

Abschlußbericht zum Projekt

Titel:
**„Entwicklung eines kontinuierlich messenden
Wasserhärtesensors für den Einsatz im industriellen
Umfeld“**

Kurztitel:
WH-Sensor

Aktenzeichen: Az. 31473-21/2
Projektlaufzeit: 08-2013 bis 06-2015 (nach Verlängerung)
Bewilligungsempfänger: Ingenieur-Systemgruppe Zahn GmbH
Hinterm Dorf 29
76199 Karlsruhe

Durchgeführt in Kooperation mit:

Achenbach GmbH
Am Stübel 26
58840 PLETTENBERG-OHLE

Förderung des Vorhabens durch die Deutsche Bundesstiftung Umwelt

Karlsruhe, 24.09.2015

Projektkennblatt
der
Deutschen Bundesstiftung Umwelt



Az	31473	Referat	21/2	Fördersumme	125.000
Antragstitel		Entwicklung eines kontinuierlich messenden Wasserhärtesensors für den Einsatz im industriellen Umfeld			
Stichworte		WH-Sensor			
Laufzeit	Projektbeginn	Projektende	Projektphase(n)		
23 Monate	01.08.2013	30.06.2015	1		
nach Verlängerung		nach Verlängerung			
Zwischenberichte	1				
Bewilligungsempfänger			Tel 0721/509806-11		
ISZ Ingenieur-Systemgruppe Zahn GmbH			Fax 0721/8910-51		
Hinterm Dorf 29			Projektleitung		
76199 Karlsruhe			Dipl.-Ing.		
			Frank J. Zahn		
			Bearbeiter		
			Dipl.-Ing.		
			Frank J. Zahn		
Kooperationspartner					
Achenbach GmbH Energieanlagen - Umwelttechnik					
Am Stübel 26,					
58840 Plettenberg-Ohle					

Zielsetzung und Anlaß des Vorhabens

Ziel des Projektes war es, basierend auf dem Patent DE 102 39 204 B3, eine zuverlässige wartungsfreie Mess- und Regelapparatur zu entwickeln, mit der es ohne Zusatzstoffe (Verbrauchsmaterial) möglich ist, die Wasserhärte kontinuierlich zu bestimmen und hiermit in einem geschlossenen Regelprozess die Regenerierung von Wasserenthärtungsanlagen in Bezug auf Ressourcenverbrauch und Anlagenerhalt optimal zu regeln.

In diesem Zusammenhang sollte eine Messtechnik entwickelt werden, die mit einem zu entwickelnden neuartigen Wasserhärtesensor in situ in den Wasserenthärtungsprozess von Enthärtungsanlagen integriert werden kann. In einer ersten DBU-Antragstellung sollte im Rahmen der Projektphase I die Basisentwicklung des Wasserhärtesensors erfolgen und ein praxisorientierter Nachweis des Wirkprinzips des neuen Wasserhärtesensors erbracht werden.

Der neue Sensor sollte ohne Lichtleiter direkt mittels LED und einem ionensensitiven Sen-

sormaterial (Sensorplättchen), einer Detektoreinheit, einem Messraum und einer anforderungsbezogenen Erfassungs- und Auswerteelektronik sowie Steuerungsschnittstellen für sämtliche gängige Anlagen (zunächst Energieanlagen mit Dampfkessel und Wäschereianlagen) für sehr niedrige Härtegrade (0,1 D.G.) entwickelt, aufgebaut und in einer zweiten Antragsphase (Phase II) in die Mess- und Regelapparatur und in die Anlagenprozesstechnik integriert werden.

Darstellung der Arbeitsschritte und der angewandten Methoden

Konzeption und Pflichtenheft sowie Aufbau Sensorprinzip und Analyse verschiedener Wässer

Zu Beginn des Vorhabens wurde zunächst im Rahmen der Konzeptionsphase das Gesamtprojekt koordiniert und ein Grobkonzept erstellt. Im Anschluss erfolgte die Feinkonzeption und Definition der Ablaufstruktur des Projekts. Hieraus entstand in enger Zusammenarbeit der beiden Entwicklungspartner ein detailliertes Pflichtenheft.

Im ersten Entwicklungsschritt wurden zunächst die verschiedenen in der Konzeptphase erarbeiteten Lösungsansätze zur Realisierung der, für die Absorptionsmessung benötigten, Optode in Hinblick auf die optischen Parameter, Montage des ionenselektiven Sensorplättchens und mögliche Beeinflussung der Messung durch optische oder elektrische Störgrößen (Fremdlicht, Streuung, EMV, Temperatur) auf Basis von Simulationen und ersten Laboraufbauten von Teilkomponenten untersucht und bewertet. Darauf aufbauend erfolgte die konkrete Auswahl der zu verwenden optischen, optoelektronischen und mechanischen Komponenten.

Parallel zur Entwicklung der Optode wurde von unserem Projektpartner der Fa. Achenbach GmbH ein Konzept zur Beschaffung, Voranalyse und Konservierung verschiedener Wässer entwickelt und darauf basierend damit begonnen umfangreiche Wasserproben (Vorlauf- / Nachlauf) aus im Betrieb befindlichen industriellen Entkalkungsanlagen aus verschiedenen Regionen in ganz Deutschland zu beschaffen und für spätere Vergleichsmessungen mit dem Wasserhärtesensor deren Härtegrad an Hand der klassischen Titrationmethode zu bestimmen, die Proben zu archivieren und zu dokumentieren.

Sensorelemente und Signalaufbereitung sowie Konstruktionsvorgaben und Schnittstellen für den Sensor

In diesem Arbeitspaket wurden die Ergebnisse des vorangegangenen Optodendesigns konstruktiv umgesetzt und im Folgenden mehrere Muster der Optode bestehend aus Mechanik, optischen und optoelektronischen Komponenten gefertigt und erfolgreich in Betrieb genommen. Da die entsprechende Auswerteelektronik zu diesem Zeitpunkt noch nicht zur Verfügung stand, wurden zu Inbetriebnahme entsprechende Labormessgeräte und Konstantstromgeneratoren verwendet. In Rahmen der Optimierung wurden noch diverse Modifikationen an der Optode durchgeführt, so dass zum Abschluß dieses Arbeitspaketes 2 Optoden zur Verfügung standen, deren Absorptionsmeseigenschaften insbesondere in Bezug auf die Wiederholgenauigkeit sogar unsere ursprünglichen Erwartungen übertrafen.

Nach Fertigstellung der Optodenmuster wurde die Entwicklung der elektronischen Signalaufbereitung bestehend aus einer schaltbaren Konstantstromquelle zur Ansteuerung der Sendediode sowie zwei analogen Transimpedanzverstärkern zur Signalaufbereitung der sehr geringen Messströme der beiden Detektordioden erfolgreich durchgeführt. In diesem Zusammenhang erfolgte die Entwicklung der elektronischen Schaltungen sowie darauf basierend die Schaltplanerstellung und das Platinenlayout. Danach wurden 2 Muster der elektronischen Signalaufbereitungselektronik inkl. spritzwassergeschütztem Gehäuse ge-

fertigt und erfolgreich in Betrieb genommen.

Die für den industriellen Einsatz erforderliche Entwicklung und Festlegung der mechanischen und fluidtechnischen Schnittstellen sowie der Schnittstellen zur Anlagensteuerung erfolgte durch unseren Entwicklungspartner Fa. Achenbach GmbH.

