Detektion schädlicher Gase mithilfe eines vernetzten Mehrpunkt-Gassensorsystems?

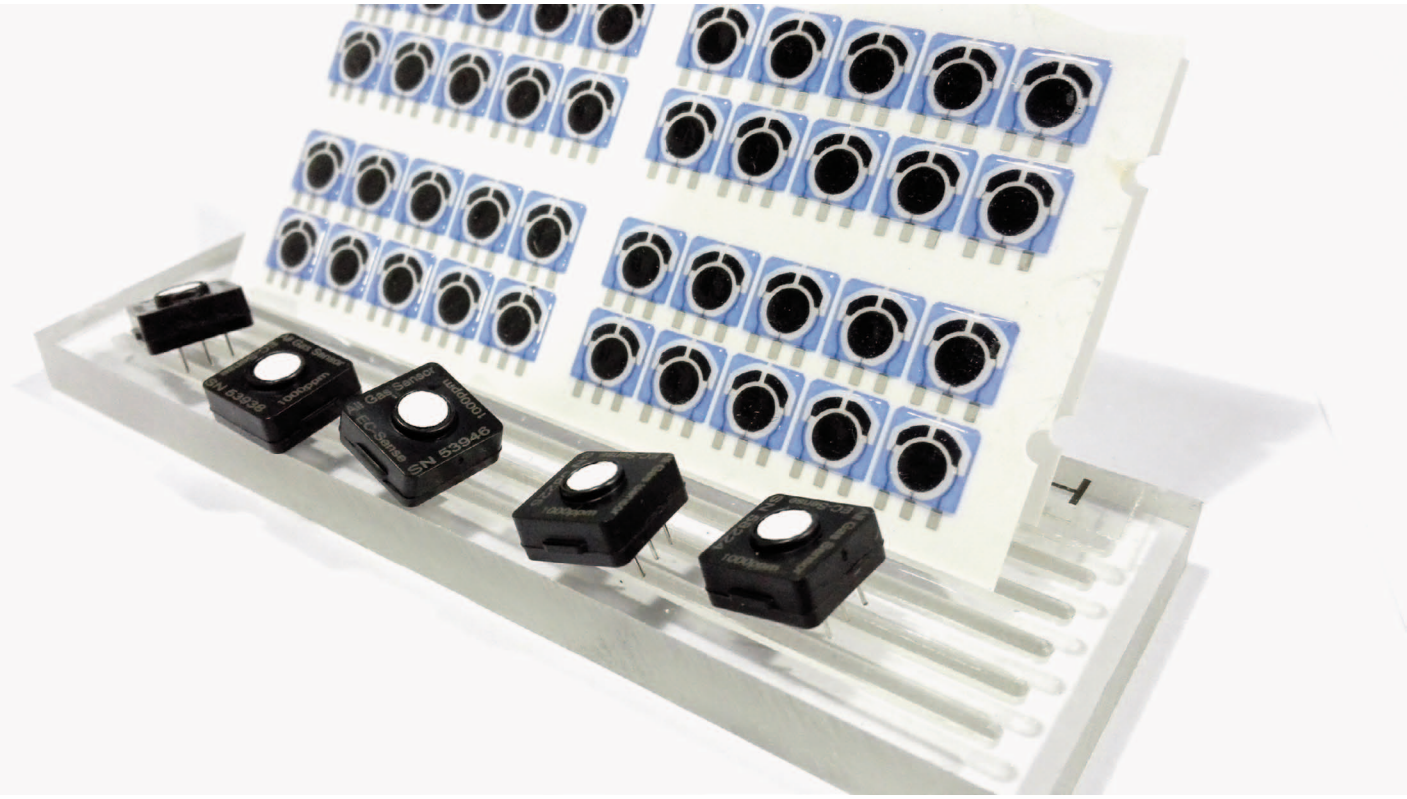

Bild 1: ES1-Sensoren zusammen mit den siebgedruckten Sensoreinheiten

Fertigmodule mit Feststoffelektrolyt Gassensoren: Emissionsmessungen im städtischen Umfeld dank höchst zuverlässiger, langlebiger elektrochemischer Gassensoren, die in Kombination mit rauscharmer digitaler Elektronik Veränderungen der Gaskonzentration von weniger als 1 ppm erfassen.

