

# Mikromechanischer Quecksilbersensor

Seit langem ist bekannt, dass die Aufnahme von Quecksilber und Quecksilber-Verbindungen zu schwerwiegenden Vergiftungen von menschlichen Organismen führt. Trotz der Gefahren wird Quecksilber heutzutage aufgrund seiner physikalischen und chemischen Eigenschaften auf den verschiedensten Gebieten eingesetzt, z. B. in Leuchtstoffröhren, Schaltern, Batterien, Gleichrichtern, Zahnfüllungen, u.s.w.. Jährlich beträgt weltweit die Emission von Quecksilber zwischen 40.000 und 50.000 t in die Atmosphäre und etwa 4.000 t ins Meer [1]. Die gesetzlichen Vorgaben zum Schutz von Personen und Umwelt werden durch den MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatzkonzentration; Grenzwert  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  in der Raumluft) [2] geregelt. Um diese Werte messtechnisch erfassen zu können, müssen entsprechende Messgeräte eingesetzt werden, die eine ausreichende Nachweisempfindlichkeit besitzen und die entsprechenden Genauigkeitsanforderungen erfüllen.

Zur Zeit werden hauptsächlich zwei fotometrische Verfahren eingesetzt. Die Atomabsorption-Spektroskopie dient zum Nachweis und zur Konzentrationsbestimmung des Quecksilberdampfes, bei dem die absorbierte Wellenlänge sowie die Stärke der Absorption gemessen wird. Bei der Atomfluoreszenz-Spektroskopie handelt es sich um ein physikalisch-chemisches Verfahren, welches auf der besonderen Eigenschaft der Quecksilberatome basiert, dass sie bei Anregung mit UV-Licht bei einer Wellenlänge von 253,7 nm fluoreszieren. Diese beiden Verfahren beinhalten jedoch einige Nachteile. Die Probleme liegen nicht nur bei der technischen Realisierung, z. B. Lichtquelle, Temperaturdrift, sondern auch in der Querempfindlichkeit mit anderen Werkstoffen, z. B. Ozon, und aromatischen Kohlenwasserstoffen.

Für die Anwendung der Schnellanalytik wird ein miniaturisierter Quecksilbersensor entwickelt. Dieser Sensor arbeitet nach dem sog. Amalgam-Verfahren [3].

## Keywords

Sensoren, Sensorchip, Quecksilber, Miniaturisierung, MAK-Wert, Umwelt

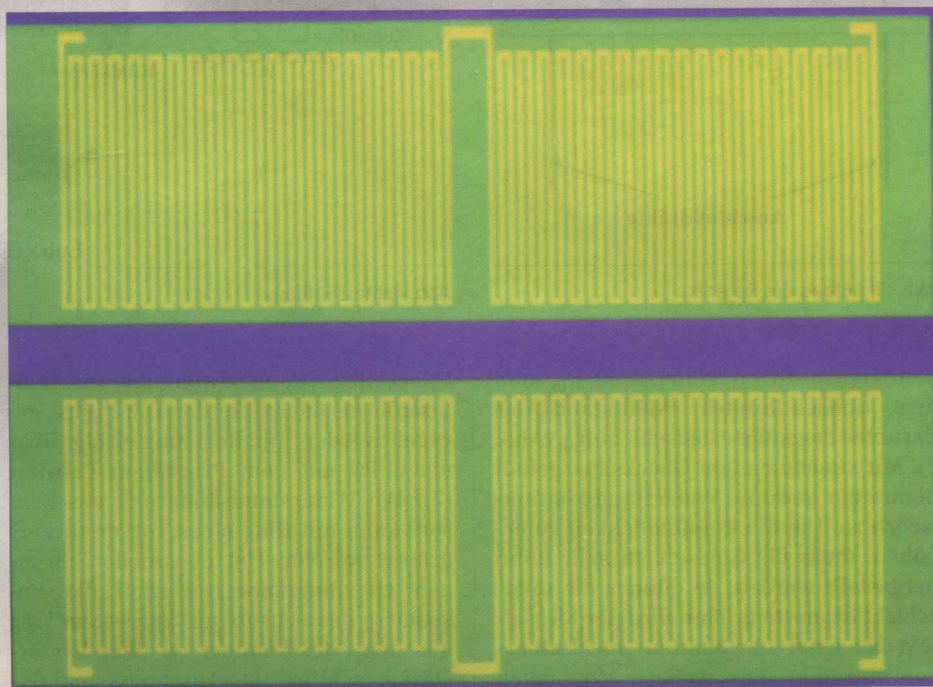


Abb. 1: Mäanderförmige Goldstruktur auf Siliziumnitridmembrane.

