

Kalibriergasgenerator mit coulometrischer Überwachung

Jens Zosel¹, Anne Müller¹, Martin Novak², Gregor Hommes², Michael Mertig^{1,3}

¹*Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik Meinsberg e.V., Waldheim, Deutschland*

²*SKAN AG, Allschwil, Schweiz*

³*Physikalische Chemie, Technische Universität Dresden, Dresden, Deutschland*

Kontakt: jens.zosel@ksi-meinsberg.de

Einleitung

Substanzen, die in Gasgemische in nur sehr geringen Konzentrationen (0 ... 1000 ppmv) eingebracht werden sollen, und sich aus Flüssigkeiten verdampfen lassen, werden immer dann prozessnah in einen Trägergasstrom eingebracht, wenn Kondensation, Sorptionsprozesse oder deren eingeschränkte Stabilität einer prozessfernen Präparation und anschließenden Lagerung in Druckgasbehältern entgegenstehen. Bei solchen Substanzen handelt es sich zum Beispiel um Wasser, Wasserstoffperoxid (WP), verschiedene Kohlenwasserstoffe wie Ethanol und Aceton oder auch Precursoren für die Atomlagenabscheidung bzw. andere Abscheideprozesse. Die Einstellung präziser Konzentrationen dieser mittels Verdunstung oder Verdampfung eingebrachten Substanzen im unteren ppmv-Bereich ist meist nur mit eingeschränkter Genauigkeit möglich und wird deshalb häufig mit Gassensoren kontrolliert oder geregelt.

Für die Einbringung von Dämpfen in Gasgemische werden bislang verschiedene Verfahren in Form spezieller Vorrichtungen technisch genutzt, die fast immer für eine bestimmte Substanz optimiert worden sind. Diese beruhen auf der Injektion der Flüssigkeit in das Trägergas [1-4] oder umgekehrt der Injektion des Trägergases in die zu verdunstende Flüssigkeit [5]. Deutlich seltener werden Verfahren genutzt, bei denen der Dampf durch Verdunstung, beispielsweise über eine fließende Grenzfläche [6] oder durch eine mikroporöse Membran [7] bereitgestellt wird. Die genannten Verfahren weisen verschiedene Einschränkungen im Hinblick auf den einstellbaren Gasvolumenstrom, die Dampfkonzentration bzw. deren Genauigkeit und Überprüfbarkeit auf. Insbesondere für die Einstellung definierter Konzentrationen an gasförmigem WP im ppmv-Bereich ist wegen dessen Neigung zum Zerfall in der Gasphase noch kein Verfahren verfügbar, das die heute bestehenden Anforderungen an Genauigkeit und Langzeitstabilität erfüllt.

Der im folgenden beschriebene Kalibriergasgenerator mit coulometrischer Überwachung ist für diese Applikation vorgesehen und ermöglicht die langzeitstabile und rückführbar überprüfbare Einstellung geringer Dampfkonzentrationen im ppbv/ppmv-Bereich in Trägergasen bei Volumenströmen bis 2 Liter pro Minute (bei Normbedingungen, slm). Bei diesem System wird die entsprechende Flüssigkeit durch mehrere membranfreie unbewegte Grenzflächen, die konsekutiv vom Trägergas überströmt werden, verdunstet. Diese Verdunstung erfolgt bei hochpräzise eingestellter Grenzflächentemperatur bis zur vollständigen Ausbildung des thermodynamischen Gleichgewichtes.

Methoden und Materialien

Wie in Abb. 1 schematisch und fotografisch dargestellt, besteht der neu entwickelte Kalibriergasgenerator aus vier Einheiten, vorgesehen für die Gasversorgung (E1), Gleichgewichtsverdunstung (E2), die Kontrolle der eingestellten Dampfkonzentration (E3) und die Geräteelektronik zur Steuerung der Einzelkomponenten und Datenerfassung (E4). Die Gasversorgung E1 bezieht das Trägergas aus einer Druckgasversorgung und bietet in einem Bypass die Möglichkeit, dieses Gas durch einen O₂-Absorber zu führen, der an seinem Ausgang einen konstanten Sauerstoffpartialdruck von $p(\text{O}_2) \approx 10$ ppbv sichert. Danach wird das Trägergas über zwei Masseflussregler (MFC) durch eine Verdünnungsleitung bzw. durch die Verdunstungseinheit E2 geleitet. Für die in diesem Beitrag gezeigten Resultate wurde N₂ als Trägergas gewählt. Der Generator ist jedoch auch für viele andere Gase und Gasgemische geeignet.

E2 enthält in einem gasspülbaren Gehäuse drei zylindrische Behälter, die in je drei Einzelkompartimente unterteilt sind. Diese Behälter weisen Anschlüsse für die Zu- und Abführung von Trägergas auf und werden in ihrer unteren Hälfte mit der zu verdunstenden Lösung gefüllt. Das Trägergas streicht dann über die nahezu ruhende Grenzfläche zwischen Flüssig- und Gasphase. Jeder Behälter ist gemäß Abb. 2 in einer separat thermostatisierbaren Kammer untergebracht, die einen flüssigen Wärmeträger enthält, der den Behälter umspült. Er wird so komplett auf einer konstanten Temperatur gehalten, die mit einer Regelbandbreite von $< \pm 2$ mK im Bereich 10 ... 30 °C einstellbar ist.

