

HUMItrace-Sensorsystem mit neuartigen planaren Spurenfeuchtesensoren

Vortrag 2012 zur begleitenden Tagung der SENSOR 2012 Nürnberg

C. Tiebe, T. Hübert, BAM Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung,
Unter den Eichen 87, 12205 Berlin

A. Lorek, Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR),
Rutherfordstrasse 2, 12489 Berlin

R. Wernecke, dr. wernecke Feuchtemesstechnik GmbH, Gerlachstraße 35,
14480 Potsdam

Kurzfassung

Es wird ein Sensorsystem (HUMItrace III) zur Spurenfeuchtebestimmung in der Prozessmesstechnik vorgestellt. Die Bestimmung der Spurenfeuchte erfolgt mit neuentwickelten planaren Sensoren (HUMItrace-Sensoren) nach dem coulometrischen Messprinzip im Frostpunktbereich von -80°C bis -30°C mit der Kalibriereinrichtung THG11 durch Mischen von trockenen und befeuchteten Teilgasströmen kalibriert. Die Gasfeuchte von Luft kann in diesem Bereich mit den HUMItrace-Sensoren mit einer erweiterten Unsicherheit von 2 K bestimmt werden. Die Sensoren können aber auch zur Gasfeuchtemessung in Wasserstoff, Stickstoff und Distickstoffmonoxid eingesetzt werden. Eine weitere Kalibriereinrichtung, THG-P12, generiert Prüfgase nach der Permeationsmethode; sie kann in das HUMItrace III Sensorsystem implementiert und zur vor-Ort-Kalibrierung der HUMItrace-Sensoren nach dem Standardadditionsverfahren genutzt werden.

1 Einleitung

Als Spurenfeuchte wird der Wasserdampfgehalt in Gasen unterhalb eines Frostpunktbereichs von -13°C , entsprechend einem Wasserdampf-Volumenanteil kleiner als $2000\ \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ bzw. einer Wasserdampfdichte kleiner $1,45\ \text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ bezeichnet¹. Sie ist ein wichtiger Parameter vieler gasförmiger Vor- und Endprodukte und verwendeter Trägergase in der chemischen Industrie, Halbleiterindustrie sowie Luft- und Raumfahrttechnik. Es besteht ein Bedarf, die Gasfeuchte als Qualitätsparameter prozessnah und on-line zu bestimmen. Hierzu können robuste coulometrische Sensoren angewandt werden, so dass einige kommerziell verfügbare Geräte [1-2] auf dem von Keidel [3] beschriebenen Prinzip basieren. Im Beitrag werden die entwickelten Sensorelemente, deren Kalibrierung nach dem Verfahren der Standardaddition und das HUMItrace III Sensorsystem beschrieben.

2 Experimentelles

2.1 Coulometrischer Spurenfeuchtesensor

Ein klassischer coulometrischer Sensor besteht aus einem bifilar um einen Glaszylinder gewickelten Platin-Draht. Die neu entwickelten planaren Sensorelemente (HUMItrace-Sensor, Abb. 1) besitzen dagegen Platinelektroden mit Interdigital- oder Kammstruktur auf einem Aluminiumsubstrat. Zur Aktivierung der Sensoren wird die Kammstruktur einschließlich der Elektroden mit Phosphorsäure beschichtet. Die Phosphorsäure dehydriert in einem trockenen Gasstrom und es bildet sich eine dünne homogene Phosphorpentoxidschicht P_4O_{10} aus. Der Wasserdampf eines über den Sensor strömenden Gases mit geringem Feuchtegehalt wird von der hygroskopischen P_4O_{10} -Schicht absorbiert. Die Hydrolyseprodukte, z. B. Metaphosphorsäure, werden bei einer angelegten Zersetzungsspannung von mehr als 2 V (DC) elektrolysiert und an den Edelmetallelektroden zu Wasserstoff und Sauerstoff zerlegt [3, 6-8]. Der am Sensor gemessene Strom (I) ist gemäß dem FARADAYSchen-Gesetz (Gleichung 1) proportional zum Feuchtegehalt des Gases:

