r \r Vorgang wird gestartet ... \r");
fehlercode = PUMPE();
//Pumpe starten
switch (fehlercode)
//Auswertung fehlercode Pumpe
{
case 1: printf("\r Es ist kein Wasser vorhanden !\r");
break;

case 0:
printf("\r Messkammer gefuelllt \r");
TRUEB();
SCHAD();
//Start Messung

//Start Korrektur
do
{
KORREKTUR();
printf("\r Haben Sie die Messdaten erhalten (j/n)?
\r"); //Abfrage Steuerrechner Daten erhalten ?
scanf("%c", &ueber);
if (ueber == 'j' || ueber == 'J')
{
uebertragungsfehler = 0;
}
else uebertragungsfehler =1;
}
while (uebertragungsfehler == 1);
printf("Uebertragung erfolgreich ! \r");
}
}
else if (start == 'p' || start == 'P') PUMP_ON; //Pumpe starten
else if (start == 'd' || start == 'D') //Drucksensor abfragen
{
ADMUX = 0x40;
ADCSR |= 0x40;
//ADW starten
while ((ADCSR & 0x10) == 0); //Warte, bis Wand-
lung fertig
ADCSR |= 0x10;
printf("\r Spannung am Drucksensor betraegt %d", ADCW);
//Ausgabe Drucksensor-Wert
}
else if (start == 'a' || start == 'A') PUMP_OFF; //Pumpe ausschalten
else if (start == 's' || start == 'S') SCHAD(); //Schadstoffmessung
starten
else if (start == 't' || start == 'T') TRUEB(); //Truebungsmessung
starten
}
}

```

## Quellcode Gassensorik

```

/*****/
/* UNIVERSITÄT STUTTGART Institut für Wasserbau/VEGAS */
/*****/
/* PROJECT: */
/* MODULE NAME: ctrl_app.c */
/* CREATED BY: Martin Müller */
/* DATE: 19.12.2002 */
/* PURPOSE: This application controls the DPot with */
/*           respect to the voltage between its Pins L0...L3*/
/*           and W0...W3. */
/*           This voltage is dependent on the sensor */
/*           voltage which changes during a measurement */
/*           The voltage at DPot is kept in the range: */
/*           VOLTAGE_LOWER_BOUND...VOLTAGE_UPPER_BOUND */
/*           (see the defined values in this file) */
/*                                           */
/* MODIFICATION DATE: 02.09.2004 */
/*****/

/*****/
/* INCLUDES */
/*****/

#include "adc_drv.h"
#include "RS232_Drv.h"
#include "comtypes.h"
#include "DPot_Drv.h"
#include <delay.h>
#include <mega32.h>
#include <stdio.h>
#include <math.h>

/*****/
/* DEFINES */
/*****/

unsigned char rx_wr_index,rx_rd_index,rx_counter;

/* Defines which depend on the measurement circuitry*/
#define MAX_CH_NUM 4
#define MAX_DPOT_NUM 4
#define MAX_SENSOR_NUM 4

/* Voltage thresholds for control logic*/
#define VOLTAGE_UPPER_BOUND 3
#define VOLTAGE_LOWER_BOUND 2

/* Defines for calculation of measurement values*/
#define U_IN 5.0
// #define DPOT_EQUATION(x) (0.7875*x+0.2793) // for DIP
// #define DPOT_EQUATION(x) (0.8244*x+0.267) // for SMD1
#define DPOT_EQUATION(x) (0.8244*x+0.267) // for SMD2

/* Limits the range of the DPot to 1...10 kOhm */
#define DPOT_MIN_VALUE 1

// #define R_L 10.0

// Timer 0 overflow interrupt service routine
interrupt [TIM0_OVF] void timer0_ovf_isr(void)
{

```

```

PORTB.7=1;
}

// Timer 0 output compare interrupt service routine
interrupt [TIM0_COMP] void timer0_comp_isr(void)
{
PORTB.7=0;
}

/*****/
/* GLOBAL DATA */
/*****/

/*****/
/* MODULE LOCAL DATA */
/*****/
static double ChVoltageArr[MAX_CH_NUM]={0.0,0.0,0.0,0.0};
static unsigned int DPotCtrlArr[MAX_DPOT_NUM]={31,31,31,31};
static double GsArr[MAX_SENSOR_NUM]={0.0,0.0,0.0,0.0};

/*****/
/* FUNCTION NAME: */
/* IN: */
/* OUT: */
/* IN/OUT: */
/* PURPOSE: */
/* */
/*****/

void main(void)
{

int i=0;
char tmp;
int freq=256;

