



Schlussbericht

BMBF-Verbundprojekt RICE

Miniaturisierter keramischer Detektor für die Gaschromatographie als Ersatz für den Elektroneneinfangdetektor (ECD)

Teilvorhaben: RICE-Detektor als keramische Mikrosonde

Förderungskennzeichen: 16SV1732

Projektlaufzeit: 01.11.2002 bis 30.04.06

Ausführende
Stelle: Fraunhofer Gesellschaft
Institut für Keramische Technologien und Systeme
Winterbergstr. 28
01277 Dresden

Projektleiter: Dr. Mihails Kusnezoff

Bearbeiter: Dr. Peter Otschik
Dr. Viktor Sauchuk
Dr. Klaus Eichler
Fr. Christina Frey

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Problemstellung des Vorhabens	3
2.	Voraussetzungen für das Vorhaben	3
3.	Planung und Ablauf des Vorhabens	4
4.	Stand der Wissenschaft und Technik zu Beginn des Vorhabens	5
5.	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	6
6.	Ergebnisse	7
6-1.	Untersuchungen zur Auswahl geeigneter Komponenten für einen neuen Detektor	7
6-2.	Anwendung der Schichttechnologie	11
6-2-1.	Sensor mit Schichtheizer auf einem zylindrischen Keramikkern	11
6-2-2.	Entwicklung der Schichttechnologie für die Anodenkeramik	16
6-3.	Weiterentwicklung der Vorstellungen über im RICE-Dektor ablaufenden Prozesse	19
6-3-1.	Optimierung der Parameter des Keramikkerns durch eine komplexe Analyse	19
6-3-2.	Diskussion der Gaschromatogramme	23
6-3-3.	Thermodynamische Analyse der Vorgänge im Sensor	25
6-4.	Erhöhung der Empfindlichkeit durch Entwicklung des Detektor-Designs	31
6-4-1.	Diskförmiges Design des Anoden-Heizers	31
6-4-2.	„Mini“-RICE	32
6-4-3.	Entwicklung des 3D-Designs	33
6-4-3a.	Alkali-dotierte Aluminiumsilikatfasern	33
6-4-3b.	Schraubförmige Anodenkeramik	36
6-5.	Dotierung des Ausgangskeramikrohstoffes	37
6-5-1.	Dotierung der Keramik mit Platin	37

6-5-2. Cäsiumdotierte schraubförmige Keramik	38
6-5-2a. Dotierung des Ausgangsrohstoffs mit Cäsium	38
6-5-2b. Diskussion der Messergebnisse	40
6-6. Weiterentwicklung des Sensordesigns	44
6-7. Zusammenfassung	44
7. Literatur	45

1. Einleitung und Problemstellung des Vorhabens

In der analytischen Chemie besteht häufig die Notwendigkeit zum selektiven Nachweis von Gefahrstoffen in Spurenkonzentrationen (z. B. halogenierten organischen Verbindungen). Vor allem bei gewerblich-industriellen Aktivitäten werden eine Vielzahl von Halogenkohlenwasserstoffen (HKWs) verwendet und zum Teil in die Umwelt emittiert. Auch wenn die Verwendung vieler dieser Stoffe mittlerweile verboten ist, haben sie aufgrund ihrer hohen troposphärischen Lebenszeit auch heute noch einen großen Einfluss auf die Umweltschutz-Problematik. Zum Nachweis kommen neben der Massenspektrometrie insbesondere chromatographische Techniken zum Einsatz [1]. Daher besteht Bedarf an einem gaschromatographischen Detektor, der in seinen Verfahrenskenngrößen, besonders in der Empfindlichkeit und der Selektivität, geeignet und im Preis günstig ist.

Gesamtziel des Projektes war die Entwicklung eines miniaturisierten Detektors nach dem RICE-Effekt, der die gestellten Ansprüche erfüllte sowie die Integration des Detektors in ein gaschromatographisches Gerät, mit dem die Zielparameter im praktischen Einsatz nachgewiesen werden. Hauptanwendungsgebiete sind der Umweltschutz, der Verbraucherschutz, die Qualitätskontrolle und die Überwachung von Produktionsprozessen.

2. Voraussetzungen für das Vorhaben

Das IKTS hat langjährige Erfahrungen und Kompetenzen bei der Entwicklung von keramischen Werkstoffen für die Energietechnik, die Sensorik sowie die Mikroelektronik und Mikrosystemtechnik und bei der Charakterisierung komplexer keramikbasierter Bauteile.

Auf dem Gebiet der Energietechnik wurden keramische Schichtsysteme für die Hochtemperatur-Brennstoffzelle [2] (Kathode, Anode, Glaslot, Funktionsschichten) sowie Elektrodenschichten (Platin) für die Polymerelektrolytbrennstoffzelle entwickelt, wobei 5 Patente entstanden. Ferner waren die Untersuchungen zur Bildung und Formierung der Elektrolytschicht aus Pulverdispersionen auf Kathodenrohren für die tubularen SOEC erfolgreich. Damit wurde eine Grundlage für ein Cofiring von Schichtpaketen auf dem Kathodenrohr geschaffen.

Mit Pastensystemen des IKTS wurden pH- und Feuchtesensoren entwickelt werden. Dabei war eine geeignete Grundcharakterisierung relevanter Interfaces mittels Impe-

danzspektroskopie immanenter Bestandteil der Entwicklungsarbeiten. Darum konnten durch geeignete werkstoffphysikalische Modelle die Erkenntnisse zum Langzeitverhalten der Bauelemente gewonnen werden konnten.

Für hochempfindliche Drucksensoren wurden spezielle Aktivlotpasten für die Füge-technik entwickelt. Diese erforderten umfangreiche Untersuchungen zum rückstands-freien Entfernen des organischen Binders im Vakuum.

Hochbelastbare Widerstandsschichten auf AlN-Keramik für die Telekommunikation und Mikrowellentechnik werden international allein mit Widerstandspasten des IKTS gefertigt.

3. Planung und Ablauf des Vorhabens

Zur Erreichung des Ziels waren Entwicklungen auf folgenden Gebieten erforderlich und geplant:

- Vertiefung der Vorstellungen zur Wirkungsweise des RICE-Effekts;
- Verbesserung des Sensorwerkstoffes;
- Optimierung des Sensordesigns und Miniaturisierung des Sensors mit Methoden der Mikrosystemtechnik;
- Erarbeitung neuer elektronischer Schaltungskonzepte für die Regelung und Signalauswertung.

Daneben waren ständig gaschromatographische Messungen zur Kontrolle des Arbeitsstandes erforderlich.

Die Planung des Vorhabens erfolgte in enger Kooperation mit der Fa. *meta* Meß-technische Systeme GmbH Dresden und *Jüke* Systemtechnik GmbH. Die Eigenschaften der Bauteile sowie der neuentwickelten Muster des Detektors wurden zunächst an dem IKTS allseitig untersucht und charakterisiert. Die Testung der Arbeitsfähigkeit des Detektors erfolgte mit dem realen Gasgemisch von Schadstoffe in einem bei der Fa. *meta* installierten Messtand. Die sorgfältige Analyse der Mess- und Testergebnisse diente als Basis zur Weiterentwicklung des Detektors. Parallel dazu erfolgte die Entwicklung des elektronischen Schaltungskonzeptes durch die Fa. *Jüke*.

4. Stand der Wissenschaft und Technik zu Beginn des Vorhabens

Der Elektroneneinfangdetektor (ECD) gehört neben dem Flammenionisationsdetektor (FID), dem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) und dem Photoionisationsdetektor (PID) zu den verbreitetsten gaschromatographischen Detektoren [3]. Obwohl die ausgezeichnete Empfindlichkeit des ECD für die meisten halogenierten Stoffe eine sehr gute Nachweisgrenze ermöglicht und die hohe Selektivität des Detektors die Trennleistung des Gaschromatographes deutlich entlastet, stehen dem allgemeinen breiten Einsatz des ECD mehrere Gründe entgegen. Der Kern des Detektors ist eine Ionisationskammer. Da die Ionisationsquelle des Detektors ein β -Strahler ist (üblicherweise Ni^{63}), unterliegt der ECD den umfangreichen Beschränkungen im Bereich des Arbeits- und Umweltschutzes, die Arbeiten mit radioaktiven Stoffen betreffen. Das behindert einen umfassenden Einsatz besonders in mobilen Anlagen. Der Detektor ist zudem teuer und bedarf einer sorgfältigen Wartung. Die Empfindlichkeit des ECD hängt zudem stark vom Aufbau des nachzuweisenden Stoffes und speziell von deren Elektronenanlagerungsvermögen ab.

Ein weiterer Detektor, der thermionische Detektor (TID), ist sehr selektiv und empfindlich für organische Verbindungen, welche Chloratome enthalten. Dieser Detektor arbeitet nach dem RICE-Effekt, deshalb oft auch RICE Detektor genannt, und besteht im Wesentlichen aus einem elektrisch beheizten Stab aus einer Spezialkeramik in einem Edelstahlrohr. Durchströmt das Messgas bestehend aus dem Trägergas und Halogenkohlenwasserstoffen (HKW) bei hoher Temperatur den Zwischenraum, können HKW-Moleküle ionisiert werden. Bei einer anliegenden Spannung zwischen Keramik und Rohr fließt ein Ionenstrom, der der HKW-Konzentration proportional ist.

Obwohl der RICE-Effekt schon lange bekannt ist [4], gibt es keine exakten Kenntnisse über den Mechanismus der im Detektor ablaufenden Prozesse. Es wird angenommen [5, 6], dass unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes und hoher Temperaturen die Kathode durch Abscheidung von Platin oder aus der Keramik austretendem Natrium aktiviert wird. Die gegenüber dem Edelstahl nunmehr geringere Ionisationsenergie erzeugt eine dichte Elektronenwolke über der Kathode, wodurch Halogenmoleküle ionisiert werden können, die bei der Verbrennung der Halogenverbindung (z.B. CCl_4) entstanden sind. Der Halogen-Ionenstrom ist ein Maß für die Konzentration des Gases.

Gegenwärtig sind thermionische Detektoren mehrerer Firmen im Einsatz. Der thermionische Detektor der Fa. *meta* zeigt eine gute Empfindlichkeit beim Nachweis von Halogenkohlenwasserstoffen. Der TID der Fa. *O.I. Analytical* (USA) [7] wird bei der Testung chlorierter Pestizide und Fettsäuren verwendet. Alle diese Detektoren erreichen aber in der Nachweisgrenze nicht den ECD.

Für die Entwicklung eines in seinen Eigenschaften verbesserten RICE-Detektors war es zunächst erforderlich, die im Detektor ablaufenden Vorgänge detailliert zu analysieren, um damit zu einem tieferen Verständnis des RICE-Effekts zu gelangen. Daran anschließend mussten die weiteren Arbeiten in zwei Richtungen erfolgen: Verbesserung der eingesetzten Detektorwerkstoffe insbesondere der Keramik und Optimierung des Detektordesigns. Nur dadurch erschien es möglich, den RICE-Detektor für die Gaschromatographie in seinen Parametern Genauigkeit, Richtigkeit, Empfindlichkeit und Querempfindlichkeit so zu verbessern, dass er die Qualität des ECD erreicht.

5. Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Während der Projektlaufzeit entstand die Notwendigkeit einer Vergleichsanalyse mit den Messdaten von dem Elektroneneinfangdetektor. Diese Vergleichsuntersuchungen des neuentwickelten Detektors mit dem ECD wurden am Institut für Luft- und Kältetechnik (ILK) Dresden durchgeführt.

Durch die erfolgreiche Detektor-Entwicklung am IKTS gibt es Interessenbekundungen für eine Detektornutzung, was z.B. zur Messtechnik-Messe „SENSOR+TEST 2006“ (Nürnberg, 30.5. - 1.6.2006) bestätigt ist.

6. Ergebnisse

6-1. Untersuchungen zur Auswahl geeigneter Komponenten für einen neuen Detektor

Grundlage für die Detektorentwicklung ist ein Prototyp-Detektor der Firma meta Messtechnische Systeme Dresden GmbH. Bei der Neuentwicklung kam es unter anderem darauf an, das Reaktionsvolumen des Detektors so zu gestalten, dass sich seine Empfindlichkeit wesentlich erhöht. Die Arbeitstemperatur des Detektors wird als optimal eingeschätzt und sollte erhalten bleiben. Sie wurde quantitativ an dem Prototyp-Detektor mit einer Infrarot-Kamera gemessen. Das entsprechende Wärmebild dieses Detektors ist in Abb. 1 dargestellt. Die Messungen ergaben, dass die Arbeitstemperatur bei $(700 \pm 20)^\circ\text{C}$ liegt.

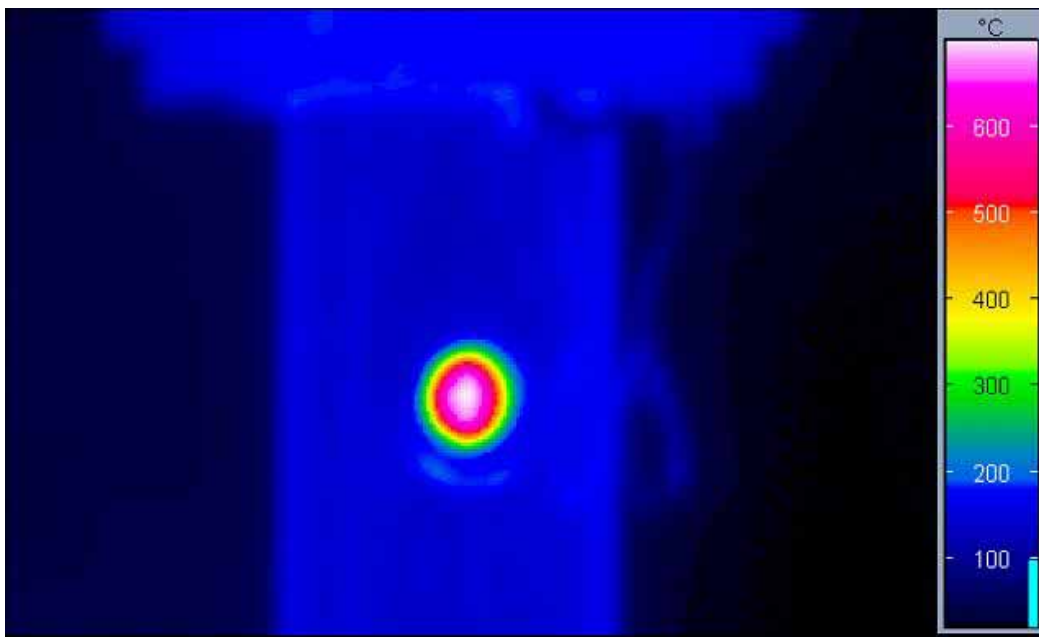


Abb. 1: Infrarot-Wärmebild von dem Prototyp-Detektor. Durch ein kleines Loch im Edelstahlrohr wird direkt die Temperatur der Anodenkeramik erfaßt

Es wurden außerdem Gefügeuntersuchungen an der Keramik durchgeführt, die als Anode des meta-Detektors eingesetzt wird. Mittels XRD wurden folgende Phasen in der Trägerkeramik nachgewiesen: Mullit ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), Korund (Al_2O_3), Quarz (SiO_2) sowie starke Anteile einer Glasphase (Abb. 2). Es handelt sich dabei um eine typische Glaskeramik mit hohen kristallinen Anteilen. Die Keramik enthält $\leq 3 \text{ Ma}\%$ K_2O und Na_2O , die in der Glasphase enthalten sind.