Das Trägergas durchströmt konsekutiv diese drei Behälter und sättigt sich dabei zunehmend mit dem Dampf der eingefüllten Flüssigkeit. Für den Fall, dass eine reine Flüssigkeit verdunstet werden soll, genügen prinzipiell zwei Behälter. Im Fall von binären Gemischen, die nicht proportional zu ihren Stoffmengen verdunsten, (z.B. WP/H₂O-Gemische) sind drei Behälter vorgesehen, wobei im zuerst durchströmten Behälter der Dampfdruck der schneller verdunstenden Komponente so eingestellt wird, dass im zweiten und dritten Behälter beide Komponenten im Verhältnis ihrer Konzentrationen in der Flüssigphase verdunsten.

Der zuletzt durchströmte Behälter ist für die möglichst vollständige Gleichgewichtseinstellung vorgesehen. Dazu werden die Temperaturen der zuvor durchströmten Behälter so justiert, dass das Gasgemisch am Eintritt in den zuletzt durchströmten Behälter alle zu verdunstenden Komponenten möglichst nahe am Sättigungspunkt bereits enthält, so dass im letzten Behälter eine vollständige Gleichgewichtseinstellung gewährleistet ist.

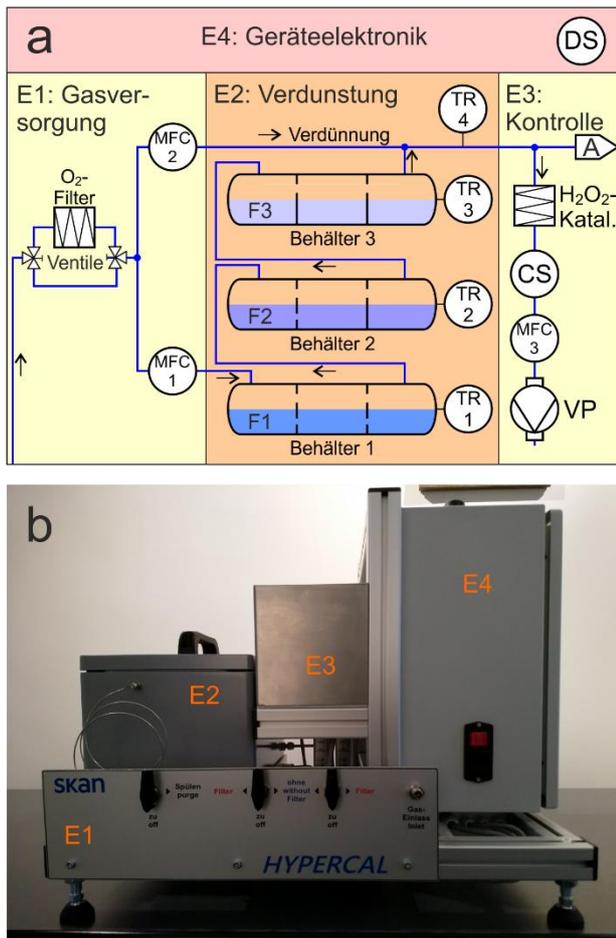


Abb. 1: a) Fließschema des Kalibriergasgenerators, A = Anwendung des Gasgemisches, CS = coulometrischer Sensor, DS = Drucksensor, Fx = zu verdunstende Flüssigkeit, MFCx = Masseflussregler, TRx = Temperaturregler, VP = Vakuumpumpe; b) Foto des Kalibriergasgenerators

Die Kontrolleinheit E3 enthält einen Festelektrolytsensor O₂-DF 28.0 (ZIROX - Sensoren & Elektronik GmbH) mit angepasster Fluidik, optimierter Heizungsregelung und selbst entwickeltem Potentiostat zur coulometrischen Strommessung für das Monitoring des eingestellten Dampfdrucks [8]. Die Eignung dieses Sensors für die langzeitstabile rückführbare Messung von Spurengaskonzentrationen sauerstoffhaltiger bzw. oxidierbarer Gase auf der Basis der Faraday'schen Gesetze wurde bereits nachgewiesen [9].

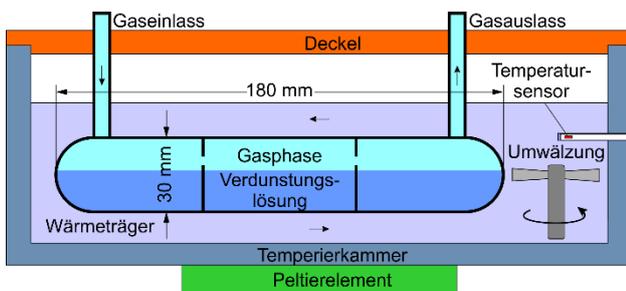


Abb. 2: Schematischer Querschnitt durch eine Thermostatkammer mit Verdunstungsbehälter gemäß Abb. 1

