

Coulometrische Festelektrolyt-Gassensoren für Konzentrationen im ppb-Bereich Coulometric solid electrolyte sensors for ppb-concentrations

Jens Zosel¹, Matthias Schelter¹, Vladimir Vashook², Ulrich Guth²

1 Kurt-Schwabe-Institut für Mess- und Sensortechnik e.V. Meinsberg, Kurt-Schwabe-Straße 4,
04720 Ziegra-Knobelsdorf, Tel: 034327 608 0, zosel@ksi-meinsberg.de, schelter@ksi-meinsberg.de

2 Technische Universität Dresden, Fachrichtung Chemie und Lebensmittelchemie, Physikalische Chemie,
01062 Dresden, guth@ksi-meinsberg.de, Vladimir.Vashook@chemie.tu-dresden.de

Kurzfassung

Coulometrische Festelektrolytsensoren auf der Basis von stabilisiertem Zirkoniumdioxid wurden hinsichtlich ihrer Eigenleitfähigkeit und elektrochemischen Aktivität bei der Umsetzung von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen charakterisiert. Die Temperaturabhängigkeit der durch die Elektronen und Defektelektronen getragenen Eigenleitfähigkeit des Elektrolyts sowie das bei der Betriebstemperatur erhöhte Rauschen der elektrochemischen Zelle begrenzen die untere Nachweisgrenze bei der coulometrischen Titration. Im Beitrag werden Untersuchungen zu den Parametern vorgestellt, die die untere Nachweisgrenze beeinflussen, und Wege aufgezeigt, diese deutlich bis in den ppb-Bereich abzusenken.

Abstract

Coulometric solid electrolyte sensors based on stabilized zirconia were characterized with respect to the electronic conductivity of the solid electrolyte and their electrochemical activity of oxygen, hydrogen and hydrocarbon conversion. The temperature dependency of the electronic conductivity as well as the elevated noise of the coulometric cell at the working temperature restrict the limit of detection of coulometric titration. The article contains investigations of parameters influencing that detection limit and approaches to decrease it to the ppb-range.

1 Einleitung

Coulometrische Festelektrolytsensoren sind seit langer Zeit bekannt und werden bereits für eine Reihe verschiedener Applikationen erfolgreich eingesetzt [1-3]. Häufigste Zielgase sind Sauerstoff [4], Wasserstoff [5] und Kohlenwasserstoffe [6], wobei die Sensoren dementsprechend mit einem Sauerstoffionenleiter, wie stabilisiertem Zirkoniumdioxid (engl. yttria stabilized zirconia, YSZ), bzw. mit einem Protonenleiter, wie $\text{SrCe}_{0.95}\text{Yb}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$, als Elektrolyt ausgerüstet sind. Ein wesentlicher Vorteil dieses Sensorprinzips besteht in der auf dem Faraday'schen Gesetz beruhenden Signalbildung, die eine hohe Langzeitstabilität und damit weitgehende Vermeidbarkeit von Kalibrierungen mit sich bringt. Prinzipbedingt weisen diese Elektrolyte Eigenleitfähigkeiten auf, die durch Elektronen bzw. Defektelektronen getragen werden [7]. Diese Eigenleitfähigkeiten, das bei der Betriebstemperatur erhöhte Rauschen der elektrochemischen Zelle sowie das Design der elektronischen Ansteuerung der coulometrischen Zelle begrenzen die untere Detektionsgrenze und die Auflösung coulometrischer Sensoren, die bislang je nach Aufbau und Messprinzip und Messgasvolumenstrom im Bereich > 10 Vol.-ppm liegen [8, 9]. Im Beitrag werden Untersuchungen zu den Parametern vorgestellt, die die untere Detektionsgrenze beeinflussen, und Wege aufgezeigt, diese deutlich bis in den ppb-Bereich abzusenken und so unter Einsatz eines solchen Sensors als Detektor in gaschromatographischen Systemen den in der Atmosphäre enthaltenen Wasserstoff zu erfassen.

2 Grundlagen

Das Grundprinzip coulometrischer Festelektrolytsensoren gemäß Bild 1 beruht auf der vollständigen Oxidation oder Reduktion des zu bestimmenden Gases an einer Elektrolyse-Elektrode in Kombination mit der quasi-simultanen Partialdruckbestimmung des gepumpten Ions in einer nachgeschalteten potentiometrischen Nernst-Zelle [10]. Ebenso sind Konzepte entwickelt worden, bei denen Titration und Partialdruckmessung an geschlossenen oder auch offenen Kammern konsekutiv durchgeführt werden, wobei hier die Messwertbildung nicht mehr kontinuierlich sondern in bestimmten Intervallen erfolgt [11]. Alle im Folgenden beschriebenen Phänomene treten auch bei diesen Sensorkonzepten in ähnlicher Weise auf, so dass sie nicht gesondert betrachtet werden müssen.