// Port B initialization
// Func7=Out Func6=In Func5=In Func4=In Func3=In Func2=In Func1=In Func0=In
// State7=0 State6=T State5=T State4=T State3=T State2=T State1=T State0=T
PORTB=0x00;
DDRB=0x80;

// Port C initialization
// Func7=Out Func6=In Func5=In Func4=Out Func3=In Func2=In Func1=In Func0=In
// State7=0 State6=T State5=T State4=0 State3=T State2=T State1=T State0=T
PORTC=0x00;
DDRC=0x9F;

// Port D initialization
// Func7=In Func6=In Func5=In Func4=In Func3=In Func2=In Func1=In Func0=In
// State7=T State6=T State5=T State4=T State3=T State2=T State1=T State0=T
PORTD=0x00;
DDRD=0x00;

// USART initialization
// Communication Parameters: 8 Data, 1 Stop, No Parity
// USART Receiver: On
// USART Transmitter: On
// USART Mode: Asynchronous
// USART Baud rate: 115200
UCSRA=0x00;
UCSRB=0x98;
UCSRC=0x86;
UBRRH=0x00;
UBRRL=0x01;

```

```

// Timer/Counter 0 initialization
// Clock source: System Clock
// Clock value: 3,6864 MHz
// Mode: Normal top=FFh
// OCO output: Disconnected
TCCR0=0x01;
TCNT0=0x00;
OCR0=0x00;

// Timer/Counter 1 initialization
// Clock source: System Clock
// Clock value: 14,400 kHz
// Mode: Normal top=FFFFh
// OClA output: Discon.
// OClB output: Discon.
// Noise Canceler: Off
// Input Capture on Falling Edge
TCCR1A=0x00;
TCCR1B=0x04;
TCNT1H=0x00;
TCNT1L=0x00;
OCR1AH=0x00;
OCR1AL=0x00;
OCR1BH=0x00;
OCR1BL=0x00;

// Timer(s)/Counter(s) Interrupt(s) initialization
TIMSK=0x00;

// Global enable interrupts
#asm("sei")

ADC_DRV_Init();
while(1)
{
    for(i=0;i<=MAX_CH_NUM-1;i++)
    {
        ChVoltageArr[i]=(((double)ADC_DRV_Single_Conversion(i))/1023.0)*5.0;

        /*VALUE CALCULATION HERE => Fill Gs Array*/

        GsArr[i]=(ChVoltageArr[i]/(DPOT_EQUATION((double)DPotCtrlArr[i])*(U_IN-
ChVoltageArr[i])));
    }

    for(i=0;i<=MAX_CH_NUM-1;i++)
    {
        if((ChVoltageArr[i]>VOLTAGE_UPPER_BOUND) AND (DPotCtrlArr[i]>DPOT_MIN_VALUE))
        {
            DPotCtrlArr[i]--;
            DPOT_Write(i,DPotCtrlArr[i]);
            delay_ms(50);
        }
        if((ChVoltageArr[i]<VOLTAGE_LOWER_BOUND) AND (DPotCtrlArr[i]<63))
        {
            DPotCtrlArr[i]++;
            DPOT_Write(i,DPotCtrlArr[i]);
            delay_ms(50);
        }
    }

    if (rx_counter)
    {
        tmp=getchar();
        if (tmp=='t') // Status
            printf("<Status: Water=%d,Block=%d,Batterie=%d>\r",
PINB.6,PINB.5,PIND.4);
    }
}

```





```

#include "DPot_Drv.h"

#include "RS232_Drv.h"

/*****/
/* DEFINES */
/*****/

#define DS1844_MIN_POTI_RANGE 0
#define DS1844_MAX_POTI_RANGE 3
#define DS1844_MIN_VALUE 0
#define DS1844_MAX_VALUE 63

#define VALUE_BIT1 0x02
#define VALUE_BIT2 0x04
#define VALUE_BIT3 0x08
#define VALUE_BIT6 0x40

/*****/
/* GLOBAL DATA */
/*****/

/*****/
/* MODULE LOCAL DATA */
/*****/

static signal RW=HIGH;
static signal RST=LOW;
static signal CLK=LOW;
static signal DIN=LOW;

/*****/
/* FUNCTION PROTOTYPES */
/*****/

void Set_PORTC(void);
void Write_Signal_Sequence(BYTE WriteValues);