Das zur coulometrischen Überwachung vorgesehene Messgas wird mittels einer Vakuumpumpe aus dem Trägergasstrom mit definiertem Volumenstrom \dot{V} abgesaugt (siehe Gleichung 1). Da WP, das für die coulometrische Messung in ein sauerstoffreies inertes Trägergas wie N₂ oder Ar eingemischt wird, an der bei 750 °C temperierten Platin-Messelektrode des coulometrischen Sensors nicht vollständig umgesetzt wird, muss für dessen Nachweis noch ein Katalysator am Gaseinlass des Festelektrolytsensors eingefügt werden. In diesem zerfällt das gesamte zu analysierende WP zu Sauerstoff und Wasserdampf, so dass der anschließend gemessene Sensorstrom I ein Maß für die Analytkonzentration $c(H_2O_2)$ gemäß Gleichung (1) bildet:

$$c(H_2O_2)[ppmv] = \frac{I[\mu A]}{2 \cdot F} \cdot \frac{V_M}{\dot{V}} \quad (1)$$

wobei die Konstanten F und V_M die Faraday-Konstante bzw. das molare Gasvolumen darstellen. Nach Absaugung des Messgasstroms in die Kontrolleinheit wird das Kalibriergas zur Applikation A geleitet.

Die Geräteelektronik E4 enthält verschiedene Messwandler und eine speicherprogrammierbare Steuerung, mit der die aktiven Komponenten (Heizungen, MFC und Ventile) gesteuert und alle Messdaten aufbereitet und gespeichert werden. Neben den Temperaturen der drei Verdunstungsbehälter und der Umgebung wird auch der aktuelle Luftdruck aufgezeichnet, um aus dem aktuellen Dampfdruck die Dampfkonzentration zu berechnen.

Ergebnisse

Thermostatierung

Die Temperatursensoren für die Regelung der Behältertemperatur (PT-1000) wurden vor der Charakterisierung des Kalibriergasgenerators mit Hilfe eines zertifizierten Eichsensors kalibriert und die Regelabweichungen aufgezeichnet. In Abb. 3a ist eine Übersicht über den Temperaturverlauf bei konsekutiver Ansteuerung äquidistanter Temperaturniveaus im Regelbereich gezeigt, der die relativ kurze thermische Ansprechzeit eines Thermostats belegt. An dem in Abb. 3b dargestellten Ausschnitt aus dieser Kurve bei der Temperatur 10 °C zeigt sich, dass die gemessene Rauschamplitude des Regelsensors etwa 2 mK und die des kalibrierten Referenzsensors etwa 0,7 mK betragen. Die Amplitude der Temperaturschwankungen in einem Verdunstungsbehälter, der eine wesentlich größere thermische Trägheit als die Temperatursensoren aufweist, konnte nicht gemessen werden und liegt vermutlich unter 0,1 mK.

Die absolute Genauigkeit der Kalibrierung wird vor allem durch die Genauigkeit der Eichung des Fluke-Sensors bestimmt, die im Zertifikat mit 6 mK angegeben ist. Deshalb wurden die Kennlinien der drei Regelsensoren mit einer linearen Funktion an die Ergebnisse der Kalibrierung angepasst, die über den gesamten Regelbereich zu geringfügigen Abweichungen von max. 2 mK führen. Diese hohe Stabilität der eingeregelter Temperatur ist eine Grundvoraussetzung für die Konstanz der eingestellten Dampfdrücke.

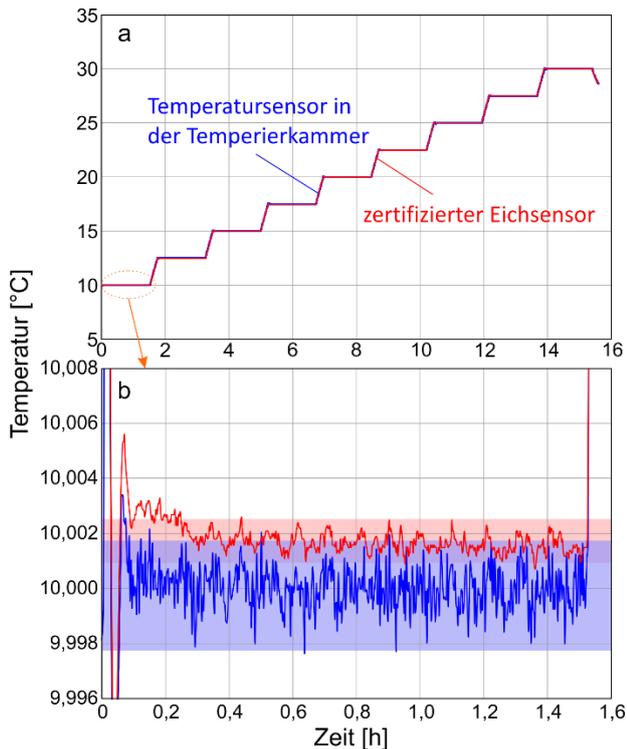


Abb. 3: Temperaturverlauf im Wärmeträger einer Thermostatkammer gemäß Abb. 2, a) gesamte Messung; b) Ausschnitt aus diesem Verlauf bei 10 °C