Es ist bekannt, dass Quecksilber in Verbindung mit Gold Amalgam bildet. Diese Eigenschaft kann genutzt werden, um Quecksilberatome zu detektieren und die Konzentration des Quecksilbers zu ermitteln [4]. Die Entstehung von Amalgam führt zu einer elektrischen Widerstandsänderung in der Goldschicht. Diese Widerstandsänderung wird über eine auf dem Sensorchip integrierte Messbrücke direkt ermittelt. Aufgrund der hochintegrierten Form können solche Quecksilber-Sensoren in ein kleines, kompaktes, mobiles Handmessgerät eingesetzt werden, das direkt die Konzentration des Quecksilbers anzeigt. Aufgrund des geringen Stromverbrauches der integrierten Komponenten, kann dieses Messgerät sogar über mehrere Stunden mit Batterien betrieben werden.

## Sensoraufbau und Funktionsweise

Der Sensor hat eine Abmessung von 2mm x 2mm und besteht aus vier mäanderförmigen Goldschichten, die eine Schichtdicke von 40nm haben (Abb. 1). Die Hg-sensitiven Goldschichten weisen eine sehr große Temperaturabhängigkeit auf, da die durch Temperaturfluktuationen der Umgebung hervorgerufene Widerstandsänderung wesentlich größer

ist, als der Messeffekt durch die Amalgambildung. Um den Messeffekt zu verdoppeln und alle parasitären Effekte zu kompensieren, sind die Goldschichten zu einer Messbrücke miteinander elektrisch verbunden [5]. Die Goldschichten befinden sich auf einem Siliziumwafer. Sie sind sehr nah zueinander positioniert. Dadurch wird eine gleichmäßige Temperatur der Mess- und Referenzwiderstände garantiert.

Durch die Begasung des Sensors mit Quecksilberdampf ändert sich der elektrische Widerstandswert der Goldschichten in Folge der Amalgambildung. Der gesamte Widerstand der Goldschicht setzt sich aus einer Parallelschaltung von

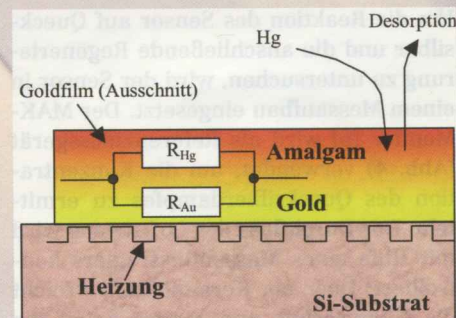


Abb. 2: Schematische Darstellung der Goldschicht in Kontakt mit Hg.

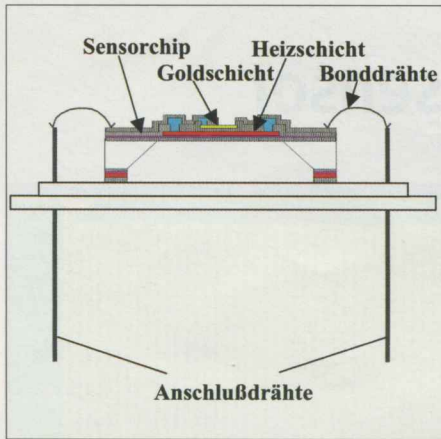


Abb. 3: Aufbau des Sensors.

dem Hg-sensitiven Widerstand  $R_{Hg}$  und dem unbeeinflussten Widerstand der darunter liegenden Goldschicht  $R_{Au}$  (Abb. 2). Mit zunehmendem Quecksilbergehalt nimmt der gesamte Widerstand kontinuierlich zu. Um die Empfindlichkeit zu erhöhen, muss die Goldschicht sehr dünn hergestellt werden. Je dünner die Goldschicht ist, desto größer wird der Messeffekt bei einer bestimmten Quecksilberkonzentration. Für weitere Messungen muss die Goldschicht wieder regeneriert werden. Die Eigenschaft, dass Quecksilberatome ab etwa 150°C aus der Goldschicht „ausgasen“, sorgt für die Regeneration des Sensors. Dieser Regenerationsprozess wird durch eine direkt unter der Goldschicht liegende Heizstruktur realisiert. (Abb. 2) Bei der Regenerierung wird eine Spannung an den Heizwiderstand angelegt. Durch die hinzugefügte elektrische Leistung wird der Sensor auf mehr als 150°C aufgeheizt, bis das Quecksilber komplett aus dem Sensor ausgetrieben wird. Somit kehrt quasi der ursprüngliche Zustand des Sensors wieder zurück.