/*****/
/* FUNCTION NAME: DPOT_Write */
/* IN: -PotNo: Number of Potentiometer which has to be */
/*      written. For DS1844 value can be: 0...3 */
/*      -PotValue: Potentiometer will be adjusted to */
/*      this value. For DS1844 value can be: */
/*      0...63 */
/* OUT: void */
/* IN/OUT:- */
/* PURPOSE: Adjusts the specified Potentiometer to the */
/*           given value */
/*           Kind of "initialise" function for the DPot */
/*****/

DPOT_DRV_RET_CODE_TYPE DPOT_Write(unsigned int PotNo, unsigned int PotValue)
{
    DPOT_DRV_RET_CODE_TYPE Ret=DPOT_DRV_NO_ERROR;
    BYTE WriteVal=0x00;

    /*Check input value range*/
    if(PotNo >= DS1844_MIN_POTI_RANGE AND PotNo <= DS1844_MAX_POTI_RANGE AND
        PotValue >= DS1844_MIN_VALUE AND PotValue<= DS1844_MAX_VALUE)
    {
        /* => Input values are correct*/

        /* Set write value */
        /* Bit 0...5: Potentiometer value: 0...63 */

```

```

        /* Bit 6...7: Potentiometer number: 0...3 */
        WriteVal=PotNo*VALUE_BIT6+PotValue;

        /*Write Siganl Sequence*/
        Write_Signal_Sequence(WriteVal);
    }
    else
    {
        /* => Input values out of range*/
        Ret=DPOT_DRV_ERROR;
    }

    return Ret;
}

/*****
/* FUNCTION NAME:   Write_Signal_Sequence          */
/* IN:  Byte which has to be written to DPot      */
/* OUT:  -                                             */
/* IN/OUT:  -                                         */
/* PURPOSE: Writes the signal sequence for a DPot Write*/
/*           to the I/O Port C                       */
*****/
void Write_Signal_Sequence(BYTE WriteValues)
{
    int i=0;
    BYTE TempWriteVal=0x00;
    BYTE BitMask=0x00;

    /* 1. Set R/W to LOW*/
    RW=LOW;
    Set_PORTC();
    /* 2. Set RST to HIGH*/
    RST=HIGH;
    Set_PORTC();
    /* 3. Write control byte serial to DIN*/
    for(i=7;i>=0;i--)
    {
        //    printf("\rBit %d: ",i);
        BitMask=1<<i ;
        TempWriteVal=WriteValues & BitMask;
        DIN=TempWriteVal >> i;
        //    printf("DIN: %d ",DIN);
        CLK=LOW;
        Set_PORTC();
        CLK=HIGH;
        Set_PORTC();
    }
    /* 4. Terminate 8 bit sequence by setting CLK to LOW and reset DIN*/
    //printf("\rRESET: ");
    CLK=LOW;
    DIN=LOW;
    Set_PORTC();
    /* 5. Disable Serial Port connection to DPot and reset RW signal*/
    RST=LOW;
    RW=HIGH;
    Set_PORTC();
    /* Write transaction completed */
}

/*****
/* FUNCTION NAME:   Set_PORTC                      */
/* IN:  -                                             */
/* OUT:  -                                             */
/* IN/OUT:  -                                         */
*****/

```

```
/* PURPOSE:Sets I/O Port C to the value give by: */
/* R/W, RST, CLK, DIN */
/* */
/*****/
void Set_PORTC(void)
{
    /*****/
    /* Pin configuration: */
    /* PORTC0: R/W Signal */
    /* PORTC1: RST Signal */
    /* PORTC2: CLK Signal */
    /* PORTC3: DIN Signal */
    /* PORTC4...7: not used=>0 */
    /*****/

    BYTE SetByte=0x00;