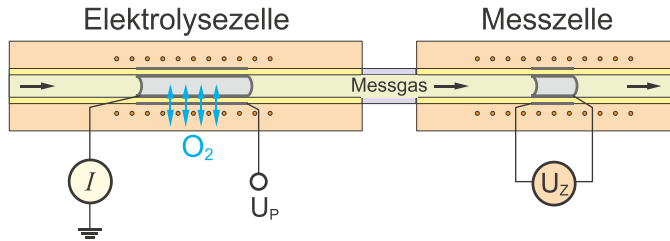


Bild 1:
Schematische Darstellung eines coulometrischen Festelektrolytsensors mit nachgeschaltetem potentiometrischem Sensor zur Endpunktüberwachung

Coulometrisch nachweisbar sind alle Gase, die entweder als Ion im Festelektrolyt auftreten oder die sich mit den Ionen aus dem Festelektrolyt umsetzen lassen. Mit Hilfe des Faraday'schen Gesetzes lassen sich der an der Elektrolyse-Elektrode auftretende Stoffumsatz und unter Einbeziehung des Messgasvolumenstroms dV/dt auch die Konzentration x des umgesetzten Gases als Molenbruch aus dem Elektrolysestrom I und dem durch die elektronische Leitfähigkeit gegebenen Reststrom I_R berechnen:

$$x = \frac{I - I_R}{zF} \cdot \frac{V_M}{dV/dt} \quad (1)$$

mit z Anzahl der pro Molekül umgesetzten Elektronen, F Faraday-Konstante und V_M molares Volumen. Die untere Detektionsgrenze eines coulometrischen Detektors ist demnach vor allem mit dem Absolutwert von I_R und dessen Rauschamplitude verknüpft, die vor allem vom Material des Elektrolyts und von der Messtemperatur abhängen. Da YSZ als Grundmaterial für Sensoren, Brennstoffzellen und Sauerstoffgeneratoren auf breiter Basis in verschiedene Produkte Einzug gefunden hat, sind dessen Materialparameter intensiv untersucht worden [7, 12]. Für die ionische und elektronische Leitfähigkeit wurden in [7] für den Temperaturbereich 800 ... 1050 °C die in Bild 2 gezeigten Zusammenhänge angegeben, wobei die elektronische Leitfähigkeit durch Defektelektronen (holes, h) und Elektronen (e) getragen wird.

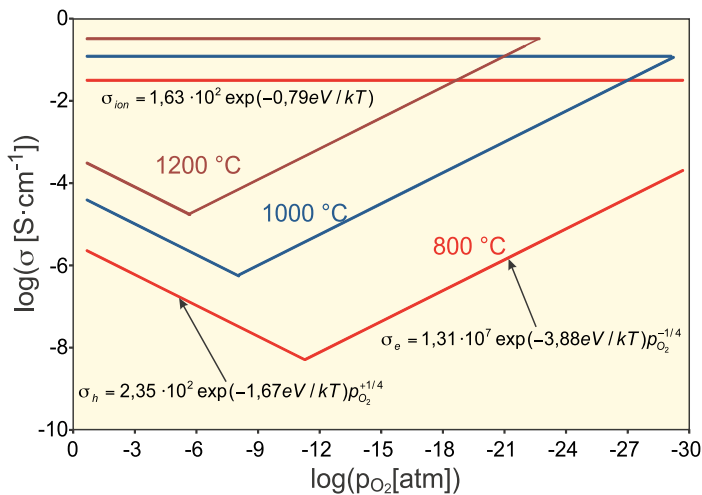


Bild 2:
Ionische und elektronische Leitfähigkeit von YSZ mit 8 mol.-% Y_2O_3 in Abhängigkeit von der Temperatur und vom Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} gemäß [7]

Der sich durch die elektronische Leitfähigkeit über einer YSZ-Scheibe der Fläche A und der Dicke d einstellende Strom I_R lässt sich für den Bereich der Sauerstoffpartialdrücke bei denen die Defektelektronenleitfähigkeit σ_h dominierend ist, durch folgende Gleichung berechnen:

$$I_R = \frac{ART}{Fd} \left[\sigma_h (p_{O_2}^I) \left\{ \left(\frac{p_{O_2}^{II}}{p_{O_2}^I} \right)^{1/4} - 1 \right\} \right] \quad (2)$$

mit R allgemeine Gaskonstante, $p_{O_2}^I$ Sauerstoffpartialdruck auf der Referenzgasseite, $p_{O_2}^{II}$ Sauerstoffpartialdruck auf der Messgasseite. Daraus folgt, dass Temperaturschwankungen in einer coulometrischen Elektrolysezelle mit $A = 1 \text{ cm}^2$ und $d = 1 \text{ mm}$, die bei 800 °C betrieben wird ($p_{O_2}(\text{Referenz}) = 20,6 \text{ kPa}$, $p_{O_2}(\text{Messgas}) = 2,7 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}$), im Bereich $\pm 1 \text{ K}$ zu Schwankungen des von Defektelektronen getragenen Reststroms um $\pm 37 \text{ nA}$ führen. Die Detektion von Wasserstoff mit dieser Zelle in dem Gas-Volumenstrom $dV/dt = 10 \text{ ml/min}$ ist demgemäß mit dem Fehler $\pm 26 \text{ Vol.-% ppb}$ beaufschlagt. Das thermische Stromrauschen dieser Zelle ist demgegenüber bei Zugrundelegung der Bandbreite von 5 kHz mit $I \approx 54 \text{ pA}$ deutlich geringer.

