

SENSORIK

Band 11

Industrielle Gassensorik

Messverfahren – Signalverarbeitung –
Anwendungstechnik – Prüfkriterien

Prof. Dr. Gerhard Wiegleb

Dr. Ullrich Demisch Dr. Dieter Kitzelmann

Dr. Gerhard Horner Dr. M. Unruh

Dr. Jörg Kiesewetter Dr. Martin Weber

Dr. Olaf Kiesewetter Dr. Dieter Wenker

Mit 111 Bildern, 17 Tabellen
und 167 Literaturstellen

expert  verlag®

Vorwort

Die Deutsche Bibliothek – CIP-Einheitsaufnahme

Industrielle Gassensorik : Messverfahren – Signalverarbeitung – Anwendungstechnik – Prüfkriterien / Gerhard Wiegand ... – Renningen-Malmshelm : expert-Verl., 2001
(Sensorik ; Bd. 11)
ISBN 3-8169-1956-1

Mit dem Beginn der zunehmenden Automatisierung von Produktionsabläufen entstand bereits in den 30er und 40er Jahren des letzten Jahrhunderts ein steigender Bedarf an Meßgeräten zur Überwachung und Regelung von Gaskonzentrationen in der industriellen Anwendungstechnik. Die ersten prozessualen Analysengeräte bestanden aus extrem aufwendigen physikalischen Analysatoren mit einer, nach heutigem Maßstab, einfachen elektronischen Auswertung (Meßbrücke und ggf. Röhrenverstärker). Mit den stetig steigenden Möglichkeiten einer komplexen elektronischen Auswertung der Meßsignale änderten sich auch die Ausführungsformen der Analysatoren. Anfang der 80er Jahre wurde in diesem Zusammenhang auch der Begriff des Sensors eingeführt, der aber zunächst nur für einfache Meßwertnehmer mit vergleichsweise niedrigen Meßgenauigkeiten genutzt wurde. Die ersten Gassensoren, die unter diese Kategorie fielen, waren die Halbleiter-Gassensoren, die für einfache Überwachungsfunktionen (z.B. Ergas-Leckage in Haushalten) eingesetzt wurden. Mittlerweile existieren eine Vielzahl unterschiedlicher Gassensoren, die in dem vorliegenden Buch von kompetenter Seite (Sensorhersteller und Anwender) beschrieben werden.

Durch die enormen Erfolge auf dem Gebiet der Hard- und Softwareentwicklung lassen sich heutzutage Meßsysteme mit Gassensoren aufbauen, die hinsichtlich der Meßeigenschaften mit früheren Gasanalysatoren durchaus konkurrieren können. Am deutlichsten läßt sich dieser Entwicklungsschritt am Beispiel der IR-Gassensorik aufzeigen. Für eine hochgenaue CO₂-Messung mußte früher ein aufwendiger IR-Gasanalysator (19-Zoll Gehäuse, 10 kg Gewicht, Anschaffungskosten 5 – 10 TDM) eingesetzt werden. Heute läßt sich diese Messaufgabe mit einem IR-Gassensor realisieren, der sich auf einer Europa-Karte (100 mm x 160 mm) incl. Mikroprozessorelektronik befindet. Die Anschaffungskosten liegen bei 1/10 der früheren Kosten. Es ist daher klar, daß sich mit diesem Fortschritt vollkommen neue Anwendungsfelder eröffnen, die mit der alten "Analysatorrentechnik" nicht möglich waren. Beispiele dafür sind die Sicherheitstechnik (z.B. Gaswarnanlagen) und die Lebensmitteltechnik (Herstellung, Verpackung und Transport unter definierter Gasatmosphäre). Auch durch den Einsatz mehrerer unterschiedlicher Gassensoren lassen sich für bestimmte Meßaufgaben Zusatzinformationen gewinnen, die zu einer hochgenauen Gasanalyse führen. Beispiele sind hier das Erkennen und Vergleichen von Geruchs- und Geschmacksstoffen durch Sensorarrays.

ISBN 3-8169-1956-1

Bei der Erstellung des Buches wurde mit großer Sorgfalt vorgegangen; trotzdem können Fehler nicht vollständig ausgeschlossen werden. Verlag und Autoren können für fehlerhafte Angaben und deren Folgen weder eine juristische Verantwortung noch irgendeine Haftung übernehmen. Für Verbesserungsvorschläge und Hinweise auf Fehler sind Verlag und Autoren dankbar.

© 2001 by expert verlag, 71272 Renningen, <http://www.expertverlag.de>
Alle Rechte vorbehalten
Printed in Germany

Das Werk einschließlich aller seiner Teile ist urheberrechtlich geschützt. Jede Verwertung außerhalb der engen Grenzen des Urheberrechtsgesetzes ist ohne Zustimmung des Verlags unzulässig und strafbar. Dies gilt insbesondere für Vervielfältigungen, Übersetzungen, Mikroverfilmungen und die Einspeicherung und Verarbeitung in elektronischen Systemen.

Die wichtigsten Sensorprinzipien zur Messung von Gasen werden in dem vorliegenden Buch in den ersten 4 Kapiteln beschrieben. Es wurde allerdings besonderer Wert darauf gelegt, daß nur bereits industriell erprobte Verfahren aufgenommen wurden. Sensorverfahren, die diesen Reifegrad bisher noch nicht erreicht haben, werden daher nur am Rande erwähnt. In weiteren 4 Kapiteln werden dann einige typische Anwendungsfelder sowie die Prüfung und Zertifizierung von Sensoren und Meßsystemen beschrieben.

Das Buch entstand aus den Seminarunterlagen des seit 1996 stattfindenden Lehrgangs "Industrielle Gassensorik" an der Technischen Akademie Esslingen (TAE).

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Erstellung dieses Buches unterstützt haben. Insbesondere sind dies alle Mitautoren, Herr Dr. Arnulf Kraus vom expert verlag sowie meine Mitarbeiter im Zentrum für Umweltmeßtechnik und Chemosensorik (ZUC) der Fachhochschule Dortmund. Mein besonderer Dank gilt aber meiner Frau Petra Anna für ihr Verständnis und für die stete Unterstützung meiner Arbeit.

Gerhard Wiegleb

Inhaltsverzeichnis

Vorwort	
1	Neue Meßverfahren Gerhard Wiegleb
2	Elektrochemische Sensoren zur Detektion von Toxischen Gasen Martin Weber, Dieter Kitzelmann
3	Halbleiter-Gassensoren Olaf Kieseewetter
4	Optische Gassensoren Gerhard Wiegleb
5	Sensoren und Geräte für portable Emissionsmessungen Ulrich Demisch
6	Sensorarrays und Signalverarbeitung Gerhard Horner
7	Prüfung, Justieren und rechtliche Grundlagen Jörg Kieseewetter, M. Unruh
8	Stationärer Gaswarneinrichtungen Dieter Wenker

Autorenverzeichnis

1 Neue Meßverfahren

Gerhard Wiegleb

1. Einleitung

Die einzelnen Entwicklungsschritte bei der Einführung „Neuer Meßverfahren“ in der industriellen Anwendung (z.B. Prozeßanalytik) sind durch zeitlich weit auseinander liegende Innovationen gekennzeichnet, die somit nur eine vergleichsweise langsame Marktdurchdringung ermöglichen. Die Akzeptanz neuer Meßtechniken wird in diesem Bereich nur durch umfangreiche Felduntersuchungen erzielt, die insbesondere durch Langzeittests (Drift, Lebensdauer, Wartungsintervall,...), Störsicherheit (z.B. EMV Problematik) und Bedienungsfreundlichkeit (Mensch-Maschine-Schnittstelle, Service,...) gekennzeichnet sind. Da sich diese Tests häufig auf einen bestimmten Einsatzort oder verfahrenstechnischen Prozeß beziehen, wird die Tauglichkeit einer neuen Methode dann auch nur für diesen Anwendungsfall bewiesen worden. Konkret heißt das, dass ein Meßverfahren, welches in einer petrochemischen Anlage getestet worden ist und sämtliche Tests positiv absolviert hat, in einem biotechnischen Prozeß, aufgrund von Korrosionsproblemen, versagen kann. Dieser Umstand erklärt somit auch die langen Einführungszeiten bis ein „Neues Meßverfahren“ in der industriellen Praxis allgemein akzeptiert wird.