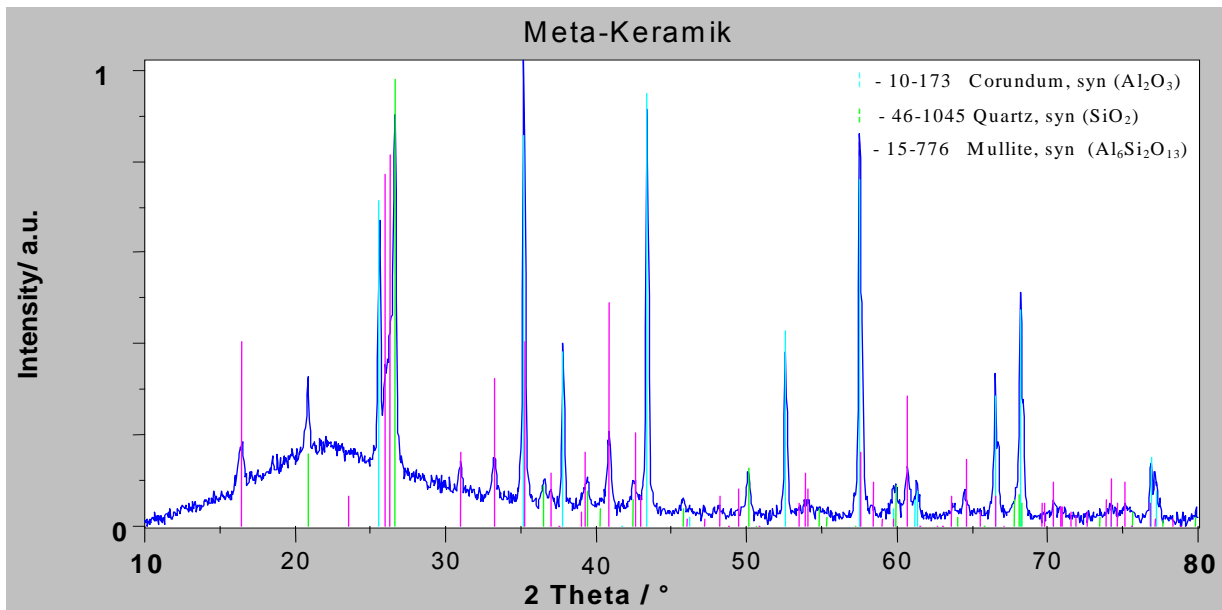


Abb. 2: Röntgendiffraktogramm der Prototyp-Keramik

Die Zusammensetzung der meta-Keramik entspricht damit der Zusammensetzung einer typischen Porzellankeramik. Die Alkalioxide wurden im Rasterelektronenmikroskop mittels EDX nachgewiesen. Das EDX-Spektrum der Prototyp-Keramik ist in Abb. 3 dargestellt.

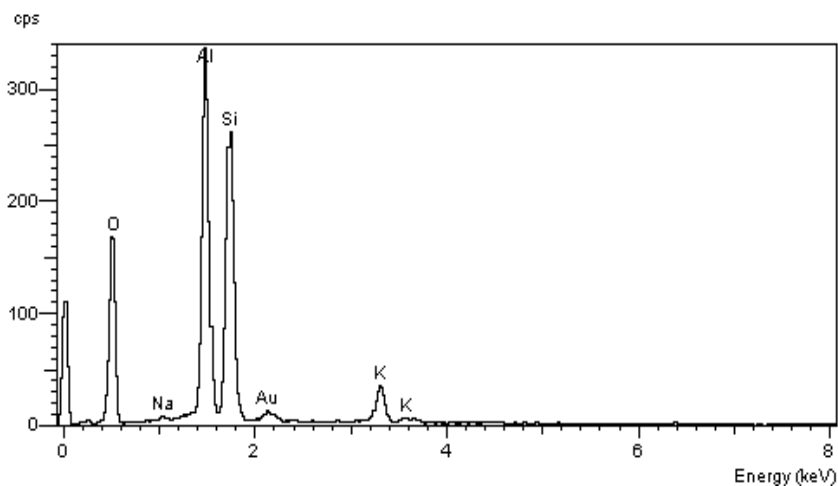
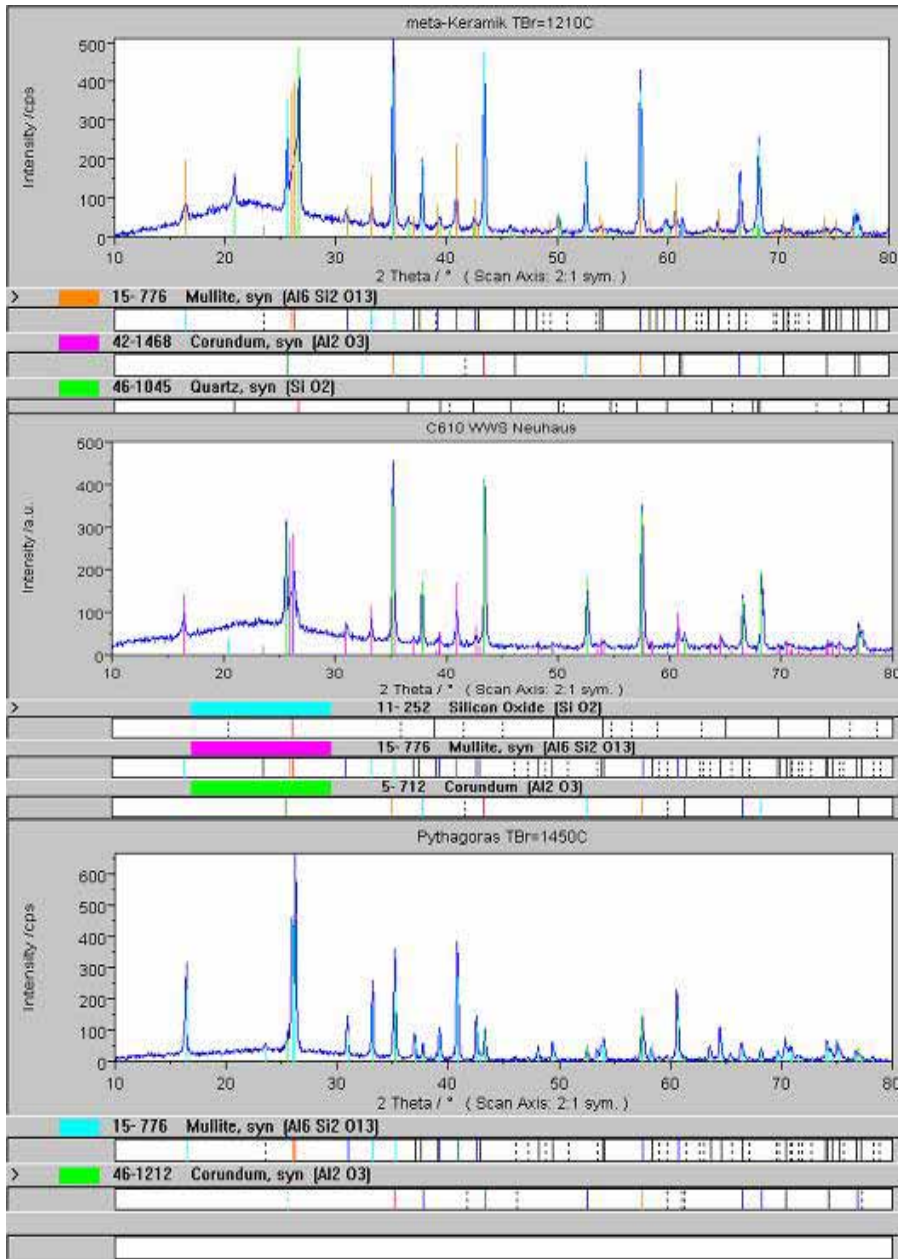


Abb. 3: EDX-Spektrum der Prototyp-Keramik

Weitere Untersuchungen an dieser und ähnlichen Keramiken haben gezeigt, dass die kristalline Struktur und der Anteil Glasphase in der Keramik von den Brennbedingungen abhängig sind. XRD-Spektren von unterschiedlich vorbehandelten Proben sind in Abb. 4 zusammengestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der kristalline Anteil mit der Brenntemperatur anwächst und der amorphe Anteil abnimmt. Der kri-

stalline Aufbau der Keramik wird auch in REM-Aufnahmen sichtbar (Abb. 5, 6). Nadel-förmige Kristalle sind nur in der Keramik mit der Brenntemperatur 1450°C erkennbar. Der Anteil der amorphen Phase ist in der Probe mit einer Brenntemperatur von 1210°C am größten (Abb. 5 und 6).



a) Keramik KER620,
 $T_{Br}=1210^{\circ}\text{C}$

b) Keramik C130,
 $T_{Br}=1310^{\circ}\text{C}$

c) Keramik C610,
 $T_{Br}=1450^{\circ}\text{C}$

Abb. 4: XRD-Spektren verschiedener Anodenkeramiken

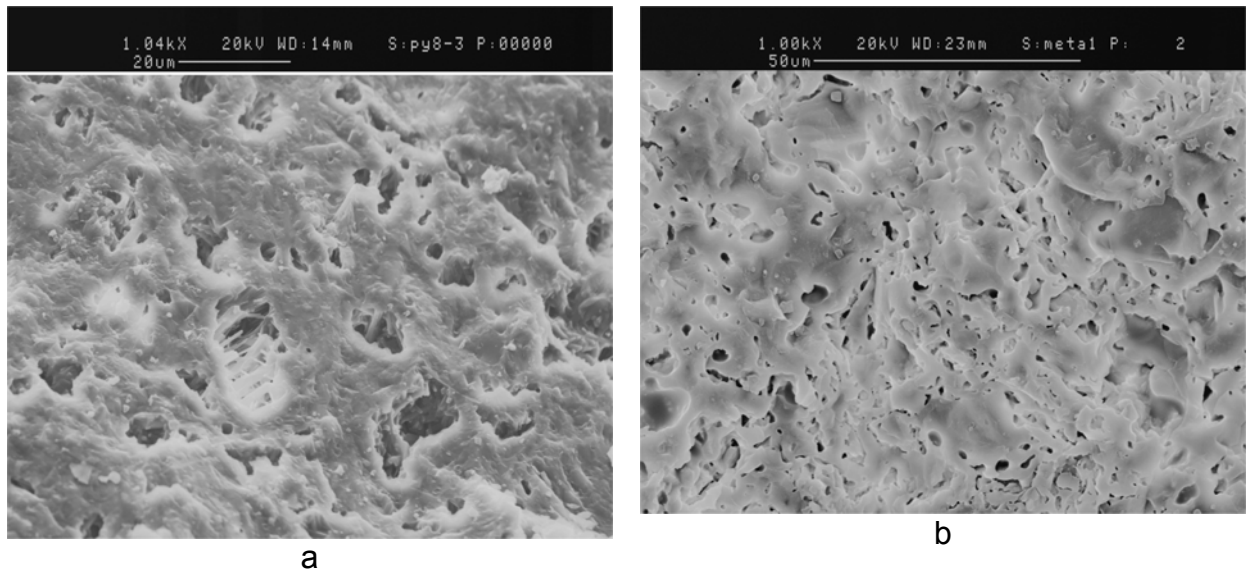


Abb. 5: REM-Aufnahmen von Bruchflächen der Proben mit der Brenntemperatur 1450°C (a) und 1210°C (b)

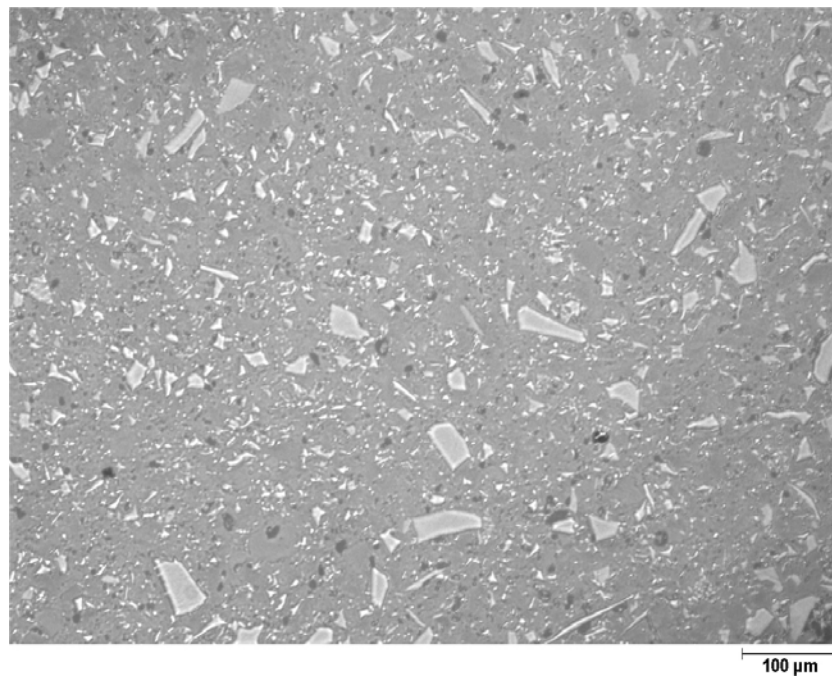


Abb. 6: Schliffbild der Probe mit $T_{Br} = 1210^{\circ}C$
(hell: Kristallphasen, grau: Restglasphase)

Wegen der Kristallisation in der Keramik ist auch die Elementverteilung lokal inhomogen (Abb. 7).

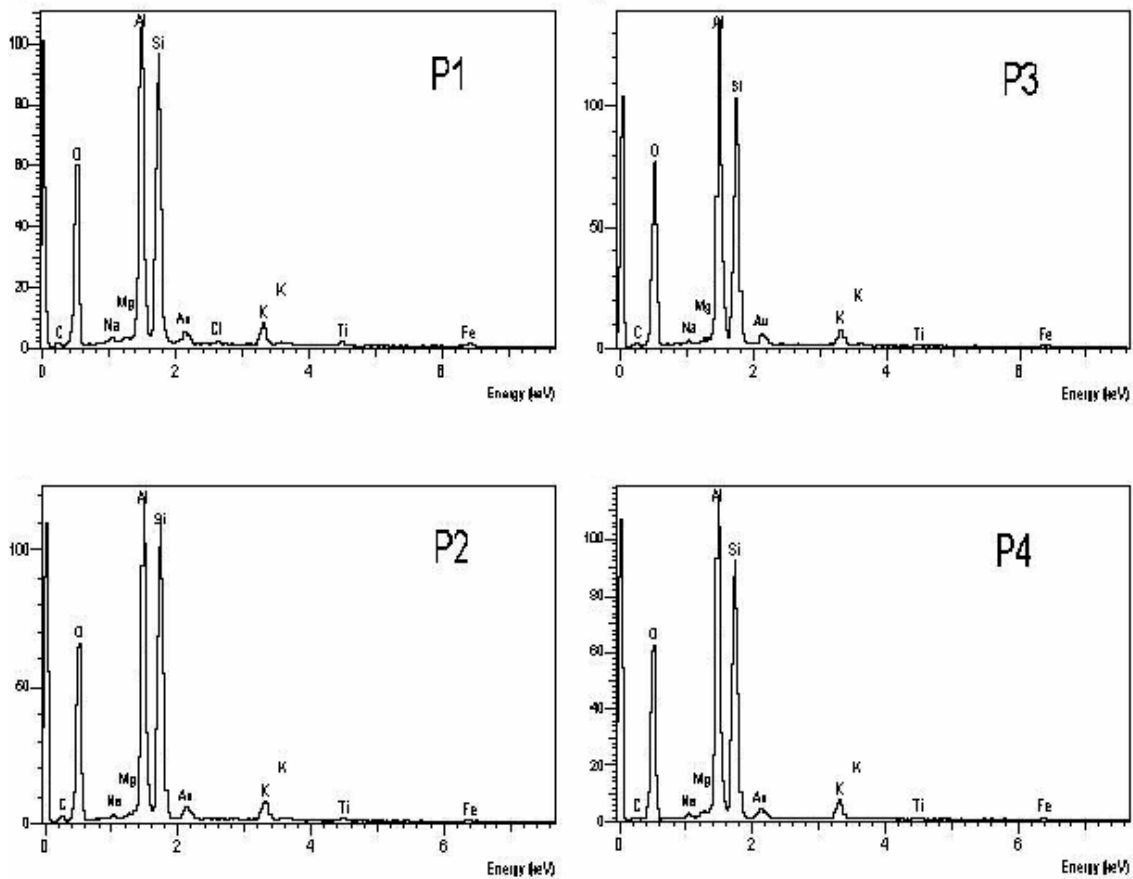


Abb. 7: EDX-Spektren der Probe mit $T_{Br} = 1210^{\circ}\text{C}$ an 4 verschiedenen Stellen der Keramik-Oberfläche

6-2. Anwendung der Schichttechnologie

6-2-1. Sensor mit Schichtheizer auf einem zylindrischen Keramikern

Als erste verbesserte Detektorvariante war bei Projektbeginn ein schichtförmiger Aufbau des Detektors vorgesehen. Diese Variante versprach nach dem damaligen Erkenntnisstand eine deutliche Steigerung der Empfindlichkeit, wenn in der Alkali-Keramik eine definierte Porosität eingestellt wird. Zudem liegt im IKTS ein breites Erfahrungspotential bezüglich der Herstellung und Strukturierung von keramischen Schichten vor, was einer schnellen Realisierung dieses Konzeptes förderlich war.