Industrieabgase führen zu hohen Konzentrationen schädlicher Gase

Ein erhöhter oder veränderter Atemwegswiderstand kann zu schwerwiegenden Gesundheitsprobleme führen. Diese können sich, beispielsweise bei stetiger Aussetzung schädlicher Gase über einen langen Zeitraum, über die Jahre hinweg stetig verstärken oder aufgrund hoher Schadgaskonzentrationen aus einer bestimmten Quelle auch plötzlich auftreten. Die Zahl der als schädlich erachteten Gase, die irreversible Schädigungen des Atemwegswiderstands hervorrufen können, ist groß. Zu den schlimmsten Schadgasen gehören aber CO, HCHO, NO_2, flüchtige organische Verbindungen (VOC), H_2S, NH_3, HF, Cl_2 und CLO_2. Der zeitgewichtete Durchschnittswert für die maximale Arbeitsplatzkonzentration (TVL-TWA) dieser Gase wird auf Grundlage der erlaubten bzw. tolerierten Tagesdosis festgelegt und dient als guter Richtwert dafür, wie gut die für die Detektion schädlicher Gase benötigten Sensoren sein müssen.

Grenzen elektrochemischer Standardsensoren zur Messung von Schadstoffemissionen

Elektrochemische Sensoren kommen in zahlreichen Anwendungen zum Einsatz: von der Automobilindustrie über die Arbeitssicherheit bis zur Emissionsüberwachung in Industriebetrieben. Typisch für solche Anwendungen sind Gaskonzentrationen ab 1 ppm. Ein klassischer elektrochemischer Sensor besteht aus einem Flüssigelektrolyt und zwei bis vier Elektroden zur Erfassung und/oder Steuerung des Stromflusses während der Gasexposition. Für den Betrieb und die Lebensdauer der Zelle ist aufgrund des Flüssigelektrolyts eine robuste, mechanischen Bauweise wesentlich. In den vergangenen 20 bis 30 Jahren haben sich einige robuste elektrochemische Nasszellen zum Standard entwickelt, beispielsweise die 4er-Serie (mit einem Durchmesser von 20 mm) für tragbare Gasanalysegeräte und die 7er-Serie (mit einem Durchmesser von 32 mm) für stationäre Gasanalysegeräte. Die mechanischen Einschränkungen von Flüssigelektrolytsensoren sowie Bedenken hinsichtlich leckender Zellen und toxischer Metalle reduzieren jedoch die Anzahl der möglichen Einsatzgebiete – insbesondere, weil sich umwelt-, größen- und preisbezogene Fragen stellen.

Pewatron AG
www.pewatron.com

Feststoffelektrolytsensoren: Technologie und Bauweise

Feststoffelektrolytsensoren (SPE) sind hinsichtlich Bauweise und Größe flexibel, da sie keine Flüssigelektrolyte enthalten (siehe Bild 1). Das Konzept einer elektrochemischen Trockenzelle, die auf einem Feststoffelektrolyt basiert, stellt nicht nur traditionelle Gassensoren mit ihren bauartbedingten Einschränkungen in den Schatten, sondern eröffnet auch neue Anwendungsgebiete für elektrochemische Gassensoren im Allgemeinen. Sie bieten auch neue Möglichkeiten für die Detektion schädlicher Gase, die akute und chronische Gesundheitsprobleme hervorrufen können.

Als Basis einer elektrochemischen Trockenzelle dient ein Polymer, wobei die in die Polymerschicht eingebettete Chemie (saure Lösung) für die elektrochemischen Reaktionen sorgt. Dies ermöglicht eine innovative neue Zellbauweise. Ein Beispiel für ein derartiges neues Design ist in Bild 1 zu sehen. Der ES1 gehört zu den kleinsten elektrochemischen Sensoren der Welt. Die Zellgröße des ES1 wurde in alle Richtungen reduziert, sodass kleinere und kompaktere Gasanalysegeräte gebaut werden können (Bild 2). Diese kompakten und eigenständig verwendbaren Zellen lassen sich in Mehrpunktdetektionssystemen zur städtischen Emissionsüberwachung einsetzen, wo schädliche Abgase, beispielsweise aufgrund von hohem Verkehrsaufkommen, ein Gesundheitsrisiko für die Bevölkerung darstellen. Die Sensoren können zudem in Kombination mit einer intelligenten Belüftung für verschiedene Anwendungen in der Landwirtschaft genutzt werden, wo hohe Konzentrationen von H_2S und NH_3 auftreten können. Auch zum Aufspüren potenzieller Quellen von Schadgasemissionen erfreuen sich die Sensoren großer Beliebtheit. Dazu werden die Sensoren mit der Elektronik auf Drohnen montiert, die innerhalb kürzester Zeit große Flächen überprüfen können.