Der komplette Sensor wird in der Silizium-Mikromechanik aufgebaut. Die Goldschichten und die Heizung sind über Bonddrähte mit dem Sensorsockel verbunden. (Abb. 3)

### Messaufbau

Um die Reaktion des Sensor auf Quecksilber und die anschließende Regenerierung zu untersuchen, wird der Sensor in einem Messaufbau eingesetzt. Der MAK-Monitor [6] wird als Referenzmessgerät (Abb. 4) verwendet, um die Konzentration des Quecksilberdampfes zu ermitteln. Der Durchfluss des Luftstroms wird mit Hilfe eines Massenflussreglers kontrolliert. Über ein Keramikfilter streicht die Kalibrierluft und nimmt dabei die durch das Filter diffundierende Quecksilberatome auf. Die Konzentration des

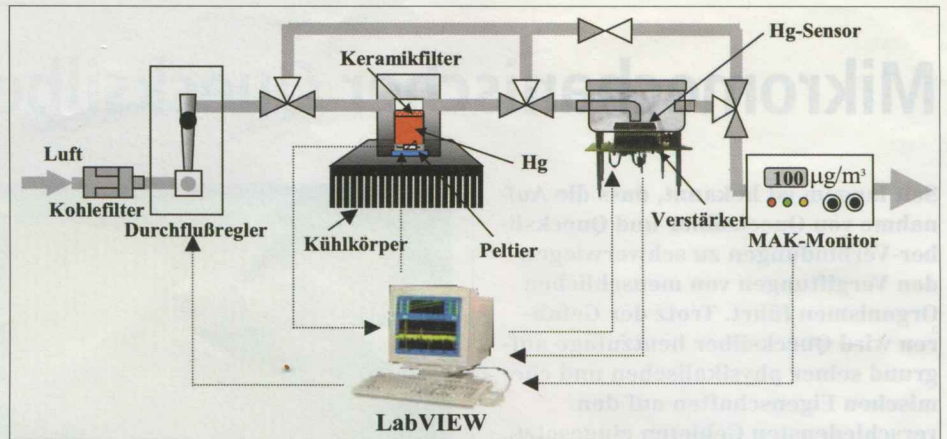


Abb. 4: Messaufbau.

Quecksilbers kann sowohl über die Temperatur als auch über den Durchfluss geregelt werden. Die Regelung erfolgt über einen PC mit dem Programm Labview [7]. Die Widerstandsänderung des Sensors kann mit Hilfe eines Vorverstärkers erfasst werden. Um eventuelle Störungen zu minimieren, werden die Anschlüsse des Sensors auf kürzestem Weg aus dem Messkammer zu dem Vorverstärker geführt. Das Ausgangssignal des Verstärkers wird entweder mit einem PC oder mit einem analogen Schreibgerät aufgezeichnet.

### Ergebnisse

Die Daten werden jeweils für die Mess- und Regenerationsphase erfasst. In der Messphase wird ein Luftstrom mit einer konstanten Quecksilberkonzentration über den Sensor geschickt. Die Widerstandsänderung der Goldschicht steigt stetig mit der Zeit bis zu einem Endwert, bei dem eine Sättigung der Quecksilberatome in der Goldschicht eintritt. Die Steigung der Widerstandsänderung hängt von der Quecksilberkonzentration ab. Je größer die Konzentration ist, desto schneller steigt die Widerstandsänderung. Im Abb. 5 wird die Widerstandsänderung der Goldschicht bei einer Konzentration von 100 µg/m<sup>3</sup> Hg (MAK-Wert) in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt. Der Messeffekt ist deutlich zu erkennen. Am Anfang der Messung steigt die Messkurve schnell an. Die Steigung nimmt dann langsam bis zur Sättigung ab. Nach etwa fünf Stunden ist die Sättigung erreicht. Die maximale Widerstandsänderung beträgt etwa 3,4 %.

Nach der Messung erfolgt die Regenerierung des Sensors bei etwa 150°C. Über den Sensor wird Reinluft mit einem konstanten Durchfluss von z. B. 700ml/min umströmt. Der Quecksilberanteil, der in dem Heizvorgang ausgetrieben wird, kann mit der Hilfe der Ab-

luft aus der Messkammer mit dem MAK-Messgerät ausgewertet werden. In Abb. 6 wird diese von dem MAK-Messgerät erfasste Konzentration über die Zeit der Regeneration aufgezeigt. Vor der Regeneration beinhaltet der Luftstrom bei der Zimmertemperatur kein Quecksilber. Mit steigender Temperatur wird die Amalgamverbindung im Gold aufgebrochen und die Konzentration am Ausgang steigt. Ab einem bestimmten Zeitpunkt sinkt die Konzentration allmählich. Das zeigt, dass der Anteil des Amalgams im Gold abnimmt. Nach etwa einer Stunde ist das Quecksilber in der Goldschicht abgebaut. Die Goldschicht ist also wieder frei vom Amalgam. Der Sensor steht damit für die nächste Messung zur Verfügung. Die Höhe des Wendepunktes und die Dauer der Regeneration hängt nicht nur von der Menge der in Gold aufgenommenen Quecksilberatome ab. Er hängt auch von der Goldschichtdicke und der Temperatur bei der Regenerierung ab. Es gilt, je dünner die Goldschicht ist und je höher die Temperatur ist, desto schneller wird der Sensor regeneriert.