Wasserverdunstung

Sättigungsgrad und Konzentrationsschwankungen im Trägergas über der verdunsteten Flüssigkeit wurden am Beispiel von Wasserdampf mit Hilfe eines Taupunktspiegel-Messgerätes 373H (MBW Calibration AG) untersucht. Der in Abb. 4a als Beispiel aufgeführte Verlauf der Taupunkttemperatur am Auslass des zuerst durchströmten Verdunstungsbehälters in Abhängigkeit vom Volumenstrom des Trägergases belegt die kurze Ansprechzeit der Apparatur und des Taupunktspiegel-Messgerätes sowie den wie erwartet mit zunehmendem Volumenstrom abnehmenden Sättigungsgrad im Trägergas. Dieser ist in Abb. 4b für drei Behältertemperaturen und Volumenströme zusammengefasst dargestellt und nimmt mit beiden Parametern wie erwartet nichtlinear ab. Bei $\vartheta = 30$ °C und $\dot{V} = 2$ slm erreicht der Sättigungsgrad mit 82 % ein Minimum. Dieser Wert belegt einerseits die hohe Verdunstungseffizienz der Anordnung, da die Verweilzeit des Trägergases im Behälter bei vollständiger Befüllung mit Verdunstungslösung etwa 1 s beträgt. Andererseits bestätigt das Ergebnis auch, dass schon bei sehr geringen Volumenströmen durch einen Behälter keine vollständige Dampfsättigung bei der eingestellten Temperatur erwartet werden kann. Deshalb sind zur Sicherung dieser thermodynamisch determinierten Sättigung des Dampfes einer Flüssigkeit immer zwei Behälter notwendig, wobei der zuerst durchströmte Behälter bei einer geringfügig höheren Temperatur als der angestrebten Sättigungstemperatur gehalten wird. Die Differenz zur Sättigungstemperatur ergibt sich aus dem gemäß Abb. 4b gemessenen Sättigungsgrad.

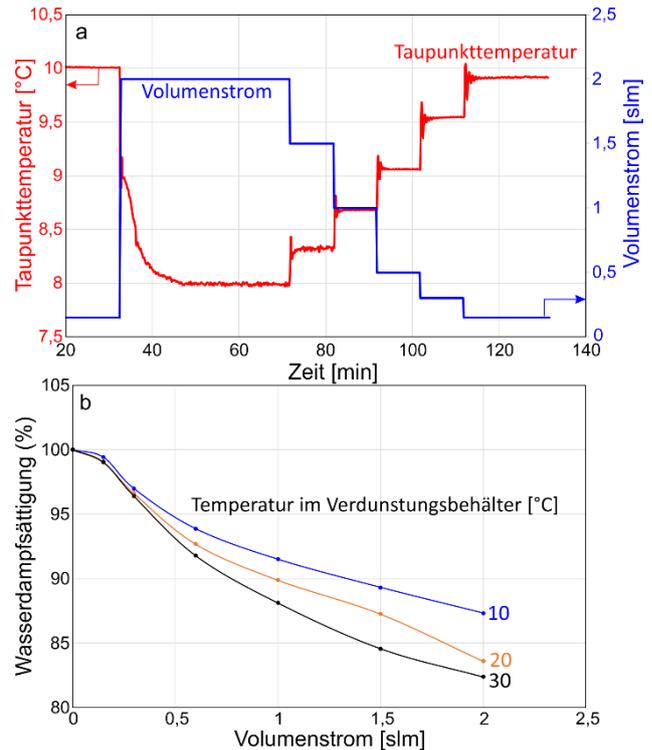


Abb. 4: a) Verlauf der Taupunkttemperatur am Ausgang eines Behälters gemäß Abb. 2 in Abhängigkeit vom Volumenstrom bei der Behältertemperatur 10 °C; b) Sättigungsgrad des Gasgemisches am Behälteraussgang in Abhängigkeit von Volumenstrom und Behältertemperatur

Der Tau- bzw. Frostpunktverlauf am Ausgang der Verdunstungseinheit E2 nach Durchströmung aller drei Behälter gemäß Abb. 5a zeigt im Rahmen der erreichbaren Messgenauigkeit vollständige Sättigung im gesamten Temperaturbereich bei allen untersuchten Verdünnungsstufen. Im unverdünnten Gemisch wird bei höheren Verdunstungstemperaturen am Taupunktspiegel-Messgerät eine sinusförmige Schwankung des eingestellten Wasserdampfdruckes beobachtet, die in Abb. 5b vergrößert dargestellt ist. Diese Schwankung ließ sich mit der Temperatur im Headspace der Verdunstungseinheit korrelieren, die der Temperatur der Verbindungsleitungen zwischen den Behältern entspricht. Diese Temperatur wird mit Hilfe einer Zweipunkt-Regelung stabilisiert und schwankt somit sinusförmig um den Sollwert. Die Abweichung der gemessenen Taupunkttemperatur von der im Behälter 3 eingestellten Verdunstungstemperatur lag in unverdünntem Gas immer unter 50 mK. Beim Vergleich der in Behälter 3 eingestellten Temperatur mit der im Taupunktspiegel-Gerät gemessenen Temperatur ist zu beachten, dass durch den Volumenstrom des Gases zwischen dem Ausgang von Behälter 3 und dem Taupunktspiegel ein Druckabfall von einigen hundert Pa entstehen kann. Dieser Druckabfall führt zu einer Verringerung der Taupunkttemperatur im Messgas von etwa 0,16 mK pro Pa Druckabfall bei 20 °C Taupunkttemperatur. Dieser Effekt wurde beim Vergleich zwischen der Temperatur von Behälter 3 und gemessener Taupunkttemperatur berücksichtigt.