Des Weiteren wurden die ersten von der Kansas State University gelieferten Muster der WH sensitiven Sensorplättchen untersucht. Die Auswertung der Testreihen der Muster in Form der Sensorplättchen haben ergeben, dass dies bei weitem nicht den Erwartungen und Anforderungen entsprachen. Dies bezog sich vor allem auf die Chargenstreuung, die Reproduzierbarkeit von Messergebnissen und insbesondere auf die Haltbarkeit. Eines der größten Probleme hierbei war das schnelle Ablösen des Polymers vom Glasträger innerhalb weniger Minuten.

Nach mehrmaliger Rücksprache mit der Kansas State University wurde uns mitgeteilt, dass zwar mit Hochdruck an den Problemen gearbeitet würde, es jedoch nicht möglich sei, einen definierten Termin für die Abstellung der Probleme zu nennen. Dies war auch der Grund dafür, dass das Vorhaben verlängert werden musste.

Labor-Messtechnik und Versuchsaufbau

Nach der Definition der Anforderungen an die Messtechnik und an die Datenerfassung wurde das messtechnische Konzept sowie die Datenerfassung erfolgreich entwickelt und umgesetzt. Hierbei wurde vor allem auf Standardkomponenten zurückgegriffen, da die eigentliche Herausforderung in der Generierung eines stabilen, der Absorption proportionalen 0...10V Signales lag und die Digitalisierung eines solchen Signales Stand der Technik ist und derartige Wandler mit den geforderten technischen Daten einfach und preisgünstig zu beschaffen sind.

Basierend auf dem erarbeiteten Konzept zur Ansteuerung, Datenauswertung und Visualisierung konnte die hierzu erforderliche Software für die Signalverarbeitung erfolgreich entwickelt, programmiert und zusammen mit sämtlichen anderen Komponenten zu einem nun vollständigen Messsystem in Betrieb genommen werden, so dass nun nach der erfolgter Integration der elektronischen und messtechnischen Komponenten ein Sensorprototyp zur Verfügung stand.

In Rahmen dieser Projektphase wurden außerdem die Prüfparameter und Prüfbedingungen zur Sicherstellung eines erfolgreichen Einsatzes im geplanten Umfeld festgelegt und ein anforderungsbezogener Prüfprozess entwickelt, sowie entsprechende Apparaturen und Armaturen zur Adaption in bestehende Wasserenthärtungsanlagen definiert und konstruiert.

Sensorprototyp

Als klar wurde, dass die Kansas State University (KSU) die oben aufgeführten Probleme nicht zeitnah in den Griff bekommen würde, wurde das Vorhaben zunächst gestoppt, und keine weiteren Investitionen und Mittelabrufe getätigt. Gegen Ende des Jahres 2014 wurde das Projekt verlängert, in der Hoffnung, dass die KSU die Probleme doch noch lösen kann, was leider nicht der Fall war. Es wurden zwar noch mehrere unterschiedliche Muster von Sensorplättchen durch die KSU hergestellt und an uns geliefert, jedoch entsprachen sowohl die Ergebnisse der mit der Labortechnik der KSU durchgeführten Messungen, als auch die Ergebnisse mit dem im Rahmen dieses Projektes entwickelten Sensorsystems bei weitem nicht den gestellten Anforderungen.

Ergebnisse und Diskussion

Bis auf die Entwicklung einer stabilen Synthetisierung des Ionen selektiven Polymers konnten sämtliche Teilprojekte des Vorhabens sehr erfolgreich realisiert werden. Speziell die Entwicklung der Optode und der nachgeschalteten Elektronik sowie die Signalaufbereitung und die Datenerfassung und -auswertung, inkl. Aufbau eines Sensorprototypen, konnte erfolgreich umgesetzt werden.

Wesentliche Ergebnisse zusammengefasst:

- Erfolgreiche Entwicklung von Grundlagen für die Verwendung im industrielle Umfeld
 - Erfolgreiche Festlegung Schnittstellen zur Anlagensteuerung
 - Erfolgreiche Festlegung mechanische und fluidtechnische Schnittstellen
- Erfolgreiche Entwicklung der Optode
- Erfolgreiche Entwicklung der Signalaufbereitung (elektrisch)
- Erfolgreiche Entwicklung der Messtechnik
- Erfolgreicher Aufbau eines Sensorprototypen (ohne Ionen selektives Polymer)
- Erfolgreiche Durchführung labortechnischer Versuchsreihen

Öffentlichkeitsarbeit und Präsentation

Auf Grund der Tatsache, dass das Vorhaben wegen den Unzulänglichkeiten der Kansas State University nicht weiter bearbeitet werden konnte, wurden keine Präsenstationen oder Öffentlichkeitsarbeit durchgeführt.

Fazit

Trotz des Projektabbruchs konnten die aufgeführten Teilprojekte erfolgreich umgesetzt werden, die insgesamt positive Effekte bei beiden Projektpartnern induzieren. Wäre es der Kansas State University gelungen das Ionen selektive Polymer erfolgreich umzusetzen, so hätten wir das Projekt insgesamt sehr erfolgreich abgeschlossen und wären dann in die 2te Projektphase eingestiegen. Diese hätte die Umsetzung in den industriellen Maßstab und die Integration des neuen WH-Sensors in die zu entwickelnde industrielle Regelkreis- und Prozesstechnik bedeutet.

Trotz des Projektabbruchs konnten durch das Vorhaben und der erreichten Teilprojektergebnisse positive Effekte erarbeitet werden. So konnte das Know-how und die Systemlösungskompetenz im Bereich der optischen Messtechnik wie auch in der elektronischen Signalaufbereitung im Sub Mikroampere-Bereich enorm gesteigert werden

Da die Messergebnisse der reinen Absorptionsmessung mittels der im Rahmen des Vorhabens entwickelten Optode sogar die ursprünglichen Erwartungen übertroffen haben, und die Konstruktion der Optode bereits für den Industrieinsatz ausgelegt ist und durch den Verzicht auf Lichtwellenleiter eine sehr einfache und robuste Bauweise erzielt werden konnte, wird seitens der Projektpartner bereits eruiert, welche anderen Anwendungsgebiete für die erreichten Entwicklungsergebnisse ggf. in Frage kommen könnten.

Des Weiteren werden bereits Konzepte ausgearbeitet, wie die erfolgreich entwickelte Optode, in Kombination mit der Signalaufbereitungselektronik, ggf. in modifizierter Form, als eigenständiges Produkt vermarktet werden kann.