Eine möglicher Aufbauten eines solchen Detektors ist in Abb. 8 skizziert.

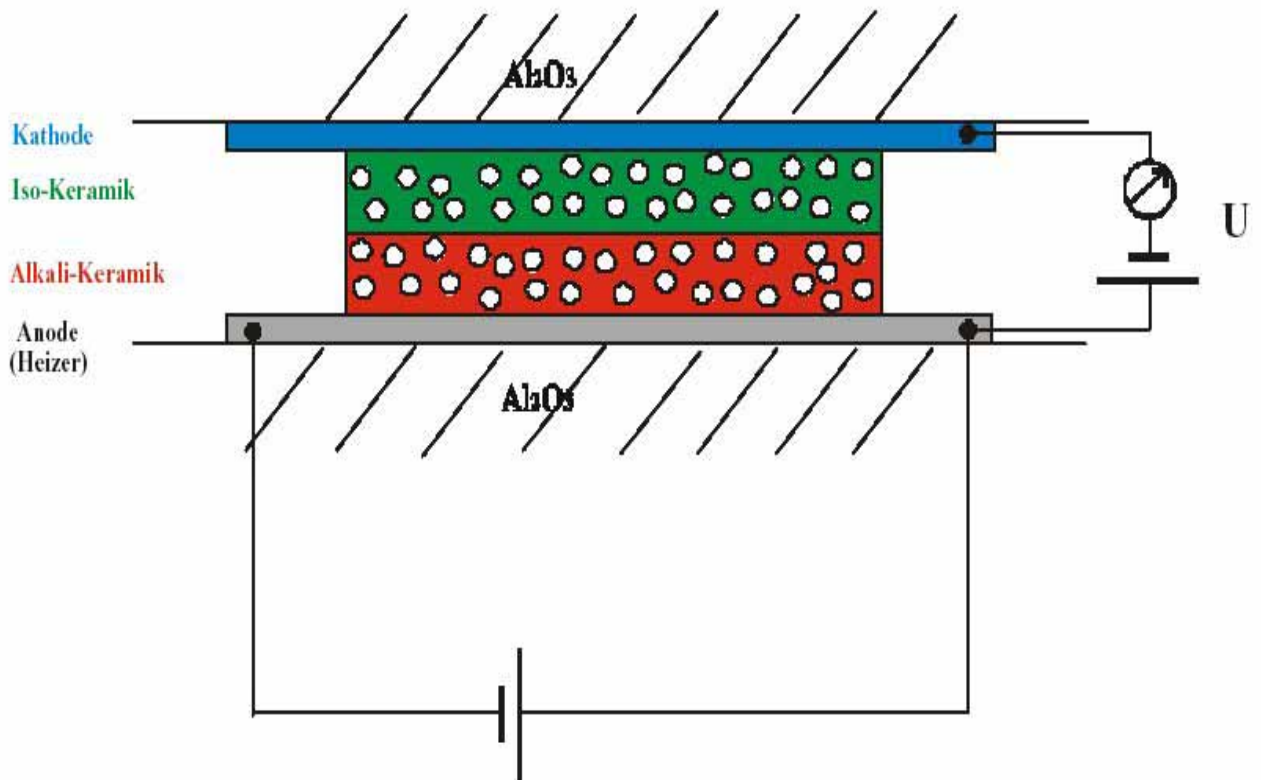


Abb. 8: Skizzierter Aufbau des Detektors mit einem Schichtheizer

Es wurde zunächst ein mittels Siebdruck herstellbarer Platinheizer entwickelt. Die Bestandteile der verwendeten Paste waren Platin- und Glaspulver sowie ein organischer Binder (EC / Terpeneol). Die Pt-Pasten wurden auf die Keramik siebgedruckt, bei 150°C getrocknet und bei 850°C gebrannt. Die Eigenschaften einiger verwendeter Pasten sowie die Schichtparameter vor und nach dem Einbrand sind in Tab.1 zusammengestellt.

Tabelle 1: Parameter von Platinpasten und -schichten

Paste	FSG* Ma. %	Dicke getrocknet μm	Dicke gebrannt μm	Schwindung %
Pt052	50	8,1	3,1	61
Pt054	76,6	17,6	7,0	60
Pt056A	85,5	21,0	8,3	60
Pt058	76,6	19,0	6,2	67
Pt064**	50	12,5	4,72	62

* FSG – Feststoffgehalt der Paste.

** Feststoff: 75% Pt – 25% Au.

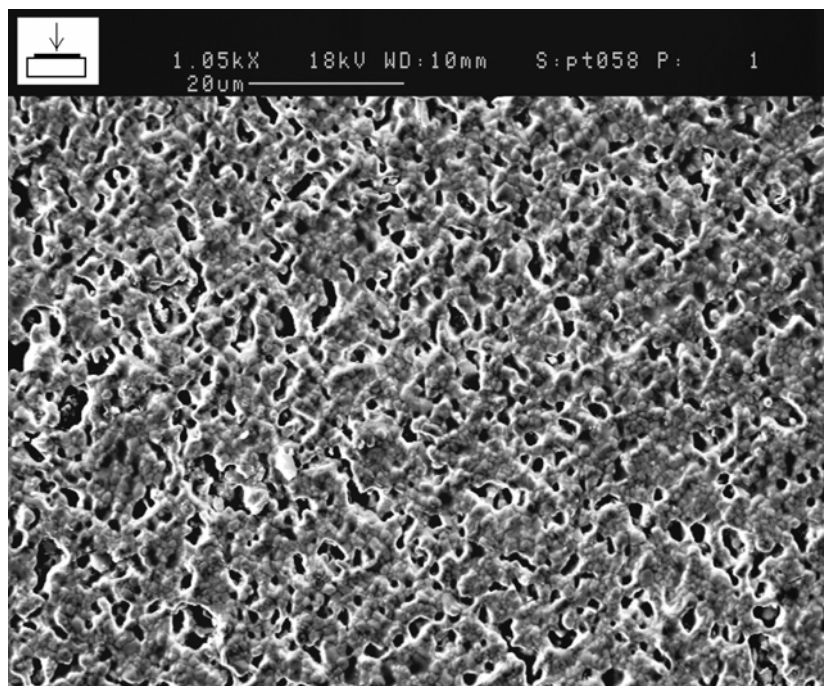


Abb. 9: REM-Aufnahme der Oberfläche eines Schichtheizers

Die Höhenschwindung der Schichten liegt bei 60-67%. Ein typisches REM-Bild der Schichtoberfläche zeigt Abb. 9.

Die Temperaturabhängigkeit eines typischen Schichtwiderstandes ist in Abb. 10 dargestellt. Mit zunehmender Temperatur steigt der Widerstand der Schicht nahezu linear an. Die Untersuchungen zur Alterung der Schichten unter Wärmebelastung haben gezeigt, dass dickere Schichten temperaturstabiler sind. Die relative Widerstandsänderung nach 24 h und 100 h bei unterschiedlichen Temperaturen ist in Abb. 11 dargestellt.

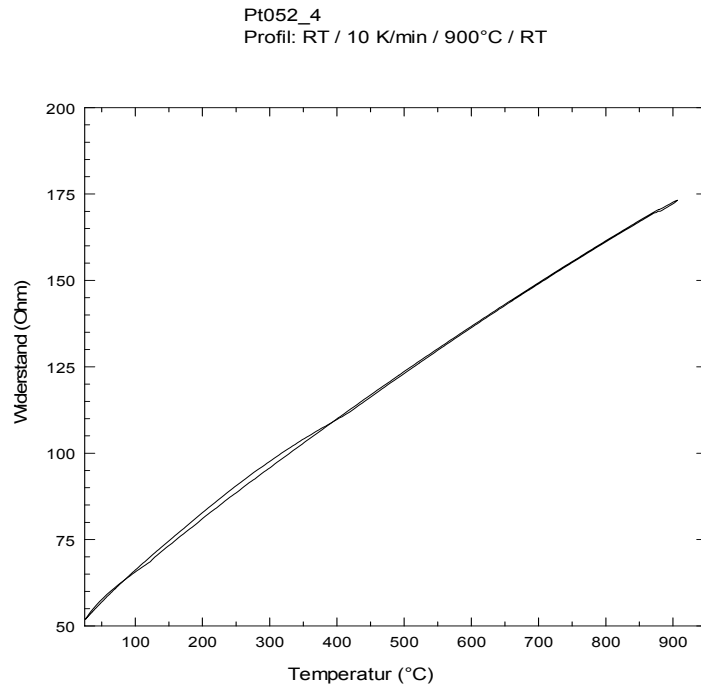


Abb. 10: Temperaturabhängigkeit des Widerstandes der Platinschicht

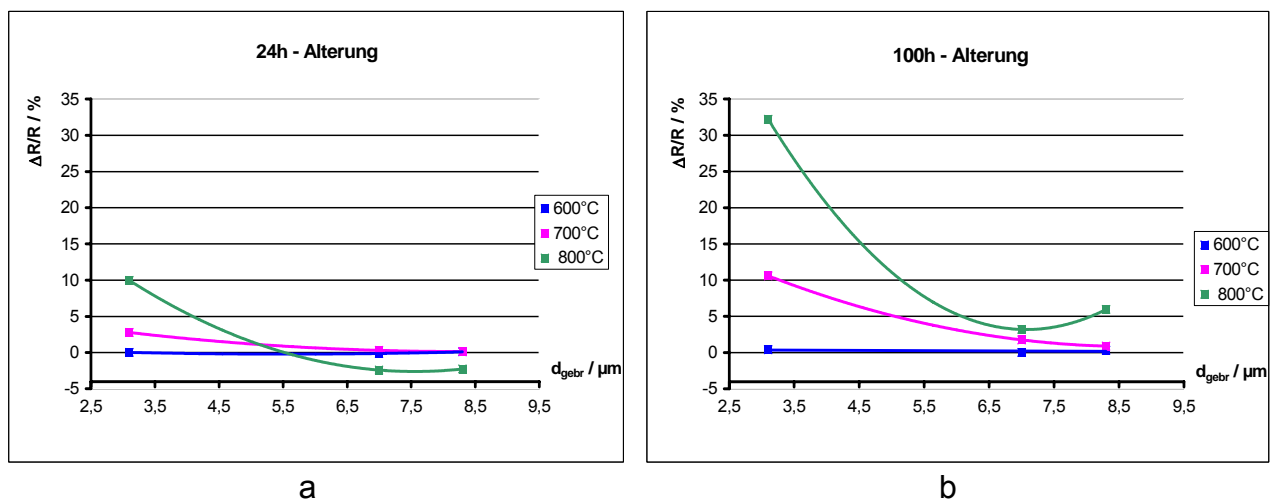


Abb. 11: Temperaturstabilität des Widerstandes einer typischen Pt-Schicht

Der Schichtheizer für die Anode wurde zunächst in einer Mäanderform entworfen, um das Heizleistungs-Flächenverhältnis hoch zu halten. Zwei verschiedene Varianten sind in Abb. 12 dargestellt.

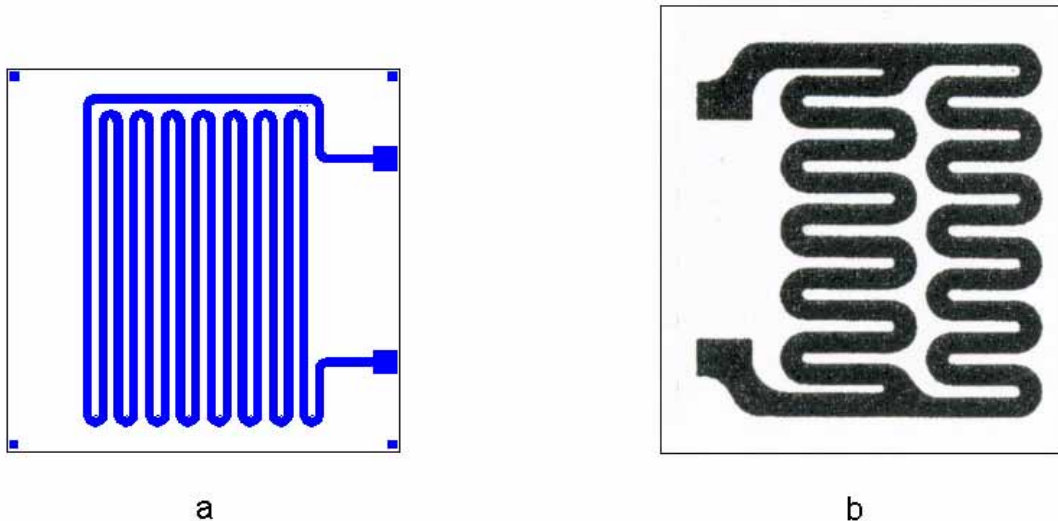
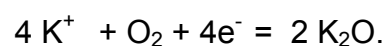
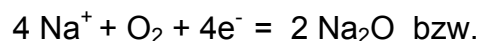


Abb. 12: Anoden-Heizer: a) erste Variante
b) zweite Variante (Parallelschaltung)

Ein Nachteil des Heizers nach Abb. 12a ist sein großer elektrischer Widerstand. Der Widerstand bei Raumtemperatur liegt bei $14 - 15 \Omega$ für eine Pt-Schicht mit einer Dicke von $12 \mu\text{m}$ und einer Länge von 360 mm . Eine Gleichspannung von 40 V ist erforderlich, um eine Temperatur von 700°C zu erreichen. Da die Steuerspannung des Heizers nach Vorgabe erheblich geringer sein sollte, wurde eine neue Heizervariante entworfen (Abb.12b). Der Widerstand bei Raumtemperatur dieses Heizers liegt bei 5 bis 7Ω , die erforderliche Heizspannung verringert sich dadurch auf ca. 20 V .