Im Bild 1 sind die wichtigsten Meßverfahren in einer zeitlichen Reihenfolge dargestellt, die in den letzten 80 Jahren in der Prozeßanalytik eingeführt wurden. In dieser Darstellung kann man erkennen, dass sich ca. alle 5-10 Jahre ein „Neues Meßverfahren“ etabliert und dann über mehrere Jahrzehnte Bestand hat, wobei technologische Weiterentwicklungen zu einer Perfektion dieser dann „Alten Meßverfahren“ führen. „Neue Meßtechniken“ werden daher immer auch an der Leistungsfähigkeit dieser altbewährten Methoden gemessen. Viele interessante Meßverfahren aus dem Bereich der Laboranalytik scheiterten daher auch an diesen hohen Anforderungen. Beispiele in diesem Fall sind die

- Massenspektroskopie
- Laserspektroskopie
- Mikrowellenspektroskopie
- Ultraschallabsorption / Schallgeschwindigkeit

Technologische Weiterentwicklungen führen gelegentlich aber auch zu einem wesentlichen Impuls, der die Etablierung einer neuen Messtechnik im Bereich der Prozeßanalytik erst ermöglicht. Ein Beispiel aus der jüngsten Zeit ist die Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR), die durch den Einsatz leistungsfähiger und zuverlässiger Rechner Einzug in die Emissionsmesstechnik (Rauchgasanalyse) und Prozeßanalytik gehalten hat.

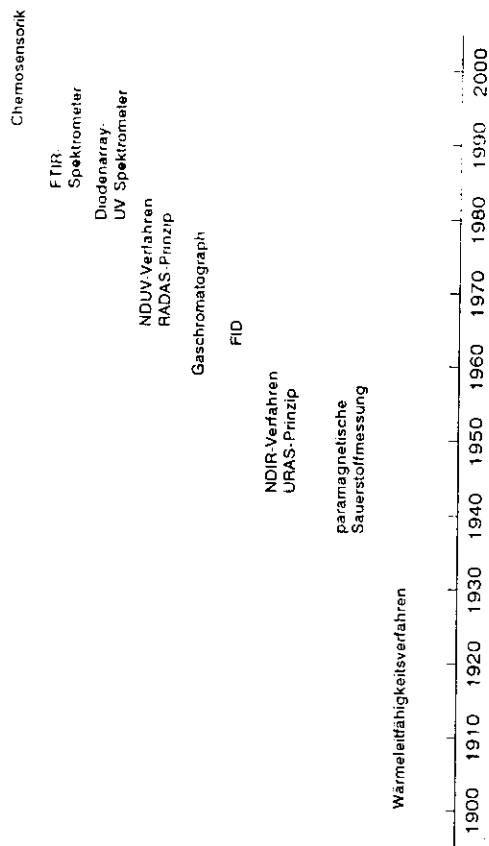


Bild 1: Einführung von Innovationen in der Prozeßanalytischen Messtechnik

2. Trends

Die FTIR-Technik steht sicherlich noch am Anfang einer breiten Einführung in der Prozeßanalytik. Die Erfolge in der Emissionsmesstechnik zeigen aber bereits jetzt die zukünftigen Möglichkeiten dieser Messtechnik auf. Vorteile sind hier vor allem die

- Kompensation von Quersensitivitäten
- hohe Stabilität (Nullpunkt und Empfindlichkeit)
- simultane Messung mehrerer Komponenten ohne wesentliche Mehrkosten
- flexible Anpassung an neue Meßaufgaben (auch durch den Anwender)
- Preisverfall bei den Auswerterechnern

Ein weiterer Entwicklungstrend zeichnet sich durch die Fortschritte auf dem Gebiet der Sensortechnik ab, die bereits seit 15 Jahren in der Druck- und Temperaturmesstechnik zu miniaturisierten Meßsystemen, bei sinkenden Stückkosten, führten. Auslöser für diese Entwicklung waren die technologischen Fortschritte auf dem Gebiet der Beschichtungstechnik (Dünnschicht / Dickschicht), die auch zu einer Integration der Auswerteeinheit mit dem Sensorelement (intelligenter Sensor) geführt haben. Im Bereich der Analysenmesstechnik und insbesondere der Prozeßanalytik stehen diese Entwicklungen aus den bereits erwähnten Gründen noch am Anfang. Die Sensortechnik wird vor allem für einfache Monitorfunktionen gefordert, bei denen nur Grenzwertüber- bzw. unterschreitungen detektiert werden müssen.

Im Bild 2 sind diese beiden Trends dargestellt, um zu verdeutlichen, welche Richtungen mit dieser Entwicklung eingeschlagen werden.

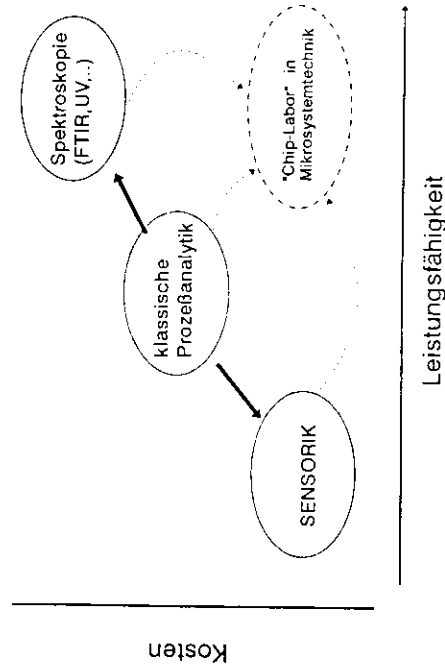


Bild 2: Entwicklungsrichtungen innerhalb der Prozeßanalytischen Messtechnik

Zur ACHEMA 2000 wurde eine Vortragsreihe zum Thema: *Innovative Messtechnik in der Prozesskontrolle* durchgeführt. Interessant an dieser Veranstaltung war die statistische Verteilung der Themenschwerpunkte, die in Bild 3 zu sehen ist. Opto-Sensoren und Biosensoren führen die Statistik, gefolgt von den intelligenten Sensoren, an. Die klassischen Verfahren (GC und Spektroskopie) haben in diesem Zusammenhang deutlich an Bedeutung verloren.

Anzahl der Vorträge

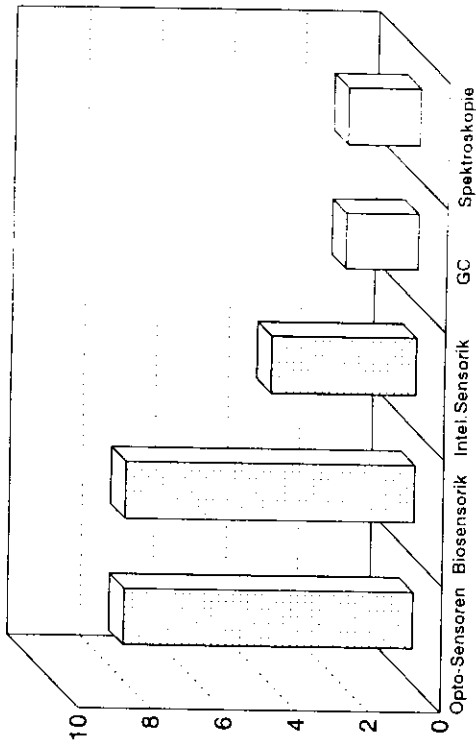


Bild 3: Beiträge zur Vortragsreihe „Innovative Messtechnik in der Prozesskontrolle“ zur AICHEMA 2000 in Frankfurt a.M.

Obwohl noch nicht alle Möglichkeiten der modernen Sensortechnik für die Prozessanalytik ausgeschöpft sind, werden bereits neue Wege diskutiert, die im Zusammenhang mit der Mikrosystemtechnik stehen. Bereits 1975 wurde in den USA ein kompletter Gaschromatograph auf einem Silizium-Wafer aufgebaut, um mit Hilfe dieser monolithischen Integration von Ventilen, Detektor und Trennsäule eine miniaturisierte Analyseinheit zu schaffen, die sich in großen Stückzahlen zu geringen Kosten herstellen lassen [12]. Dieser Weg hat sich allerdings als Trugschluß herausgestellt, da folgende Tatsachen nicht berücksichtigt worden sind:

1. Die Integration mehrerer wichtiger Funktionen (Trennsäule, Ventile, Detektor,...) auf einem Chip führen in der Herstellung zu einer hohen Ausschussrate, da bei Ausfall einer Funktion der gesamte Wafer verworfen werden muß.
2. Die Trennsäule muß je nach Applikation angepaßt werden, so dass der erhoffte Stückzahlereffekt ausbleibt.
3. Weiterhin existieren keine Anwendungen, die einen Stückzahlbedarf von mehreren hunderttausend gleichartigen GC's p.A. erfordern.
4. Die Praxistauglichkeit konnte niemals nachgewiesen werden.