Bild 2: Beispiele für Gasanalysegeräte, die mit der ES1-Sensorplattform arbeiten.

Liste detektierbarer Gase

Die Liste der mit der SPE-Technologie detektierbaren Gase ist lang. Die erste Generation der ES1-Gassensoren wurde für die Abgasregelung und die Überwachung von Gasen wie O_2, HCHO, CO, NO_2, H_2S, H_2 und flüchtigen organischen Verbindungen (VOC) entwickelt. Die nächste Generation, die derzeit entwickelt und auf ihre Herstellbarkeit hin getestet wird, umfasst auch Lösungen für NH_3 und andere Gase. Die große Zahl detektierbarer Gase und die Bauweise des Sensors machen das Produkt zum idealen Bestandteil von elektronischen Nasen oder kleinen batteriebetriebenen Analysegeräten für die Leckerkennung. Im Folgenden konzentrieren wir uns auf den Sensor ES1 NO_2 und beschreiben detailliert dessen Funktions- und Bauweise sowie die neu entwickelte digitale Elektronik, die Stabilität und eine sehr hohe Signalauflösung gewährleistet.

NO_2-Überwachung mit Mehrpunktsystemen

Stickstoffdioxid (NO_2) ist ein toxisches Gas – es ist nicht nur umweltschädlich, sondern durch die Erhöhung des Atemwegwiderstands auch eine Bedrohung für die menschliche Gesundheit. Der menschliche Geruchssinn kann NO_2 bis zu einer Konzentration von 40 ppb wahrnehmen. Nach einigen Minuten gewöhnt sich die Nase allerdings an den Geruch und kann dann höhere, potenziell gefährliche NO_2-Konzentrationen nicht mehr riechen bzw. feststellen. Die behördlichen Vorschriften sehen einen maximalen kurzzeitigen NO_2-Expositionsgrenzwert von 5 ppm und einen Arbeitsplatzgrenzwert von gerade einmal 0,3 ppm vor. Der Arbeitsplatzgrenzwert (AGW) gibt den Grenzwert an, bei dem bei einer achtstündigen Exposition über einen Arbeitstag hinweg keine Gefährdung zu befürchten ist. In einigen Ländern und Städten stellt die Einhaltung dieser niedrigen Werte eine echte Herausforderung dar. Noch schwieriger ist es jedoch, diese auf zuverlässige Weise zu messen. Als bestmögliche Lösung für dieses Problem gilt im Allgemeinen der Einsatz zahlreicher kleiner autonomer Niedrigstrom-Analysepunkte in einem Netzwerk. So lässt sich aus vier oder mehr unabhängigen Gasmesspunkten, die auf unterschiedlichen Höhen und in verschiedenen Positionen zum Sensorwerkstoff (horizontal oder vertikal zum Gasstrom) angebracht sind, eine NO_2-Messstation aufbauen. Damit kann man NO_2-Konzentrationsprofile als Funktion der vertikalen Position bestimmen und zusätzliche Informationen zum Strömungsverlauf erfassen. Räumlich gesehen, können die Sensoren über ein großes Gebiet verteilt werden, die zum Beispiel potenzielle Schwerpunkte (Straßen und städtische Siedlungen) sowie mögliche NO_2-Quellen (Kraftwerke von Stromversorgern) umfassen.

Die SPE-Technologie

erlaubt jedoch Sensorausführungen, die auf einer Anzahl Parameter, etwa Lebenszeit und Stabilität, basieren. Sensitivität und Reaktionszeit sind ebenfalls mögliche Parameter, die beim Sensordesign berücksichtigt werden können, damit die Sensoren den Anforderungen einer bestimmten Anwendung entsprechen. Die physikalischen Parameter des elektrochemischen NO_2-Sensors ES1 ermöglichen autonome Dauermessungen, beispielsweise die Überwachung der Luftverschmutzung. Auch wegen der geringen Abmessungen (12,5 × 11,5 × 4,5 mm) ist die mechanische Ausführung der Sensoreinheit gut für autonome Anwendungen geeignet. Die geringe Größe macht den ES1 zum weltweit kleinsten kommerziell verfügbaren elektrochemischen Sensor. Für die Entwicklung robuster und kleiner Transmitter bietet dies offensichtliche Vorteile.