Inhaltsverzeichnis:

1. Zusammenfassung:

2. Einleitung:

3. Zielsetzung:

4. Hauptteil:

4.1 Entwicklung Optode:

4.2 Entwicklung Auswerteelektronik:

4.3 Entwicklung Ionen sensitives Polymer

5 Fazit:

Verzeichnis von Bildern, Zeichnungen, Grafiken und Tabellen:

- Abb. 1 Funktionsprinzip Wasserhärtesensor
- Abb. 2 Aufbau Optode
- Abb. 3 Optode (in Einzelteile zerlegt)
- Abb. 4a Optodenkopf mit Sensorplättchen
- Abb. 4b Optodenkopf ohne Sensorplättchen
- Abb. 5 Blockschaltbild Elektronik
- Abb. 6 Elektronik (Gehäuse offen)
- Abb. 7 Optode mit angeschlossener Elektronik
- Abb. 8 Tabelle mit der Zusammensetzung einiger der synthetisierten Polymere
- Abb. 9 Sensitivität Polymer in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Temperatur
- Abb. 10 Sensitivität Polymer in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Temperatur bei 1°H
- Abb. 11 Sensitivität Polymer in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Temperatur bei 0,1°H
- Abb. 12 Mit Ionen sensitivem Polymer beschichtete Sensorplättchen
- vor Kontaktierung mit Mg²⁺/Ca²⁺ haltigem Wasser
 - Nach längerer Beaufschlagung mit Mg²⁺/Ca²⁺ haltigem Wasser (Polymer unbeschichtet => Auswaschungen)
 - Nach längerer Beaufschlagung mit Mg²⁺/Ca²⁺ haltigem Wasser (Polymer beschichtet => Absorptionsänderung nicht reversibel)

1. Zusammenfassung:

Für technische Anlagen bei denen Wasser verdampft wird, ist eine Enthärtung des Wassers (Entfernung bzw. Umwandlung von Mg^{2+} und Ca^{2+}) erforderlich, da diese Anlagen sonst in kürzester Zeit mit Kesselstein belegt sind und somit unbrauchbar werden bzw. aufwendig mit Säure gereinigt werden müssen. Dies gilt sowohl in verstärktem Maße für industrielle Anlagen wie z.B. Dampfkessel jedoch auch für Haushaltsgeräte wie z.B. Geschirrspüler. Eine wie auch immer geartete Enthärtungsanlage (zumeist Ionentauscher) muss jedoch regeneriert werden. Dies erfolgt im Allgemeinen unter Einsatz von Trinkwasser und Kochsalz ($NaCl$). Wird eine Enthärtungsanlage zu früh regeneriert gehen wertvolle Ressourcen verloren. Wird die Anlage zu spät regeneriert bildet sich Kesselstein und die Anlage muss aufwendig „gesäuert“ werden. Außerdem steigt der Primärenergieverbrauch der Anlage.

Aus diesem Grund sollte im Rahmen dieses Projektes ein Sensor entwickelt werden, der es ermöglicht die Wasserhärte kontinuierlich zu messen, um somit den optimalen Zeitpunkt für die Regenerierung von Enthärtungsanlagen bestimmen zu können.

Basis für den geplanten Sensor war die Patentschrift DE 102 39 204 B3 in der die Verwendung eines Ionen selektiven Polymers mittels optischer Absorptionsmessung zur Bestimmung der Wasserhärte beschrieben wird. Wesentliche Bestandteile für die Realisierung eines solchen Sensors waren hierbei die Entwicklung einer geeigneten Optode zur Absorptionsmessung, sowie der erforderlichen Auswerteelektronik und die Herstellung eines entsprechenden Polymers, welches die gewünschte Sensitivität bezüglich der Wasserhärte aufweist.

Nach erfolgreicher Entwicklung der Optode und der Auswerteelektronik wurden umfangreiche Tests mit verschiedenen Polymeren durchgeführt. Hierbei stellte sich heraus, dass die verwendeten Polymere zwar die geforderten Eigenschaften bezüglich der Sensitivität gegenüber der Wasserhärte aufweisen, jedoch diese Eigenschaft auf Grund von „Auswaschungseffekten“ nicht langzeitstabil ist. Der Versuch das Polymer zu „Coaten“ brachte zwar eine Verbesserung der Langzeitstabilität, jedoch wurde durch das Coating die Ansprechzeit und die Sensitivität des

Polymers gegenüber der Wasserhärte so stark negativ beeinflusst, dass diese nicht mehr für den geplanten Einsatz tauglich waren.

Im Rahmen des Projektes konnte zwar die prinzipielle Tauglichkeit des Messprinzips nachgewiesen werden, jedoch ist es nicht gelungen ein langzeitstabiles Polymer zu entwickeln, welches die gesetzten Anforderungen erfüllt.

2. Einleitung:

Zur Bestimmung der Wasserhärte für technische Anlagen bei denen Wasser verdampft wird, ist eine Enthärtung des Wassers (Entfernung bzw. Umwandlung von Mg^{2+} und Ca^{2+}) erforderlich, da diese Anlagen sonst in kürzester Zeit mit Kesselstein belegt sind und somit unbrauchbar werden bzw. aufwendig mit Säure gereinigt werden müssen. Dies gilt sowohl in verstärktem Maße für industrielle Anlagen wie z.B. Dampfkessel jedoch auch für Haushaltsgeräte wie z.B. Geschirrspüler. Eine wie auch immer geartete Enthärtungsanlage (zumeist Ionentauscher) muss jedoch regeneriert werden. Dies erfolgt im Allgemeinen unter Einsatz von Trinkwasser und Kochsalz (NaCl). Wird eine Enthärtungsanlage zu früh regeneriert gehen wertvolle Ressourcen verloren. Wird die Anlage zu spät regeneriert bildet sich Kesselstein und die Anlage muss aufwendig „gesäuert“ werden. Außerdem steigt der Primärenergieverbrauch der Anlage.

In industriell genutzten Anlagen wird für die Bestimmung der Resthärte üblicherweise das sogenannte Titrationsverfahren eingesetzt. Hierbei wird in automatischen bzw. halbautomatischen Titrationsautomaten im Abstand von einigen Minuten eine definierte Wassermenge mit Titrationsflüssigkeit versetzt und danach optisch auf Farbumschlag (Überschreitung Resthärte) geprüft. Bei diesem Verfahren werden zum einen dem Wasser Fremdstoffe zugeführt und zum anderen kann lediglich die Überschreitung eines Grenzwertes jedoch nicht der Absolutwerte ermittelt werden.

Es kann also nach heutigem Stand der Technik keine kontinuierliche sondern nur eine zeitdiskrete Überwachung der Resthärte sichergestellt werden. Je kleiner die Messabstände gewählt werden desto mehr Titrationsflüssigkeit wird dem Wasserkreislauf pro Zeiteinheit zugeführt. Dies trägt zusätzlich zur Verunreinigung der Gewässer bei.

Abschlussbericht DBU-Projekt, Fa. ISZ Ingenieur- Systemgruppe Zahn GmbH

Da die Titrationsautomaten sehr unzuverlässig und störanfällig sind, wird in der Praxis oft auf eine Regelung der Enthärtungsanlage verzichtet, stattdessen wird eine Steuerung in Abhängigkeit vom Wasserdurchsatz (mit Wasseruhr) eingesetzt. Die Resthärteüberwachung soll nur noch bei Überschreitungen eine Störabschaltung auslösen. Um Störabschaltungen mit den damit verbundenen Produktionsausfällen zu vermeiden, werden die Regenerationsintervalle mit meist 20%iger Sicherheitsreserve eingestellt. Die Sicherheitsreserve berücksichtigt auch saisonale Härteschwankungen und Brunnenwechsel.

Daher sollte im Rahmen des Entwicklungsvorhabens eine Sensorik entwickelt werden, mit deren Hilfe die Wasserhärte kontinuierlich ermittelt werden kann und somit die Regenerierung von Enthärtungsanlagen zukünftig genau dann durchgeführt werden kann, wenn deren Enthärtungsleistung soweit abgenommen hat, dass die für die nachfolgende Anlage zulässige Resthärte gerade noch nicht überschritten ist.