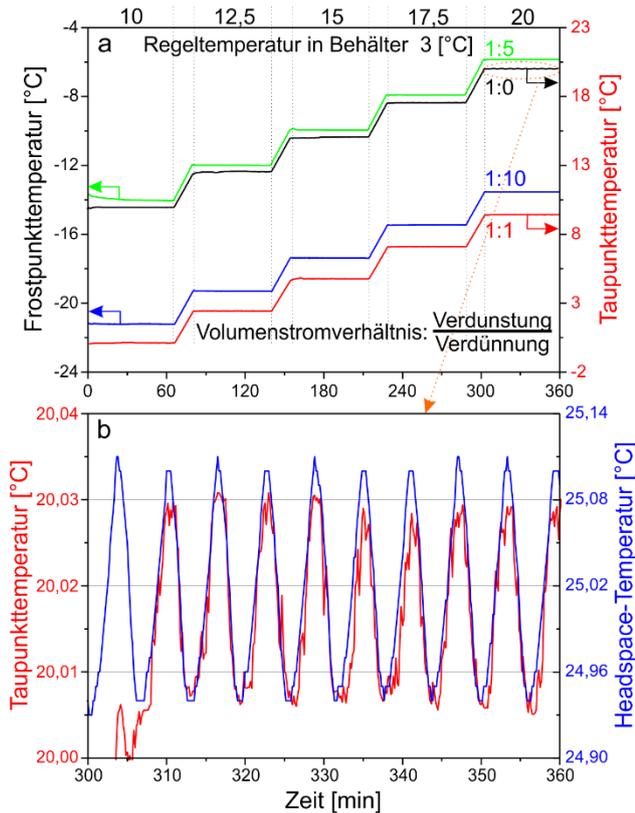


Abb. 5: a) Verlauf von Tau- bzw. Frostpunkttemperatur am Ausgang Behälter 3 nach Durchströmung aller Behälter in Abhängigkeit von Volumenstrom und Behältertemperatur, Gesamtvolumenstrom durch Verdünnung + Verdunstung = 2 slm; b) Verlauf der Taupunkttemperatur bei unverdünntem Verdunstungsgemisch in Korrelation mit der Headspace-Temperatur

Wasserstoffperoxid-Verdunstung

Die WP-Verdunstung zur Bereitstellung von Kalibriergas für entsprechende Gassensoren mit dem neu entwickelten Kalibriergasgenerator sowie das begleitende Monitoring mit dem coulometrischen Sensor wurden mit Hilfe eines Cavity-Ringdown-Spektrometers (CRDS, Typ PI2114, Picarro Inc.) charakterisiert. Für die im Folgenden als Beispiele dargestellten Ergebnisse wurden die Behälter 2 und 3 mit einer Lösung WP/H₂O befüllt, während der zuerst durchströmte Behälter 1 Wasser enthält. Dieses verdunstet aus WP-Lösungen deutlich schneller als WP selbst, so dass sich diese Lösungen bei kleinen Wasserdampfpartialdrücken im Trägergas während der Verdunstung aufkonzentrieren. Dieser für einen langzeitstabilen Betrieb ungünstigen Konzentrationsänderung kann dadurch vorgebeugt werden, dass der Wasserdampfpartialdruck am Ausgang von Behälter 1 so justiert wird, dass in den Behältern 2 und 3 WP und H₂O in dem Verhältnis zueinander verdunsten, das durch die Lösungskonzentration vorgegeben ist (231 bzw. 33 g/l).

Die in Abb. 6a gezeigten Kurven illustrieren den Verlauf der WP-Konzentration bei verschiedenen Regeltemperaturen von Behälter 3. Sie belegen, dass es überraschend auf

jedem neu eingestellten Temperaturniveau zunächst zu einem Maximum der WP-Konzentration kommt, die dann mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten in ein Plateau übergeht. Bei der Messung mit unverdünntem Gas und $c(\text{WP}) = 33 \text{ g/l}$ ist diese Konzentrationsverringern nach dem Maximum besonders ausgeprägt.