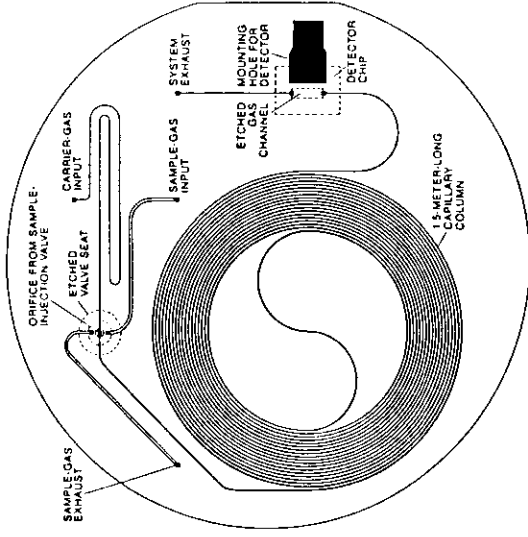


Bild 4: Gaschromatograph auf einem Silizium-Wafer

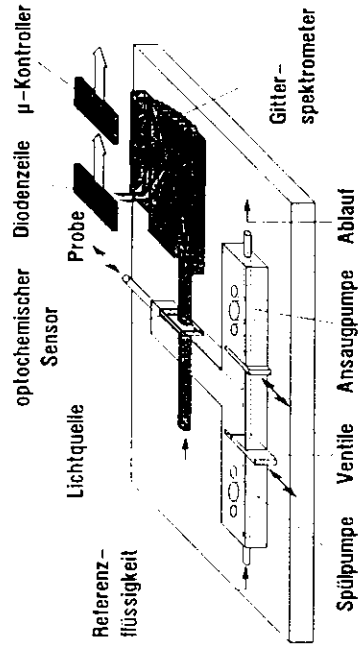


Bild 5: Mikroanalytensystem mit modularen Systemkomponenten

Neueste Entwicklungen, die im Rahmen des *Zukunftskonzeptes Informations-technik* des bmb+f [2] beschrieben und gefördert werden, gehen daher den Weg modulare Komponenten zu schaffen, um zumindest partiell einen „Stückzahlereffekt“ bei Pumpen, Ventilen usw. zu erhalten.

Untersuchungen zur Wirtschaftlichkeit bzw. Prozeßtauglichkeit existieren z.Z. nicht, so dass man hier von einer ausschließlich technologieorientierten Entwicklung ausgehen muß, der wichtige Bezüge zur Praxis fehlen. Schaudel [1] hat diesen Entwicklungstrend und die daraus abgeleitete Förderpolitik bereits 1996 sehr kritisch beleuchtet, so dass an dieser Stelle auf eine weitere Argumentation verzichtet werden kann, da sich bis heute keine neuen Aspekte ergeben haben.

Der Einsatz moderner Herstellungsverfahren hat hingegen bei Einzelsensoren und auch Arrays zu einer Verbesserung der Messeigenschaften und auch der Kostenstruktur geführt, auf die in diesem Beitrag noch näher eingegangen wird.

Im Bereich der Gassensorik ergibt sich noch ein weiteres Problem, das einer Kostenreduzierung durch hohe Stückzahlwartungen im Wege steht. Die Messgröße „Gaskonzentration“ bezieht sich nämlich immer nur auf eine bestimmte chemische Verbindung (z.B. CO, NO,...) oder auch Stoffgruppe (z.B. Kohlenwasserstoffe, Halogene, aromatische KW,...). Für weit auseinanderliegende Konzentrationsbereiche (z.B. ppm/ppb-Bereich, oder Vol.-%) werden auch unterschiedliche Sensorausführungen benötigt, so dass sich der gesamte Bedarf an Gassensoren in eine große Anzahl unterschiedlicher Sensortypen, mit vergleichsweise kleinen Stückzahlen, aufsplittet. Typische Jahresproduktionen reichen daher lediglich von einigen hundert Sensoren bis maximal 10 000 Stück. Fertigungstechnologien, die sich erst bei Stückzahlen von > 100 000 p.a. rentieren, sind daher nur in wenigen Fällen sinnvoll. Beispiele für Anwendungen mit einem großen Stückzahlbedarf sind:

- Lambda-Sonde im Kfz (Sauerstoffmessung im Abgas)
- Umluftsensor in Kfz-Klimaanlagen (CO- und NO-Messung)
- Explosionsschutz im privaten Wohnbereich (Erdgas)

In diesen Anwendungsbereichen hat sich die Dickschicht- und Dünnschicht-technologie bereits fest etabliert. Mikromechanische Herstellungsverfahren konnten sich bisher, aus unterschiedlichen Gründen, für diese Anwendungen nicht durchsetzen.

3. Neue Meßverfahren

Im Bild 2 sind die Entwicklungstendenzen in Richtung leistungsfähiger Analysengeräte auf der Basis der Spektroskopie dargestellt, die auf eine meß-technische Verbesserung der bisherigen Möglichkeiten der klassischen Prozeßanalytik abzielen. Diese Richtung wurde bereits mehrfach beschrieben [3,4] und stellt auch eine konsequente Weiterentwicklung der vorhandenen Analyseverfahren mit neuen Möglichkeiten dar. Die Entwicklungstendenz in Richtung zur Sensortechnik hat andere Motivationen, die sich wie folgt zusammenfassen lassen:

1. Viele Meßaufgaben erfordern keine hochgenauen Analysenwerte, sondern lediglich eine Tendenzangabe um einen Prozeß innerhalb einer vorgegebenen Toleranz zu steuern oder um vor kritischen Zuständen zu warnen.
2. Gassensoren lassen sich heute mit modernen Komponenten zu wesentlich geringeren Kosten herstellen als vor 10 Jahren.
3. Die Auswerteelektroniken lassen sich durch hochintegrierte Mikrocontroller zu extrem leistungsfähigen Einheiten (Transmitter) aufbauen.

Häufig werden allerdings an die Sensortechnik auch Forderungen gestellt, die mit der bisherigen Technik (klassische Analyseverfahren) oder auch aufwendigen Spektrometern nicht erfüllt werden können. Einen „idealen Gassensor“ (siehe Bild 6), der alle diese Wünsche gleichzeitig erfüllt, wird es in absehbarer Zeit aber nicht geben.

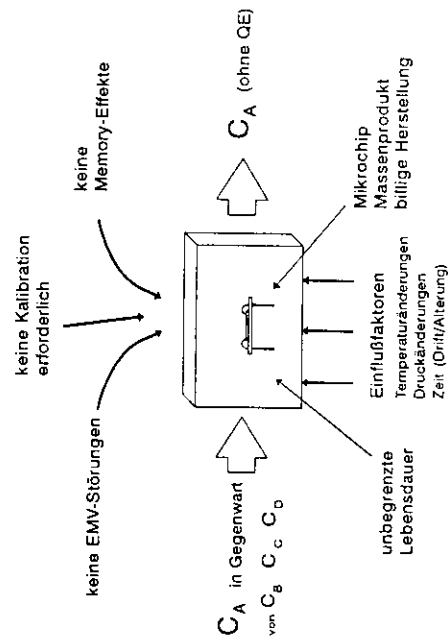


Bild 6: Aufbau und Funktionen eines „idealen Gassensors“

3.1. Optische Gassensoren

Optische Gassensoren zeichnen sich durch eine hohe Selektivität (geringe Querempfindlichkeiten) gegenüber anderen Stoffen in einem Gemisch aus. Ein weiterer Vorteil ist die vergleichsweise lange Lebensdauer (> 5 Jahre). Aus diesem Grund finden diese Sensoren eine weite Verbreitung in der industriellen Praxis [4,5]. Im Bild 7 ist der Querschnitt eines Infrarot Gas-sensors dargestellt. Er besteht aus einer IR-Quelle (1), die durch eine Wechselspannung moduliert wird. Der Meßweg (8) befindet sich zwischen der Strahlungsquelle und den beiden Detektoren (4,6) die mit unterschiedlichen Interferenzfiltern (3,5) für das jeweilige nachzuweisende Gas selektiert werden müssen. Das Filter (3) läßt allerdings die IR-Strahlung nur in einem Bereich durch, der frei von störenden Absorptionsbanden ist, so dass mit diesem Detektor (4) eine Referenzmessung zur Stabilisierung des Meßsignals ermöglicht wird. Das zu analysierende Gasgemisch gelangt entweder per Diffusion durch eine Sintermetallfritte (9) oder einen Bestromaufsatz direkt in die Küvette. Diese zweite Möglichkeit wird vor allem bei schnell anzeigenden Meßaufgaben gefordert. Durch Anpassung der Interferenzfilter lassen sich quasi alle IR-aktiven Gase nachweisen, die für die Prozeßkontrolle wichtig sind.