3. Zielsetzung:

Im Rahmen des Projektes sollte ein neuartiges Verfahren zur industriell einsetzbaren kontinuierlichen Bestimmung der Wasserhärte mittels eines Ionen selektiven Polymers entwickelt werden.

Das Verfahren basiert auf der Änderung der optischen Absorptionseigenschaften eines Ionen selektiven Polymers in Abhängigkeit von der Mg^{2+} und Ca^{2+} Konzentration in dem zu messenden Medium (Wasser). Die prinzipielle Einsatzfähigkeit einer solchen Sensorik zur Bestimmung der Wasserhärte (Mg^{2+} , Ca^{2+}) konnte im Vorfeld bereits in Laborversuchen unter definierten Bedingungen nachgewiesen werden.

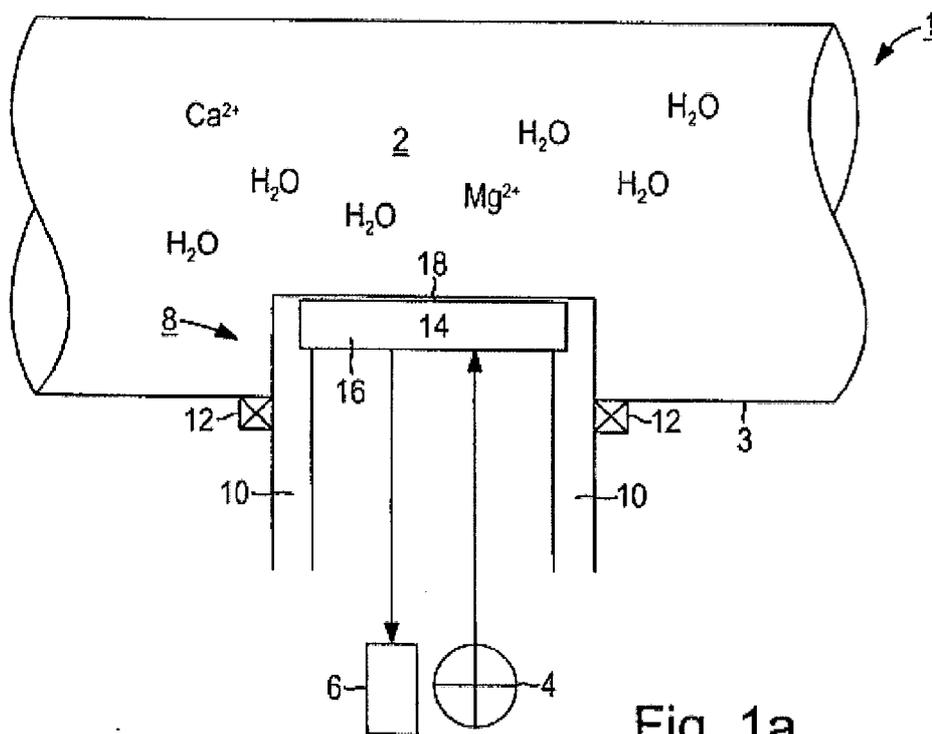


Fig. 1a

. Abb. 1: Funktionsprinzip Wasserhärtesensor

Zur Realisierung des geplanten Wasserhärtesensors wurden die folgenden Teilaufgaben definiert:

- Entwicklung einer Optode bestehend aus einer schmalbandigen Lichtquelle mit definiertem Spektralbereich und einem Sensor zur Messung des vom

Abschlussbericht DBU-Projekt, Fa. ISZ Ingenieur- Systemgruppe Zahn GmbH

Polymer reflektierten Lichts, sowie einem Referenzsensor zur Messung der Intensität der Lichtquelle.

- Entwicklung einer Elektronik zur Ansteuerung der Lichtquelle und zur Umwandlung der Messsignale der beiden Sensoren in ein zur Wasserhärte proportionales elektrisches Signal.
- Entwicklung eines langzeitstabilen Polymers, welches die geforderte Sensitivität bezüglich Mg^{2+} und Ca^{2+} Ionen aufweist.
- Aufbau eines Testplatzes mit der Möglichkeit, das zu messende Medium zu temperieren.
- Wasserproben Vor- Nachlauf sammeln
- Prüfen auf Quereinflüsse basierend auf den gesammelten Wasserproben.

4. Hauptteil:

4.1 Entwicklung Optode:

Für die Konstruktion der benötigten Optode wurde zuerst ein entsprechender Anforderungskatalog erstellt.

Hieraus ergaben sich die folgenden Hauptanforderungen:

- Das Ionen selektive Polymer soll auf ein Glasplättchen aufgebracht werden, so dass ein einfach und mechanisch stabiles Sensorplättchen entsteht.
- Es soll ein einfacher Wechsel der Sensorplättchen, welche als Träger für das Ionen selektive Polymer dienen sollen, möglich sein.
- Es ist eine schmalbandige Lichtquelle zu verwenden, deren Wellenlänge ca. 400nm betragen soll.
- Fokussierung der Lichtquelle und der optischen Sensoren unter Verzicht auf den Einsatz von Lichtwellenleitern (aus patentrechtlichen Gründen und um die Konstruktion in Hinblick auf eine spätere Serienfertigung möglichst einfach zu halten)
- Einsatz von 2 autonomen optischen Sensoren zur Erhöhung der Messgenauigkeit mittels Verhältnisbildung des von der Lichtquelle emittierten Lichts zu dem vom Polymer reflektierten Licht.
- Stabile, wasserdichte Ausführung der Optode, unabhängig davon, ob ein Sensorplättchen montiert ist oder auch nicht.

Um die aus den Vorversuchen ermittelte günstige Wellenlänge von ca. 400nm zu erzeugen, wurde eine Leuchtdiode (LED), deren nominale Wellenlänge im nahen Ultraviolett Bereich liegt und deren Spektrum sehr schmalbandig ist, als Strahlquelle gewählt. Durch die Konstruktion der Optode, die einen definierten Abstand der Sende-LED zur Oberkante des Messplättchens garantiert, konnte in Verbindung mit dem geringen optischen Abstrahlwinkel der LED eine ausreichende Fokussierung des Messpunktes auch ohne Einsatz von Lichtwellenleitern erreicht werden.

Sowohl das Material für das Sensorplättchen, als auch das Material für das Deckglas, welches die Dichtigkeit der Optode sicher stellt, wurde so gewählt, dass deren Brechungsindex nur einen minimalen Einfluss auf die Qualität und die Position des Messpunktes auf der Oberkante des Messplättchens hat.