### Zusammenfassung

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass der Quecksilbersensor in dieser Form für eine Messung in einer Umgebungsluft prinzipiell geeignet ist. Bei einer Quecksilberkonzentration um den MAK-Wert zeigt der Sensor reproduzierbare Messeffekte. Es fällt auf, dass der Sensor recht schnell auf eine Konzentrationsänderung von Quecksilber in der Umgebungsluft anspricht. In der Praxis ist es nicht notwendig, dass die Messung bis zur Sättigung durchgeführt wird. Dadurch ist eine lange Regenerationsphase nicht erforderlich.

Die extrem dünne Struktur der Goldschicht verhindert einen eventuellen Memoryeffekt bei den mehrfachen Mess- und Regenerierungsvorgängen. Durch

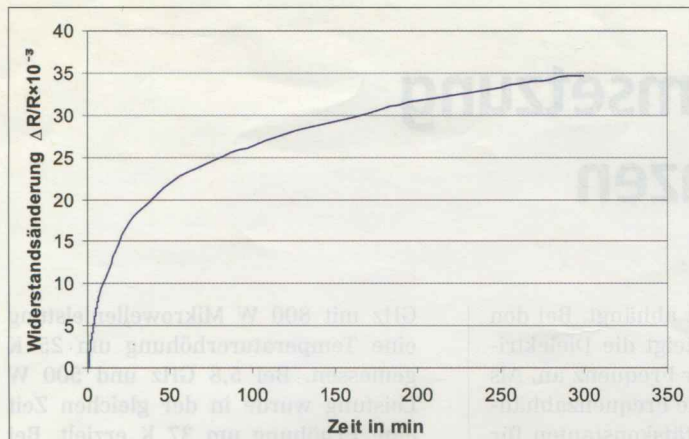


Abb. 5: Widerstandsänderung der Goldschicht bei einer Konzentration von 100 µg/m³ Hg.

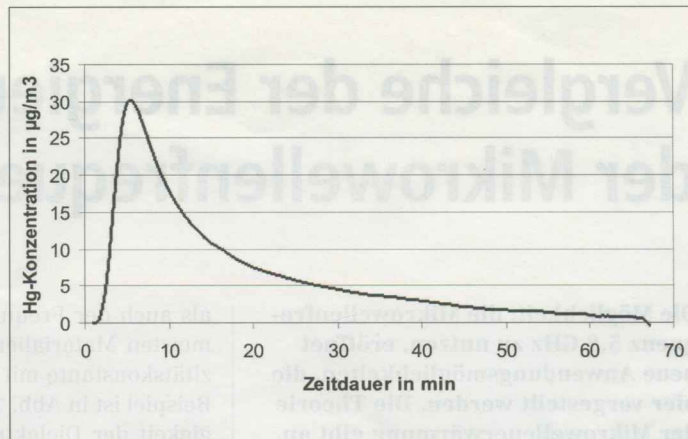


Abb. 6: Regenerationsphase des Sensors.

den kompakten Aufbau des Sensors kann der Heizvorgang in der Regenerierungsphase mit geringer Energie durchgeführt werden. Dies ist die Grundlage für ein Quecksilberhandmessgerät im mobilen Einsatz.

#### Literatur

- [1] Langan, D. C., Fan, P. L., Hoos, A. A.: The use of mercury in dentistry: a critical review of the recent literature. J Am Dent Assoc 115 (1987), 867-879.
- [2] Mayer, R., „Zur Toxizität von Quecksilber und/oder Amalgam“ Dtsch Zahnärztl Z 35 (1980), 450-456.

- [3] McNervey, J. J.; Busseck, P. R.; Hanson, R. C. "Mercury Detection by Means of Thin Gold Films", Science 178 (1972), 611-612.
- [4] Braeker, G. Wiegleb, G. Winter, L. „Miniaturisierter Gassensor zur Messung von Quecksilberkonzentration“, TÜ, Bd37 (1996) Nr. 9, 21-23
- [5] K. Eden, K. Schambach, G. Wiegleb, „Sensorelement und Verfahren zur quantitativen Erfassung von Quecksilber“ Patentanmeldung 100 09 969.6
- [6] From Seefelder messtechnik
- [7] From National Instruments

#### Die Autoren

Dipl.-Ing. Kwan Schambach  
 Prof. Dr. Klaus Eden  
 Prof. Dr. Klaus Schumacher  
 Prof. Dr. Gerhard Wiegleb

FH Dortmund  
 Sonnenstr. 96  
 44139 Dortmund  
 Tel.: 0179/1350201  
 schambach@itlab.iuk.fh-dortmund.de