    SetByte=VALUE_BIT3*DIN + VALUE_BIT2*CLK + VALUE_BIT1*RST + RW;
    PORTC=SetByte+(PORTC&0xf0);
}
```

# Schaltpläne

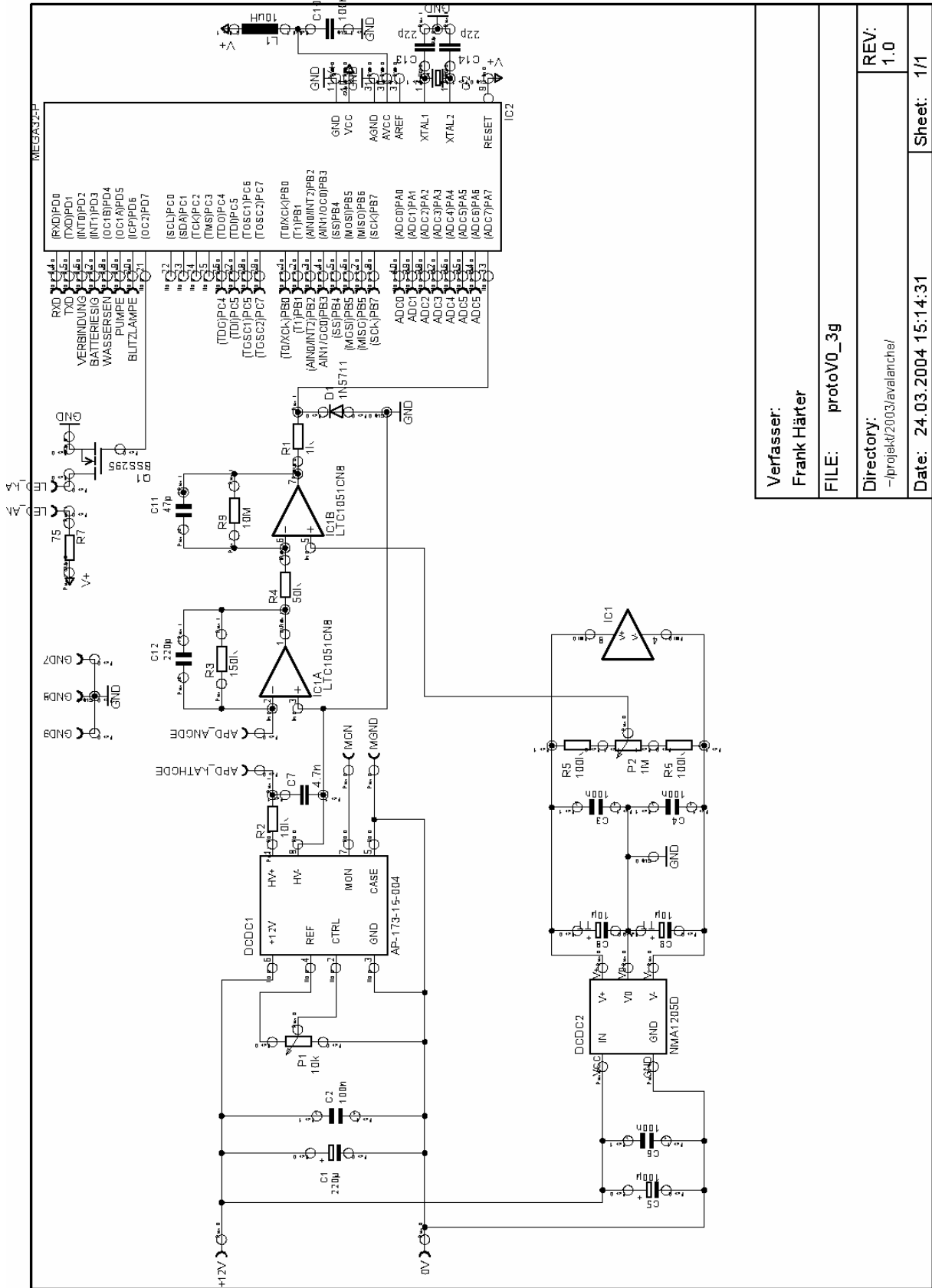


Abbildung 67: Fluorometer: Mikrocontroller, Messwerterfassung

Verfasser:	Frank Härter
FILE:	protoV0_3g
Directory:	-/projekt2003/avalanche/
REV:	1.0
Date:	24.03.2004 15:14:31
Sheet:	1/1

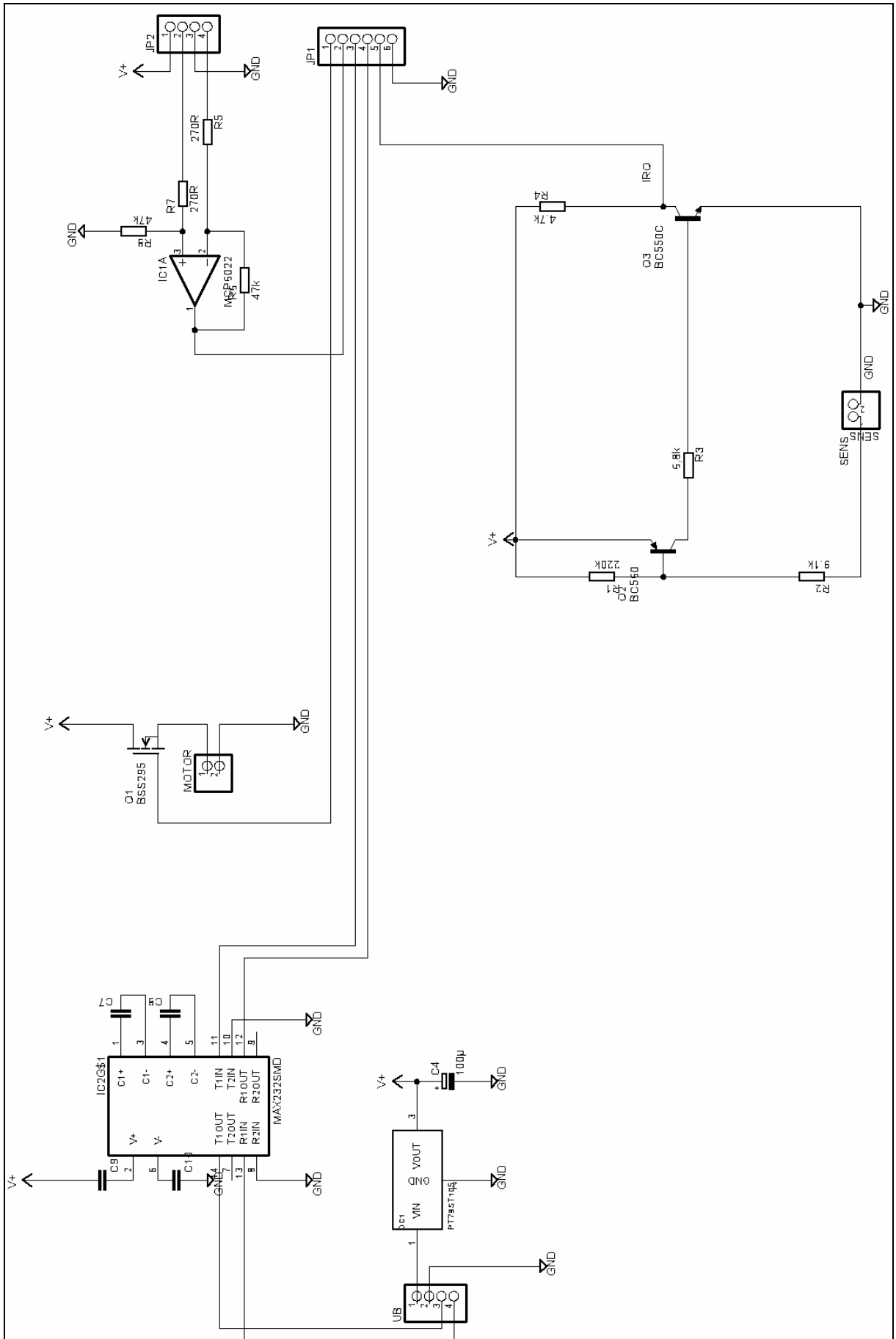
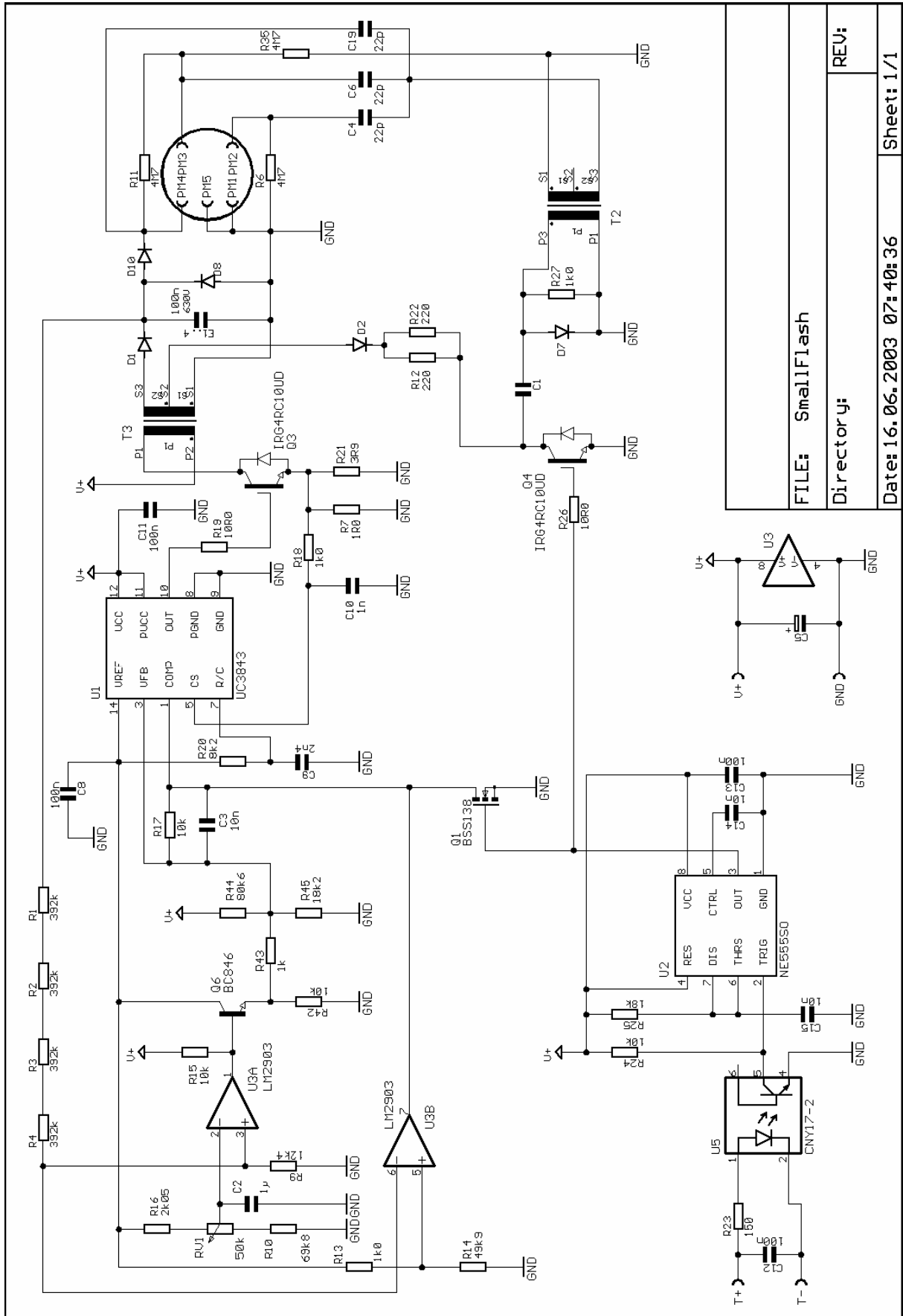


Abbildung 68: Fluorometer: Schnittstelle, Pumpenansteuerung, Wassersensor



FILE: SmallFlash	REV:
Directory:	
Date: 16.06.2003 07:40:36	Sheet: 1/1

Abbildung 69: Fluorometer: Ansteuerung Xenon-Lampe

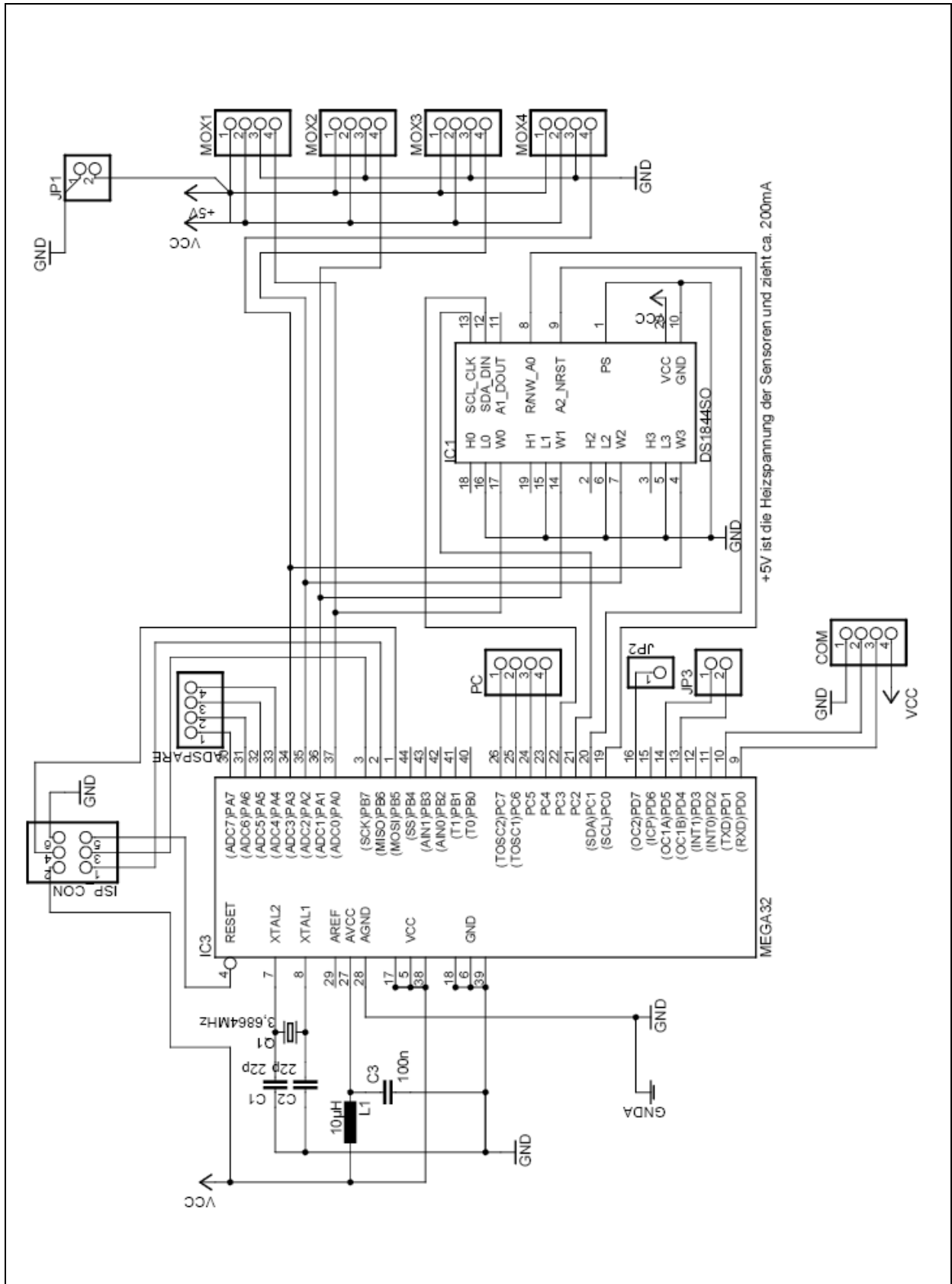


Abbildung 70: Gassensork: Mikrocontroller, Messwerterfassung

## Anhang B: Verzeichnisse

### Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: In-Situ-Messung von Schadstoffen im Untergrund .....	5
Abbildung 2: Anregungs- und Fluoreszenzspektren PAK (vgl. [10]) .....	9
Abbildung 3: Schematischer Aufbau eines Fluorometers (vgl. [24], S. 28) .....	10
Abbildung 4: Faseroptisches Fluorometer .....	12
Abbildung 5: Faseroptisches Fluorometer: Messkopf .....	12
Abbildung 6: Messergebnisse des SENSPOL Meetings .....	13
Abbildung 7: Tiefenprofil einer PAK-Kontamination .....	14