$$Q = I \times t = F \times \frac{n_V}{N_V} \times z \quad (1)$$

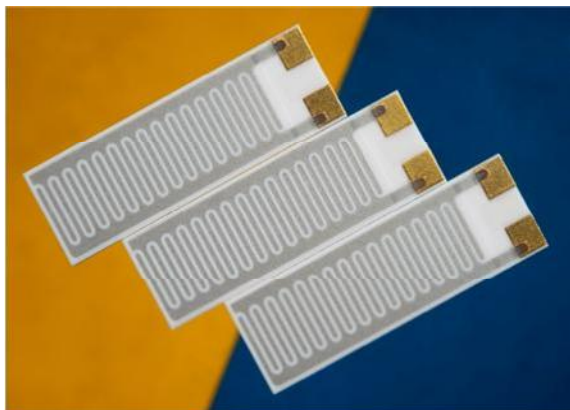


Abb. 1 HUMItrace-Sensoren

2.2 Kalibriereinrichtungen

Um die neuentwickelten Sensoren zu testen und zu kalibrieren, wurden zwei Prüfgasgeneratoren entwickelt. Zum einen ein stationärer Spurenfeuchtegenerator (THG11) für den Einsatz im Labor, siehe [9], und zum anderen ein Gerät zur vor-Ort-Kalibrierung (THG-P12), welches in das HUMItrace III Sensorsystem implementiert werden kann.

2.3 Standardaddition von Wasserdampfkonzentrationen mit der Kalibriereinrichtung THG-P12

Für die vor-Ort-Kalibrierung der HUMItrace-Sensoren wird die Permeationsmethode angewandt. Dieses dynamische Verfahren ermöglicht ein langzeitstabiles Befeuchten von Gasströmen mit definierten Spurenfeuchtekonzentrationen. Dabei permeiert Wasserdampf durch eine Polymermembran. Die Permeationsrate (PR) bzw. der Permeationskoeffizient (P)

wird aus der Masseabnahme über der Zeit bei einer konstanten Temperatur als absoluter Betrag des Anstiegs einer linearen Regression bestimmt (siehe Gleichung 2) [10-14]:

$$= PR \frac{m}{t} = P \frac{A}{WS} \quad (2)$$

$PR/\text{ng min}^{-1}$...Permeationsrate; $\Delta m/\text{g}$...Masseabnahme pro Zeiteinheit $\Delta t/\text{min}$;

$P/\text{g mm m}^{-2} \text{d}^{-1}$...Permeationskoeffizient; A/m^2 ...Fläche der Membran; WS/mm ...Wandstärke der Membran

Für den verwendeten Polyamid-Schlauch wurde ein Wasserdampf-Permeationskoeffizient von $(2,44 \pm 0,12) \text{ g} \cdot \text{mm} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ bei $(30 \pm 0,1) \text{ }^\circ\text{C}$ ermittelt. Die Standardaddition ist ein häufig angewandtes Verfahren in der Spurenanalytik [15-16], sie kann auch zur Kalibrierung der HUMltrace-Sensoren eingesetzt werden. Die Kalibriereinrichtung besteht aus einem Edelstahl-Behälter, welcher mit Wasser gefüllt sowie zwischen $20 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $60 \text{ }^\circ\text{C}$ thermostatisiert werden kann. Die Temperaturregelung erfolgt über einen PID-Regler (Typ 3216, Fa. Eurotherm). Die Unsicherheit ($k = 2$) der eingestellten Permeationstemperatur ist kleiner als $0,1 \text{ K}$. An dem Behälter befinden sich zwei Anschlüsse für den Gasein- und Gasauslass. Am Gaseinlass im Behälterinneren ist eine Edelstahlleitung angebracht, an der ein Polyamid-Kunststoffschlauch (Hans Kraeft GmbH) angeschlossen wurde, der im Flüssigkeitsbehälter von Wasser umgeben ist. Das Trägergas mit einer Restfeuchte $w_{vTG} < 0,5 \text{ } \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ strömt mit $V_1 = 0,10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ durch den Schlauch und vermischt sich mit dem permeierten Wasserdampf zum definiert befeuchteten Primärgas (w_{v1}). Für die Berechnung der Primärgaskonzentration gilt Gleichung 3 [10, 13]:

