

Dosimeterartige Sensoren zur Detektion krebserzeugender Stoffe

Dosimeter-type sensors for the detection of carcinogenic substances

Daniela Schönauer-Kamin¹, Ricarda Wagner¹, Wolfgang Bäther², Ralf Moos¹

¹Lehrstuhl für Funktionsmaterialien, Universität Bayreuth, Bayreuth, Deutschland

²Drägerwerk AG & Co. KGaA, Lübeck, Deutschland

E-Mail: funktionsmaterialien@uni-bayreuth.de

Kurzfassung

Für den quantitativen Nachweis verschiedener Substanzen (Analyten) in der Gaschromatographie (GC) werden empfindliche Detektoren benötigt. Das Detektorsignal, das durch die Konzentration der nachzuweisenden Substanz nach einer Trennsäule verursacht wird, muss zeitlich integriert werden, um Rückschlüsse auf die Analytmenge bzw. -dosis ziehen zu können. Im Folgenden wird ein Konzept für einen Detektor vorgestellt, bei dem die Analytdosis, d.h. das zeitliche Integral der Analytkonzentration, direkt bestimmt werden kann. Der Detektor basiert auf einem impedimetrischen Gasdosimeter. Im Dosimetermodus wird der zu detektierende Analyt über eine bestimmte Zeitdauer gesammelt und das Dosimetersignal korreliert direkt mit der Analyt-Gesamtmenge. Dieses Konzept wird an der Modellsubstanz Epichlorhydrin, einem krebserregenden Stoff, vorgestellt. Kupferausgetauschte Zeolithe, speziell der kupferausgetauschte Zeolith MFI 200, haben sich als gut geeignetes Funktionsmaterial erwiesen, um Epichlorhydrin mit dem Dosimeterkonzept nachzuweisen. Grundsätzlich besteht das Potential, einen Detektor für die Gaschromatographie zu entwickeln, wobei der dosimeterartige Gassensor die Konzentrationen nach einer GC-Säule intrinsisch integriert und direkt die Menge des Analytgases misst.

Abstract

Sensitive detectors are required for the quantitative detection of various substances (analytes) in gas chromatography (GC). The detector signal, which is caused by the concentration of the substance to be detected after a separation column, must be integrated in time in order to be able to draw conclusions about the analyte quantity or dose. In the following, a concept is presented for a detector in which the analyte dose, i.e., the timely integral of the analyte concentration, can be determined directly. The detector is based on an impedimetric gas dosimeter. In the dosimeter mode, the analyte is collected over a certain period of time and the dosimeter signal correlates directly with the total dose of sorbed analyte. The concept is discussed and initial results are shown on the model substance epichlorohydrin, a carcinogenic substance. Copper-exchanged zeolites, especially the copper-exchanged zeolite MFI 200, have proven to be a well-suited functional material to detect epichlorohydrin with the dosimeter concept. In principle, there is the potential to develop a detector for gas chromatography, where the dosimeter-type gas sensor intrinsically integrates the concentrations downstream of a GC column and directly measures the dose of analyte gas.

1 Einleitung und Motivation

Dosimeterartige Sensoren wurden bereits zur Detektion von Stickoxiden im ppm-Bereich sowie auch im ppb-Bereich untersucht [1,2,3]. Ein Gasdosimeter misst das zeitliche Integral der Konzentration einer Gasspezies direkt und ohne mathematische Integration, d.h. das Sensorsignal korreliert direkt mit der Menge bzw. Dosis dieser Gasspezies. Das Konzept eines impedimetrischen Gasdosimeters besteht aus zwei Phasen, der Sorptions- und der Regenerationsphase. Während der Sorptionsphase wird die Gasspezies direkt an das Funktionsmaterial sorbiert (gesammelt) und gleichzeitig ändert sich mindestens eine messbare elektrische Eigenschaft mit der Dosis, bevorzugt linear. Ist die Konzentration gleich Null, bleibt das Signal konstant und es findet keine Desorption der Spezies statt. Das Sensorsignal steigt an, sobald die Gasspezies vorhanden ist. Bei konstantem Fluss entspricht dann die Änderung des

Sensorsignals direkt der Menge der Gasspezies im Gasstrom und die zeitliche Ableitung des elektrischen Sensorsignals ist proportional zur Konzentration der Substanz. Nach Erreichen eines bestimmten Sorptionszustandes ist eine Regeneration, z.B. thermisch oder durch UV-Licht, notwendig, um das Sensorsignal zurückzusetzen. Durch den Regenerationsschritt werden die an der Funktionsschicht sorbierten Analytmoleküle desorbiert.