Durch einen modularen Aufbau des miniaturisierten Fotometers lassen sich auch die unterschiedlichen Küvettenlängen (2-100 mm) an den jeweiligen Meßbereich anpassen (Bild 8). In der Prozeßkontrolle spielen sehr häufig korrosive Bestandteile oder auch hohe Drücke eine entscheidende Rolle. Für diese Fälle läßt sich die Küvette aus entsprechenden Materialien (z.B. Edelstahl) herstellen und mit druckfesten Fenstern (bis 350 bar) versehen. Vorteile dieser miniaturisierten Sensorausführungen sind vor allem geringere Herstellungskosten und einfache Integrationsmöglichkeiten in Analysengeräte und Systeme.

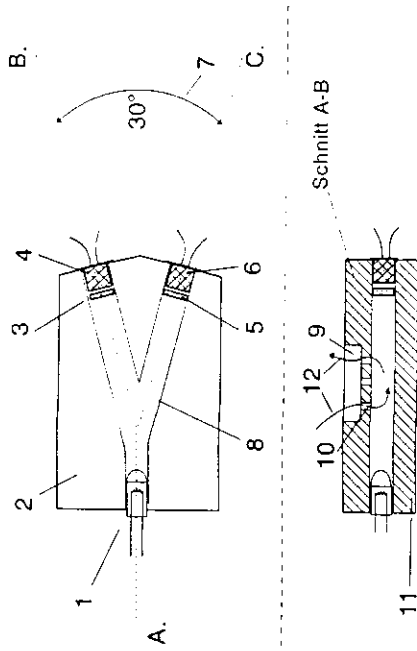


Bild 7: Infrarotgassensor (Typ GS 10Z/D, Hersteller Sensors Europe GmbH) nach dem 2-Strahlverfahren mit einer optischen Weglänge von 20mm

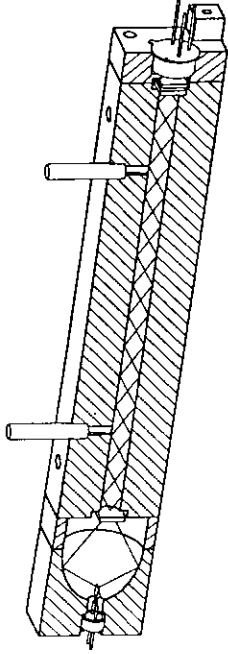


Bild 8: Modularer Fotometeraufbau bestehend aus Strahlereinheit, Messküvette und Detektoreinheit.

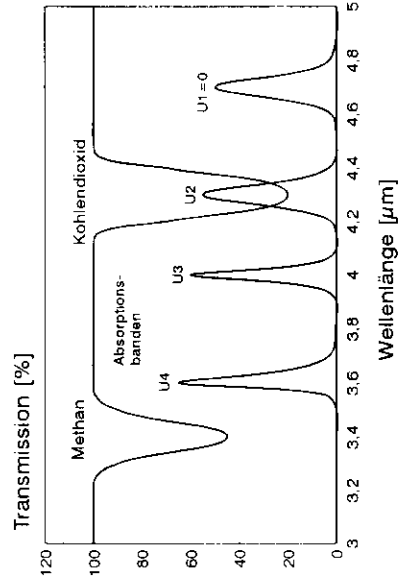
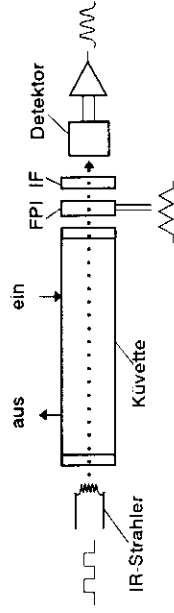


Bild 9: Optischer Aufbau eines IR-Gassensors mit durchstimmbarem Filter (FPI)

Im Bild 9 ist ein interessante Variante dieses Messverfahrens dargestellt. Zur Erzeugung einer möglichst stabilen Referenz wird mit einem durchstimmbaren Filter das Zentrum der Transmission verändert. Befindet sich das Maximum der Transmission im gleichen Spektralbereich wie die Absorptionsbande des nachzuweisenden Gases, so erhält man eine maximale Signaländerung durch das anwesende Gas. Die Durchstimmung des Filters erfolgt durch anlegen einer externen Spannung (U1, U2,...). Wird das Maximum nun verschoben (z.B. bei U1=0), so ist die Transmission unabhängig von dem anwesenden Gas. Mit dieser Zusatzinformation erhält man eine stabile Referenz, die für einen Dauereinsatz (z.B. Überwachung der CO₂-Konzentration in einem Gewächshaus) sehr vorteilhaft ist. In vielen Anwendungen ist nämlich eine regelmäßige Kalibration der Messeinheit aus Kostengründen nicht möglich, so dass man auf interne Referenzen zurückgreifen muß. Die Herstellungstechnologie für dieses durchstimmbare Fabry-Perot-Interferometer (FPI) wurde im Rahmen von Forschungsprojekten zur Mikrosystemtechnik erarbeitet.

Miniaturisierungstechnologien stoßen bei der Anwendung auf optische Gassensoren allerdings sehr schnell an physikalische Grenzen, die sich im einzelnen aus folgenden Gesetzmäßigkeiten ergeben:

Komponente	Limitierende Gesetzmäßigkeit	Auswirkungen
Strahlungsquelle	$I_c(\epsilon_1) = L_c A_1 \cos \epsilon_1$	Die Emission von IR-Strahlung steigt linear mit der Fläche an. Eine Reduzierung der Emissionsfläche A ₁ hätte als eine entsprechende Verschlechterung des Signal-Rausch-Verhältnisses zur Folge.
Küvette	$I(c) = I_0 e^{-ac \cdot l}$	Der Messeffekt steigt mit der Küvettenlänge l an. Miniaturisierte Küvetten lassen den Messeffekt gegen Null gehen.
Detektor	$D^* = \frac{\sqrt{AB}}{NEP}$	Die Detektivität steigt proportional mit der Wurzel aus der Fläche A an.
Filtereinheit	$\sin \alpha_{\min} = 0,61 \frac{\lambda}{r}$	Eine Miniaturisierung der optischen Filterelemente (Radius r) führt zu einer Beugung des Lichtes.

Tabelle 1 Auswirkungen von Miniaturisierungstechnologien bei IR-Gassensoren

3.2 Mikromechanische Sensoren

Die Silizium-Mikromechanik [8] wird bereits in verschiedenen Bereichen mit Erfolg eingesetzt, so dass man von einer ausgereiften Technologie sprechen kann. Der oben beschriebene optische Gassensor nutzt bereits ein Element (FPI), das in Silizium Mikromechanik ausgeführt ist. In der Analysen-messtechnik wird diese Technologie bereits in Infrarotdetektoren eingesetzt und versuchsweise auch für schnell modulierbare Infrarotstrahler [9] oder für den Nachweis von Quecksilber [10] genutzt. Wärmeleitfähigkeitssensoren (WLD) lassen sich ebenfalls mit dieser Technologie herstellen.

Wärmeleitfähigkeitssensor (μ WLD)

Wärmeleitfähigkeitssensoren werden bereits seit über 100 Jahren zur Analyse von Gasgemischen eingesetzt. Eine wichtige messtechnische Eigenschaft ist dort das Zeitverhalten der Sprungantwort bei einer abrupten Gasbeaufschlagung. Im Bild 10 sind die einzelnen Innovationsschritte mit den entsprechenden Zeitkonstanten aufgeführt, die mit einem mikromechanischen Wärmeleitfähigkeitssensor ihren vorläufigen Entwicklungsabschluß gefunden haben.

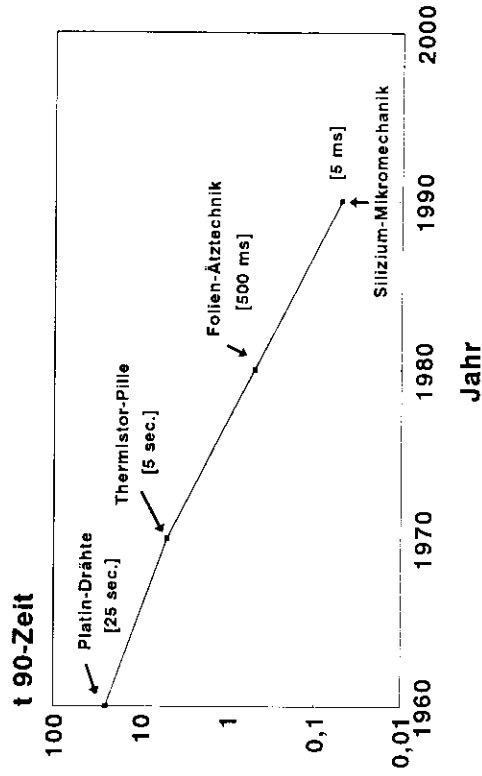


Bild 10: Verbesserung des Zeitverhalten von WLD's in unterschiedlichen Ausführungen

Im Bild 11 ist der Querschnitt durch diesen Mikrochip durch diesen Mikrochip (μWLD) aufgezeigt. Auf einer nur 170 nm dünnen Silizium-Nitrid-Membrane (10) befindet sich ein Nickel-Meßwiderstand (11), der Teil einer Meßbrücke ist und durch den Brückenstrom auf ca. 30°C oberhalb der Umgebungstemperatur aufgeheizt wird. Durch die unterschiedliche Wärmeleitfähigkeit des Gasgemisches in der Umgebung des Meßwiderstandes erfolgt eine Änderung des Wärmestromes (1.) zu einer gegenüberliegenden zweiten Siliziumplatte (A.), die sich auf Umgebungstemperatur befindet. Leitet man nun Wasserstoff (sehr gute Wärmeleitfähigkeit) zwischen dem Meßwiderstand und der zweiten Siliziumplatte, so reduziert sich die Oberflächentemperatur des Meßwiderstandes und somit auch sein ohmscher Wert, der dann in der Meßbrücke in eine Spannungsänderung umgewandelt wird. Bei Kohlendioxid (schlechte Wärmeleitfähigkeit) verhält es sich dann umgekehrt.