Abbildung 8: PAK-Fluorometer: Miniaturisierter Aufbau .....	15
Abbildung 9: PAK-Fluorometer: Einbau in das Hüllrohr .....	16
Abbildung 10: Feldmessungen am 22.9.2004 und am 16.11.2004 in Rendsburg .....	17
Abbildung 11: Schematischer Aufbau des optischen Schadstoffmesssystems .....	18
Abbildung 12: Blockschaltbild der Messwerterfassung .....	19
Abbildung 13: Messzelle mit Lichtquellen, Filtern und Detektor .....	21
Abbildung 14: Softwarearchitektur des Messsystems .....	21
Abbildung 15: Ablaufdiagramm des Moduls Pumpe .....	22
Abbildung 16: Ablaufdiagramm des Moduls Messung .....	23
Abbildung 17: Ablaufdiagramm des Moduls Übertragung .....	23
Abbildung 18: Startbildschirm des Messsystems .....	24
Abbildung 19: Abfrage des Drucksensors .....	25
Abbildung 20: Ausgabe der Schadstoffkonzentration .....	26
Abbildung 21: Streulicht (vgl. [26]) .....	27
Abbildung 22: Durchlichtmessung .....	27
Abbildung 23: Streulicht- bzw. nephelometrische Messung .....	28
Abbildung 24: Strukturformel des Formazin .....	29
Abbildung 25: Trübungsmessung .....	30
Abbildung 26: Schadstoffmessung .....	31
Abbildung 27: Messergebnisse in Abhängigkeit von der Trübung .....	32
Abbildung 28: Messergebnisse der Trübungsmessung .....	33