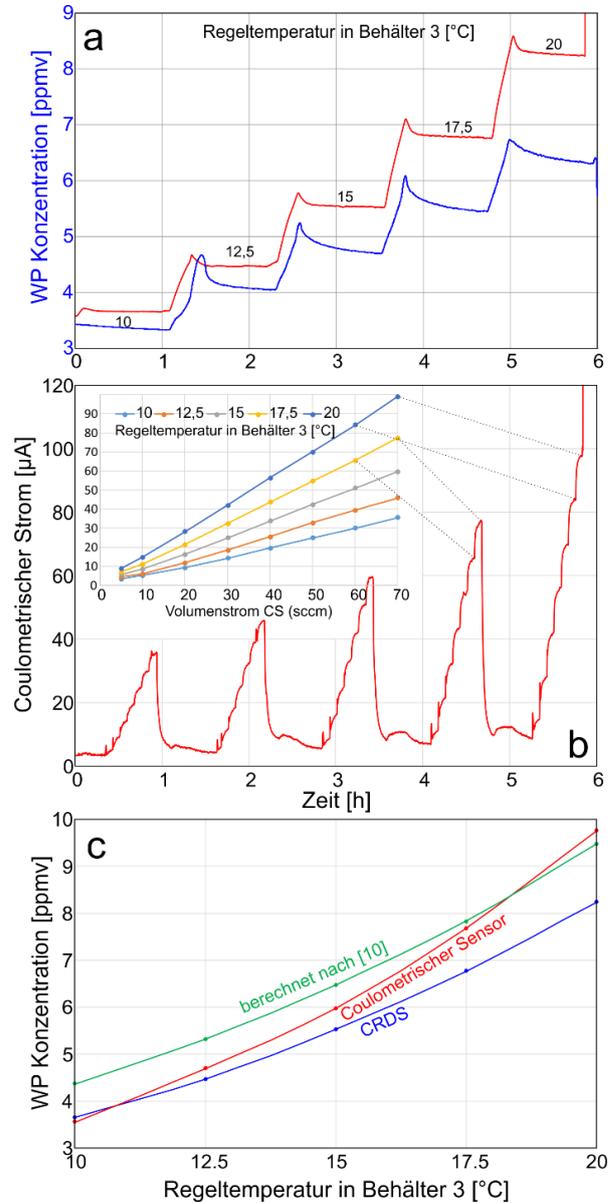


Abb. 6: a) Verlauf der WP-Konzentration im CRDS bei verschiedenen Temperaturen von Behälter 3, rote Kurve $c(\text{WP}) = 231 \text{ g/l}$, $\dot{V}(\text{Verdunstung}) = 0,181 \text{ slm}$, $\dot{V}(\text{Verdünnung}) = 1,81 \text{ slm}$; blaue Kurve $c(\text{WP}) = 33 \text{ g/l}$, $\dot{V}(\text{Verdunstung}) = 2 \text{ slm}$, $\dot{V}(\text{Verdünnung}) = 0 \text{ slm}$; b) Verlauf des coulometrischen Stroms während der Messung in Abb. 6a, rote Kurve, und Abhängigkeit vom Volumenstrom durch den coulometrischen Sensor; c) Vergleich zwischen den mit CRDS und CS gemessenen Werten der WP-Konzentration sowie mit Werten, die für diese Bedingungen mit dem in [10] angegebenen Algorithmus berechnet wurden

In Abb. 6b ist der Verlauf des coulometrischen Sensorsignals während der Messung in der WP-Lösung mit 231 g/l (rote Kurve in Abb. 6a) dargestellt. Im Insert-Diagramm sind die Plateauwerte dieses Stroms über dem eingestellten Volumenstrom durch den coulometrischen Sensor aufgetragen. Aus den Anstiegen dieser Geraden wurde die WP-Konzentration berechnet. Diese berechnete Konzentration ist dann in Abb. 6c gemeinsam mit den Ergebnissen der CRDS-Messung sowie der Berechnung der zu erwartenden WP-Konzentration nach der in [10] publizierten Berechnungsvorschrift aufgetragen. Aus diesen Vergleichen lässt sich ablesen, dass offenbar mit steigender Wasserdampfkonzentration im Gasegemisch am Ausgang des Kalibrier-gasgenerators der WP-Zerfall in der weiterführenden Gasleitung zunimmt. Dabei zeigt sich auch bei konstanter H₂O-Konzentration mit zunehmender Versuchszeit ein ansteigender WP-Zerfall, was auf dicker werdende Schichten adsorbierten Wassers an den Wänden der Leitung schließen lässt, in denen dieser Zerfall vornehmlich stattfindet. Insgesamt zeigt der Vergleich mit berechneten Werten, dass die gemessenen Werte Abweichungen < 20 % von den berechneten Werten aufweisen.

Nach dem Verhalten des Kalibriergasgenerators im gesamten Volumenstrom- und Temperaturbereich wurde die Langzeitstabilität der hergestellten WP-Konzentration untersucht. Die in Abb. 7a aufgeführten Kurven für den coulometrisch gemessenen Strom und das CRDS-Signal als Beispiel für diese Messungen wurde bei folgenden Bedingungen aufgenommen: Behälter 1 mit Wasser befüllt, WP-Startkonzentration in Behälter 2 und 3 = 232 g/l, Volumenstrom durch die Verdunstungseinheit = 1 slm, Volumenstrom der Verdünnung = 1 slm, Volumenstrom durch den coulometrischen Sensor = 40 sccm, Temperatur des Behälters 3 = 20 °C. Der im coulometrischen Sensor über den Zeitraum von 8 h gemessene Elektrolysestrom von etwa 305 μ A entspricht gemäß Gleichung 1 einer WP-Konzentration $c(\text{WP}) = 53$ ppmv. Der Anstieg um etwa 4 μ A während dieser Messzeit wird möglicherweise durch eine geringfügige Konzentrationserhöhung in der Verdunstungslösung in Behälter 2 und 3 verursacht und korrespondiert mit einem Anstieg der WP-Konzentration um 0,7 ppmv. Durch eine genauere Abstimmung der Temperatur in Behälter 1 lässt sich diese Drift weiter verringern.