Das impedimetrische Dosimeterkonzept selbst hat sich bereits für den Nachweis von NO_x und NO₂ bei hohen Sensortemperaturen und auch für bei Raumtemperatur betriebenen NO₂-Sensoren auf Zinkoxidbasis bewährt [1,2,3]. Es eignet sich zur Bestimmung von Stunden- oder Jahresmittelwerten in der Luftqualitätsanalyse. Als gassensitive Schichten werden neben Aluminium-dotiertem Zinkoxid auch Kaliumpermanganat-basierte NO_x-Speichermaterialien zur resistiven dosimeterartigen Detektion von NO und NO₂ eingesetzt.

Neueste Untersuchungen befassen sich mit der dosimeterartigen Detektion von Spurengasen, speziell mit der Detektion krebserzeugender Stoffe, wie das als Modellsubstanz eingesetzte Epichlorhydrin (ECH). Nach der TRGS 910 liegt die Akzeptanzkonzentration von ECH am Arbeitsplatz über einen Schichtmittelwert von 8 Stunden bei 0,5 ppm und die Toleranzkonzentration bei 2 ppm [4]. In [5] wurden bereits verschiedene Adsorbentmaterialien für Epichlorhydrin (ECH) untersucht. Der Fokus lag dabei auf dem Betrieb des Dosimeters bei Raumtemperatur. Als Funktionsschicht sehr gut geeignet erwiesen sich kupferhaltige Zeolithe, speziell ein Zeolithtyp MFI mit einem Modul von 200 und einem eingetauschten Kupfergehalt von 0,27 Gew.-% Cu.

2 Experimentelles

In der vorliegenden Arbeit wurden Zeolithschichten mit variierenden Cu-Gehalten im Siebdruckverfahren auf mit interdigitalen Au-Elektroden versehene Aluminiumoxid-Substrate aufgebracht und bei 650 °C gebrannt. Die hergestellten Sensoren wurden in ein mit Gas spülbares Rohr montiert und trockener synthetischer Luft als Grundgas ausgesetzt. Durch spezielle Versuchsaufbauten wurde ECH im ppm-Bereich für unterschiedliche Zeiten zugegeben und das elektrische Signal der Sensoren wurde in Abhängigkeit der ECH-Konzentration und der ECH-Dosis in trockener synthetischer Luft untersucht. Die elektrischen Eigenschaften wurden durch Impedanzspektroskopie mit einer Frequenz $f = 1$ MHz und einer Effektivspannung von $U_{\text{eff}} = 1$ V gemessen. Als Sensorsignal wurde die relative Kapazitätsänderung $(C-C_0)/C_0$ berechnet, wobei C_0 die Kapazität im Grundgas und C die Kapazität während der Zugabe und Sorption von ECH an der Sensorschicht ist. Die Dosis ist hier das zeitliche Integral der ECH-Konzentration und wird in ppm s angegeben, hier bei einem Gesamtgasfluss von 500 ml/min.

3 Ergebnisse und Diskussion

Die berechnete relative Kapazitätsänderung $(C-C_0)/C_0$ des Zeolithen MFI 200 mit 0,27 Gew.-% Cu während einer zweifachen ECH-Zugabe im Bereich von 2 bis 16 ppm für jeweils 120 s in trockener synthetischer Luft zeigt **Bild 1**. Die relative Kapazitätsänderung steigt bei Anwesenheit von ECH jeweils linear an und bei 0 ppm verbleibt das Sensorsignal nahezu konstant. Die Signaländerung ist dabei abhängig von der ECH-Dosis und steigt mit zunehmender Dosis an. Die Steigung des Sensorsignals, d.h. die zeitliche Ableitung von $(C-C_0)/C_0$ hängt von der Analytkonzentration ab. Auch die zweite ECH-Zugabe führt zu einem erneuten linearen Signalanstieg, der wiederum abhängig von der ECH-Konzentration und der ECH-Dosis ist.