Detektoren mit verschiedenen Heizervarianten wurden hergestellt und getestet. Die Untersuchungen mit diesen Schichtheizern zeigten allerdings den Befund, dass es langfristig zu einer Zerstörung der Heizleiter kam. Ursache dafür ist die hohe Beweglichkeit der Alkali-Ionen in der Glaskeramik bei $\sim 700^\circ\text{C}$. Wird an den Platinschichtheizer eine Gleichspannung angelegt, wandern positiv geladenen Alkali-Ionen im Gleichspannungsfeld zum negativen Pol. An der Grenze Glas/Pt-Schicht/Luft (Dreiphasengrenze) läuft dabei die folgende Reaktion ab:



Die Reaktionsprodukte lagern sich am Minuspol ab (Abb. 13) und zerstören innerhalb kurzer Zeit die dünne Platinschicht (ca. $5 \mu\text{m}$) und führen damit zum Ausfall des Heizers. Eine EDX-Analyse zeigt hohe Konzentrationen von Alkaliatomen in der Ablagerungsschicht (Abb. 14). Nach diesen Untersuchungen führt ein derartiger Schicht-

heizer zu einer beschränkten Betriebsdauer des Detektors, wobei keine Möglichkeiten gesehen werden, diesen Mechanismus außer Kraft zu setzen.

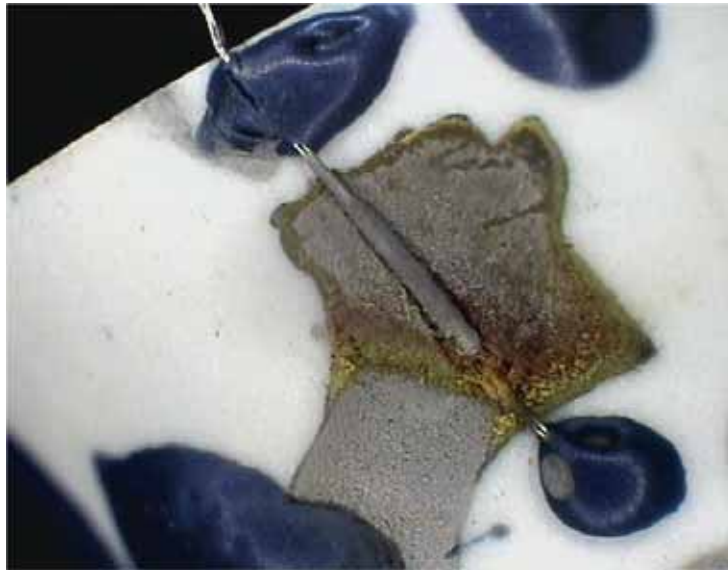


Abb. 13: Ablagerungsschicht am Minuspol des Platin-Schichtheizers

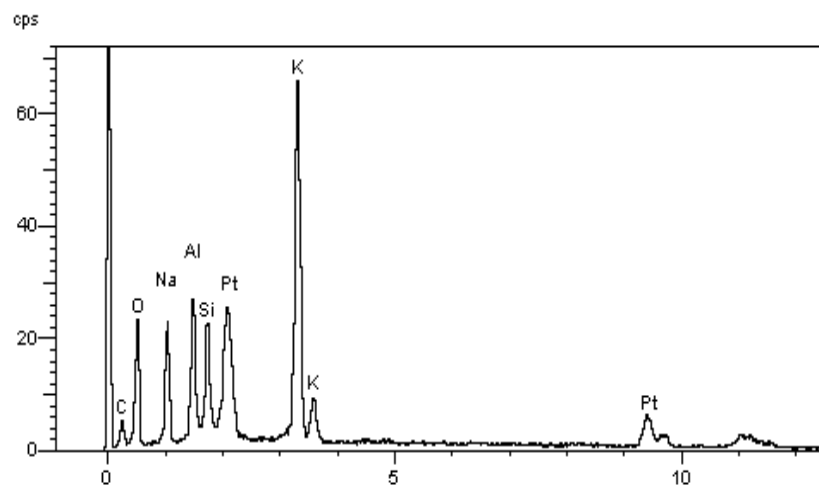


Abb. 14: Zusammensetzung der Ablagerungsschicht nach EDX

6-2-2. Entwicklung der Schichttechnologie für die Anodenkeramik

Es gilt als gesichert, dass Alkali-Ionen in der keramischen Anode eine Voraussetzung für die Funktionsfähigkeit des RICE-Detektors sind. Zwei unterschiedliche Schicht-Verfahren für die Alkali-Dotierung der Anodenkeramik wurden untersucht:

1. Lithium- und kaliumhaltige Glaspasten wurden als Schichten auf die Anodenkeramik aufgetragen. Die Schichten wurden bei 150°C getrocknet und danach bei Temperaturen von 850°C bis 1200°C gesintert.

2. Zur Natrium-Dotierung wurde ein Al_2O_3 -Substrat mit einer Pulvermischung bestehend aus $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgCO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ beschichtet. Anschließend wurde das Substrat bei 1350°C gebrannt. Dabei bildet sich eine Na^+ -Diffusionsschicht ($\text{Na}\text{-}\beta''\text{-Aluminiumoxid-Schicht}$) mit einer Dicke von 25 bis $30\ \mu\text{m}$ (Abb. 15).

Die mit Alkali-Metallen dotierten Keramiken wurden in Detektoren eingebaut und getestet. Abb. 16 zeigt die Sensorsignale eines Gasgemisches von CKW-Schadstoffen, die mit dotierter Keramik gemessen wurden.

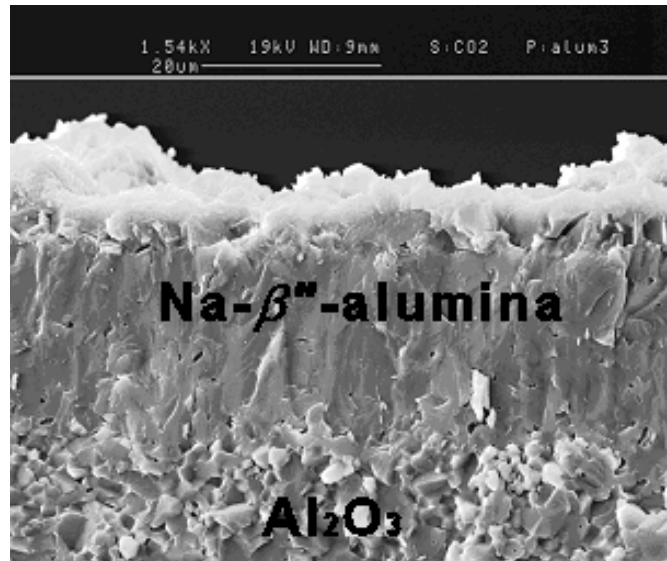


Abb. 15: REM-Aufnahme eines Al_2O_3 -Substrates mit $\text{Na}\text{-}\beta''\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht

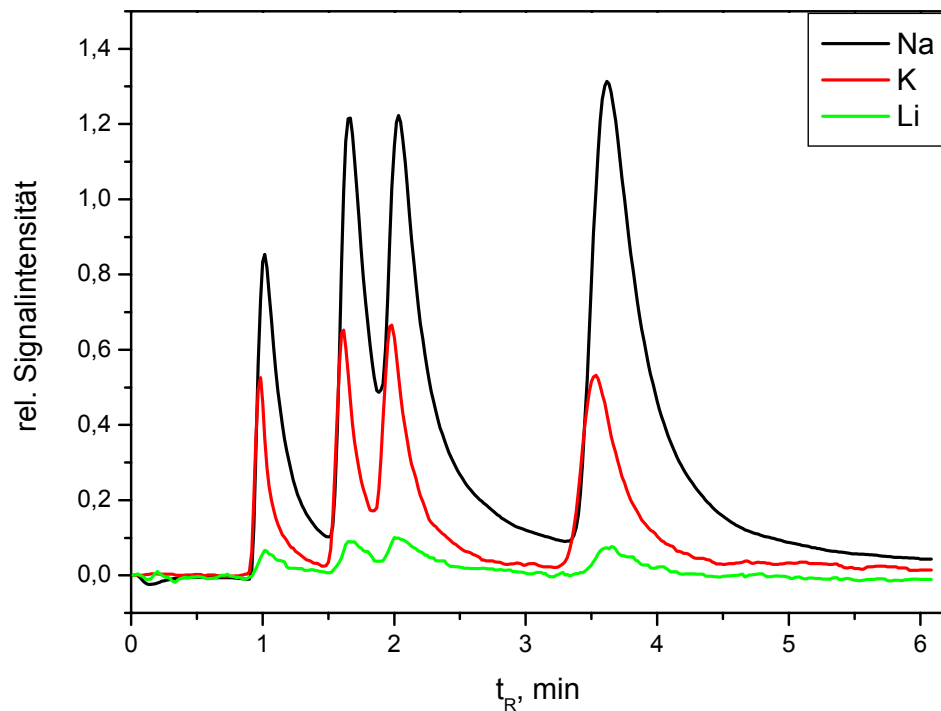


Abb. 16: Vergleich der Gaschromatogramme für verschiedene Dotierungsspezies

Die Sensoren mit natriumdotierter Keramik zeigen im Vergleich zu kalium- und lithiumhaltigen Glasschichten die größte Empfindlichkeit. Die Ursache liegt darin, dass die kalium- und lithiumhaltigen Gläser eine niedrigere Erweichungstemperatur haben (600 bis 700°C). Die Arbeitstemperatur des Sensors liegt bei 700°C. Die Glasschichten sind bei dieser Temperatur teilweise bis vollständig erweicht. Abb. 17 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme von einer mit Kalium-Glas beschichteten Probe nach der Testung im Detektor.



Abb. 17: Kalium-Glasschicht nach der Aufheizung im Detektor

Das Erweichen der Schicht in der Reaktionszone des Detektors ist deutlich erkennbar. Oxidische Komponenten können dabei aus dem niedrigviskosen Glas entweichen und sich auf der inneren Oberfläche der Saugelektrode (Kathode) abscheiden. Diese neu gebildete Oxidschicht reduziert das elektrische Feld und verringert dadurch den Ionenstrom und damit die Empfindlichkeit des Detektors. Die dampfförmigen Spezies dienen ferner als Streuzentren für die Ionen und können dadurch zusätzlich deren Bewegung zur Saugelektrode verhindern.

Die Untersuchungsergebnisse haben gezeigt, dass eine Dotierung der Anoden-Keramik mit Natrium durch Brennen in einer entsprechenden alkalihaltigen Atmosphäre möglich ist.

Die Empfindlichkeit des Detektors mit der zusätzlich aufgetragenen alkalihaltigen Schichtkeramik ist jedoch nahezu dieselbe wie die des Prototypensensors und bringt damit keinen zusätzlichen Vorteil. Der Einsatz von (Li, K)-Alkaligläsern im Sensor war wegen der zu niedrigen Erweichungstemperaturen stark eingeschränkt.

Nach diesen Voruntersuchungen, die nicht zu der gewünschten Verbesserung des Detektors führten, schien es erforderlich, zunächst weitere Erkenntnisse zum Mechanismus des RICE-Effektes zu gewinnen. Nur dieser Grundlage schien es Erfolg versprechend, einen Detektor zu bauen, der mit dem ECD vergleichbaren Parametern aufweist.

6-3. Weiterentwicklung der Vorstellungen über im RICE-Dektor ablaufenden Prozesse

6-3-1. Optimierung der Parameter des Keramikkerens durch eine komplexe Analyse

Die Keramik C130 der Fa. WWS Keramik Neuhaus ist der Keramik vom Prototypsensor bzgl. Komponenten und Zusammensetzung ähnlich. Die Firma hat für die vorliegenden Untersuchungen diese Masse sowie Rohrrohlinge von C130 und von C610 zu Verfügung gestellt. Zunächst wurde mittels Differential-Thermoanalyse (DTA), Röntgen-Diffraktometrie (XRD) und Erhitzungsmikroskopie das Sinterverhalten dieser Keramik charakterisiert.

In Abb.18 sind XRD-Spektren der bei verschiedenen Temperaturen gebrannten Keramik C130 zusammengestellt. Der Vergleich der Diffraktogramme zeigt, dass wesentliche Ausgangskomponenten (Quarz, Korund) auch in der gebrannten Keramik noch vorhanden sind.

Abb.19 stellt Ergebnisse von DTA- und Thermogravimetrie (TG)-Untersuchungen dar. Die Sinterprozesse beginnen entsprechend der DTA-Kurve bei Temperaturen oberhalb von 1000°C. Die TG-Kurve zeigt zwei Stufen: Der Wärmeeffekt bei 100°C ist mit einer Verdampfung von Wasser verbunden. Zwischen 450 und 550°C wird im Kaolin chemisch gebundenes Wasser frei, und es bildet sich Meta-Kaolin. Beide Prozesse sind mit einem Massenverlust verbunden.

In Abb. 20 ist gut zu erkennen, dass der Schwindungsbeginn bei 1000°C mit einem Wärmeeffekt (schwarze Kurve) zusammenfällt. Die Schwindungsprozesse beginnen bei 1000°C und sind bei der gewählten Aufheizgeschwindigkeit von 3 K/min bei ca. 1400°C abgeschlossen. Die lineare Schwindung beträgt ~11%.

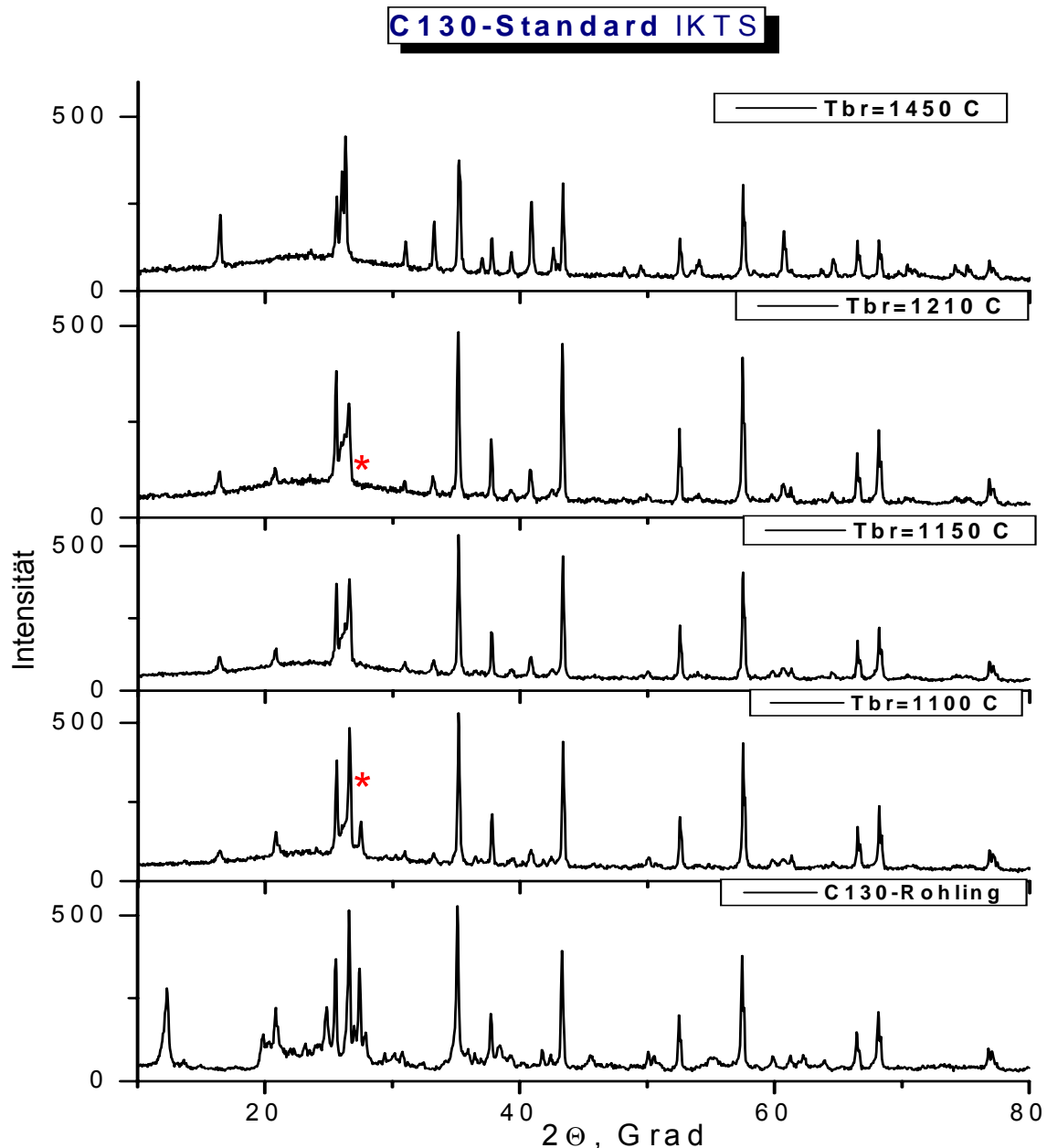


Abb. 18: Röntgen-Diffraktogramme von bei unterschiedlichen Temperaturen gebrannten Proben der Keramik C130. Mit (*) sind unreaktierte Reste des Feldspats gekennzeichnet

Bei Temperaturen $<1400^\circ\text{C}$ ist die Schwindung der Keramik von der Haltezeit bei der Peaktemperatur abhängig. Als Beispiel ist in Abb. 21 die Schwindung der Keramik bei 1150°C dargestellt. Während der Haltezeit wird eine weitere Schwindung beobachtet. Diese Schwindungskurve wurde mittels Erhitzungsmikroskopie (optischer Dilatometrie) an der Keramik C130 gewonnen.