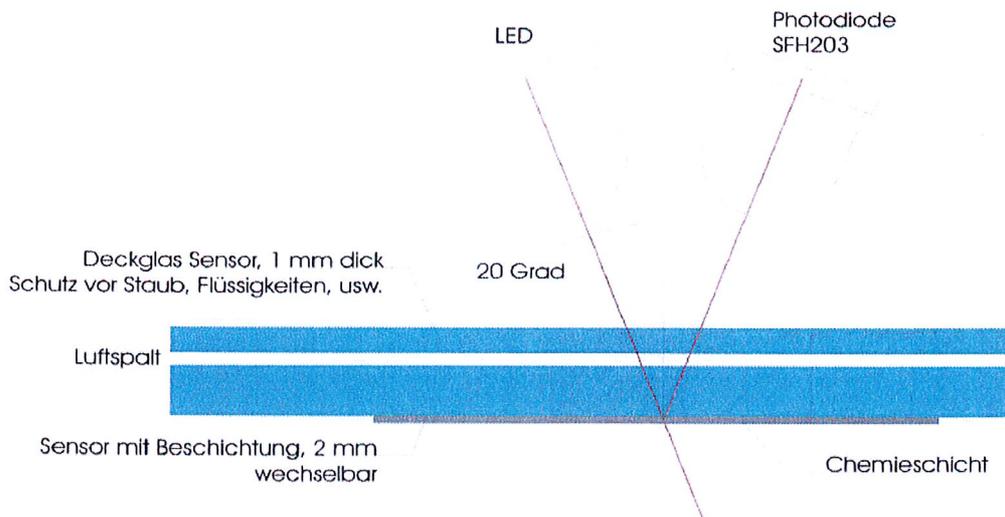


Abb. 2: Aufbau Optode (Referenzphotodiode in diesem Schnitt nicht sichtbar)

Zur Realisierung der beiden benötigten optischen Sensoren wurden Photodioden eingesetzt, wobei die Referenzphotodiode, zur Messung der optischen Intensität der Sende-LED, direkt in Richtung der Sende-LED ausgerichtet ist und die Messphotodiode, zur Erfassung des vom Polymer reflektierten Lichtanteils, im gleichen Winkel wie die Sende-LED auf den Messpunkt fokussiert ist. Durch diese 2 Strahl-Konstruktion ist es möglich sehr genaue Absorptionsmessungen vorzunehmen, da durch die zusätzliche Messung des direkt von der Sendediode abgestrahlten Lichts und eine anschließende Verhältnisbildung mit dem vom Polymer reflektierten Lichtanteil, mögliche Fehler durch die über die Zeit und Temperatur nicht konstante Kennlinie (Lichtleistung / el. Strom) der Sende-LED kompensiert werden.

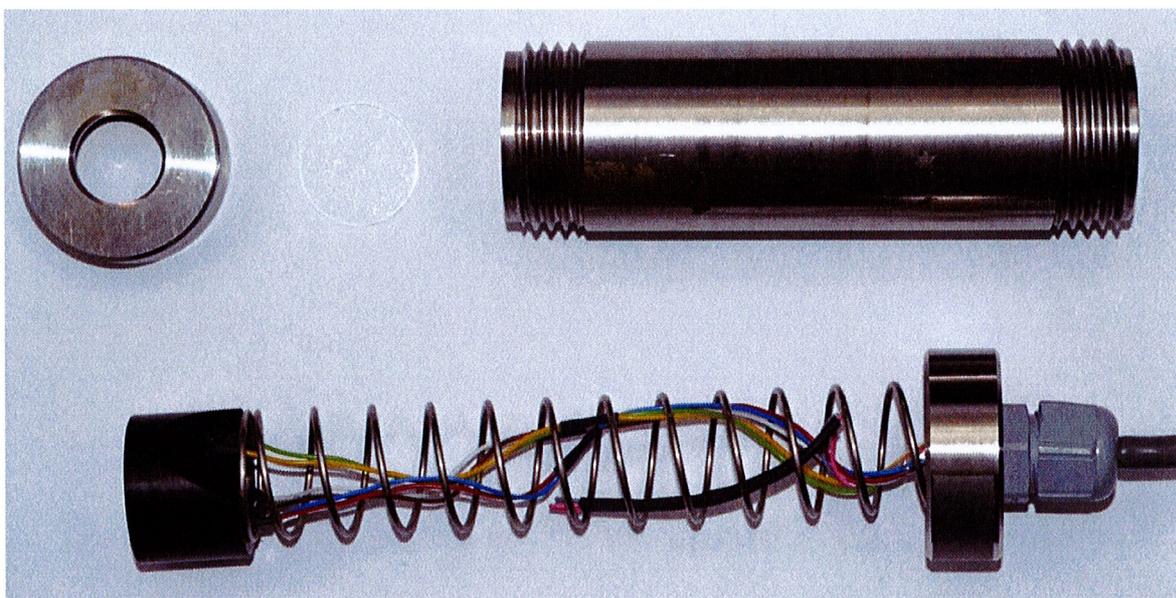


Abb.3 :Optode (in Einzelteile zerlegt)

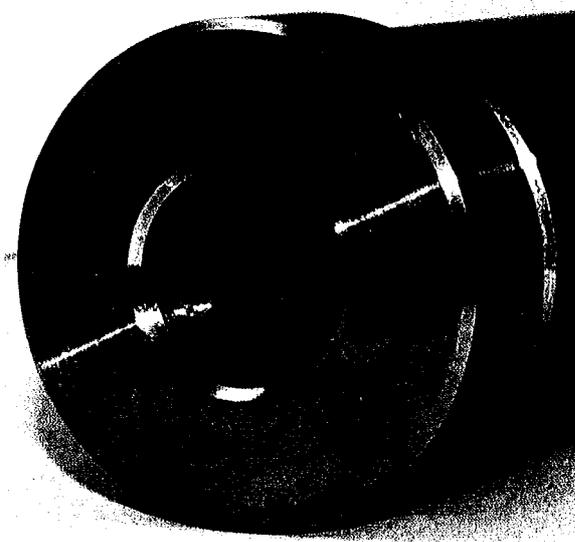


Abb. 4a
Optodenkopf mit Sensorplättchen

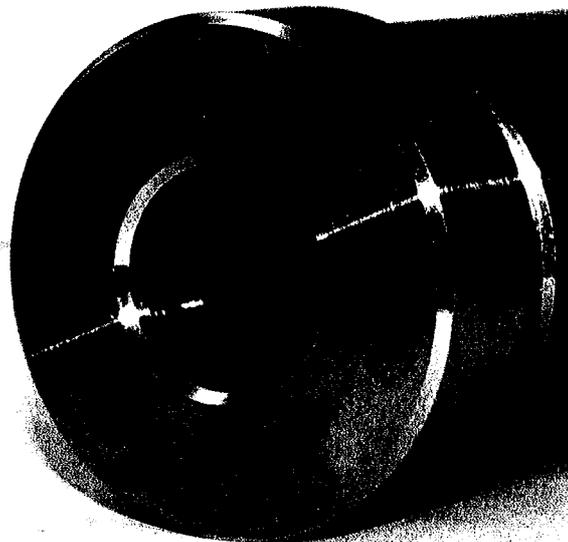


Abb. 4b
Optodenkopf ohne Sensorplättchen

Für die Inbetriebnahme und die Beurteilung der Tauglichkeit der Absorptionsmessung wurden anstatt eines Sensorplättchens verschieden farbige Plättchen mit unterschiedlichen Absorptionseigenschaften verwendet.

Die Messungen ergaben, dass die Optode, die gestellten Anforderungen erfüllt und insbesondere in Hinblick auf die folgenden Eigenschaften sehr gut für den geplanten Einsatz geeignet ist.