Ein weiterer Parameter, der das Rauschen des Elektrolysestroms beeinflusst, besteht in der Ausbildung von Turbulenzen im Messgasstrom an der Elektrode, die den Stoffumsatz beeinflussen. Diese Turbulenzen müssen entweder vermieden oder so kleinskalig eingestellt werden, dass die Frequenzen des dadurch hervorgerufenen Rauschspektrums so hoch sind, dass sie bei der Analyse durch Tiefpassfilter ausgeblendet werden können. Dieser Parameter ist nur durch aufwendige Simulationsrechnungen, in die die Elektrodenmorphologie eingeht, abschätzbar.

Aufgrund der o.g. Vorteile coulometrischer Sensoren wurden diese bereits als Detektoren in gaschromatographischen Systemen eingesetzt [13, 14]. Die bislang erreichten Sensitivitäten ermöglichten untere Nachweisgrenzen > 10 Vol.-ppm.

3 Experimentelles

Der für die Untersuchungen verwendete coulometrische Sensor ist in Bild 3 schematisch dargestellt. Er besteht aus einem YSZ-Rohr mit dem Außendurchmesser 5,7 mm und der Wandstärke 1 mm. Die Länge der tubularen Elektroden beträgt 60 mm. Bei den Untersuchungen zum Eigenrauschen des coulometrischen Detektors wurden zwei verschiedene elektronische Beschaltungen untersucht, die in Bild 4 schematisch gezeigt sind. Die Versuche wurden in Gasgemischen aus N_2 und H_2 sowie aus N_2 und CH_4 durchgeführt. Für die Untersuchungen zum Reststrom und zum Rauschverhalten der Zelle kam ein elektrochemisches Messsystem REF 600, Gamry Instruments, Warminster, USA, zum Einsatz. Die Charakterisierung des coulometrischen Sensors als Detektor für die Gaschromatographie erfolgte an einem Multi-gasanalyser MG1, SRI Instruments Europe GmbH, Bad Honnef.

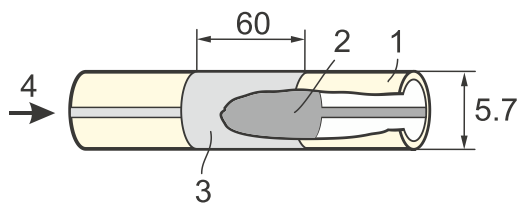


Bild 3: Schematische Darstellung des eingesetzten coulometrischen Detektors (Maße in mm):

- 1 YSZ-Festelektrolytrohr
- 2 Pt-Elektrode auf der Messgasseite
- 3 Pt-Elektrode auf der Referenzgasseite
- 4 Messgasstrom

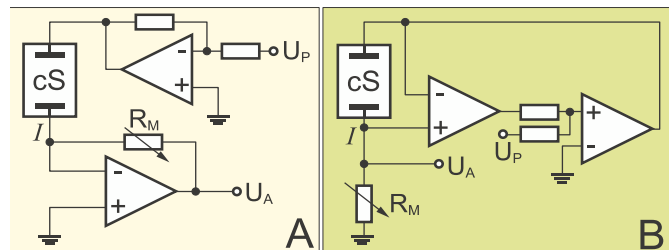


Bild 4: Verschiedene Varianten der elektronischen Ansteuerung des coulometrischen Sensors gemäß Bild 3: A Stromfolger ($I = U_A/R_M$), B variabler Strommesswiderstand im Kreis der Arbeitselektrode, cS coulometrischer Sensor

4 Resultate

4.1 Elektronische Leitfähigkeit

Zur Bestimmung der elektronischen Leitfähigkeit des Festelektrolyts unter Einsatzbedingungen wurde durch den in Bild 3 gezeigten Sensor Stickstoff mit verschiedenen Volumenströmen geleitet, wobei die gesamte Versuchsanordnung vor Beginn der Messungen einem intensiven Helium-Lecktest unterzogen wurde. Der lineare Verlauf des in Bild 5 aufgeführten Reststroms (gemessen bei $U_P = -400$ mV) durch den Elektrolyt belegt, dass der gesamte durch den Festelektrolyt gepumpte Sauerstoff als Restsauerstoff aus dem Stickstoff stammt. Aus dem Anstieg der Geraden ergibt sich dieser Restsauerstoffgehalt zu $\varphi(O_2) \approx 0,5$ Vol.-ppm. Danach wurden bei konstantem Volumenstrom und verschiedenen Temperaturen Elektrolyseströme gemessen und diese anschließend um den Restsauerstoffgehalt korrigiert. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Bild 6 als Arrhenius-Plot dargestellt.

Aus den korrigierten Elektrolyseströmen wurde auf der Grundlage der in Abschnitt 3 angegebenen Zelldaten die elektronische Leitfähigkeit gemäß der in Bild 2 gegebenen Gleichung für σ_h ermittelt. Die Auftragung dieses Parameters in einem Arrhenius-Plot gemäß Bild 6 und der Vergleich mit den Ergebnissen aus [7], berechnet nach Gleichung 2, bestätigt die Erwartung, dass unter den gewählten Bedingungen der Reststrom im Wesentlichen auf der Defektelektronenleitung beruht und der verwendete Elektrolyt hinsichtlich seiner elektronischen Leitfähigkeit den bisher in der Literatur untersuchten YSZ-Materialien entspricht.