Abbildung 29: Referenzfunktion $R(T)$ .....	34
Abbildung 30: Differenzfunktionen und gemittelte Differenzwerte .....	34
Abbildung 31: Berechnung der Schadstoffkonzentration .....	35
Abbildung 32: Kalibrierung mittels Phenanthren, niedrige Konzentrationen .....	37
Abbildung 33: Kalibrierung mittels Phenanthren, hohe Konzentrationen .....	38
Abbildung 34: a) Schematischer Aufbau eines MOX b) während der Messung ablaufende Reaktionen (1) und (2) .....	39
Abbildung 35: Foto (li) und schematischer Aufbau (re) eines MOX .....	40
Abbildung 36: Portables Bodenluft-Messsystem .....	41
Abbildung 37: Signalmuster der Metalloxidsensoren .....	42
Abbildung 38: Gassensorik: Mikrocontrollerboard .....	43
Abbildung 39: Kalibrierung mit PER (li) und Benzol (re), Vergleich alter und neuer Messzelle .....	43
Abbildung 40: Messung im Gassimulationspegel (li) und im VEGAS-Großcontainer (re) .....	44
Abbildung 41: Feldmessungen am Messpunkt DS31 in Rendsburg am 22.06.2004 .....	45
Abbildung 42: Feldmessungen an zwei Messpunkten in Rendsburg am 16.11.2004 .....	46



Abbildung 43: Messzelle für Metalloxidsensoren .....	46
Abbildung 44: Aufbau der Gassensorik im Hüllrohr .....	47
Abbildung 45: Ansteuerung der Metalloxidsensoren .....	47