- Auf Grund der Verhältnismessung ergibt sich innerhalb des Arbeitsbereichs lediglich ein sehr geringer Einfluss von Schwankungen des Stromes durch die Sendediode auf das Messergebnis.
- Auch der Tausch der Sendediode gegen eine andere Sendediode gleichen Typs, führt zu keiner merklichen Änderung des Messergebnisses (Strom/Helligkeitskennlinie der Dioden).
- Die Messergebnisse sind sehr gut reproduzierbar
- Ein einfacher Wechsel des Sensorplättchens, ohne Veränderungen der optischen Eigenschaften der Optode, ist möglich
- Die Optode weist, nach Veränderung des Absorptionsgrades des Sensorplättchens, eine geringe Einschwingzeit bis zum Erhalt eines stabilen Messergebnisses auf (Bei Änderung des Absorptionsgrades am Messpunkt um 25% liegt das Messergebnis bereits innerhalb einer Zeit $T \leq 2s$ innerhalb eines Bereichs von $\pm 1\%$ vom endgültigen Messwert.)

4.2 Entwicklung Auswerteelektronik:

Die Auswertelektronik wurde zuerst ein entsprechender Anforderungskatalog erstellt.

Hieraus ergaben sich die Anforderungen für die folgenden Hauptkomponenten:

- Spannungsversorgungsregelung.
- Konstantstromquelle zur Ansteuerung der Sende-LED da Lichtintensität proportional zum Strom ist.
- Einsatz von Transimpedanzverstärkern zur Wandlung des von den beiden Photodioden gelieferten Messstroms.
- Möglichkeit zum Anschluss und zur Auswertung eines Temperatursensor.
- Einsatz von Spritzwasser geschütztem Gehäuse und Steckern.

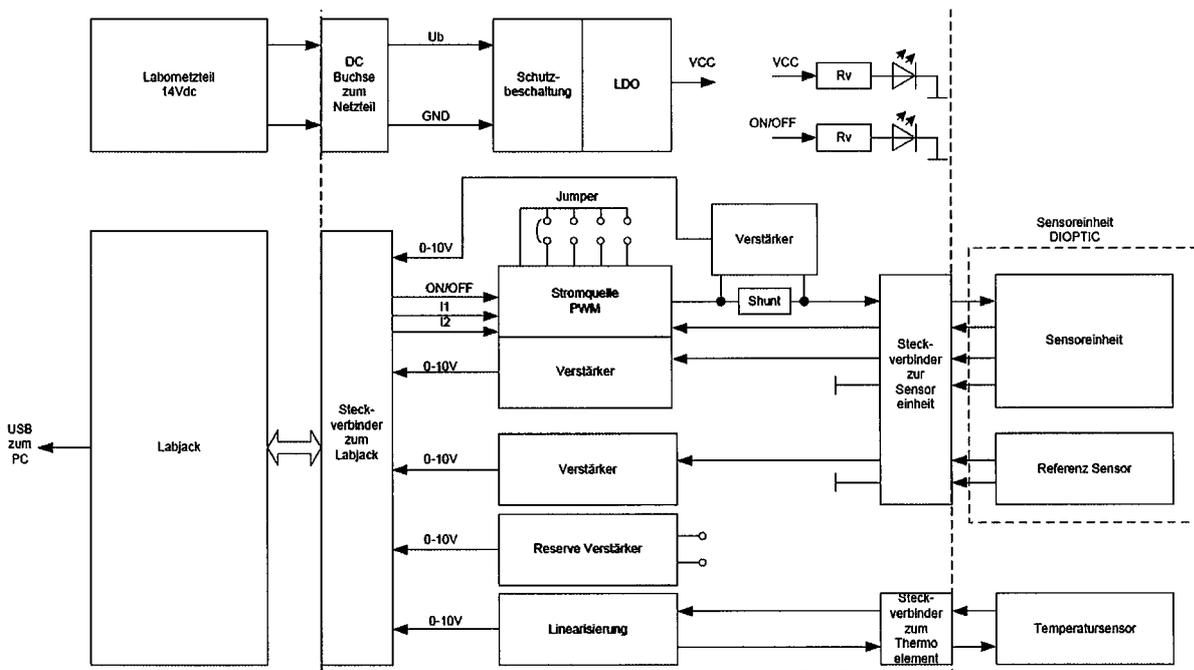


Abb. 5: Blockschaltbild Elektronik

Zur Stabilisierung der Spannungsversorgung für die Elektronikkomponenten wurde ein 12V Linearregler eingesetzt.

Die abgegebene Lichtleistung bei LED's ist proportional dem eingepprägten Strom. Daher wurde zur Ansteuerung der Sende-LED eine Konstantstromquelle mit einstellbarem Stromausgang implementiert. Diese kann über ein Steuersignal von aussen ein- bzw ausgeschaltet werden.

Abschlussbericht DBU-Projekt, Fa. ISZ Ingenieur- Systemgruppe Zahn GmbH

Da der von den Photodioden zu erwartende, zur Lichtintensität proportionale Strom sich im Bereich von einigen nA bewegt und somit gering ist, mussten zur Konditionierung der Messsignale aufwendige mehrstufige Transimpedanzverstärker implementiert werden. Diese Transimpedanzverstärker wandeln den geringen Photodiodenstrom in ein proportionales 0...10V Signal, welches dann von einem handelsüblichen Analog/Digital-Wandler entsprechend digitalisiert und im Anschluss visualisiert bzw. zur Weiterverarbeitung abgespeichert werden kann. Um den Verstärkungsfaktor der Transimpedanzverstärker möglichst genau einstellen zu können, verfügen die Verstärker noch über sogenannte Präzisions-Wendelpotentiometer.

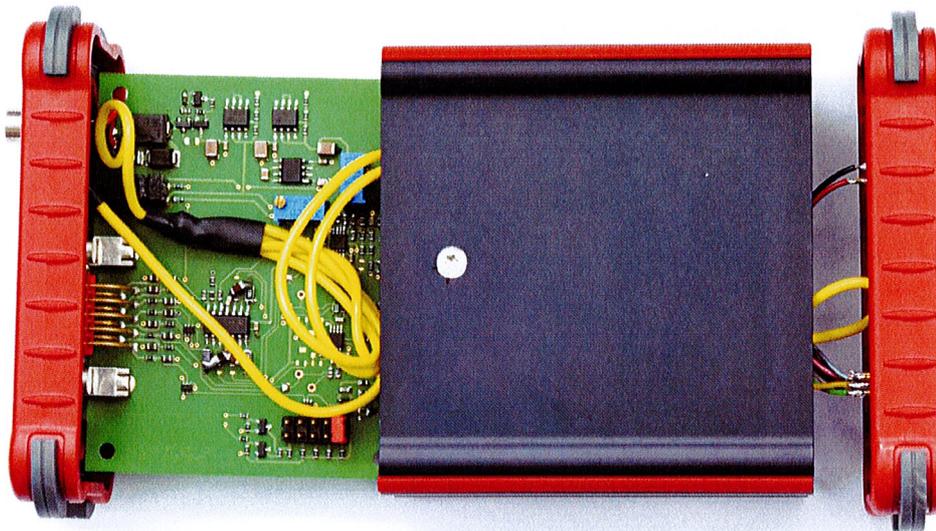


Abb. 6: Elektronik (Gehäuse offen)