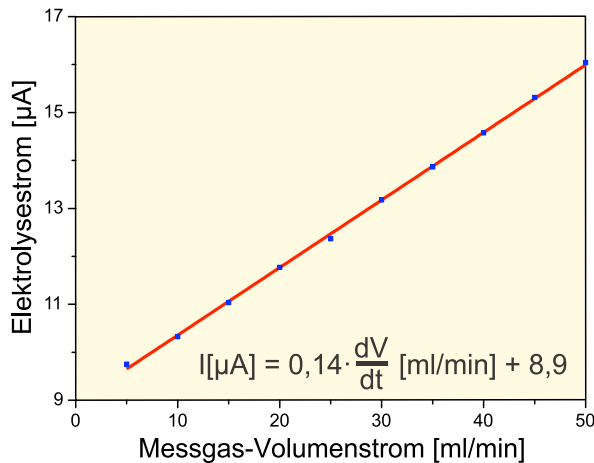


Bild 5: Elektrolysestrom bei Durchströmung des coulometrischen Sensors gemäß Bild 3 mit N_2 5.0 mit verschiedenen Volumenströmen, $\vartheta = 750$ °C

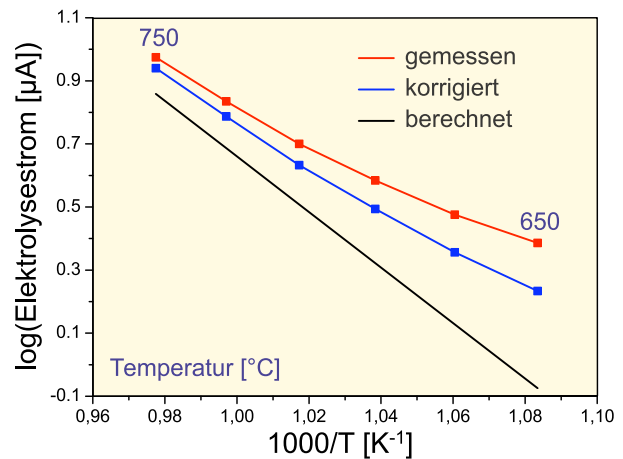


Bild 6: Arrhenius-Plot des Elektrolysestroms und Vergleich der gemessenen mit den berechneten Werten bei verschiedenen Temperaturen, Messgas N_2 , 5 ml/min bei Standardbedingungen

Die geringfügige Abweichung der Messergebnisse von berechneten Kurve könnte darauf beruhen, dass neben den durch das Material bedingten Differenzen in den Ladungsträgerkonzentrationen und Mobilitäten auch die geometrischen Abmessungen der Zelle mit nicht quantifizierbaren Abweichungen ermittelt wurden und weiterhin die Temperaturmessung einen systematischen Fehler aufweisen kann.

4.2 Rauschverhalten descoulometrischen Sensors

In Bild 7A sind zwei Kurven angegeben, die das Rauschen des Elektrolysestroms verdeutlichen. Die Messungen erfolgten mit der Abtastrate 10^4 s⁻¹, wobei jegliche elektronische Filter des Messsystems REF 600 abgeschaltet waren. Die Messungen zeigen, dass die maximale Rauschamplitude nicht von dem Volumenstrom des Messgases, sondern vor allem von der Sensortemperatur abhängt. Die gemessenen Rauschamplituden übersteigen die für die Arbeitstemperatur aus dem thermischen Widerstandsrauschen berechneten Amplituden um mehrere Zehnerpotenzen. Eine Analyse des Rauschspektrums gemäß Bild 7B zeigt verschiedene Maxima, z.B. bei 0,4 und bei 2,6 kHz, deren Frequenzlage nicht vom Volumenstrom abhängt. Dies lässt vermuten, dass das Rauschen nicht auf Turbulenzen im Gasstrom sondern wahrscheinlich auf die Ausführung des Anschlusses des Potentiostaten und die Art der Zellabschirmung zurückzuführen ist. Für die meisten Anwendungen coulometrischer Sensoren sind Ansprechzeiten im Bereich $t_{90} < 200$ ms wünschenswert, so dass sich durch Tiefpassfilter ein erheblicher Anteil des hochfrequenten Rauschens ausblenden lässt.

Ein weiterer signifikanter Rauschanteil im Sensorsignal wird im Frequenzbereich $< 0,1$ Hz durch die Temperaturregelung der Festelektrolytzelle verursacht, wie der Signalverlauf in Bild 8 belegt. Die Amplitude dieses Rauschanteils wird ausschließlich durch die elektronische Leitfähigkeit des Festelektrolyts gemäß Gleichung 2 festgelegt. Da sich diese Schwankungen nicht durch Tiefpassfilter ausblenden lassen, besteht eine geeignete Strategie zu ihrer Vermeidung in der Installation einer Konstantstrom-Heizung bei der die Fixierung der Zelltemperatur in einem Band der Breite ± 5 K angestrebt wird und das Signal des coulometrischen Sensors mit dem Wert der Zelltemperatur nachträglich korrigiert wird. Wie die Kurve 2 in Bild 8 zeigt, können dadurch diese regelbedingten Rauschanteile deutlich verringert werden.