$$= w_{vTG} \frac{PR G_0}{1000 V_{TG}} = \frac{PA G_0}{144 \cdot 10^{-3} WS V_1} \quad \text{mit } G_0 = \frac{V_M T F_0}{M_v T_0 p} \quad (3)$$

Das Primärgas strömt durch den Gasauslass in eine Mischkammer und wird dort einem Prozessgas ($w_v(x)$) als bekannte Standardkonzentration ($w_v(\text{SAV})$) einfach oder mehrfach in verschiedenen Konzentrationen je nach eingestelltem Prozessgasvolumenstrom V_2 zugegeben.

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Test der HUMltrace-Sensoren in unterschiedlichen Gasen

Die Kalibrierung der Sensoren erfolgte aus der Korrelation der mit einem Referenzhygrometer bestimmten Frostpunkttemperatur ($t_f/^\circ\text{C}$) und der gemessenen Stromstärke ($I/\mu\text{A}$) mit folgender Gleichung $t_f = b \ln(I) + a$ [9]. Die Parameter b und a und deren Unsicherheiten (U) der Kalibrierfunktionen sind in Tabelle 1 aufgelistet. Die HUMltrace-Sensoren können in allen getesteten Gasen, allerdings mit einer teilweise veränderten Kalibrierfunktion bzw. Empfindlichkeit, bis zu einer Gesamtladungsmenge von mindestens 3600 Coulomb ohne Regenerierung eingesetzt werden.

Tabelle 1: Parameter der HUMltrace-Sensorkalibrierfunktionen verschiedener Gase.

Trägergas	<i>a</i>	<i>U(a)</i>	<i>b</i>	<i>U(b)</i>	<i>U(T_i)/K</i>
Wasserstoff	-140,186	4,049	12,366	0,549	2,5
Stickstoff	-100,277	2,435	8,808	0,408	2,9
Distickstoffmonoxid	-97,637	2,103	8,741	0,357	1,9
Luft (Druckluft)	-102,217	1,989	8,798	0,336	2,0

3.2 Prüfgasgenerierung nach der Permeationsmethode mit THG-P12 zur Standardaddition von Wasserdampf

Zunächst wurde die Gasfeuchte des Prozessgases mit einem HUMltrace-Sensor (*I*) und mit einem Taupunktspiegelhygrometer als Referenz gemessen; sie betrug $x_{REF} = t_f = (-64,02 \pm 0,40) \text{ }^\circ\text{C}$. Die Standardaddition erfolgte nach Vermischung zweier Gasströme (siehe Abb. 2). Dabei ergeben das Trägergas (gereinigte und getrocknete Luft) und der permeierte Wasserdampf das primäre Gemisch mit dem Volumenanteil $w_{v1} = (126 \pm 6) \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ bei einem Volumenstrom $V_1 = 0,1 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. Das primäre Gemisch wird kontrolliert einem Prozessgasstrom z.B. mit $V_2 = 0,23 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ oder mit $V_2 = 0,36 \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$ bei einer konstanten Permeationstemperatur hinzugegeben. Die zwei vereinten Gasströme ergeben die Standardkonzentration von $w_v = (28,9 \pm 1,4) \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ oder $w_v = (38,6 \pm 1,9) \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$. Die Gasfeuchte des Prozessgases nach dem Standardadditionsverfahren beträgt $x_{SAV} = w_v(x) = (6,76 \pm 2,28) \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ bzw. $t_f(x) = (-63,33 \pm 1,47) \text{ }^\circ\text{C}$. Die Abweichung zwischen der berechneten Prozessgasfeuchte (x_{SAV}) und der Referenzgasfeuchte (x_{REF}) beträgt bezogen auf die Frostpunkttemperatur 0,68 K bzw. 0,33 %. In Tabelle 2 sind die gemessenen HUMltrace-Sensorsignale (*I*/μA) in Abhängigkeit zur Gasfeuchte des Prozessgases (*x*) und zum Standardzusatz (*x* + ST1; *x* + ST2) sowie die Parameter der Standardaddition aufgelistet. Die grafische Auswertung ist in Abb. 3 dargestellt. Dieses Ergebnis zeigt, dass das Verfahren der Standardaddition mit THG-P12 geeignet ist, um eine unbekannte Prozessgasfeuchte zu bestimmen.