Abbildung 46: Benutzeroberfläche zur Steuerung und Datenerfassung .....	49
Abbildung 47: Benutzeroberfläche auf einem PDA .....	50
Abbildung 48: Typische Muster der MOX bei Begasung mit der jeweiligen Testsubstanz.....	52
Abbildung 49: Funktionsprinzip der NAPL-Detektion.....	54
Abbildung 50: NAPL-Sensor .....	54
Abbildung 51, Elektronik für den NAPL-Sensor (Ober- und Unterseite) .....	55
Abbildung 52: Beschleunigung des Rammgestänges beim Rammen auf Steinboden.....	56
Abbildung 53: Beschleunigung des Rammgestänges beim Rammen auf weichem Boden.....	57
Abbildung 54: Einlasssystem für Bodenluft .....	58
Abbildung 55: Einlasssystem für Grundwasser .....	59
Abbildung 56: Kupferauskleidung des Rammgestänges .....	59
Abbildung 57: Fensterwischer für IR-Übertragung .....	60
Abbildung 58: Kalibrierung mit Pyren .....	65
Abbildung 59: Kalibrierung mit Fluoren, niedrige Konzentrationen.....	66
Abbildung 60: Kalibrierung mit Fluoren, hohe Konzentrationen.....	66
Abbildung 61: Kalibrierung mit Anthracen .....	67
Abbildung 62: Kalibrierung mit Naphthalin, niedrige Konzentrationen .....	67
Abbildung 63: Kalibrierung mit Naphthalin, hohe Konzentrationen.....	68
Abbildung 64: Kalibrierung mit Gemisch aus Fluoren und Naphthalin, niedrige Konzentrationen.....	68