Ein weiterer Aspekt, der das Rauschen des Messsystems in hohem Maß beeinflussen kann, ist das Design der elektronischen Ansteuerung der Elektrolysezelle. Insbesondere die Art der Auswertung des Elektrolysestroms wirkt sich auf die erzielbare Verringerung der Rauschamplitude aus. Der in Bild 4A gezeigte Stromfolger führt im Vergleich zur Strom-Spannungswandlung mit einem in Reihe zum coulometrischen Sensor geschalteten Strommess-Widerstand gemäß Bild 4B zu deutlich höheren Rauschamplituden, da der Frequenzgang des Operationsverstärkers eine Phasenverschiebung des auf den Eingang rückgekoppelten Stroms bei bestimmten Frequenzen verursacht und somit zu einer Verstärkung bestimmter Anteile des Rauschspektrums und im schlimmsten Fall zu einer Schwingung des Spannungsausgangs führen kann. Ein Beispiel für die Auswirkung der Sensorbeschaltung ist in Abschnitt 4.4 aufgeführt.

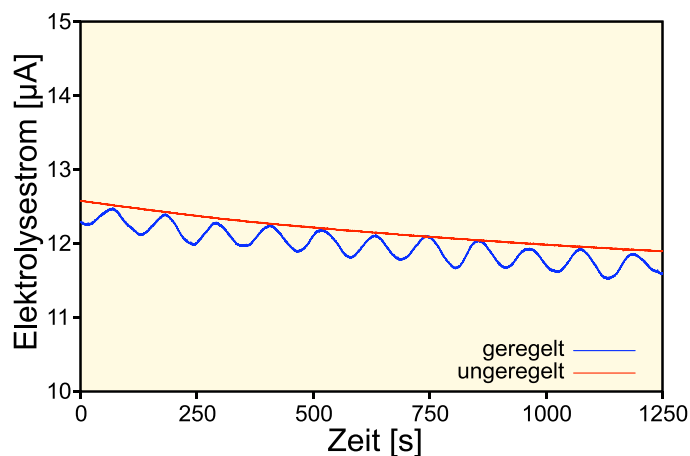
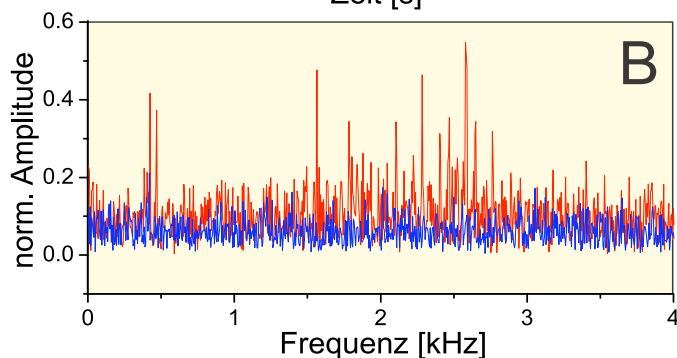
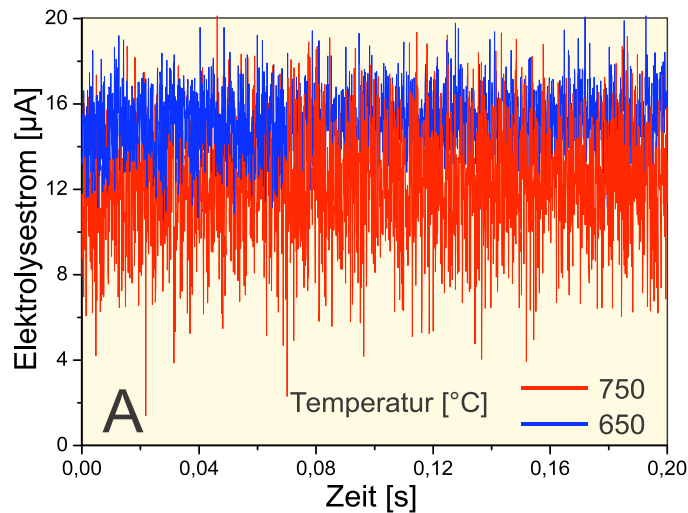


Bild 7:

A: Rauschamplitude des Elektrolysestroms bei Durchströmung des coulometrischen Sensors mit N_2 bei verschiedenen Temperaturen, zur Verdeutlichung der Rauschamplitude ist das Signal für 650 °C im Bereich $t = 0 \dots 0,7\text{ s}$ im Vordergrund dargestellt, während das Signal für 750 °C im Bereich $t = 0,7 \dots 2\text{ s}$ im Vordergrund dargestellt ist.

B: Frequenz/Leistungsdichte-Spektrum der Signale aus Bild 7A

Bild 8:

Schwankungen des Elektrolysestroms in Abhängigkeit von der Ansteuerung der Sensor-Heizung:

rote Kurve = unregelmäßige Konstantstrom-Heizung mit Temperaturstabilisierung im Band $750 \pm 5\text{ K}$,

blaue Kurve thermoelement-geführte Heizungsregelung mit Temperaturschwankungen um ca. $\pm 1\text{ K}$.