Aufbau des Sensors

Die Basis für die planare Dreielektrodenanordnung des Sensors sind Aluminiumoxidkeramiksubstrate (Bild 1). Der Dreielektrodensensor selbst (d. h. Arbeits-, Gegen- und Referenz-Elektrode) besteht aus nicht-toxischen Metallkontakten und Polymerschichten (Aktiv- und Schutzschichten), die per Siebdruck in einer geordneten

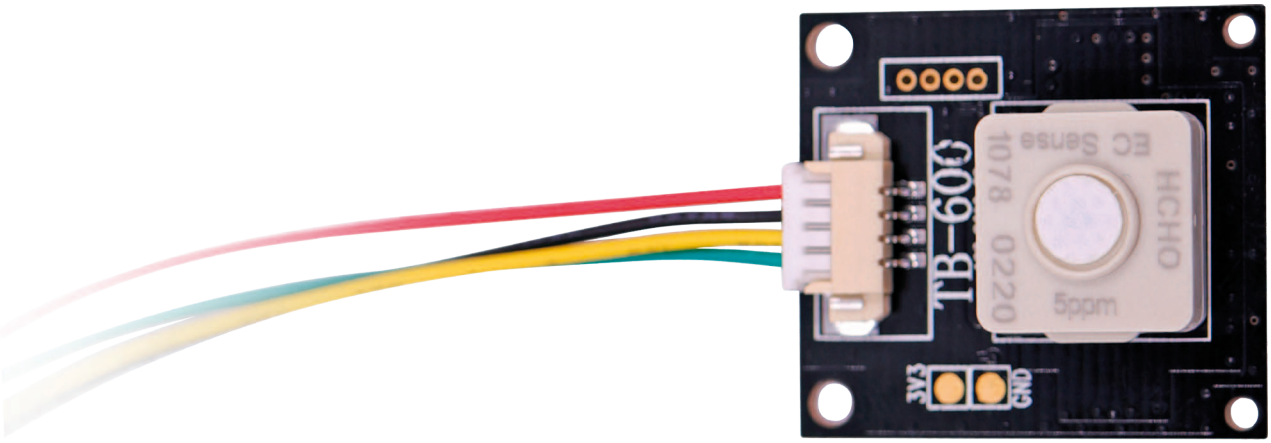

Bild 3: Beispiel einer ES1-HCHO-TB600-Lösung, die kleinste nachweisbare HCHO-Konzentrationen von unter 10 ppb ermöglicht.

und geschichteten Struktur auf die Keramik aufgebracht werden. NO_2 ist ein starker Elektronenakzeptor. Aus diesem Grund ist es notwendig, dass die chemischen Eigenschaften des Elektrolyts über die polymere Elektrolytschicht eines Sensors hinweg und auch zwischen den Sensoren einer Charge homogen sind. Die Siebdrucktechnologie ist zwar für die Massenproduktion gut geeignet, die polymere Elektrolytschicht bleibt jedoch der Schlüsselfaktor, um auch bei großen Produktionsvolumen Uniformität zu erreichen.

Polymermatrix

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die Polymermatrix, in die der Elektrolyt eingebettet ist. Die Polymerschicht kann kein aktiver Teil der Elektronik sein, nur der Elektrolyt ist aktiv. Die vollständige Reaktion im NO_2-Sensor ist bekannt:

$NO_2 \dashrightarrow NO + ½ O_2$

die dazwischenliegenden Reaktionen auf der Arbeits- und der Gegenelektrode (welche die Bildung von Wasser beinhalten) sind komplex und müssen durch die Konzentration und den pH-Wert des sauren Elektrolyts gut abgestimmt werden. Ein zu starker Elektrolyt kann die Lebenszeit des Sensors verkürzen oder ihn destabilisieren, wenn er über lange Zeit NO_2 ausgesetzt ist.

Hohe Nullpunktstabilität

Der NO_2-Sensor ES1 zeichnet sich durch eine hervorragende Betriebsdauer (> 3 Jahre) und Nullpunktstabilität (Nullpunktdrift < 0,1 ppm) aus. In Tests zur Langzeitstabilität bei konstanter Temperatur, aber unterschiedlicher relativer Feuchte (0 bis 95 % rF) wurden mit hochauflösender Elektronik, Rauschfilterung und Mittelung 6-Sigma-Grenzen für die Stabilität unter 0,1 ppm bestimmt. Der Sensor ist für einen breiten Temperaturbereich geeignet (–40 °C bis 50 °C), Gleiches gilt für Feuchte (10 % bis 95 % rF) und Druck (800 hPa bis 1200 hPa). Selbst bei sehr niedrigen Temperaturen von ca. -40 °C entspricht die Sensorsensitivität immer noch mindestens einem Drittel des entsprechenden Wertes bei Normaltemperaturen von mehr als 0 °C. Die Querempfindlichkeit gegenüber anderen Gasen, beispielsweise NO, CO und CO_2, geht gegen Null.