Im Gegensatz zu diesem vom coulometrischen Sensor angezeigten Grundniveau und Anstieg der WP-Konzentration wird vom stromab angeschlossenen CRDS während dieser Messzeit ein Grundniveau von etwa 40,4 ppmv angezeigt. Weiterhin wird eine Drift zu geringeren Werten um 0,3 ppmv beobachtet. Ähnlich wie bei den in Abb. 6c beschriebenen Verhältnissen tritt somit auch hier ein Zerfall in der Transportleitung zum CRDS auf, dessen genauere Lokalisation wegen der damit verbundenen experimentellen Schwierigkeiten bisher nicht möglich war. Der in Abb. 7b an einem Ausschnitt gezeigte Vergleich der mit dem CRDS bestimmten WP-Konzentration mit den Verläufen der Temperaturen im Headspace der Verdunstungseinheit bzw. in der Umgebung gibt jedoch folgende Hinweise auf mögliche Orte für den WP-Zerfall.

Ähnlich wie bei der in Abb. 5b gezeigten Schwingung des Wasserdampfpartialdrucks ist die Schwingung der WP-Konzentration mit kurzer Periodendauer $t = 4,5$ min und der Amplitude 0,025 ppmv direkt mit der Temperatur im Headspace korreliert. Dies ist einerseits auf die Beeinflussung der Verdunstung am Auslass von Behälter 3 zurückzuführen und andererseits auf den bekannten Zusammenhang, dass der WP-Zerfall mit zunehmender Temperatur der Gasleitung zurückgeht, da sich die Dicke der adsorbierten Wasserschicht verringert. Dieser Zusammenhang wird auch durch die zweite Schwingung im Signal des CRDS mit einer Periodendauer um 1,5 h erhärtet. Diese Schwingung korreliert direkt mit der Umgebungstemperatur. Steigt diese um 0,1 K an, steigt auch die WP-Konzentration um 0,02 ppmv an. Daraus folgt, dass auch in der Verbindungsleitung vom Kalibriergasgenerator zum CRDS, die aus Perfluoralkoxy-Polymer bestand und bei Raumtemperatur gehalten wurde, ein signifikanter Anteil des transportierten WP zerfällt. Unter der Annahme, dass das zuvor kalibrierte CRDS die absolute WP-Konzentration mit vernachlässigbarem systematischen Fehler angibt, beträgt der WP-Zerfall bei der in Abb. 7a dargestellten Messung etwa 25 %. Dieser Zerfall lässt sich durch folgende Maßnahmen deutlich verringern:

- Höchstmögliche Verdünnung des WP-haltigen Gasgemisches
- Höchstmögliche Temperatur in der Transportleitung
- Auswahl wasserabweisender Leitungsmaterialien
- Möglichst kurze Verbindungsleitung zwischen Kalibrier-gasgenerator und Anwendung

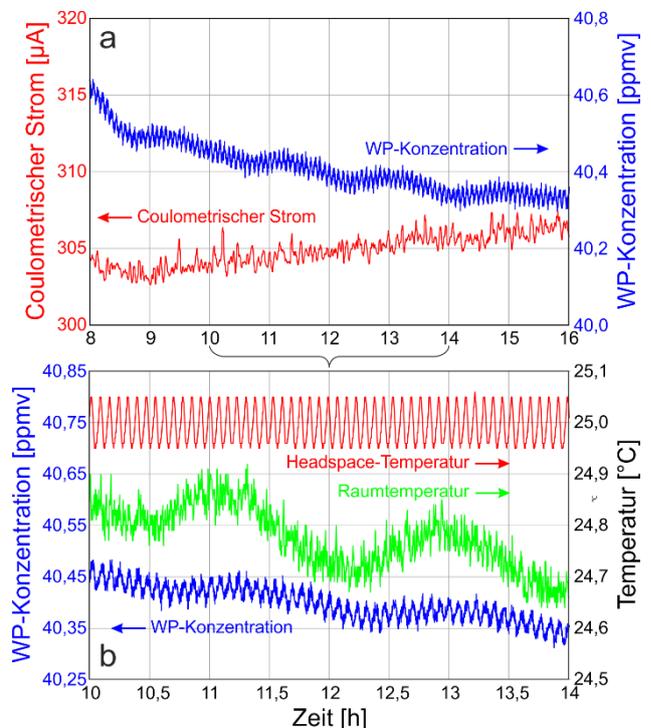


Abb. 7: a) Verlauf der Signale von coulometrischem Sensor und CRDS während einer Langzeitmessung;
b) Vergleich der WP-Konzentration mit den Verläufen der Headspace- und Raumtemperatur in einem Ausschnitt aus der in Abb. 7a dargestellten Messung

Diskussion

Die im Beitrag aufgeführten Ergebnisse belegen, dass mit dem neu entwickelten Kalibriergasgenerator Flüssigkeiten mit hoher absoluter Genauigkeit und Langzeitstabilität verdunstet werden können. Systeme, mit denen eine vergleichbare Absolutgenauigkeit und zeitliche Stabilität der eingestellten Dampfpartialdrücke erreicht wird, sind bislang nur für Wasserdampf bekannt und werden vor allem bei Referenzinstituten für die Überprüfung von Feuchtesensoren betrieben [11, 12]. Durch die Wahl von Duranglas, Edelstahl und Perfluorokunststoffen als medienberührte Materialien ist der Kalibriergasgenerator für die Verdunstung einer Vielzahl flüssiger Gemische einsetzbar. So konnte durch die diesem Beitrag zugrundeliegenden Arbeiten gezeigt werden, dass dieser Generator für die Herstellung von Gasgemischen aus Wasserstoffperoxid, Wasserdampf und einem flexibel wählbaren Trägergas mit hochkonstanter Konzentration in einem weiten Volumenstrombereich zwischen 0,1 slm und 2 slm geeignet ist. Im vorliegenden Beitrag konnte gezeigt werden, dass mit dem Gerät eine konstante Wasserstoffperoxid-Konzentration über den Zeitraum von 8 h einstellbar ist.