4.3 Elektrochemische Aktivität der coulometrischen Titration

Da während der coulometrischen Umsetzung verschiedener Messgase das Potential der Elektrolyse-Elektrode konstant gehalten wird, ist zu erwarten, dass der Umsatz in Abhängigkeit von der Reaktionsgeschwindigkeit des jeweiligen Messgases nur bis zu bestimmten Grenzvolumenströmen 100 % beträgt, was notwendig ist, um aus dem Strom die Konzentration auf der Grundlage des Faraday'schen Gesetzes berechnen zu können. Nur in diesem Bereich ist ein coulometrischer Sensor ohne Kalibrierung einsetzbar, da sich dann alle relevanten Parameterschwankungen nicht auf das Signal auswirken. Die in Bild 9 aufgeführten Resultate für die Titration von Wasserstoff belegen, dass unter den in Abschnitt 3 genannten geometrischen Bedingungen und bei der Sensortemperatur 650 °C bereits ab Volumenströmen um 35 ml/min eine erste umsatzbedingte Abnahme des Elektrolysestroms um etwa $0,2\%$ auftritt, wie dem Kurvenverlauf in Bild 9 entnommen werden kann. Bei der Sensortemperatur 750 °C ist die Umsatzgeschwindigkeit demgegenüber so hoch, dass in diesem Volumenstrombereich der Wasserstoff immer vollständig umgesetzt wird.

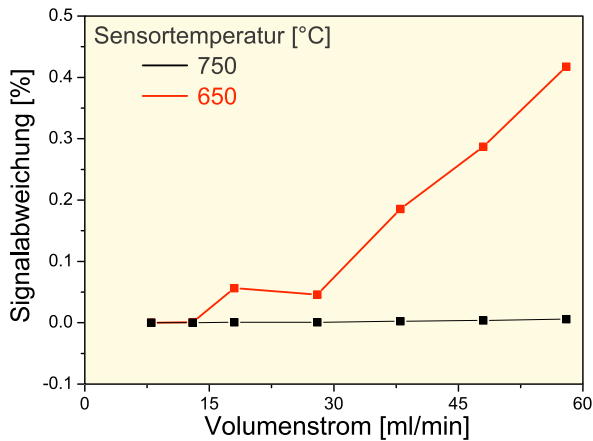


Bild 9:
Abweichung des Elektrolysestroms vom vollständigen Wasserstoffumsatz in einem coulometrischen Sensor gemäß Bild 3 in Abhängigkeit von Volumenstrom durch den Sensor und der Sensortemperatur,
Wasserstoffstrom: $5,96 \cdot 10^{-9}$ mol/s
Elektrolysestrom: 1,15 mA

4.4 Einsatz eines coulometrischen Sensors als Detektor für die Gaschromatographie

Bei der Applikation coulometrischer Sensoren als Detektoren für gaschromatographische Messsysteme stehen die Parameter Ansprechzeit, Sensitivität und Langzeitstabilität im Mittelpunkt der Optimierung. Wie von Untersuchungen an Breitband-Lambdasonden und Atemgassensoren [15, 16] bekannt ist, können mit YSZ-gestützten Festelektrolytsensoren Ansprechzeiten im Bereich $t_{90} < 100$ mserreicht werden. Diese Ansprechzeiten sind auch für den Einsatz in der Chromatographie ausreichend. Die maximal erreichbare Sensitivität wird durch das Faraday'sche Gesetz vorgegeben, wobei die untere Nachweisgrenze durch die in den Abschnitten 4.1. und 4.2 genannten Randbedingungen beeinflusst wird. Im Hinblick auf die Langzeitstabilität weisen coulometrische Sensoren gegenüber anderen gasumwandelnden Detektoren wie FID bzw. PID [17] den prinzipbedingten Vorteil der Kalibrierfreiheit auf, da die umgesetzte Stoffmenge j sich direkt aus der Ladungsmenge Q als Fläche des Elektrolysestrom-Peaks $I-I_B$ gemäß Gleichung (3) ergibt und dieser Zusammenhang langzeitstabil erhalten bleibt, solange die Elektroden des coulometrischen Sensors nicht durch bestimmte Komponenten wie Schwefel oder Blei inaktiviert werden.

$$j = \frac{Q}{zF} = \frac{1}{zF} \int_{t_1}^{t_2} (I - I_B) dt \quad (3)$$

Zwei Chromatogramme sind als Beispiele in Bild 10 aufgeführt. Die aus den Peakflächen berechenbaren Ladungsmengen können in die Konzentration des entsprechenden Gases umgerechnet werden, wobei der in Abschnitt 4.1 beschriebene Reststrom in diese Berechnung nicht eingeht, da er in der Basislinie I_B bereits enthalten ist. In Bild 11 ist das Verhalten des chromatographischen Messsystems im Konzentrationsbereich bis 280 Vol.-ppm aufgezeigt.