Für technische Anwendungen wird der Mikrochip dann zusätzlich in einer metallischen Kapselung (Bild 12) integriert, um ihn gegen mechanische und thermische Einflüsse zu schützen.

Der gesamte Sensoraufbau befindet sich deshalb in einem Gehäuse (8) aus Aluminium (gute thermische Wärmeleitfähigkeit) mit einem Außendurchmesser von nur 41mm, in dem der Mikrochip (1) über einen Bypass (12) beströmt wird, um die Strömungsabhängigkeit des Meßsignals zu minimieren. Die erforderliche Auswertelektronik/Brückenversorgung/ Verstärker (10) befindet sich in unmittelbarer Nähe zum Mikrochip. Zusätzlich wird der gesamte Sensoraufbau mit einer Heizung (7) auf eine konstante Temperatur von 50°C thermostatisiert.

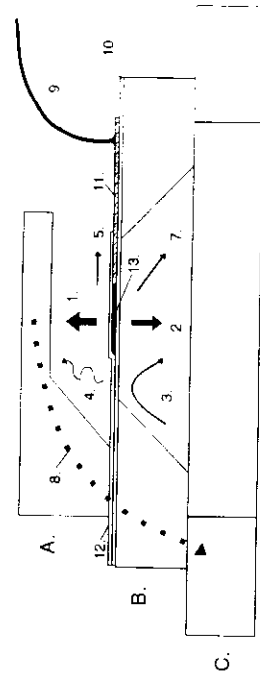


Bild 11: Querschnitt eines Mikrochips zur Messung der Wärmeleitfähigkeit in Gasgemischen. A. Deckel, B. Sensorstruktur, C. Bodenteil.
8. Wärmestrom zur Umgebung, 1.-2. Wärmeleitung, 3. Strömung, 4. Wärmestrahlung, 5. Konvektion, 6. Bypass

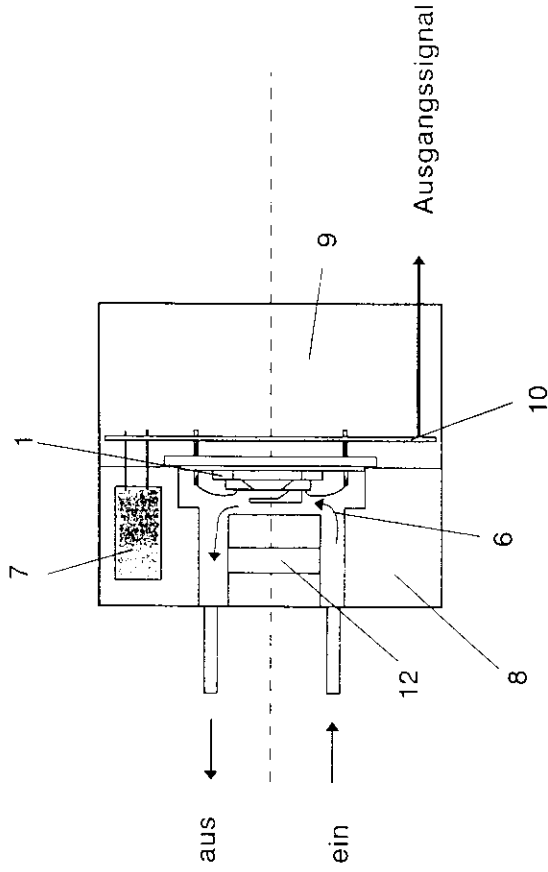


Bild 12: Kompletter Sensoraufbau (Typ GS 22 WD, Hersteller Sensors Europe GmbH) in einem Gehäuse (8) aus Aluminium, Heizung (7), Mikrochip (1), Elektronik (10), Bypass-Strömung (6)

Typische Anwendungen eines Wärmeleitfähigkeitssensors liegen in der quantitativen Inhaltsbestimmung binärer Gasgemische (Beispiel: 0...5% Wasserstoff in Stickstoff). Die Meßbereiche sind zumeist im %-Bereich angesiedelt, da die Grenzauflösung und Stabilität (Temperaturfehler) keine kleineren Meßbereiche zulassen.

Konventionelle Gasanalysegeräte, die nach diesem Verfahren arbeiten, nutzen bisher ausschließlich gewickelte Platindrähte als Meßwiderstände. Durch die große Masse dieser Drähte, die teilweise auch noch mit einer Glasummantelung versehen sind, ergeben sich sehr hohe Zeitkonstanten von >10 sec. für einen abrupten Gassprung. Die beschriebene, miniaturisierte Ausführung mit einem Mikrochip als Sensorelement hat hingegen, bei einer optimalen Kammerausführung [11], Ansprechzeiten von ca. 500 ms !! Durch dieses extrem schnelle Ansprechverhalten eröffnen sich neue Anwendungen der Wärmeleitfähigkeitsmeßtechnik, die bisher nicht realisiert werden konnten. Beispiele sind u.a. schnelle Regelprozesse zur dynamischen Mischung von Gasen.

Quecksilbersensor

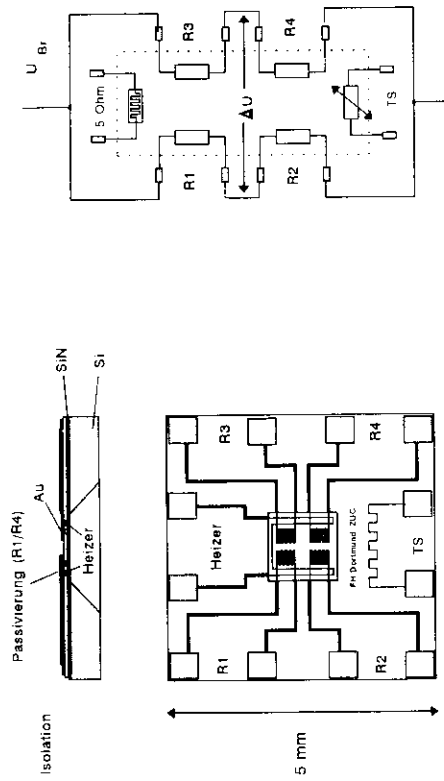
Basierend auf der Herstellungstechnologie für den μ WLD, läßt sich ein Quecksilbersensor nach dem Amalgam-Verfahren realisieren. Das bekannteste Verfahren zur Quecksilberanalyse ist die **Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS)**, bei der die Lichtschwächung eines Quecksilber-Niederdruckstrahlers durch den gasförmigen Quecksilberdampf erfaßt wird. Dieses Verfahren hat jedoch einige Nachteile:

1. Durch den apparativen Aufwand sind derartige Geräte nicht für einen schnellen, mobilen Einsatz vor Ort geeignet.
2. Durch das Verfahren sind Querempfindlichkeiten zu Ozon und aromatischen Kohlenwasserstoffen vorhanden, die das Meßergebnis verfälschen.
3. Messungen in Abwässern können nur indirekt durch Austreiben des Quecksilbers in die Gasphase erfolgen.