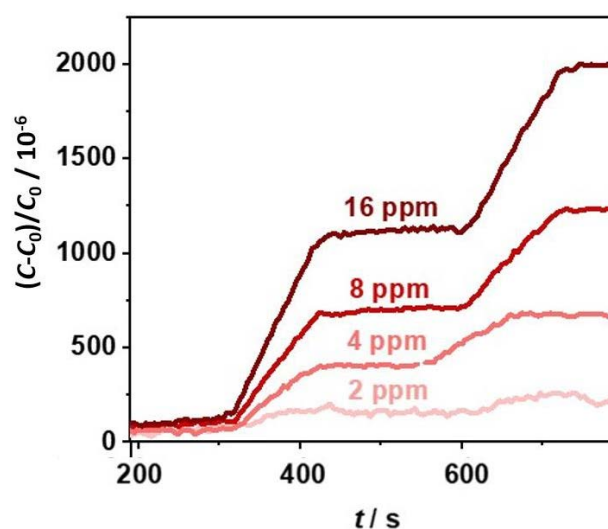


Bild 1 Zeitlicher Verlauf des Sensorsignals, der relativen Kapazitätsänderung $(C-C_0)/C_0$, eines bei Raumtemperatur betriebenen impedimetrischen Dosimeters bei Beaufschlagung mit Epichlorhydrin-Konzentrationen von 2 bis 16 ppm ECH. Zudosiert wurden jeweils zwei ECH-Dosierpeaks mit einer Dauer von je 120 s. Aus [5]

Die aus den Ergebnissen aus **Bild 1** abgeleitete Dosimeterkennlinie (**Bild 2**) zeigt eine Proportionalität zwischen der Kapazitätsänderung $(C-C_0)/C_0$ und der berechneten ECH-Dosis D_{ECH} , dem zeitlichen Integral der zugegebenen ECH-Konzentrationen. Bis zu einer ECH-Dosis von etwa 1000 ppm s zeigt sich ein annähernd linearer Zusammenhang zwischen $(C-C_0)/C_0$ und D_{ECH} .

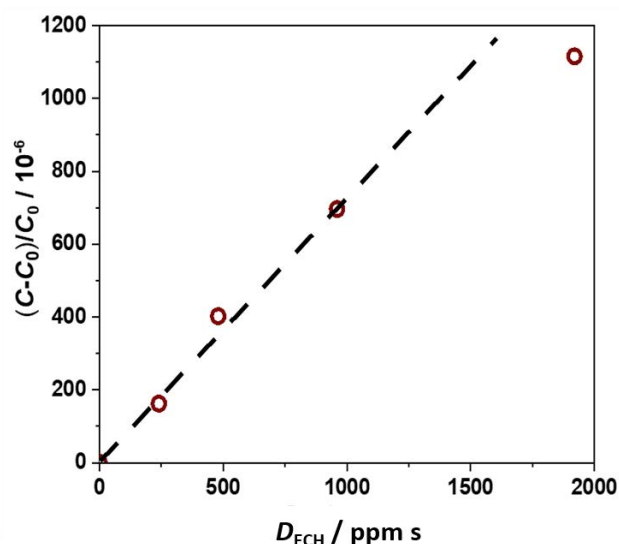


Bild 2 Dosimeterkennlinie, die relative Kapazitätsänderung aufgetragen über der berechneten ECH-Dosis in ppm s des zeolithbasierten ECH-Dosimeters bei Raumtemperatur.

In **Bild 3** ist die zeitliche Ableitung von $(C-C_0)/C_0$ aufgetragen über die Konzentration an ECH. Ein linearer Zusammenhang zwischen Signalableitung und Konzentration ist erkennbar. Dies bedeutet, dass sowohl die Dosis an ECH als auch die Konzentration an ECH zeitaufgelöst und direkt bestimmt werden können.