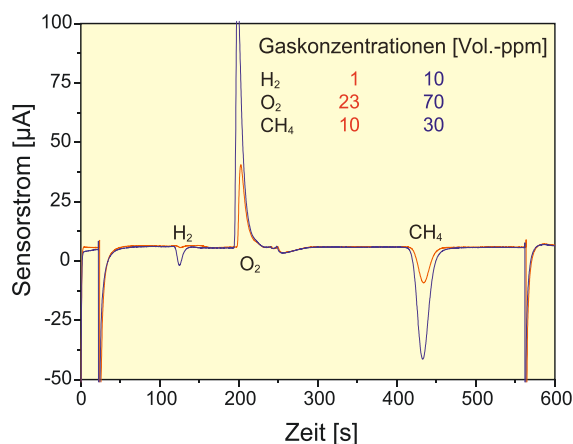


Bild 10: Signalverläufe des coulometrischen Sensors während der chromatographischen Trennung zweier Gasgemische mit den angegebenen Konzentrationen der Komponenten H₂, O₂ und CH₄ die in N₂ verdünnt dem Analysesystem zugeführt wurden

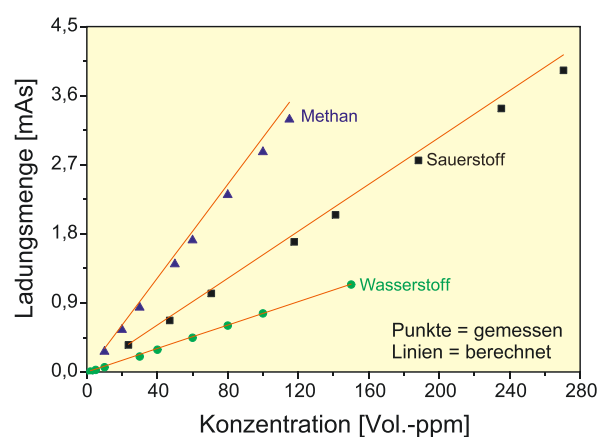


Bild 11: Peakflächen und Ladungsmengen aus Chromatogrammen von unterschiedlich konzentrierten Gasgemischen im Vergleich mit den durch das Faraday'sche Gesetz berechneten Ladungsmengen für die coulometrische Umsetzung gleicher Stoffmengen

Bei Sauerstoff und Methan treten durch systematische Fehler bei den für die Konzentrationseinstellung verwendeten Massenstrom-Reglern Abweichungen von der berechneten Konzentration auf. Ein unvollständiger Umsatz im coulometrischen Sensor wurde nicht beobachtet, da sich das Potential der nachgeschalteten Nernst-Zelle während des Peakdurchgangs nicht änderte.

Die Auflösung wird lediglich durch die in Abschnitt 4.2 beschriebenen höherfrequenten Rauschanteile eingeschränkt. Demgemäß ist vor allem die Filterung des Signals mit einer auf das chromatographische Verfahren abgestimmten Grenzfrequenz für die optimale Absenkung der unteren Nachweisgrenze entscheidend. Die in Bild 12 dargestellten Peaks für die coulometrische Titration von Wasserstoff aus 1 ml Laborluft wurden mit dem in Abschnitt 2 beschriebenen chromatographischen System unter Einsatz einer Silikagel- und einer Molsieb-Säule erhalten. Der mit einem Stromfolger gemäß Bild 4A aufgezeichnete Peak weist einen deutlich höheren Rauschanteil auf, als der mit der Schaltung gemäß Bild 4B gewonnene Peak. Die unter Einsatz der Schaltung gemäß Bild 4B mögliche Steigerung der Genauigkeit bei der Ermittlung der Ladungsmenge beinhaltet den Faktor 3. Die unterschiedlichen Absolutwerte der Wasserstoffkonzentration sind darauf zurückzuführen, dass in beiden Fällen in der Nähe der Versuchsapparatur Experimente unter Einsatz größerer Volumenströme an Wasserstoff (rote Kurve) bzw. Stickstoff (blaue Kurve) stattfanden. Die Ergebnisse belegen, dass dieses Detektorprinzip auch für den Konzentrationsbereich unter 500 ppb erfolgreich einsetzbar ist.

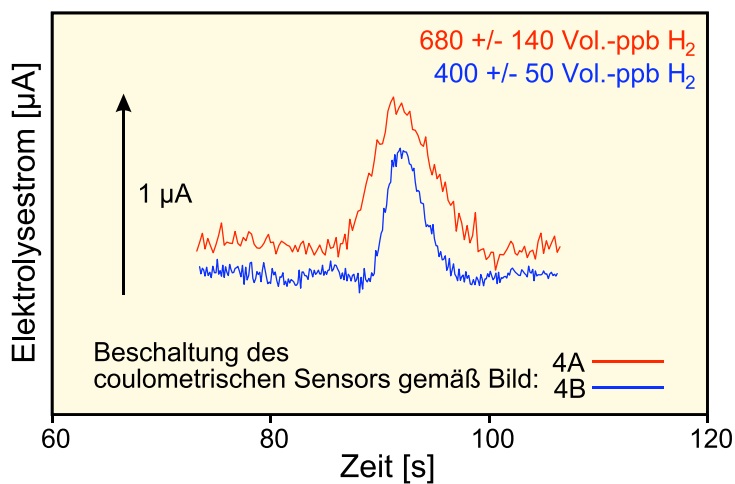


Bild 12:
Ausschnitt des Wasserstoffpeaks aus zwei Chromatogrammen von Laborluft, die mit einem coulometrischen Sensor gemäß Bild 3 unter Einsatz der Schaltungsvarianten gemäß Bild 4 aufgenommen wurden, Sensortemperatur 750 °C

5 Zusammenfassung

Im Beitrag wurden die Eigenschaften coulometrischer Festelektrolytsensoren für den kontinuierlichen Durchfluss untersucht. Aus den Ergebnissen ließen sich Betriebsparameter identifizieren, die sich in hohem Maß auf die untere Nachweisgrenze solcher Sensoren auswirken und sich deren Bereich so eingrenzen, dass diese Grenze in den ppb-Bereich verringert werden konnte. Zu diesen Parametern zählt im kontinuierlichen Betrieb der im Wesentlichen durch die elektronische Leitfähigkeit getragene, temperaturabhängige Reststrom durch den Festelektrolyt. Dieser lässt sich sensorspezifisch berechnen, da die elektronische Leitfähigkeit den in der Literatur angegebenen Werten entspricht. Demnach lässt sich der Reststrom bei bekanntem Sensordesign und bekannter Betriebstemperatur als Offset vom Messwert abziehen.