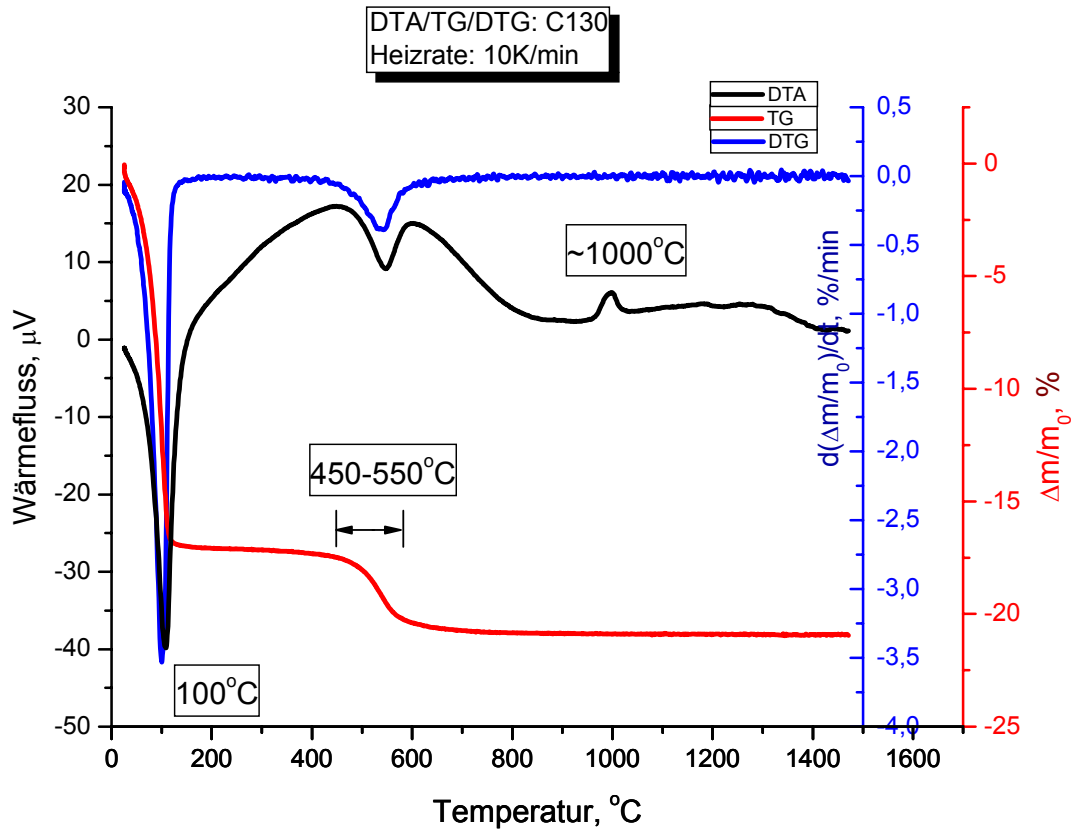


Abb. 19: DTA-Analyse der C130-Masse

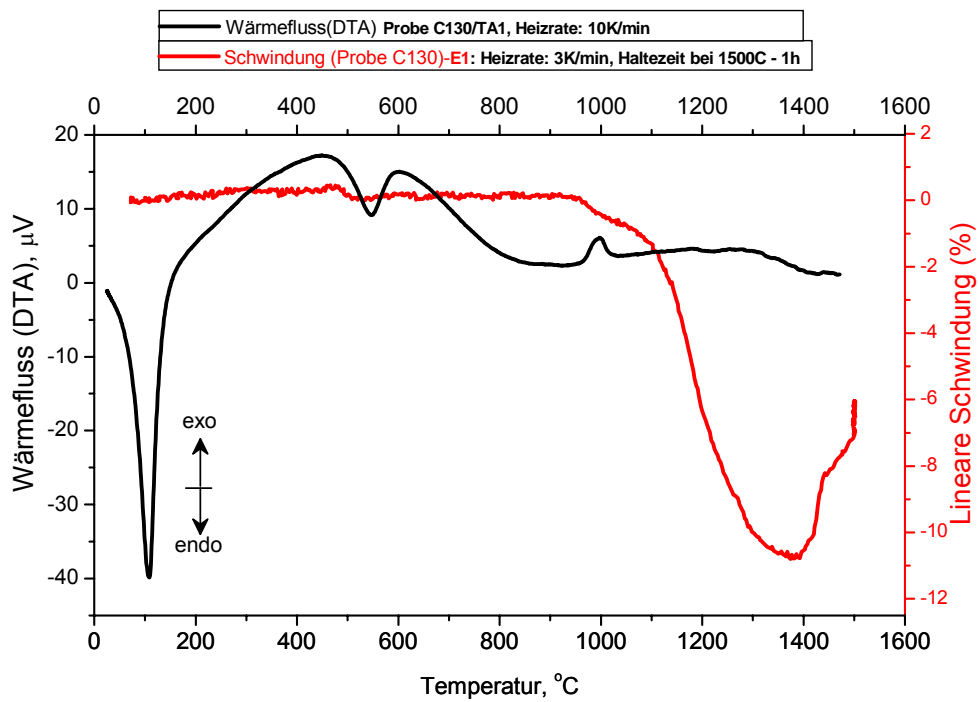


Abb. 20: Vergleich von Schwindung und DTA für die Keramikmasse C130

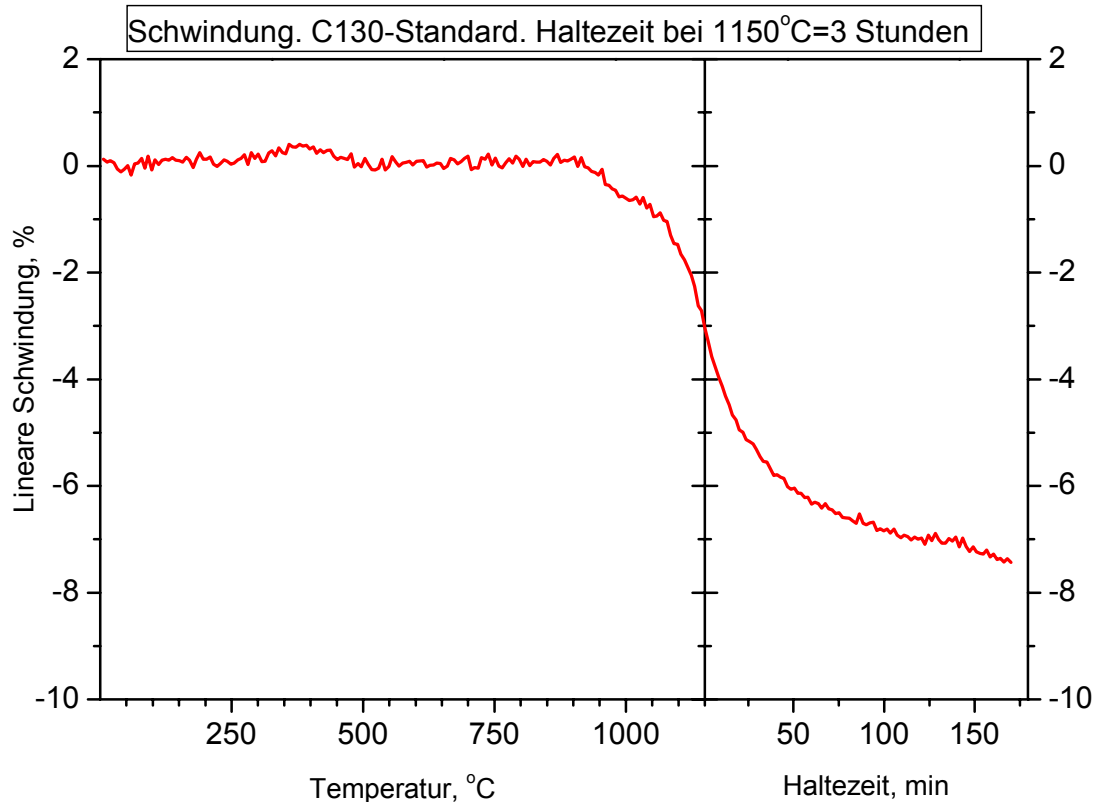


Abb. 21: Schwindung der Probe C130 bei 1150°C

Massenspektroskopische Messungen haben gezeigt, dass beim Sinterprozess ein Verlust von Komponenten der Keramik durch Verdampfen auftritt. Die beim Aufheizen der Probe aus ihr entweichenden Komponenten sind in Abb. 22 dargestellt. Dabei zeigt die blaue Kurve jeweils den Brand der grünen Keramik, die rote eine Wiederholung mit der nunmehr schon gebrannten Keramik. Der Peak bei ca. 300°C ist durch Phasenübergänge mit Masseverlust bedingt. Oberhalb von 1200°C verringert sich mit wachsender Temperatur die jeweils dargestellte Alkalikomponente in der Keramik. Aus diesen Untersuchungen folgt, dass bei Temperaturen >1200°C die Keramik die für den RICE-Effekt wichtigen Alkalioxide sukzessiv verliert. Dadurch wird die Empfindlichkeit eines Detektors mit hoch gebrannter Keramik gegenüber einem solchen mit 1200°C Brenntemperatur der Keramik verringert.

Bei Brenntemperaturen <1200°C wird die mechanische Festigkeit der Keramik sukzessiv schlechter. Bei einer Brenntemperatur von 1150°C ist die Keramik bereits so spröde, dass sie für einen Detektor nicht mehr eingesetzt werden kann. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich eine optimale Brenntemperatur von 1200°C.

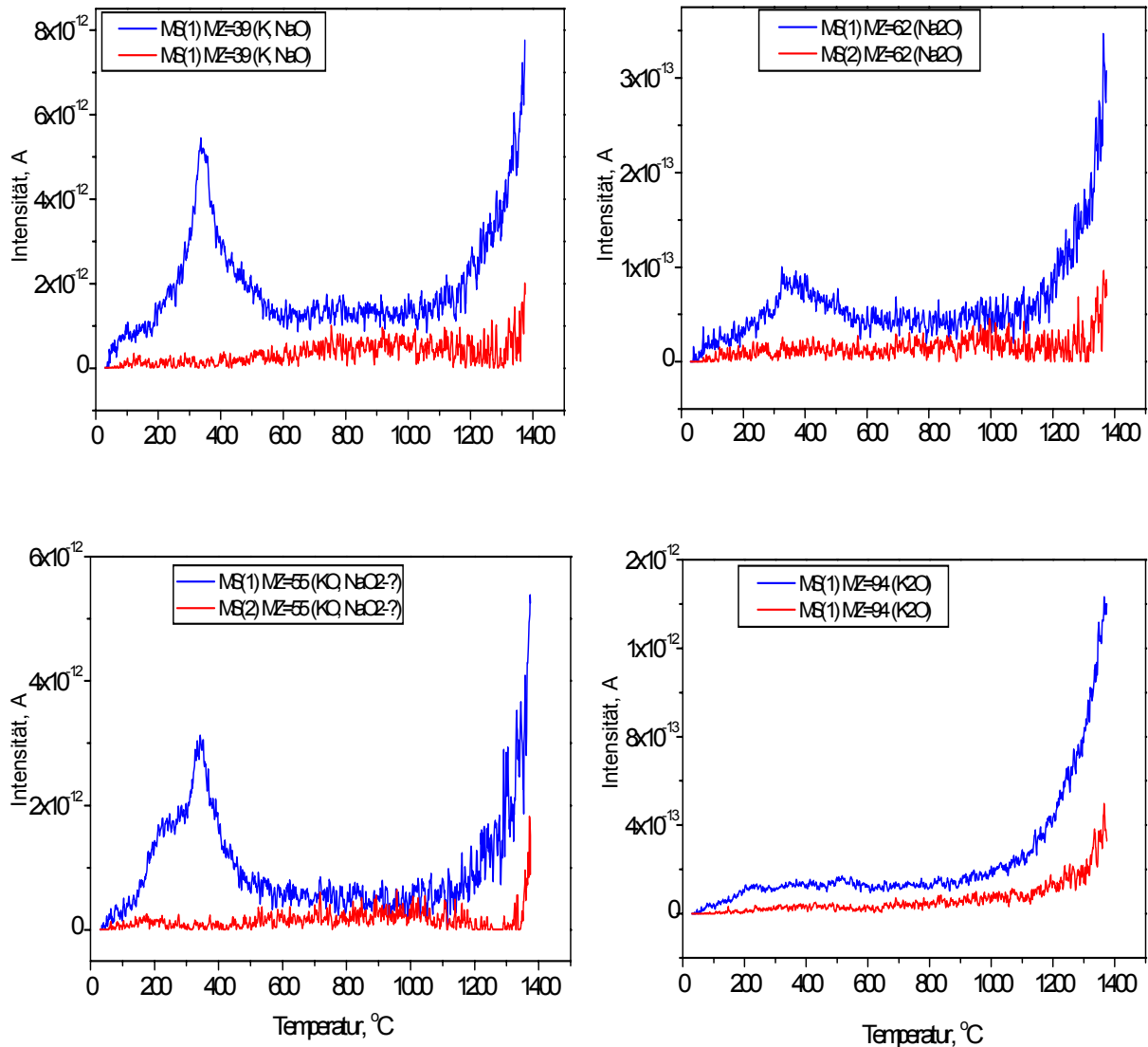


Abb.22: Massenspektren von C130-Keramik, (Heizrate 10 K/min.)
 — (1): grüne Keramik (Rohstoff), — (2): gesinterte Keramik

6-3-2. Diskussion der Gaschromatogramme

Die mit unterschiedlichem Temperaturprofil gebrannten Anodenkeramiken sind in Sensoren eingebaut und getestet worden. Als Beispiel zeigen Abb. 23 Sensorsignale eines Gasgemisches bestehend aus vier verschiedenen CKW-Schadstoffen mit unterschiedlich gebrannten Anodenkeramiken der Zusammensetzung C130.