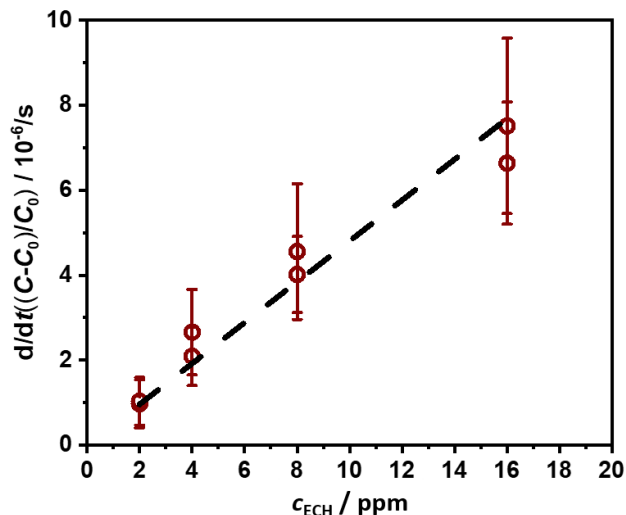


Bild 3 Zeitliche Ableitung der relativen Kapazitätsänderung $d/dt((C-C_0)/C_0)$ aufgetragen über der ECH-Konzentration in ppm. Aus [5]

Bild 4 zeigt die relative Kapazitätsänderung während der Exposition mit 16,5 ppm ECH. Das Sensorsignal zeigt dosimetertypisches Verhalten, d.h. das Signal steigt während der Epichlorhydrin-Exposition linear an und bleibt nach dem Dosierimpuls konstant. Auch bei einer Dosis von 15000 ppm s sind noch keine Desorptionseffekte sichtbar.

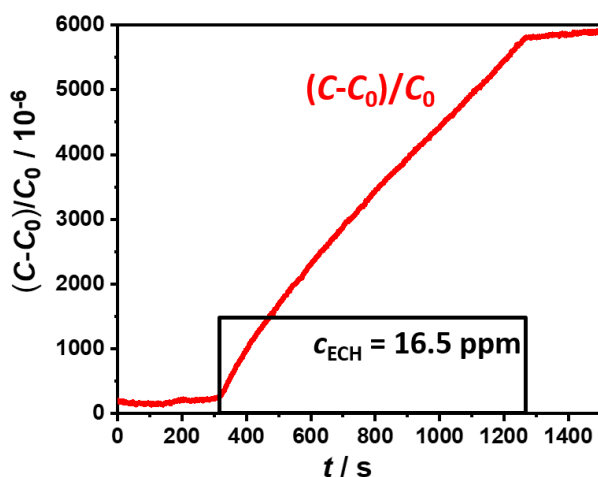


Bild 4 Sensorsignal, die relative Kapazitätsänderung, bei Zugabe von 16,5 ppm ECH über 9500 s zeigt einen linearen Anstieg des Signals über die gesamte Dosierzeit.

4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse zeigen, dass mit dem zeolithbasierten Dosimeter die Detektion von Epichlorhydrin im niedrigen Konzentrationsbereich bei Raumtemperatur möglich ist. Weitergehende Untersuchungen befassen sich mit dem Einfluss des Kupfergehaltes auf die Eigenschaften und mit der Entwicklung einer Regenerationsstrategie für das ECH-Dosimeter.

5 Literatur

- [1] A. Groß, M. Kremling, I. Marr, D.J. Kubinski, J.H. Visser, H.L. Tuller, R. Moos: Dosimeter-type NO_x sensing properties of KMnO_4 and its electrical conductivity during temperature programmed desorption. *Sensors* 13 (2013) 4428-4449, doi: 10.3390/s130404428
- [2] I. Marr, R. Moos: Resistive NO_x dosimeter to detect very low NO_x concentrations – Proof-of-principle and comparison with classical sensing devices. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 248 (2017) 848-855, doi: 10.1016/j.snb.2016.12.112
- [3] R. Wagner, D. Schönauer-Kamin, R. Moos: Novel Operation Strategy to Obtain a Fast Gas Sensor for Continuous ppb-Level NO_2 Detection at Room Temperature Using ZnO —A Concept Study with Experimental Proof. *Sensors* 19 (2019) 4104, doi: 10.3390/s19194104
- [4] Ausschuss für Gefahrstoffe (AGS), Technische Regeln für Gefahrstoffe TRGS 910. Risikobetrachtung bei Tätigkeiten mit krebserzeugenden Gefahrstoffen: TRGS 910, 2021.
- [5] R. Wagner, D. Schönauer-Kamin, W. Bäther, R. Moos: Concept study with experimental proof for a new type of detector for gas chromatography. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 346 (2021) 130490 doi: 10.1016/j.snb.2021.130490