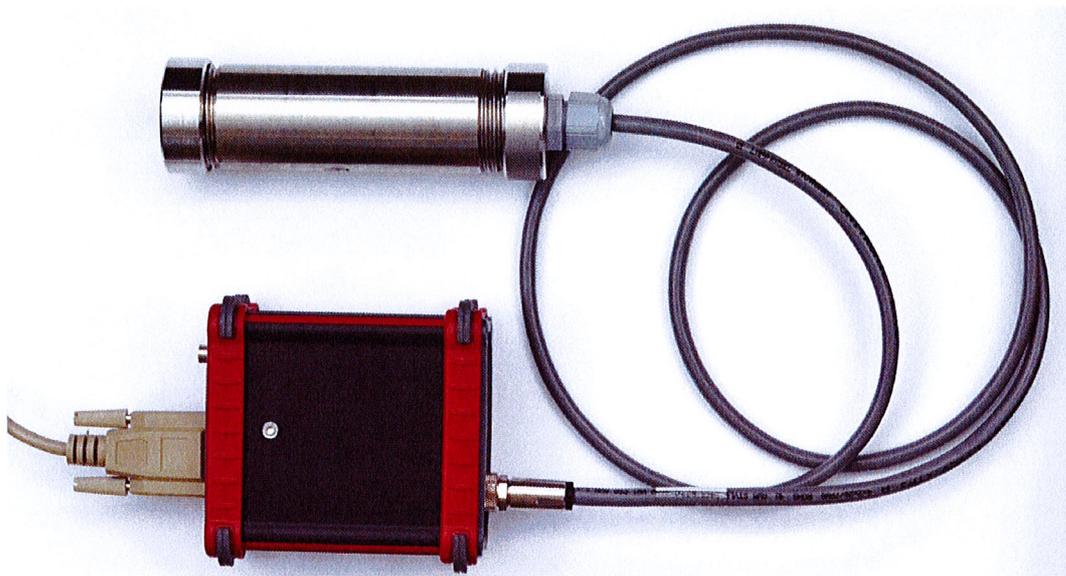


Abb. 7: Optode mit angeschlossener Elektronik

4.3 Entwicklung Ionen sensitives Polymer

Mit der Entwicklung der Ionen selektiven Polymere wurde – wie auch im Antrag ausgewiesen – das Institut für Chemie der Kansas State University (KSU) unter Prof. Dr. Stefan Bossmann, welcher auch Miterfinder des zur Grundlage dieses Projektes herangezogenen Patentes ist - beauftragt.

Auf Grund der Vorversuche war bereits bekannt, dass die eigentliche Herausforderung darin bestand, das Ionen selektive Polymer zum einen dahingehend zu optimieren, dass die Selektivität bezüglich Mg^{2+} und Ca^{2+} Ionen in dem für die Wasserhärtebestimmung relevanten Bereich möglichst hoch ist, und zum anderen ein Verfahren zu entwickeln, das Ionen sensitive Polymer mit einer Schutzschicht zu versehen (coaten), so dass diese nicht „ausblutet“ (Verlust der Sensitivität durch auswaschen Ionen sensitiver Bestandteile).

Vor Allem die Anforderung an die Langzeitstabilität der Ionenselektivität des Polymers stellte eine in diesem Maße nicht vorhersehbare Hürde für den Erfolg des Projektes dar.

Es wurden unterschiedliche Polymere mit unterschiedlichen Beschichtungen realisiert und getestet, jedoch zeigten sich bei allen Varianten nachteilige Effekte, die eine Verwendung im industriellen Umfeld nicht zulassen.

- Ein bei allen Coatings zu beobachtender Effekt war die Tatsache, dass die Ansprechzeit der Absorptionsänderung rapide angestiegen ist, so dass eine Totzeit von mehreren Minuten bis zum Eintreten der erwarteten Reaktion zu beobachten war.
- Die Beaufschlagung mit stark Mg^{2+} und Ca^{2+} haltigem Wasser führte dazu, dass der Prozess der Absorptionsänderung zwar wie erwartet eingetreten ist, jedoch auch nach längerem „Spülen“ in destilliertem Wasser nicht mehr umkehrbar war, also irreversibel wurde. (sich Abb. 11).
- Es zeigten sich sehr starke Unterschiede bei den verschiedenen Polymeren und es konnten auch bei Sensorplättchen aus der gleicher Charge keine eindeutig reproduzierbaren Ergebnisse erzielt werden.

Abschlussbericht DBU-Projekt, Fa. ISZ Ingenieur- Systemgruppe Zahn GmbH

- Je nach Zusammensetzung der getesteten Polymere zeigten sich starke Schwankungen bzgl. Temperaturverhalten und auch bzgl. der Abhängigkeit von

der verwendeten Wellenlänge. Da jedoch gerade die verwendete Wellenlänge nicht variabel ist, sondern vom Typ der verwendeten Leuchtdiode abhängig ist, kann dieser Parameter nicht bzw. nur in sehr engen Grenzen variiert werden.

Polymer	Macromolecular weight (M_n)	Polydispersity	X (Scheme 1)	Y (Scheme 1)
PNIPAM ₉₀ /AA ₁₀	75,000	1.30	0	0
Polymer 1	78,000	1.30	3.2	0
Polymer 2	82,000	1.35	5.1	2.4
Polymer 3	93,500	1.41	7.0	5.5
Polymer 4	95,500	1.40	8.3	7.0
Polymer 5	101,000	1.42	9.2	8.1

Abb. 8: Zusammensetzung einiger der synthetisierten Polymere

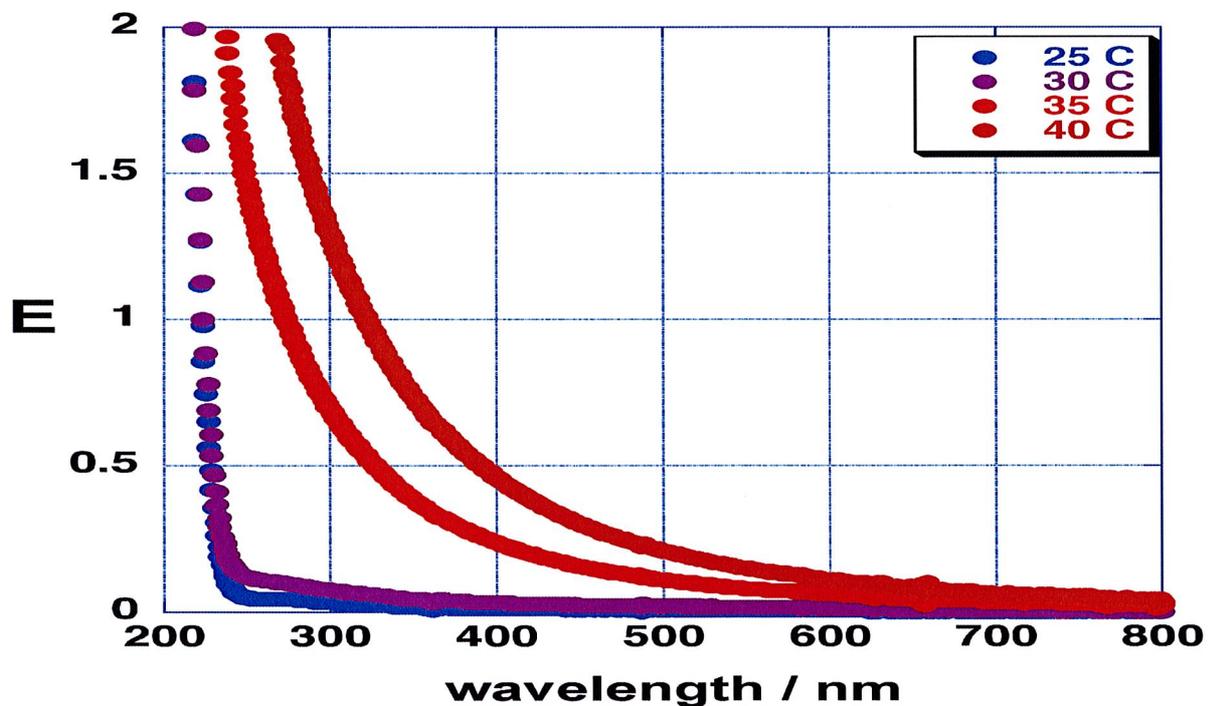


Abb. 9: Sensitivität Polymer in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Temperatur