Der Vergleich der Messergebnisse zeigt, dass die Empfindlichkeit I des Sensors mit zunehmender Brenntemperatur abnimmt in der Reihenfolge:

$$I_{T_{br} = 1210^{\circ}\text{C}} > I > I_{T_{br} = 1450^{\circ}\text{C}}$$

Die Verminderung der Sensorempfindlichkeit ist bedingt – wie oben schon disku-

tiert – durch den Verlust von Alkalioxiden aus der Keramik während der Sinterung. Mit einem Verlust von Alkalikomponenten bei der Arbeitstemperatur von 700°C ist nach diesen Ergebnissen nicht zu rechnen, der Detektor sollte langzeitstabil sein.

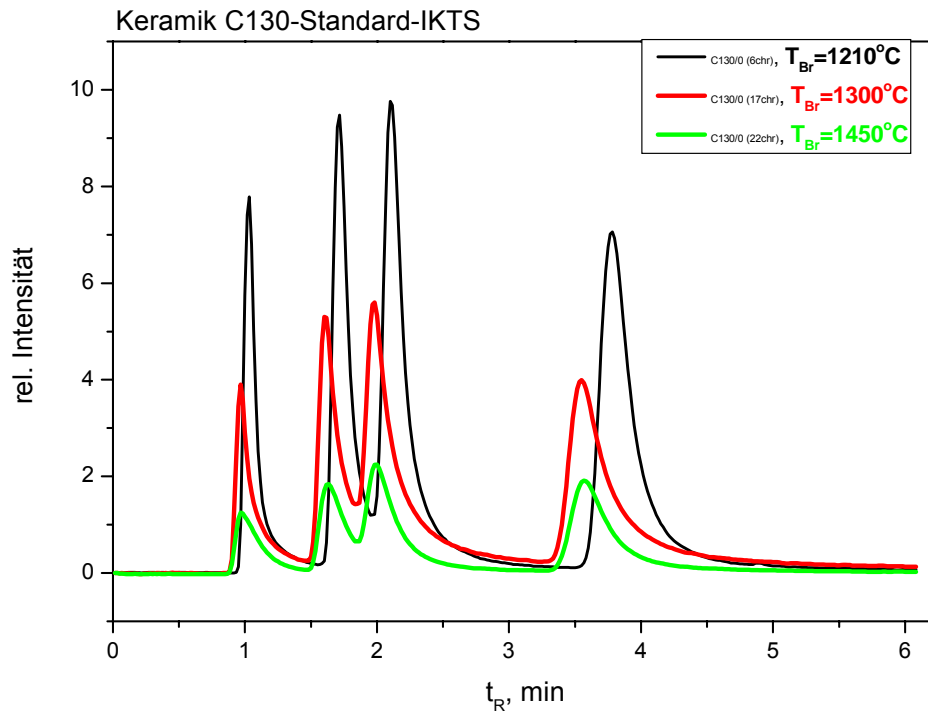


Abb. 23: GC von CKW-Schadstoffen, Anodenkeramik (C130) mit unterschiedlichen Brenntemperaturen

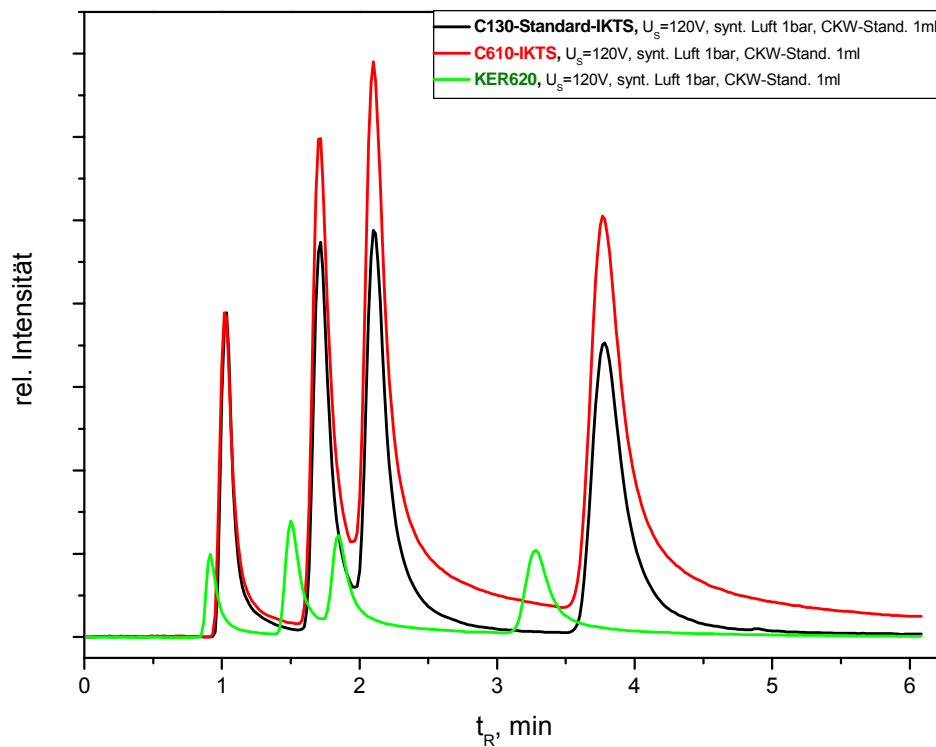


Abb. 24: Vergleich der GC für verschiedene Keramiken ($T_{Br}=1210^{\circ}\text{C}$)

Die Empfindlichkeit des Detektors hängt erwartungsgemäß auch von der Keramikzusammensetzung ab. In Abb. 24 ist das CKW-Signal des Sensors von den drei Anodenkeramiken C130-IKTS, C610-IKTS, KER620 gegenübergestellt (Brenntemperatur 1210°C).

Wie aus Abb. 24 folgt, nimmt die Empfindlichkeit I ab in der Reihenfolge:

$$I_{C610} > I_{C130} > I_{KER620}.$$

Ursachen hierfür sind:

1. Die Alkalikonzentration in der Keramik (s. Tabelle).

Tabelle 2: Konzentration von Alkalioxiden im Rohstoff

Stoff	Na ₂ O Ma. %	K ₂ O Ma. %
KER620	<0.4	~2.4
C130, C610	~0.6	~3.5

2. Der Reinheitsgrad der Keramik.

KER620 enthielt zusätzliche Verunreinigungen z.B. Fe₂O₃ < 0,6%. Bestimmte Verunreinigungen können Verbindungen mit Alkalioxiden beim Sinterprozess bilden z.B. Na₃FeO₃. Diese neuen Verbindungen können katalytisch inaktiv sein. Befindet sich ein solches Ion auf der Keramikoberfläche, kann eine CKW-Ionisierung nicht stattfinden.

6-3-3. Thermodynamische Analyse der Vorgänge im Sensor

Die Untersuchungen zur Analyse der Prozesse im Reaktionsvolumen des RICE GC-Detektors führten zu folgenden Erkenntnissen:

1. Der Basisstrom ist vom Trägergas abhängig (Abb. 25). Die Ursache dafür ist die unterschiedliche Ionisationsenergie der Trägergas-Moleküle. Aufgrund des elektrischen Feldes treten Elektronen aus der Kathode und ionisieren das Trägergas. Als Trägergas wurden synthetische Luft und Stickstoff verwendet. Die Ionisierungsenergien der Moleküle O₂ und N₂ betragen $E_{O_2}^i = 12,06 \text{ eV}$ und $E_{N_2}^i = 15,576 \text{ eV}$. Die Elektronengeschwindigkeit muss $v \geq 2,1 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ bzw. $\geq 2,4 \cdot 10^6 \text{ m/s}$ sein, um O₂ bzw. N₂ durch Stoßionisation zu ionisieren. Zwischen der Elektronengeschwindigkeit v und

der Spannung U (d.h. der Saugspannung) besteht folgende Beziehung:

$$K = \frac{m_e \cdot v^2}{2} = e \cdot U, \quad v = \sqrt{\frac{2 \cdot e \cdot U}{m_e}}, \quad v = 0,594 \cdot 10^6 \cdot \sqrt{U} \quad \left[\frac{m}{s} \right] \quad (1)$$

K – kinetische Energie des Elektrons, U in Volt.

Bei einer Saugspannung von 120 V, kann ein Elektron auf $v \sim 6,5 \cdot 10^6$ m/s beschleunigt werden. Ein Vergleich mit der Mindest-Ionisierungsgeschwindigkeit zeigt, dass ein Teil der Trägergasmoleküle durch Stoßionisation ionisiert werden.

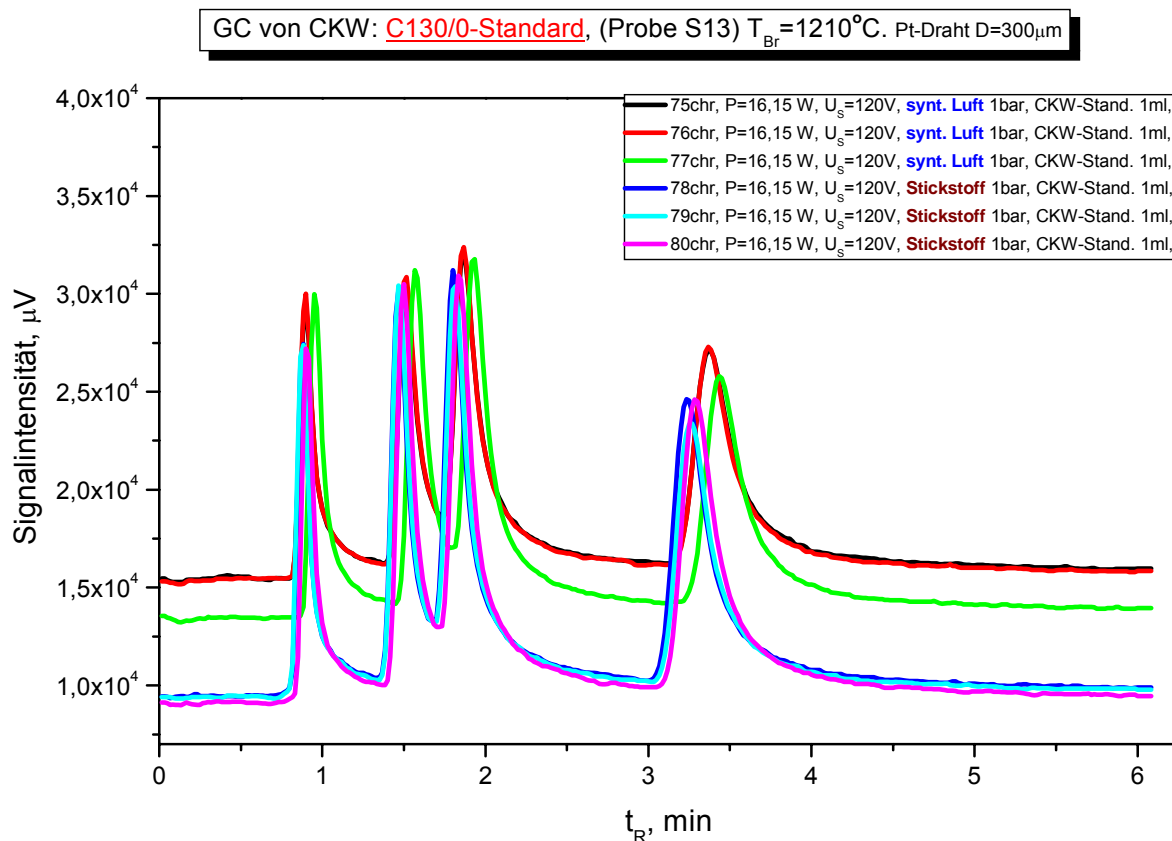


Abb. 25: Änderung des Detektorsignals beim Wechsel des Trägergases

Die Anzahl der ionisierten Moleküle hängt von der Trägergaszusammensetzung und von den Ionisierungsenergien ab. Der Basisstrom ist daher bei Verwendung von Stickstoff kleiner als bei synthetischer Luft.

2. Der Basisstrom ist von der Polarität der Saugelektrode abhängig (Abb. 26).

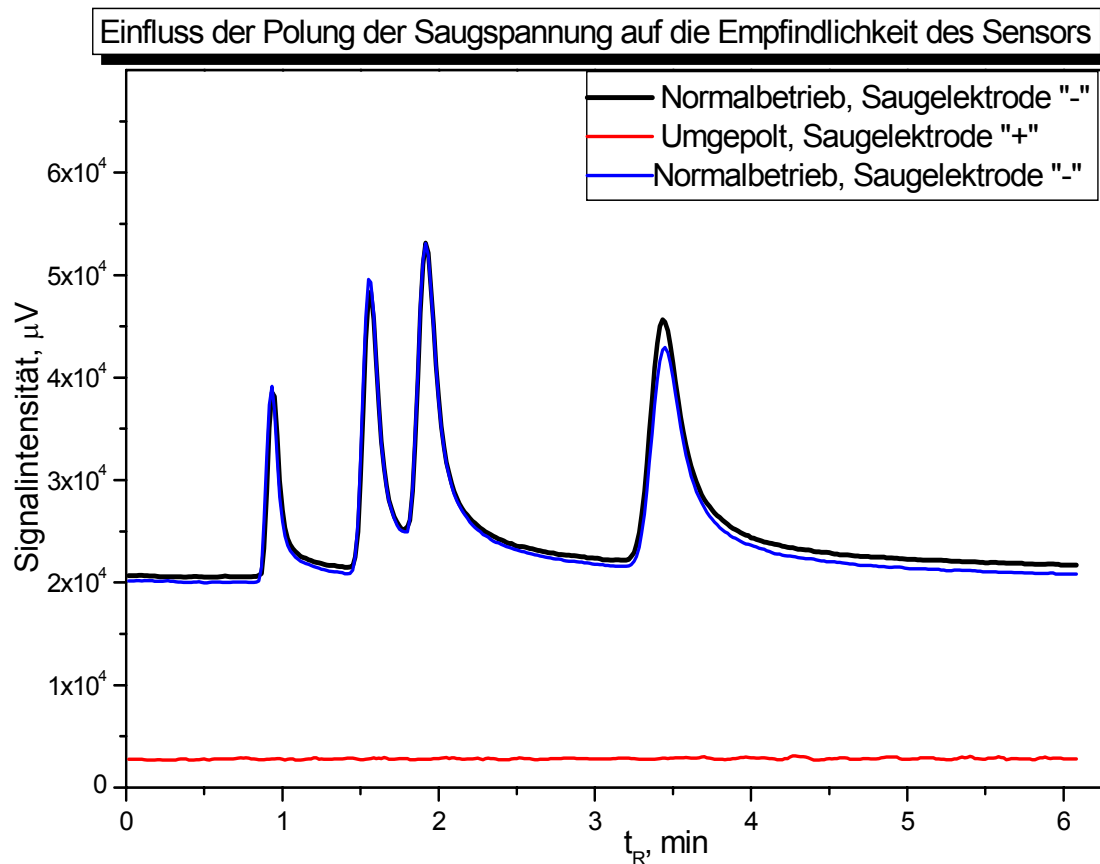


Abb. 26: Änderung des GC-Signals bei Umpolung der Saugelektrode

Die Ursache liegt in der unterschiedlichen Austrittsarbeit der Elektronen aus verschiedenen Metallen. Für den Elektronenstrom im Vakuum gilt folgende Gleichung:

$$j_0 = B \cdot T^2 \cdot e^{-\frac{A}{kT}} \quad (2)$$

A - Elektronenaustrittsarbeit, T - Temperatur, k – Boltzmannkonstante, $B = \text{const.}$

Die Saugelektrode besteht aus Edelstahl, Hauptbestandteil ist Eisen. Die Elektronenaustrittsarbeit von Eisen (A_{Fe}) liegt bei 4,31 eV. Die Innenelektrode ist ein um die Anodenkeramik gewickelter Platindraht. Die Elektronenaustrittsarbeit von Platin (A_{Pt}) liegt bei 5,32 eV. Für das Verhältnis der Stromdichten bei unterschiedlicher Polung der Saugelektrode ergibt sich:

$$\frac{j_{Fe}}{j_{Pt}} = e^{\frac{A_{Pt} - A_{Fe}}{kT}} \quad (3)$$

Da $A_{Pt} > A_{Fe}$ ist, folgt für $j_{Fe} > j_{Pt}$, d.h. im umgepolten Zustand steht ein geringerer

Elektronenstrom für die Ionisierung des Trägergases zur Verfügung; der Basisstrom ist entsprechend kleiner (Abb. 26).