Rauscharme Elektronik

Das Modul ES1-TB600 (Bild 3) wurde entwickelt, um einen beliebigen ES1-Sensor mit rauscharmer Elektronik zu kombinieren, die den vom Sensor abführenden Stromfluss regelt. Die TB600-Elektronik gibt über eine serielle 16-Bit-Schnittstelle mit UART digitale Signale aus, wodurch der Endkunde das Modul ES1-TB600 beliebig mit Standardleistungselektronik für Steuerungen und Maschinenschnittstellen kombinieren kann. Jedes ES1-TB600-Modul wird individuell kalibriert. Die Kalibrationsdaten werden auf der TB600-Elektronik gespeichert. Jede Sekunde stellt das Modul ein Ausgabesignal zur Verfügung. Durch die hohe und stabile Signalauflösung des Sensormoduls ES1-TB600 lassen sich beispielsweise kleinste nachweisbare Konzentrationen von < 100 ppb für Standardgase und < 10 ppb für Spezialgase wie HCHO feststellen, bei denen der zeitgewichtete Durchschnittswert für die maximale Arbeitsplatzkonzentration (TVL-TWA) sehr niedrig ist.

Messbereiche

Das NO_2-Gassensormodul ES1-TB600 ist für drei unterschiedliche Messbereiche verfügbar. Die Messbereiche von 0 bis 50 ppm und von 0 bis 100 ppm werden für die städtische Abgasüberwachung mit mehreren Messpunkten (z. B. in Parkhäusern) sowie für andere Anwendungen mit begrenzten Platzverhältnissen wie die Atemluftanalyse genutzt. Die Version von 0 bis 1000 ppm kommt zumeist bei der industriellen Sicherheitsüberwachung, beispielsweise bei der Stromerzeugung, zum Einsatz, die einen Schwerpunktbereich für die Überschreitung der NO_2-Grenzwerte darstellt.

Typische Anwendungsbeispiele

Aufgrund der Chemie und der Fähigkeit, die Elektronen von den Gasmolekülen zu trennen, lassen sich SPE-basierte Gassensoren den Bedürfnissen zahlreicher verschiedener Gase anpassen. Sie eignen sich deshalb für unterschiedlichste Anwendungen. Ein VOC-Sensor (auch All-Gas-Sensor genannt) kann beispielsweise zusammen mit einem CO_2-Sensor für die Messung der Gasqualität in Innenräumen eingesetzt werden – eine Anwendung, die zunehmend an Bedeutung gewinnt. Neben Sensoren in einem Netzwerk kommen hier auch Sensorausführungen zum Einsatz, bei denen Smartphones, Tablets oder andere Drahtlosgeräte als Plattform für die Messung der Luftqualität dienen. Die Hauptkriterien für Sensoren zur Messung der Luftqualität in Innenräumen sind Stabilität und niedrige Drift. Beide Kriterien erfüllt das VOC-Sensormodul ES1-TB600. Des Weiteren eignet sich das Sensormodul bestens für die Atemluftanalyse bei medizinischen oder anderen Anwendungen. Seine Reaktionszeit kann so gestaltet werden, dass eine sehr schnelle Erkennung von Geruchsbildung, Düften oder Alkohol möglich ist.

Ausblick

Da die Schichten jeweils auf ein Trägersubstrat gedruckt werden, ist die SPE-Technologie gut für die Massenproduktion geeignet. Diese für die Gassensorbranche neue Technologie ermöglicht zusätzliche Anwendungen, beispielsweise in Haushaltsgeräten und als besonderes Beispiel in intelligenten Klimaanlagen für die Viehhaltung, wo NH_3- und H_2S-Konzentrationen so tief wie möglich gehalten werden müssen. Mit dem neuen Konzept ist der Stromverbrauch zudem so niedrig, dass für Produktentwicklungen auf Basis des SPE-Gassensormoduls ES1-TB600 der Batteriebetrieb sowie Remote-Anwendungen, für die eine lange Batterielaufzeit gewährleistet sein muss, kein Problem mehr darstellen. Weil sich die Technologie einfach auf hohe Volumina aufskalieren lässt, kann sich die ES1-TB600-Plattform auch preislich problemlos mit anderen Gassensortechnologien (beispielsweise MOS-Gassensoren) messen. ◄