Eine weitere Innovation des Kalibriergasgenerators betrifft die Verwendung eines Absorptionsfilters zur Bereitstellung eines nahezu sauerstofffreien Trägergases. Damit wurde erstmals die Möglichkeit geschaffen, das erzeugte Kalibriergasgemisch mit coulometrischen Festelektrolytensensoren kontinuierlich zu überwachen. Auf diese Weise lassen sich alle Analyte, die einerseits Sauerstoff enthalten und elektrochemisch an einer heißen Platinelektrode reduziert werden können, oder andererseits mit Sauerstoffionen an dieser Elektrode oxidiert werden, rückführbar auf der Basis der Faraday'schen Gesetze inline analysieren. Das hier untersuchte Wasserstoffperoxid zerfällt an einem Katalysator in Wasserdampf und Sauerstoff, der im Festelektrolytsensor coulometrisch umgesetzt wird und so erstmal eine Messung dieses Analytes ohne Einfluss dessen in der Gasphase häufig auftretenden Zerfalls ermöglicht.

Zudem wurde nachgewiesen, dass sich im Zusammenwirken mit optischen Spektrometern zur Messung der WP-Konzentration das absolute Niveau an zerfallenem Wasserstoffperoxid in Abhängigkeit von den verwendeten Rohrmaterialien und Umgebungsbedingungen quantifizieren und somit systematisch minimieren lässt. Der neu entwickelte Kalibriergasgenerator leistet damit einen wichtigen Beitrag zur Verbesserung der Genauigkeit von Sensoren für kleine Wasserstoffperoxid-Konzentrationen und zur sicheren Anwendung dieser immer umfangreicher für Sterilisation und Desinfektion eingesetzten Verbindung.

Literatur

- [1] DENNER, T. ; HANSS, J. ; HILPERT, T. SCHMIDT, C. ; STORCH, G. ; WEUTHEN, F. ; ZUBER, A.: Verfahren und Vorrichtung zur Erzeugung eines kontinuierlichen Trägergas/Dampf-Gemisch-Stromes. Offenlegungsschrift DE10 2017 102 446 A1, 08.02.2017
- [2] IAS GmbH: HovaCAL Calibration gas generator for highly accurate gas-vapor mixtures, www.hovacal.de
- [3] MicroFab Technologies, Inc.: White paper Explosive Vapor Generator, (2009), www.microfab.com
- [4] EN ISO 6144:2006: Gas analysis - Preparation of calibration gas mixtures - Static volumetric method
- [5] WEBB, B. C.: A validated calibration method for hydrogen peroxide vapour Sensors. In: *PDA journal of pharmaceutical science and technology / PDA* 55 (2001), S. 49–54
- [6] KLEMM, E. ; MATHIVANAN, G. ; SCHWARZ, T. ; SCHIRRMESTER, S.: Evaporation of hydrogen peroxide with a microstructured falling film. In: *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* 50 (2011), Nr. 19, S. 1010–1016
- [7] FINDLEY, M. E.: Vaporization through Porous Membranes. In: *Ind Eng Chem Process Des Dev* 6 (1967), Nr. 2, S. 226–230
- [8] GUTH, U. ; ZOSEL, J. ; OELSSNER, W. ; SCHELTER, M.: Gasanalysator. Offenlegungsschrift DE 10 2012 004 756 A1, 08.03.2012
- [9] SCHELTER, M. ; ZOSEL, J. ; OELSSNER, W. ; GUTH, U. ; MERTIG, M.: A solid electrolyte sensor for trace gas analysis. *Sensors and Actuators B: Chemical* 187(2013), S. 209–214
- [10] MANATT, S. L. ; MANATT, M. R. R.: On the Analyses of Mixture Vapor Pressure Data: The Hydrogen Peroxide/Water System and Its Excess Thermodynamic Functions. *Chem Eur J* 10 (2004), Nr. 24, S. 6540–6557
- [11] WETTSTEIN, S. ; MUTTER, D.: Design and Validation of the MBW Standard Humidity Generators, In: *Int J of Thermophys* 39 (2018); Nr. 116
- [12] MEYER, C.W. ; MILLER, W.W. ; RIPPLE, D.C. ; SCACE, G.E.: Performance and validation tests on the NIST hybrid humidity generator, In: *Int J Thermophys* 29 (2008), S. 1606–1614

Danksagung

Die Autoren danken der Zirox-Sensoren & Elektronik GmbH, Greifswald, Deutschland, für die professionelle Unterstützung bei der Charakterisierung und Anpassung des coulometrischen Sensors.

Das Kurt-Schwabe-Institut Meinsberg wird mitfinanziert durch Steuermittel auf der Grundlage des vom Sächsischen Landtag beschlossenen Haushaltes.