Tabelle 2: Messwerte und Auswertung der Standardaddition.

<i>i</i>	$V/\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$	$P/\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{d}^{-1}$	$t_f/^\circ\text{C}$	$w_v/\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$	<i>I</i> /μA
<i>x</i>	0,33	keine Zugabe	?	?	74,35 ± 0,1041
<i>x</i> + ST1	0,46	2,44 ± 0,12	-52,41 ± 0,16	28,9 ± 1,4	411,53 ± 0,5761
<i>x</i> + ST2	0,33	2,44 ± 0,12	-50,09 ± 0,32	38,6 ± 1,9	506,08 ± 0,7085
Steigung			<i>b</i>	11,3 ± 0,4	
Parameter der Standardaddition		Achsenabschnitt	<i>a</i>	76,5 ± 10,7	
		Bestimmtheitsmaß	<i>r</i> ²	0,999	
x_{SAV}			-63,33 ± 1,47	6,76 ± 2,28	
x_{REF}			-64,02 ± 0,40	6,18 ± 0,69	
Δ<i>x</i>, absolut			0,68	0,58	

3.3 Sensorsystem HUMltrace III

Das entwickelte Sensorsystem „HUMltrace III“ steht in drei Varianten zur Verfügung: als Laborgerät, 19-Zoll-Einschubgerät und Gerät zur Wandmontage. Das Spurenfeuchte-messsystem lässt sich einfach an eine Prozessgasanlage ankoppeln. Das Messgerät verfügt über analoge und digitale Ausgänge und Schnittstellen. Eine Messdatenweiterleitung kann daher mit Bussystemen auf Anzeige- und Steuerungseingänge bzw. Grenzwertschalter erfolgen. Das Messgerät verfügt sowohl über eine Autokalibrierung als auch über einen Sensorcheck zur automatischen oder manuellen Sensorüberwachung. Der Prüfgasgenerator THG-P12 kann als Einschubmodul in ein 19-Zoll-Industriegehäuse zur vor-Ort-Kalibrierung in das HUMltrace III Sensorsystem integriert werden.

4 Schlussfolgerungen

Die entwickelten und getesteten HUMltrace-Sensoren können für das Sensorsystem „HUMltrace III“ verwendet werden. Die Gasfeuchte von Luft kann mit den HUMltrace- Sensoren im Frostpunktbereich von -80 °C bis -30 °C mit einer Präzision von < 2 K bestimmt werden. Darüber hinaus können die Sensoren zur kontinuierlichen Spurenfeuchtemessung in Wasserstoff, Stickstoff, Distickstoffmonoxid eingesetzt werden, was eine Erweiterung des Anwendungsbereichs ermöglicht. Der entwickelte Prüfgasgenerator THG-P12 ist für zu vor-Ort-Kalibrierung der HUMltrace-Sensoren geeignet. Der Feuchtegehalte eines Prozessgases kann nach dem Verfahren der Standardaddition mit einer Unsicherheit von (5 %) bestimmt werden.