Bei dem Amalgamverfahren [14] wird ein Goldfilmwiderstand (Dünnschichtverfahren) durch Quecksilberdampf partiell, in einer dünnen Grenzschicht zu Amalgam umgewandelt. Durch diese Umwandlung ändert sich der Widerstandswert des Sensors, so dass eine quantitative Aussage über den Quecksilbergehalt getroffen werden kann. Die Goldschicht muß in der Größenordnung von 100 nm liegen, da der Meßeffect nur in der Randzone auftritt. Diese Grenzschicht führt dann zu der Widerstandsänderung, die den beschriebenen Meßeffect begründet. Dickere Schichten bilden in diesem Fall eine Parallelschaltung zwischen einem Hg-sensitiven Widerstand (R_{Hg}) und einem unbeeinflussten Widerstand (R_x). Da der unbeeinflusste Widerstand R_x in diesem Fall wesentlich kleiner ist als der sensitive Widerstandsbereich R_{Hg} führt der Meßeffect $\Delta R = R_{Hg} - R_{Hg}$ bei der modelhaften Parallelschaltung zu einem reduzierten Meßeffect, da sich der Gesamtwiderstand R_{Ges} wie folgt berechnen läßt:

$$1/R_{Ges} = 1/R_x + 1/(R_{Hg} - \Delta R) \quad [1]$$

Für eine kontinuierliche Messung muß der Goldwiderstand dann durch eine kurze Aufheizphase wieder regeneriert werden, um einen neuen Meßvorgang starten zu können. Die Regenerierungsphase dauert mind. 10 Minuten. Der gesamte Sensor Chip [15] hat nur eine Ausdehnung von 5x5mm (siehe Bild 11), somit ist die Leistungsaufnahme sehr gering und für den Einsatz in portablen Geräten (mobiler Einsatz) geeignet.



Sensor-Design

Schaltbild

Bild 13: Sensor Design und Schaltbild der Messbrücke (FH-Dortmund)

3.3 Quarzresonanzsensoren/SAW¹-Sensoren

Beide Verfahren sind sich sehr ähnlich, da der stoffspezifische Effekt identisch ist. In beiden Fällen nutzt man die Sorption des nachzuweisenden Stoffes in einer selektiven Sorptionsschicht. Durch die Massezunahme in dieser Sorptionsschicht ändert sich bei einem SAW-Sensor die Schallgeschwindigkeit, die wiederum eine dazu proportionale Frequenzverschiebung des Oszillators verursacht. Bei einem Quarzresonanzsensor führt diese Massezunahme (Δm) direkt zu einer Frequenzänderung (Δf) gemäß folgender Gleichung:

$$\Delta f / f = -C_m f \Delta m \quad [2]$$

¹ SAW = surface acoustic wave

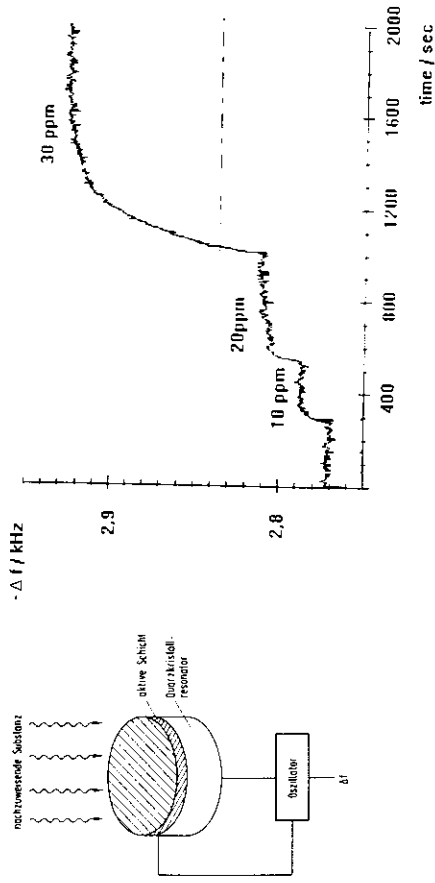
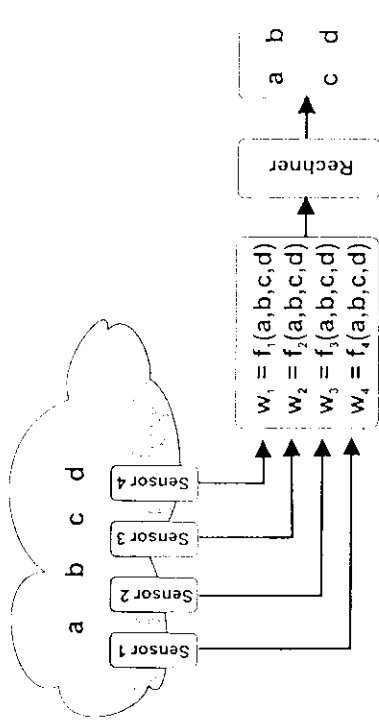
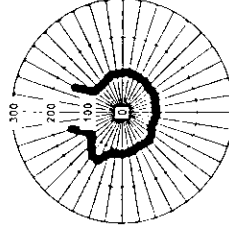


Bild 14: Prinzip eines Quarzresonanzsensors (QMB) und Frequenzänderung bei Zugabe von Tensid (Nonylphenoethoxylat)-Ethylglykoll-Gemischen [16, 17]

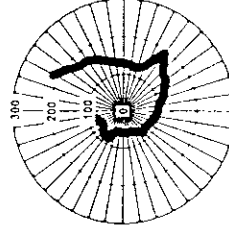
Das wesentliche Know-how bei dieser Gassensorik ist der Aufbau der Sorptionsschicht. Man nutzt meistens Polymere aus, die in unterschiedlichen Zusammensetzungen bereits mit großem Erfolg in der Gaschromatographie eingesetzt werden. Die Sorptions- und Desorptionseigenschaften dieser Polymere führen in der GC-Trennsäule zur Aufspaltung eines komplexen Gasgemisches in seine Bestandteile. Die Eigenschaften dieser Schichten sind somit genau bekannt, so daß sich dieses Wissen z.T. auf die Resonanzsensoren übertragen lassen. Da hier aber im wesentlichen das Sorptionsverhalten (Masseanlagerung in der Polymerschicht) genutzt wird, ist keine mit der GC-Technik vergleichbare Selektivität zu erwarten. Man nutzt daher Sensor-Arrays [18] aus, die aus mehreren Sensorelementen bestehen und die mit unterschiedlichen Polymeren beschichtet sind. Aus dem sich dann ergebenden Muster lassen sich mit Hilfe von bestimmten Rechenalgorithmen quantitative Aussagen ableiten.



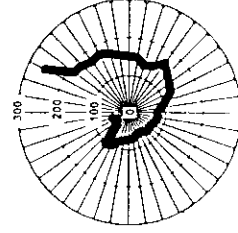
Bittermandel



Zitrone



Rum



Vanille

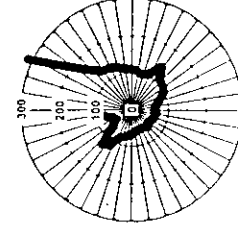


Bild 15: Sensorarray und Muster für unterschiedliche Geruchsstoffe [19]

3.4 Elektronische Nase

Der Begriff „Elektronische Nase“ ist nicht eindeutig definiert. Die menschliche Nase besteht aus Rezeptoren, die in Kontakt zur Luft stehen und artfremde Stoffe (Gerüche) detektieren und diese Information gebündelt weiterleiten. Durch eine neuronale Verknüpfung dieser Informationen lassen sich dann Stoffe trennen bzw. unterscheiden.

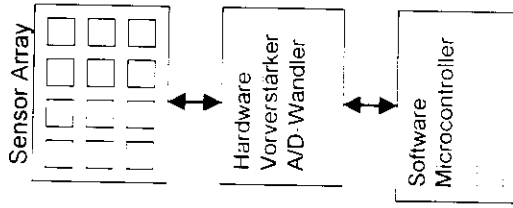
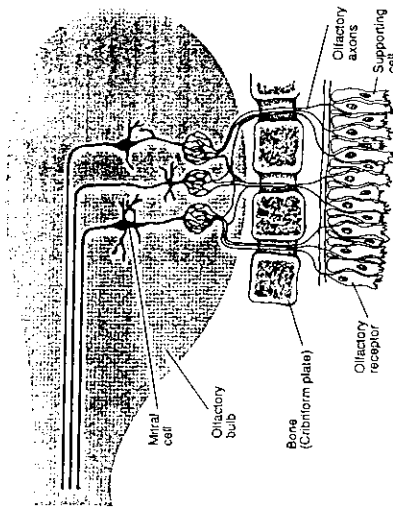


Bild 16: Menschliche Nase im Vergleich zur elektronischen Nase [20]

Die elektronische Variante sieht ähnlich aus. Mit mehreren unterschiedlichen Sensorelementen, die verschiedene Empfindlichkeiten für unterschiedliche Stoffgruppen aufweisen, läßt sich ein Array aufbauen, das zu einem stoff-spezifischen Muster führt. Die Verknüpfung dieser Musterinformation erfolgt dann auf elektronischem Wege (Mikroprozessor) mit künstlichen neuronalen Netzen.