3. CKW-Moleküle werden:

- a) durch alkalifreie Keramik nicht detektiert (Abb. 27);
- b) durch alkalihaltige Keramik detektiert (Abb. 27).

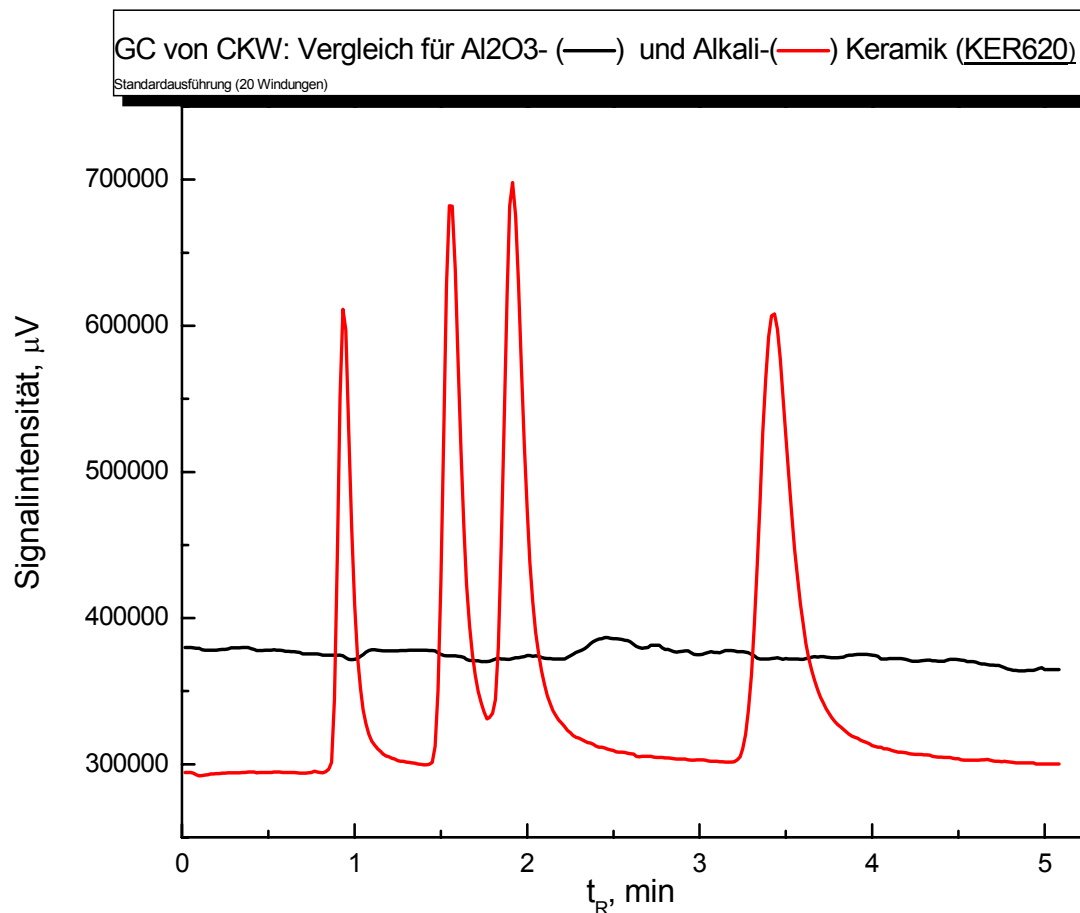


Abb. 27: Einfluss der Anwesenheit von Alkali-Ionen auf das Basissignal

Die Ursache dafür ist eine wesentlich erhöhte CKW-Konzentration an der Oberfläche der Keramik aufgrund der Alkali-Ionen, die zu einem erhöhten Ionenstrom führt.

Thermodynamische Rechnungen bestätigen, dass der Ionisierungsgrad von CKW-Molekülen in Anwesenheit von Alkalien deutlich anwächst (Abb. 28).

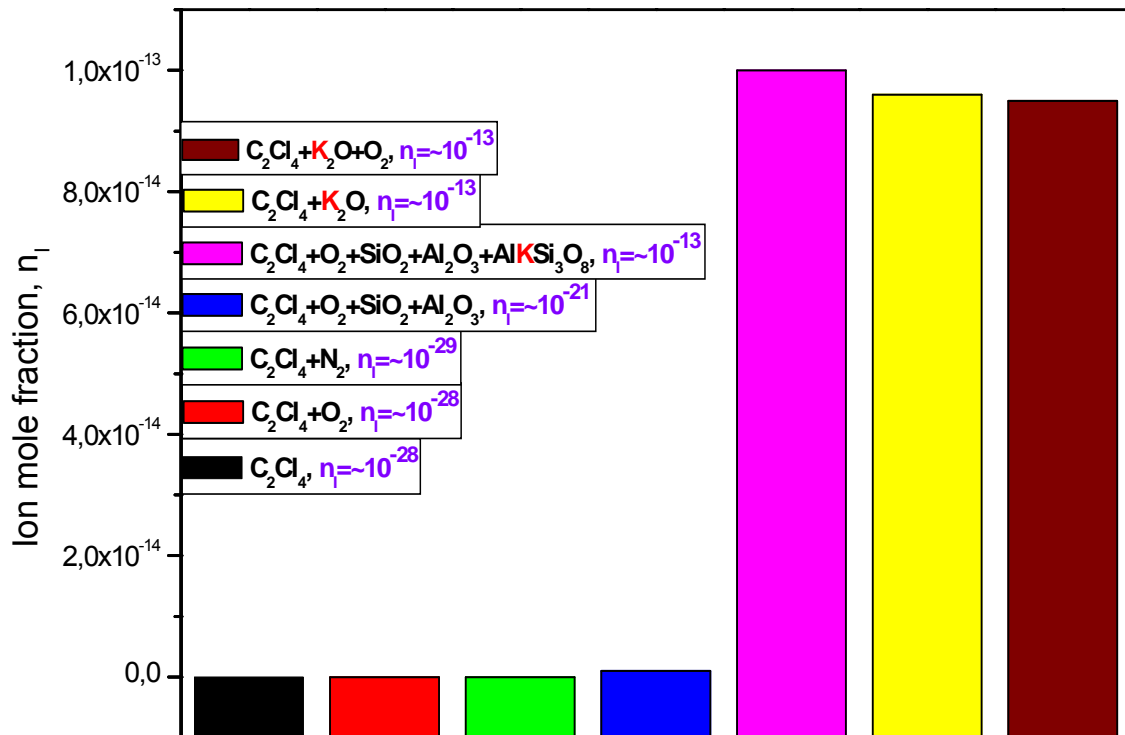


Abb. 28: Ionisierungsgrad einer CKW-haltigen Atmosphäre im thermodynamischen Gleichgewicht bei 700°C

Die im RICE-Detektor stattfindende Bruttoreaktion sieht nach diesen Untersuchungen folgendermaßen aus: Das CKW-Molekül gibt an der Keramikoberfläche der Anode ein Halogen-Ion ab. Das entstehende CKW-Ion wird durch das elektrische Feld zu der Kathode transportiert. Das Alkali-Ion an der Anodenoberfläche wirkt dabei als Katalysator der Reaktion. Der RICE-Effekt stellt sich danach als katalytisch aktivierte Ionisation von CKW-Molekülen an Alkali-Ionen dar. Der gemessene Ionenstrom ist ein Maß für die Konzentration an CKW-Moleküle.

Bei umgepolter Saugelektrode ist die Reaktionsfähigkeit der Alkalien durch das negative Potential der auf die Keramik gewickelten Elektrode abgeschirmt. Es wird kein Signal von CKW-Molekülen registriert (Abb. 26).

Die thermo-chemischen und -elektrischen Vorgänge im Detektor können detailliert wie folgt beschrieben werden.

1. Thermische Anregung von CKW-Molekülen in der Reaktorzone des Sensors.

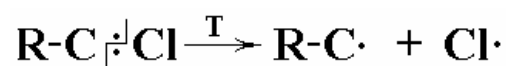
Das Molekül gelangt in den Sensor und wird durch Temperatureinwirkung in der Re-

aktorzone angeregt. Die Bindungen zwischen Chlor und Kohlenstoff werden gelockert.

2. Adsorption der CKW-Moleküle an der Keramikoberfläche.

Das CKW-Molekül ist polar (elektrisch positiv an der Seite des Kohlenstoffatoms und elektrisch negativ an der Seite des Chloratoms). Das elektrische Feld zwischen den Elektroden des Sensors ist inhomogen. Wegen seiner Polarität und der Inhomogenität des Feldes wird das CKW-Molekül von dem Pt-Anoden-Heizer angezogen und auf der Keramikoberfläche adsorbiert. Das adsorbierte Molekül bewegt sich auf der Keramikoberfläche. Die Aufenthaltsdauer auf der Oberfläche ist begrenzt. Das Molekül dissoziiert oder entweicht von der Keramikoberfläche.

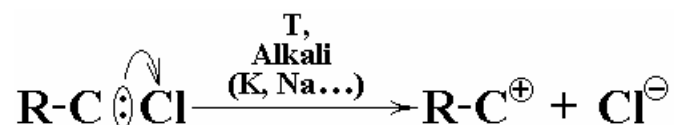
Eine homolytische Dissoziation des CKW-Moleküls erfolgt im Reaktor mit alkalifreier Keramik. Das bindende Elektronenpaar wird gleichmäßig zwischen den beiden Bindungspartnern aufgeteilt. Es entstehen Radikale.



Die Radikale sind elektrisch neutral und liefern keinen Beitrag zum elektrischen Strom.

3. Dissoziationsprozesse bei Anwesenheit von Alkali-Ionen.

Eine heterolytische Abspaltung des Cl-Ions vom CKW-Molekül erfolgt im Reaktor mit alkalihaltiger Keramik. Das Alkali-Ion wirkt als Katalysator.



4. Ionenstrom.

Die entstehenden Ionen werden durch das elektrische Feld zu den Elektroden transportiert. Bei umgepolter Saugelektrode findet keine Ionisation von CKW auf der Keramikoberfläche statt und damit entsteht kein zusätzlicher Ionenstrom.

6-4. Erhöhung der Empfindlichkeit durch Entwicklung des Detektor-Designs

Es wurden verschiedene Varianten des Sensor-Designs getestet, um die Empfindlichkeit des Detektors zu erhöhen.

6-4-1. Diskförmiger Design des Anoden-Heizers

Ein Design mit diskförmigem Anoden-Heizer wurde entsprechend Abb. 29 gebaut und getestet.

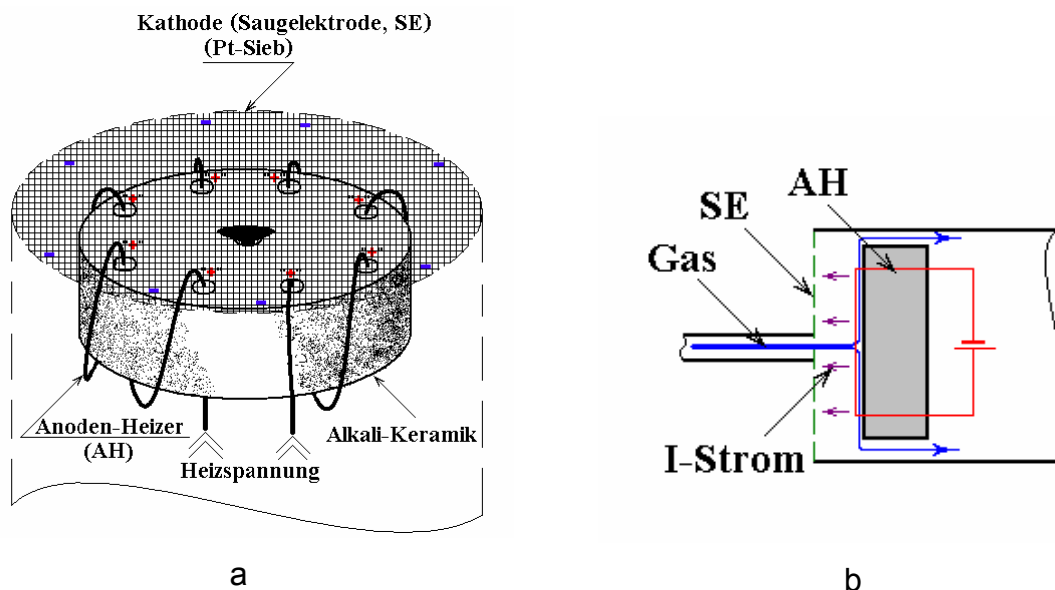


Abb. 29: Schematischer Aufbau des Sensors mit diskförmigem Anoden-Heizer. AH – Anoden-Heizer, SE – Saugelektrode

Dieser Anoden-Heizer ist ca. 10-mal kleiner als der Heizer im Prototypdetektor; damit verringern sich die Detektordimensionen erheblich. Die Reaktionsoberfläche des Anoden-Heizers befindet sich unmittelbar vor der Einlassöffnung des Detektors, dadurch gelangen die CKW-Moleküle ungehindert zur Keramikoberfläche. Ein solcher Aufbau des Detektors führt zu einer günstigeren Peakstruktur im Gaschromatogramm (Abb. 30).

Dieser Detektor benötigt eine wesentlich geringere Heizleistung (8 W gegenüber von 15 W im Prototypdetektor), um die Arbeitstemperatur des Sensors zu erreichen.