Abbildung 65: Kalibrierung mit Gemisch aus Fluoren und Naphthalin, hohe Konzentrationen.....	69
Abbildung 66: Kalibrierung mit Acenaphthen.....	69
Abbildung 67: Fluorometer: Mikrocontroller, Messwerterfassung .....	84
Abbildung 68: Fluorometer: Schnittstelle, Pumpenansteuerung, Wassersensor .....	85
Abbildung 69: Fluorometer: Ansteuerung Xenon-Lampe .....	86
Abbildung 70: Gassensorik: Mikrocontroller, Messwerterfassung .....	87

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Eigenschaften der EPA-PAK (vgl. [6], S. 113f) .....	7
Tabelle 2: Pinbelegung des $\mu\text{C}$ .....	18
Tabelle 3: Zustände des Drucksensors .....	24
Tabelle 4: Typische Trübungswerte (vgl. [25], S. 10) .....	29
Tabelle 5: Verwendete Trübungslösungen.....	30
Tabelle 6: Schadstoff- und Trübungslösungen .....	31
Tabelle 7: Schadstoff mit verschiedenen Trübungen: Messwerte .....	32
Tabelle 8: Verwendete Probe und Messergebnis .....	36
Tabelle 9: Einsatzgebiete und Arbeitsbereiche der verwendeten Metalloxidsensoren .....	40
Tabelle 10: Konzentrationen am Messpunkt DS31 in Rendsburg .....	45
Tabelle 11: Kalibriermessungen mit den MOX .....	51
Tabelle 12: Brechungsindex von Wasser .....	53
Tabelle 13: Änderung des Brechungsindex mit dem Salzgehalt .....	53