Als Sensorelemente lassen sich nahezu alle bekannten Typen einsetzen. Da sich Gerüche im allgemeinen auf eine Mischung unterschiedlicher Stoffe beziehen, ist keine hohe Selektivität gefordert. Daher eignen sich Halbleitersensoren und SAW-Sensoren besonders gut für diese Anwendung. Problematisch sind nach wie vor die Lernzyklen, die vor dem „Erkennen“ eingegeben werden müssen. Ein weiteres Problem stellt die Standzeit der ver-

wendeten Sensoren dar, da Alterung und Driften zu einer Verschiebung des Erkennungsmusters führen können.

Die Empfindlichkeiten der einzelnen Sensoren müssen in dieser Anwendung nicht sehr selektiv auf eine bestimmte Komponente oder Stoffgruppe abgestimmt. Im Bild 17 ist die Empfindlichkeit von zwei unterschiedlichen Sensoren für zwei verschiedene Stoffe aufgetragen. Der Sensor mit einer hohen Methanempfindlichkeit wird dann als Methan-Sensor bezeichnet, während der andere Sensor aufgrund seiner höheren CO-Empfindlichkeit als CO-Sensor charakterisiert wird. Trägt man diese Empfindlichkeiten in einem 2-dimensionalen Merkmalsraum auf, so erhält man einen eindeutigen Definitionsbereich für die beiden Stoffe. Die Länge des Vektors charakterisiert dabei die Gaskonzentration, während sich die Zielflächen aus der Messunsicherheit (z.B. Signalrauschen) ergeben. Weitet man diese Betrachtung auf einen n-dimensionalen Merkmalsraum aus, so lassen sich nahezu beliebig komplizierte Gasgemische analysieren. Die Auswertung dieser komplexen Information erfolgt z.B. über neuronale Netze [21].

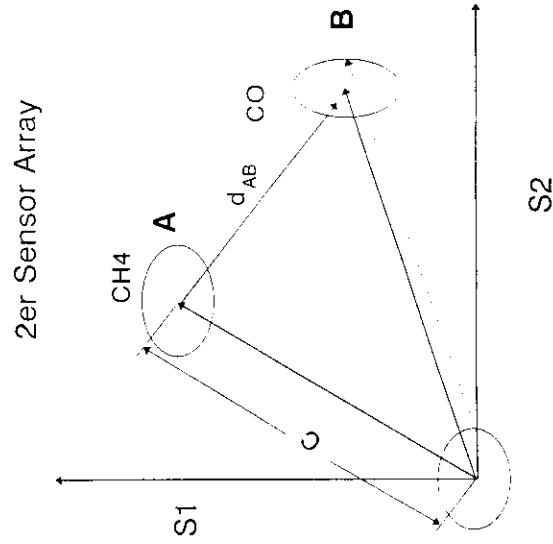


Bild 17: Empfindlichkeit verschiedener Sensoren auf unterschiedliche Gase und die daraus resultierende Verrechnungsmöglichkeit

3.5. Mikroanalytensysteme (μ TAS)²

Ein System besteht immer aus mehreren in sich selbst funktionstüchtigen Einheiten, die in Zusammenarbeit eine neue Systemfunktion ergeben. Ein Analysensystem besteht z.B. aus einem Detektor (Nachweiseinheit), Auswertelektronik, Pumpen, Ventile, Filter usw.. Die miniaturisierte Integration dieser Funktionen bezeichnet man als Mikroanalytensystem. Die Vorteile der Miniaturisierung liegen hierbei vor allem in dem geringen Bedarf an Analyten und Reagenzien. Die Vorteile der Kostenreduzierung konnten bisher nicht erreicht werden, da keine nachweisbare Massenproduktion vorhanden ist. Ob in absehbarer Zeit eine solche Stückzahlproduktion entstehen wird, ist nach wie vor fraglich.

Die ersten Schritte in Richtung eines Mikroanalytensystems wurden bereits vor über 25 Jahren unternommen, indem man versuchte einen kompletten Gaschromatographen auf einem Mikrochip (Wafer) monolithisch zu integrieren. Dieser Versuch schlug fehl. Heute werden die Einzelkomponenten (Pumpen, Ventile, Sensoren,...) mit unterschiedlichen Technologien hergestellt und danach zu einem Gesamtsystem integriert. Hiermit ist man natürlich wesentlich flexibler als bei einer monolithischen Lösung. Dieser Vorteil bedeutet allerdings auch höhere Herstellungskosten, da der Kostenvorteil einer monolithischen Lösung wegfällt. Im folgendem Bild ist ein solcher „hybrider Aufbau“ mit unterschiedlichen Modulen dargestellt.

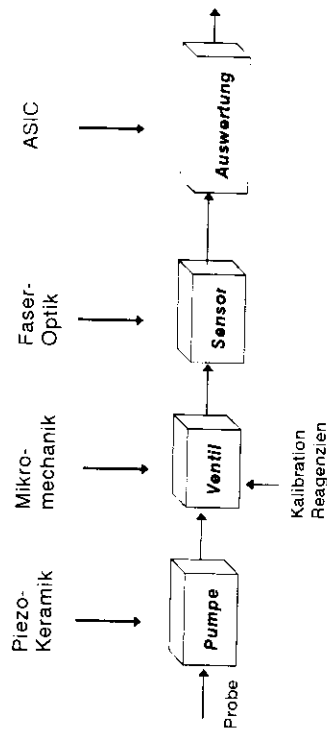


Bild 18: Modulares Mikroanalytensystem mit einem optischen Detektor und fluidischen Komponenten

² μ TAS = micro total analysis system

4. Auswertelektronik und Gerätetechnik

Die Auswertelektronik von Prozessanalysenmeßgeräten hat in den letzten Jahren einen enormen Umfang angenommen, da die Möglichkeiten der Hard- und Softwaretechnik im Zuge der Informationstechnik immer größer werden. Der Gerätehersteller integriert daher in die Geräteelektronik immer mehr Zusatzfunktionen, die dem Anwender einen erhöhten „Bedienkomfort“ versprechen. In der Praxis führte das allerdings häufig zu einer Vielzahl von Bedienphilosophien, die erst durch einen Vorschlag der NAMUR-Kommission zu einer Vereinheitlichung führten.

Für eine gasanalytische Messung, bei der nur die einfache Sensorfunktion gefragt ist, lassen sich extreme Vereinfachungen erreichen, die zu einer sehr einfachen Anwendbarkeit dieser Module/Geräte führen. Im Bild 19 ist eine universelle Auswertelektronik für unterschiedliche Sensoren (Infrarot, Wärmeleitfähigkeit, UV-Fotometer, Elektrochemische Zellen,...) dargestellt.

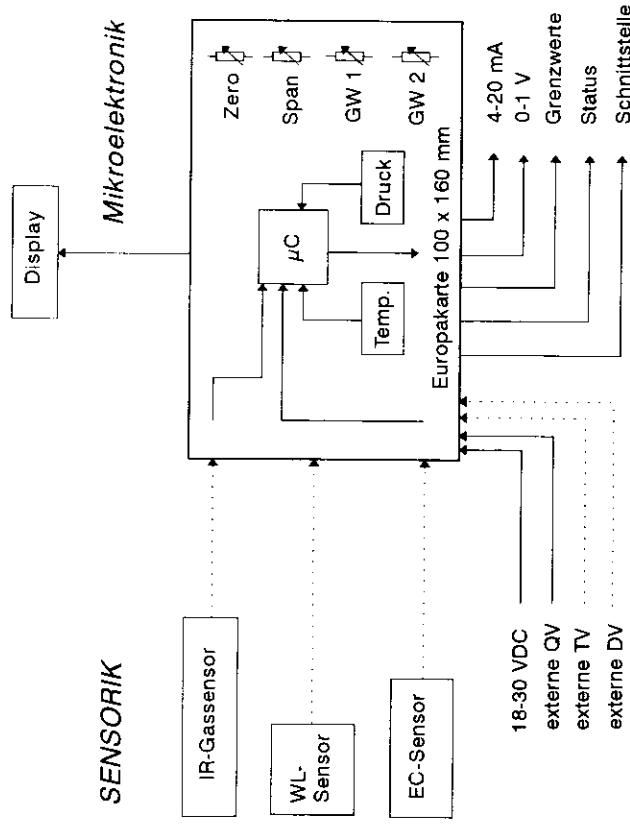


Bild 19: Vereinfachte Ausführung einer Mikroelektronik zur Verarbeitung verschiedener Sensoren

Basis ist ein leistungsfähiger Mikrocontroller, der die analogen Meßwerte der Gassensoren wandelt, linearisiert und kompensiert. Zur Kompensation werden zusätzliche Informationen eines auf der Leiterkarte integrierten Druck- und Temperatursensors herangezogen. Weiterhin können diese Signale auch von extern eingespeist werden, so dass auch eine Verrechnung bei Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen möglich wird. Als Ausgangssignale stehen die bewährten analogen Schnittstellen (4-20 mA, 0-20 mA und 0-1V) sowie zusätzliche digitale Ausgänge (Grenzwerte, Statussignale, RS-Schnittstelle) zur Verfügung. Die Kalibrierwerte (Nullpunkt/Endpunkt) werden durch Potentiometer eingestellt. Das gleiche gilt für die beiden Grenzwerte GW1 und GW2. Zusätzlich läßt sich an dieser Elektronik ein Display anschließen, um die aktuellen Meßwerte anzuzeigen.