Wesentlich größeren Aufwand erfordert die Verringerung des Stromrauschens an der Zelle, das in einem breiten Frequenzbereich von wenigen mHz bis zu einigen kHz wirksam ist. Niederfrequente Rauschanteile können z.B. durch regelbedingte Temperaturschwankungen entstehen. Diese können durch einen unregelmäßigen Betrieb der Sensorheizung, gekoppelt mit einer präzisen Aufzeichnung der aktuellen Temperatur und einer sich anschließenden Korrektur des Messsignals vermieden werden. Höherfrequente Anteile, die vor allem aus der Umgebung in die Messapparatur eingestreut werden, lassen sich durch geeignete Tiefpassfilter ausblenden, wobei die Grenzfrequenz des Filters in jedem Fall auf die bei der jeweiligen Applikation benötigte Ansprechzeit abzustimmen ist.

Durch das Design der elektronischen Beschaltung coulometrischer Sensoren wird die Rauschamplitude des Signals ebenfalls signifikant beeinflusst. Die gefundenen Resultate belegen, dass insbesondere durch die höherfrequenten Anteile des Rauschens ein Stromfolger, bei dem die Elektrode im Messgas virtuell auf Masse gelegt wird, zu einer deutlichen Verstärkung des Rauschens führen kann. Diese Variante sollte bei der Bestimmung von Spurenkonzentrationen durch einen Messwiderstand im Kreis der Arbeitselektrode ersetzt werden.

Unter Beachtung der o.g. Maßnahmen gelingt es, coulometrische Durchflusssensoren als kalibrierfreie Detektoren für die Gaschromatographie im Spurenbereich einzusetzen, wobei sich die Konzentration der zu bestimmenden Komponente direkt aus der Peakfläche mit dem Faraday'schen Gesetz berechnen lassen, wenn das eingespritzte Probevolumen bekannt ist. Dadurch ist dieses Detektorprinzip kalibrierfrei. Die untere Nachweisgrenze konnte durch die Minimierung des Rauschens und der regelbedingten Signalschwankungen so verringert werden, dass die Aufzeichnung des Wasserstoffpeaks in Laborluft mit der Genauigkeit ± 50 ppb möglich ist.

Danksagung

Die dieser Arbeit zugrundeliegenden Vorhaben wurden mit Mitteln des Bundesministeriums für Ernährung, Landwirtschaft und Verbraucherschutz unter dem Förderkennzeichen 22011110, sowie des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit unter dem Förderkennzeichen 22009407 gefördert. Die Verantwortung für den Inhalt dieser Arbeit liegt bei den Autoren, die für die Förderung danken.

Die Autoren danken weiterhin der SRI Instruments Europe GmbH, Bad Honnef und der Zirox - Sensoren & Elektronik GmbH, Greifswald für die fachliche und gerätetechnische Unterstützung.

6 Literatur

- [1] L. Heyne: In: H. Degn et al.: Measurement of oxygen. Amsterdam: Elsevier 1976, 65-88.
- [2] C. Franx: Sensors and Actuators 7 (1985) 263-270.
- [3] P. Butschbach et al.: Sens. Actuators B: Chemical 137 (2009) 32-41.
- [4] J. Fouletier et al.: Sens. Actuators B:Chemical 45 (1997) 155-160.
- [5] K. Katahira et al.: Sens. Actuators B:Chemical 73 (2001) 130-134.
- [6] V. S. Sevast'yanov et al.: Russian Journal of Electrochemistry 43, (2007) 448-453.
- [7] J.-H. Park, N. Blumenthal: J. Electrochem. Soc 136 (1989) 2867-2876.
- [8] K. Teske et al.: Journal of Thermal Analysis 49 (1997) 1211-1220.
- [9] V. Vashook et al.: Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 3784-3794.
- [10] M. Bode et al.: GIT Fachzeitschrift für das Laboratorium 38 (1994) 495-500.
- [11] D. M. Haaland: Analytical Chemistry 49 (1977) 1813-1817.
- [12] H. Ullmann: Keramische Gassensoren, Grundlagen-Aufbau-Anwendung. Akademie-Verlag Berlin 1993.
- [13] K. Teske et al.: Journal of Chromatography 360 (1986) 417-420.
- [14] B. K. Zuev et al.: Journal of Analytical Chemistry 61 (2006) 147-152.
- [15] E.M. Logothetis, in: N. Yamazoe (Ed.), Chemical sensortechnology, vol. 3, Elsevier, Amsterdam, 1991, 96.
- [16] J. Zosel et al.: Sens. Actuators B: Chemical 130 (2008) 326-329.
- [17] T. Holm: Journal of Chromatography A 842 (1999) 221-227.