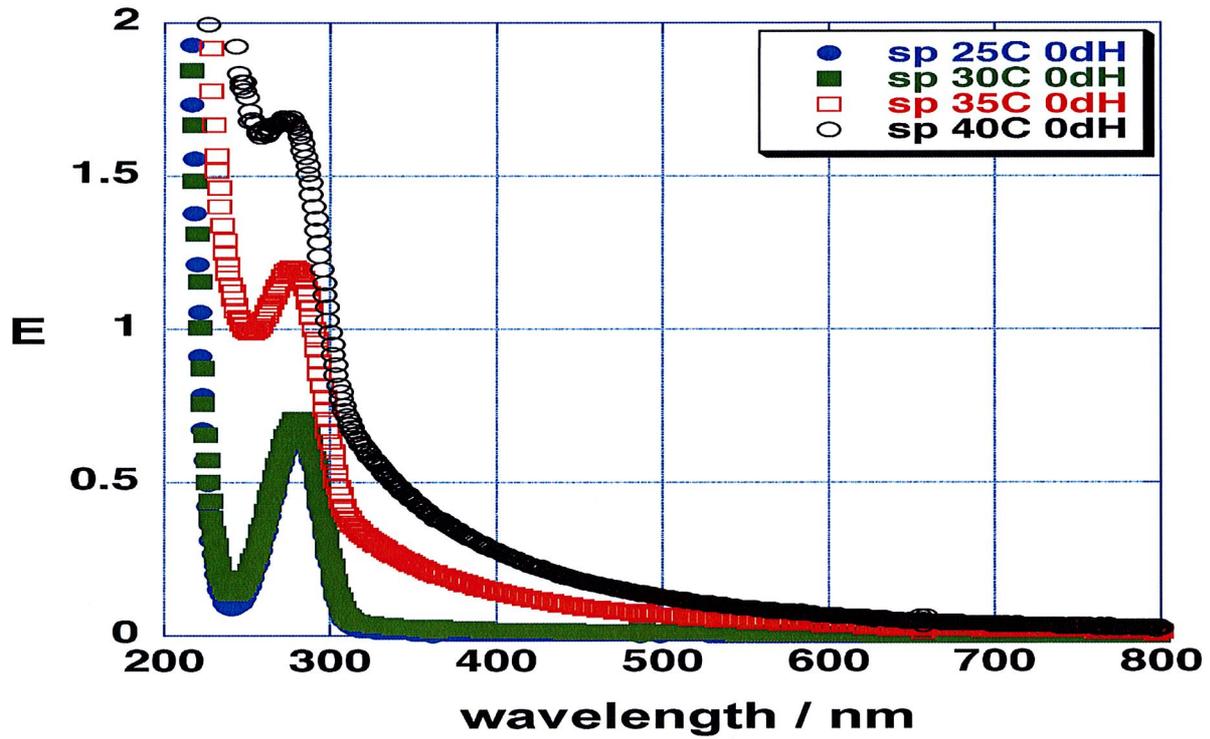


Abb. 10: Sensitivität Polymer in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Temperatur bei 1°H

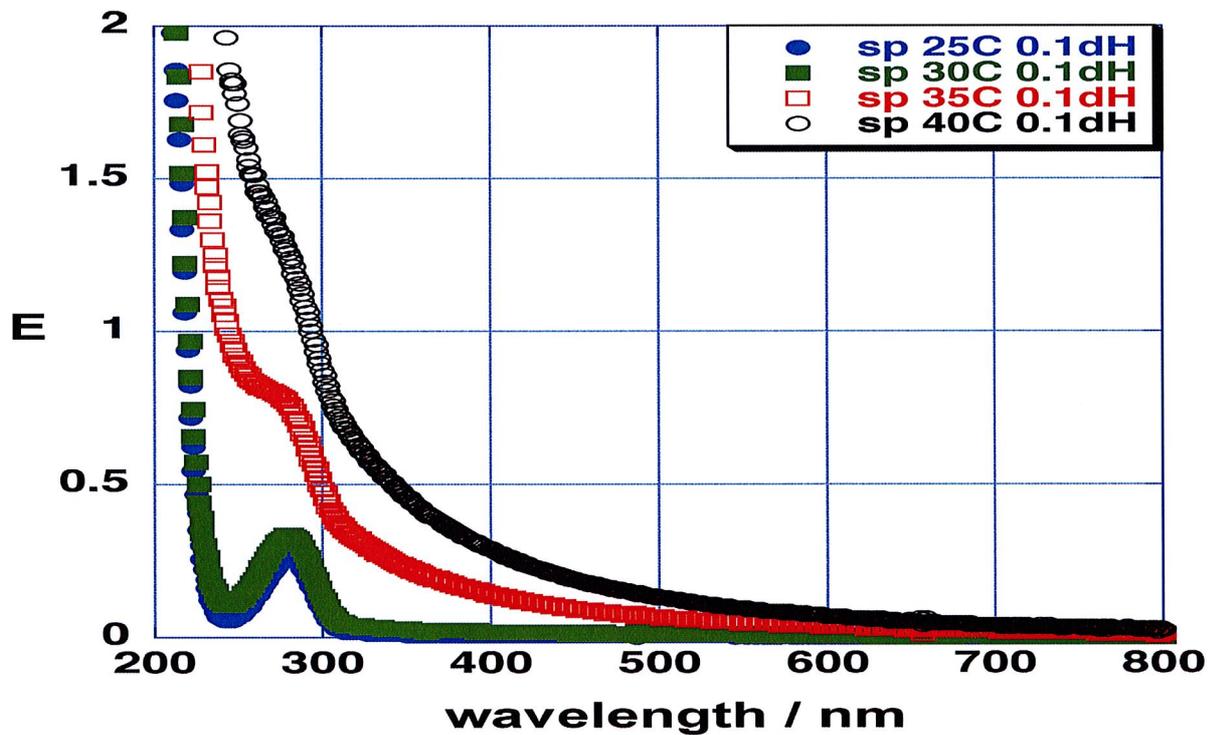


Abb. 11: Sensitivität Polymer in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Temperatur bei 0,1°H

Abschlussbericht DBU-Projekt, Fa. ISZ Ingenieur- Systemgruppe Zahn GmbH

Querempfindlichkeiten des Sensorsystems dienen sollten eingestellt und auch der DBU nicht berechnet, um keine eventuell vermeidbaren Kosten zu generieren.

Karlsruhe den 24.09.2015



ISZ Ingenieur-Systemgruppe Zahn GmbH
Frank J. Zahn