Mit der in Bild 20 dargestellten Auswerteelektronik lassen sich einfache Gasanalysenmodule, die zur Grenzwertkontrolle oder Regelung von Prozeßabläufen (z.B. Dosierung) geeignet sind, aufbauen. In Anlehnung an die in der Druck- und Temperaturmeßtechnik üblichen Bezeichnung *Transmitter* wird diese funktionale Einheit auch als *Gasmitter*[®] bezeichnet. Im Bild 20 ist ein Beispiel (Infrarot-Gassensor mit Auswerteelektronik auf einer Europa-Karte) aufgezeichnet.

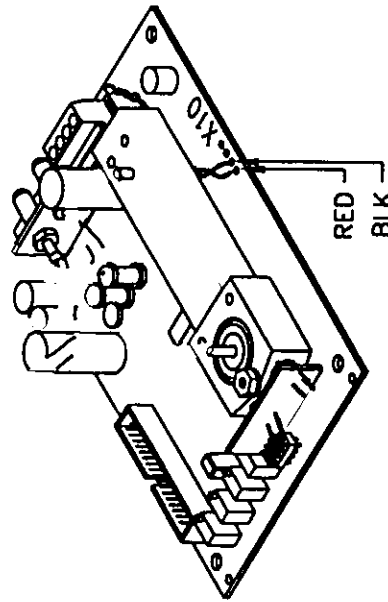


Bild 20: Infrarot-Gassensor mit digitaler Auswerteelektronik (Advanced Gasmitter) auf einer Europa-Karte

Im Bild 21 ist eine Installation mehrerer *Gasmitter*[®] in einer Anlage dargestellt, um die neuen Möglichkeiten dieser Technik aufzuzeigen. Die Datenübertragung kann dabei wahlweise analog (4-20 mA) oder digital (RS-Schnittstelle) erfolgen. Die digitale Schnittstelle eignet sich weiterhin auch zur Fehlerdiagnose oder Konfiguration der einzelnen Module vor Ort mit einem Laptop/Notebook.

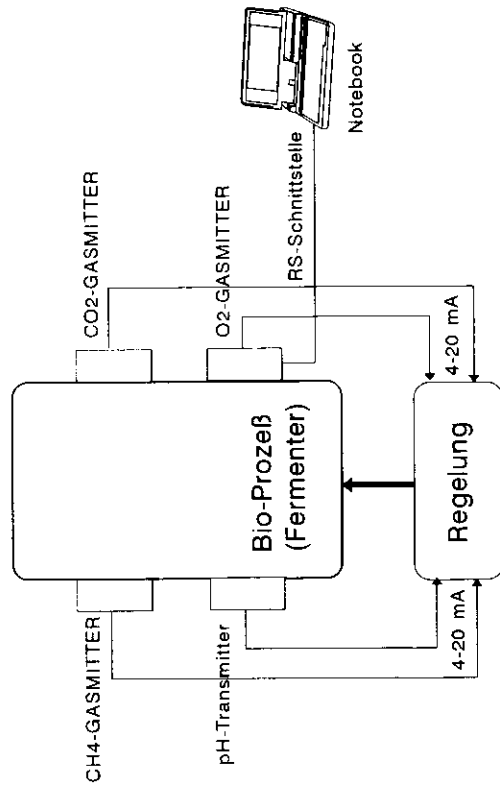


Bild 21: Meßsystem mit verschiedenen Gasmitter[®]-Modulen in einer biotechnischen Anlage

5. Ausblick

Neue Meßverfahren werden sich auch zukünftig nur sehr langsam in der Prozeßanalysemesstechnik durchsetzen, da die meisten verfahrenstechnischen Prozesse mit den vorhandenen Meßmethoden durchaus instrumentiert werden können. Hinzu kommt auch noch die Internationalisierung der verfahrenstechnischen Industrie, die zunehmend zu einer Produktionsverlagerung ins Ausland führt. Die Instrumentierung muß dann natürlich den Gegebenheiten vor Ort gerecht werden. Der aufgezeigte

Entwicklungstrend wird durch diese Randbedingung eher noch verstärkt, da entweder sehr einfach zu handhabende Analysengeräte/ Gasmittel[®] (wie ein Transmitter in der Temperaturmeßtechnik) oder universelle Systeme (FTIR) gefragt sind, die man ggf. auch direkt vor Ort der jeweiligen Applikation anpassen kann.

In technologischer Hinsicht werden sich sicherlich im zunehmenden Maße miniaturisierte Meßsysteme etablieren. Insbesondere bei neuen verfahrens-technischen Prozessen, wie z.B. im Bereich der Mikroreaktoren sind miniaturisierte Sensoren von großer Wichtigkeit. Zur Verbesserung der meß-technischen Eigenschaften „einfacher Sensoren“ spielen intelligente Auswerteverfahren wie *Neuronale Netze* oder *PLS-Verfahren*³ eine entscheidende Rolle, da die Kosten für diese zusätzlichen mathematischen Funktionen in der Zukunft sicherlich abnehmen werden.

6. Literatur

- [1] Schaudel, D. Mikrosystemtechnik: Hoffnungsträger oder Totengräber für die Sensorindustrie. VDI/VDE Jahrbuch 1997 der Gesellschaft für Meß- und Automatisierungstechnik. VDI-Verlag Düsseldorf 1997
- [2] Mikrosystemtechnik 1994-1999 Bundesministerium für Bildung, Wissenschaft, Forschung und Technologie. Überarbeiteter Nachdruck Bonn April 1996
- [3] Wiegler, G. Entwicklungstendenzen in der Analysetechnik. ACHEMA-Vortrag 1994 in Frankfurt a.M.
- [4] Wiegler, G., Zöchbauer, M. New optical measuring methodes for process analysis and medical technology. Experimental Technique of Physics 40 (1994)2, 241-257
- [5] Staab, J. Industrielle Gasanalyse. Oldenbourg Verlag 1994
- [6] Erbel, M., Gehrke, A., Korbmayer, S., Wiegler, G. Miniaturisierter Infrarot-Sensor mit integrierter Mikromembranpumpe zur Detektion von Kohlendioxid in der Umgebungsluft. Technisches Messen 64 (1997) 4, 147-151
- [7] Wiegler, G. Miniaturisierte Gassensoren für die Umwelt- und Prozeß-meßtechnik ACHEMA-Vortrag 1997
- [8] Heuberger, A. Mikromechanik, Springer Verlag Heidelberg 1989
- [9] Vaihinger, St. Bytyn, W. Mikrostrukturierte Dünnstrichtstrahler als Infrarot-Strahlungsquellen für neue Anwendungen in der Gasmeß-technik. Technisches Messen 64 (1997) 4, 143-146
- [10] Braeker, G., Wiegler, G., Winter, L. Miniaturisierter Gassensor zur Messung von geringen Quecksilberkonzentrationen. Technische Überwachung Bd.37 (1996) 9, 21-23

³Parhail Faust Square

- [11] Wiegler, G. Deutsche Patentanmeldung 1997
- [12] Angel, J., Terry, S., Barth, P., Silicon Micromechanical Devices. Scientific American Vol.248, No.4 (1983) 44-55
- [13] Widmer, H.M. Miniaturisierte Totale Analysensysteme (μ TAS). GIT Fachz.Lab. 11/96, 1058-1088
- [14] McNeerney, J.J., Buseck, P.R., Hanson, R.C. Science 178 (1972) 611-612
- [15] Eden, K., Schambach, K., Wiegler, G. Sensorelement und Verfahren zur quantitativen Erfassung von Quecksilber. Deutsche Patentanmeldung März 2000
- [16] Hauptmann, P. Sensoren Prinzipien und Anwendung, Carl Hanser Verlag, München 1990
- [17] Hauptmann, P. AMA Sensorik aktuell I/96
- [18] Ahlers, H. Multisensorikpraxis. Springer-Verlag 1997
- [19] Menz, J. Mohr. Mikrosystemtechnik für Ingenieure. VCH-Verlag 1997
- [20] Newman, A.. Electronic Nose. Analytical Chemistry, Vol.63, No.10, May 15, 1991 585A-588A
- [21] Horner, G. Sensorarrays und Signalverarbeitung. Lehrgang: Industrielle Gassensoren der Technischen Akademie Esslingen Nov. 1999.