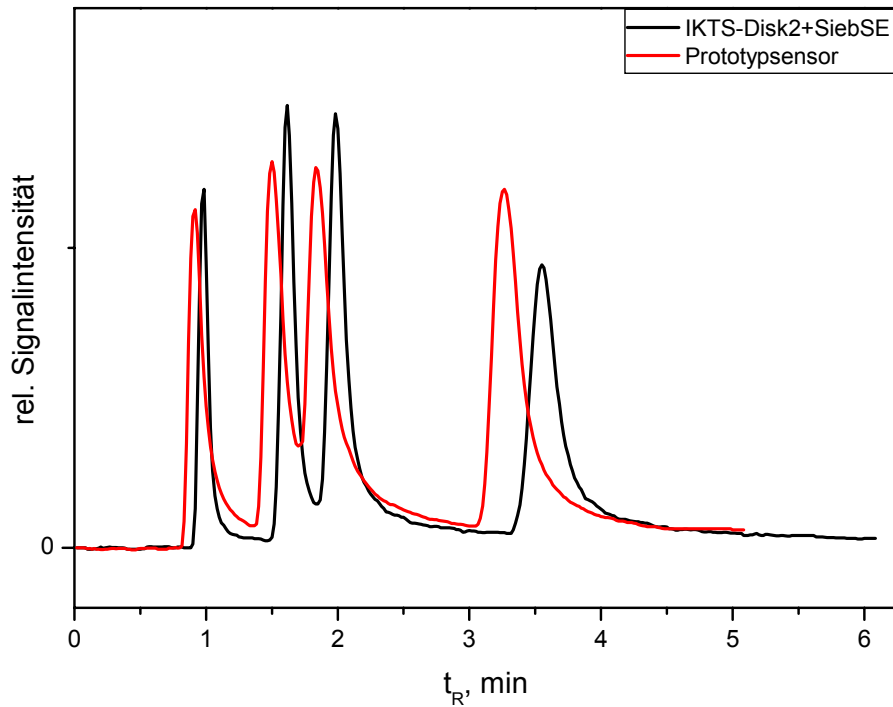


Abb. 30: Gaschromatogramm (GC) von CKW-Molekülen im Detektor mit diskförmigem Anoden-Heizer

6-4-2. „Mini“-RICE

Eine Miniaturisierung führt zu einer Instabilität der Detektor-Parameter. Messungen mit einer Infrarotkamera (IRK) ergaben eine starke Abhängigkeit der Arbeitstemperatur des Detektors vom Trägergasdurchfluss. Abb. 31 zeigt eine mit der IRK gemessene Abhängigkeit der Detektortemperatur von der Durchflussgeschwindigkeit des Stickstoffes im Prototypdetektor.

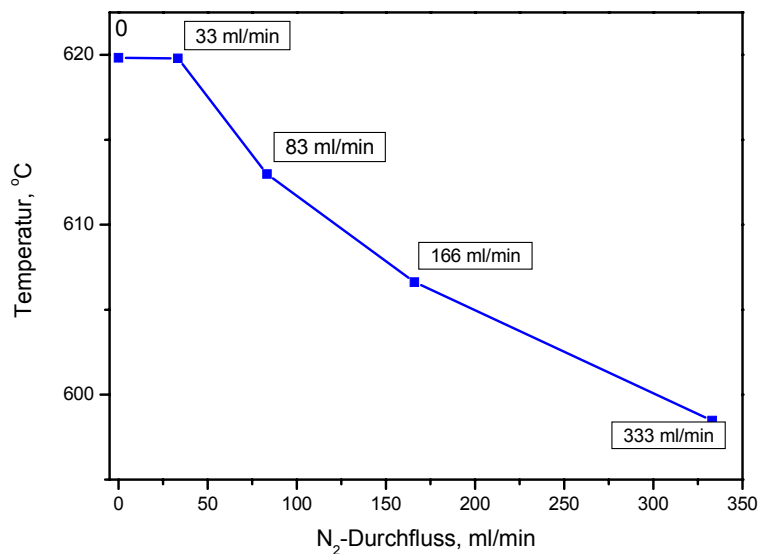


Abb. 31: Abhängigkeit der Sensortemperatur vom Gasdurchfluss (Prototypdetektor)

Aus dem Diagramm folgt, dass ein zehnfacher Anstieg des Gasdurchflusses zu einer Temperaturabsenkung von bis zu 30°C führt. Bei einer Miniaturisierung ist der Effekt noch deutlicher, schon ein geringer Gasdurchfluss führt zu einer deutlichen Abkühlung des Detektors. Dadurch verringert sich die Empfindlichkeit, und das Signal/Rausch-Verhältnis wird stark reduziert. Abb. 312 zeigt das CKW-Detektorsignal eines miniaturisierten Anoden-Heizers.

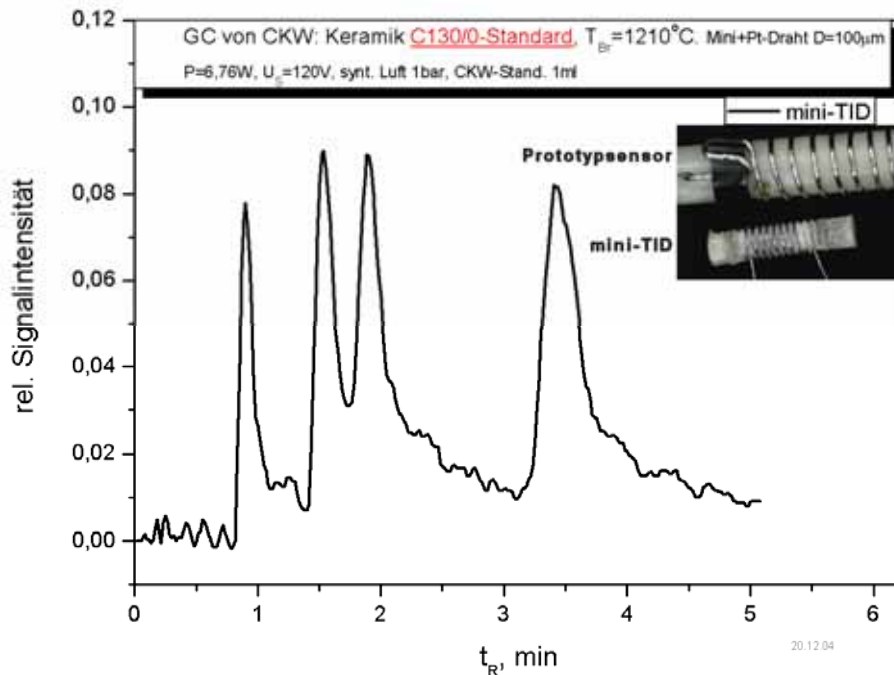


Abb. 32: Sensorsignal eines miniaturisierten Anoden-Heizers

Die Empfindlichkeit des Sensors ist wesentlich geringer als der Prototypsensor, außerdem zeigt die Nulllinie des Detektorsignals starke Rauscheffekte. Eine Vorheizung des Trägergases wäre ein Weg, um die Arbeitswerte des miniaturisierten Detektors zu verbessern. Allerdings würde dieser Weg ein Zusatzgerät erfordern und damit zu einer Verteuerung des Detektors ohne merklichen Gewinn an Empfindlichkeit führen.

6-4-3. Entwicklung des 3D-Designs

6-4-3a. Alkali-dotierte Aluminiumsilikatfasern

Eine zusätzliche, katalytisch wirkende Oberfläche kann z.B. wie in Abb. 33 dargestellt durch alkalihaltige Keramikfasern im Reaktionsraum des Detektors realisiert werden. Durch die Anzahl und den Durchmesser der Fasern kann die Keramikober-

fläche in weiten Bereichen variiert werden. Die Fasern werden durch den nahe angeordneten Heizer auf die erforderliche Temperatur gebracht.

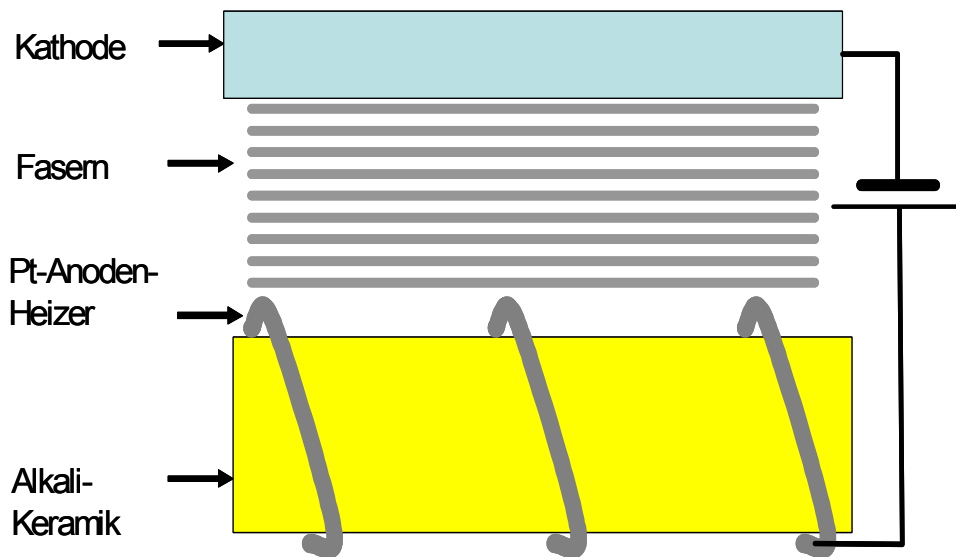


Abb. 33: Schematischer Aufbau eines Detektors mit Fasern

Alkali-dotierte Aluminiumsilikatfasern waren für Versuche kommerziell nicht verfügbar. Diese Versuche wurden deshalb selbst auf der Basis von geeignet erscheinenden Keramikfasern der Fa. 3 M durchgeführt (Abb. 34). Diese Fasern vom Typ Nextel 720 wurden in einem ersten Schritt mit Natrium dotiert.

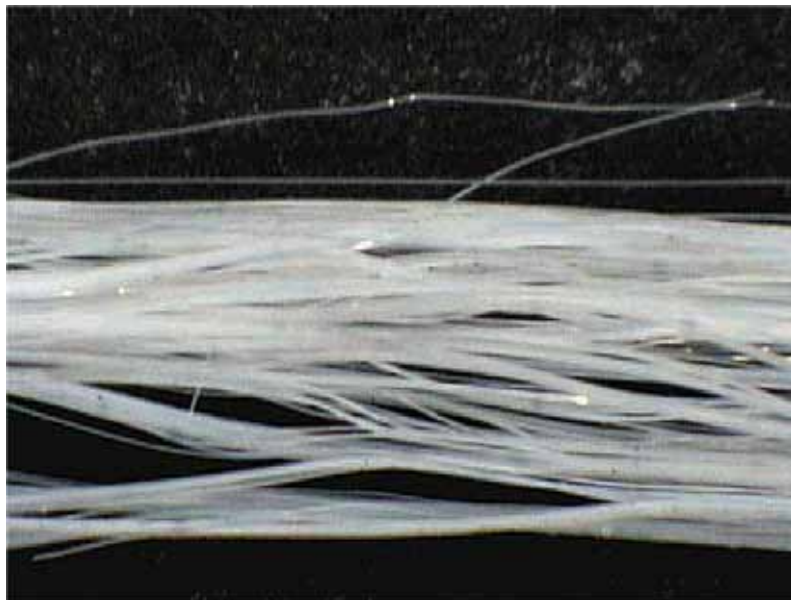


Abb. 34: Fasern Nextel 720 nach dem Brennen bei 1210°C

Die Dotierung erfolgte durch Brennen der Fasern in einer alkalihaltigen Atmosphäre. Dazu wurden die Nextel-Fasern mit einer Pulvermischung bestehend aus Na_2CO_3 /

MgCO₃ / γ -Al₂O₃ beschichtet und bei 1300°C gebrannt. Es bildete sich an der Faser-oberfläche eine etwa 20 μ m dicke Na⁺-Diffusionsschicht (Na- β' -Al₂O₃) aus. Die Na-Ionen in der oberflächennahen Schicht der Fasern wurden durch eine EDX-Analyse bestätigt (Abb. 35).

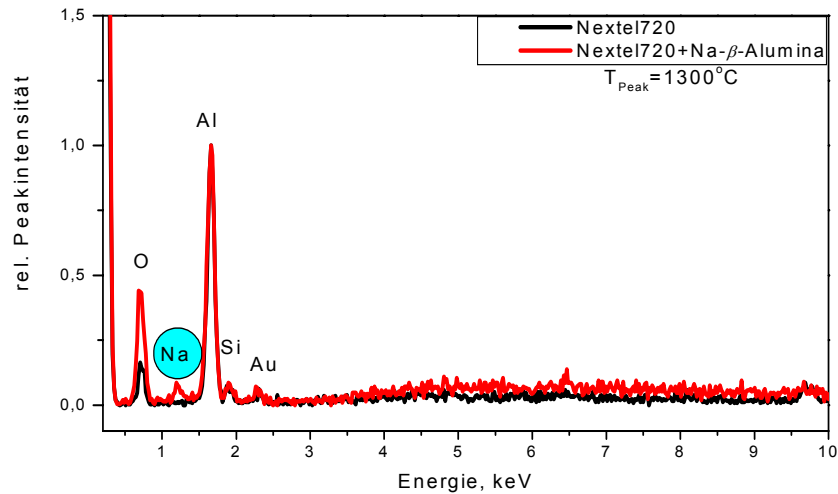


Abb. 35: Elementzusammensetzung der Nextel 720-Faser vor (—) und nach (—) der Na-Dotierung

Die mit Na dotierten Keramikfasern wurden in den Detektor eingebaut und getestet. Die Abb.36 zeigt den Effekt der Fasern im Vergleich zu einem Standarddetektor. Der Sensor mit den natriumdotierten Fasern hat eine deutlich höhere Empfindlichkeit.

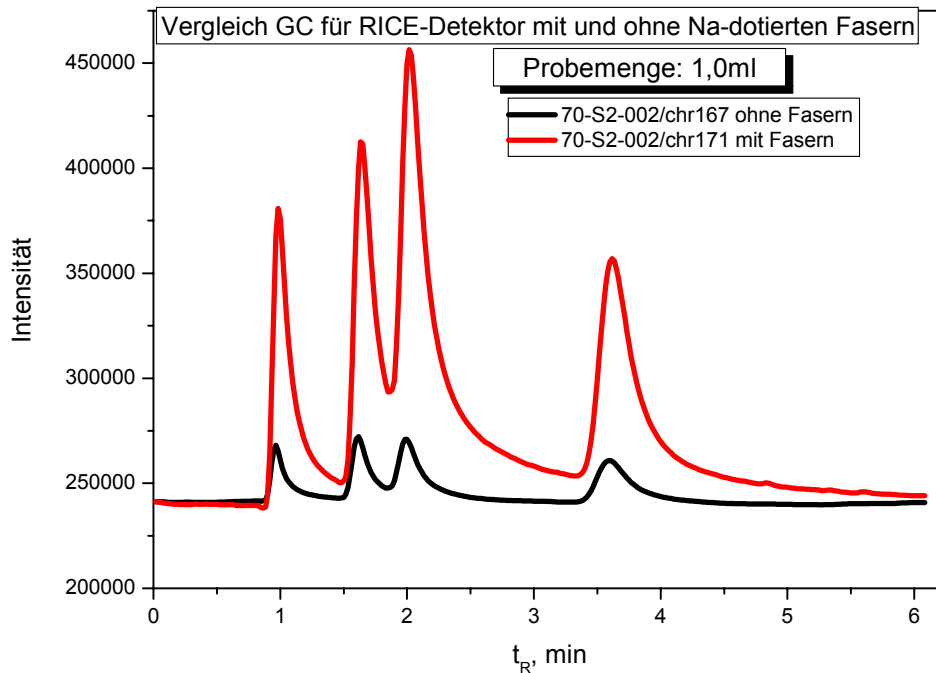


Abb. 36: Vergleich der GC für einen Detektor ohne (—) und mit (—) Na-dotierten Fasern

6-4-3b. Schraubenförmige Anodenkeramik

Eine andere Möglichkeit zur Vergrößerung der wirksamen Keramikoberfläche und damit zur Erhöhung der Anzahl katalytischer Zentren kann durch ein Design mit einer schraubenförmigen Oberfläche realisiert werden (Abb. 37).



Abb. 37: Schraubenförmiger Keramikkörper für den Anoden-Heizer

Ein Einsatz der schraubenförmigen Anoden-Keramik führt zu einer deutlich höheren Empfindlichkeit des Detektors (Abb. 38).

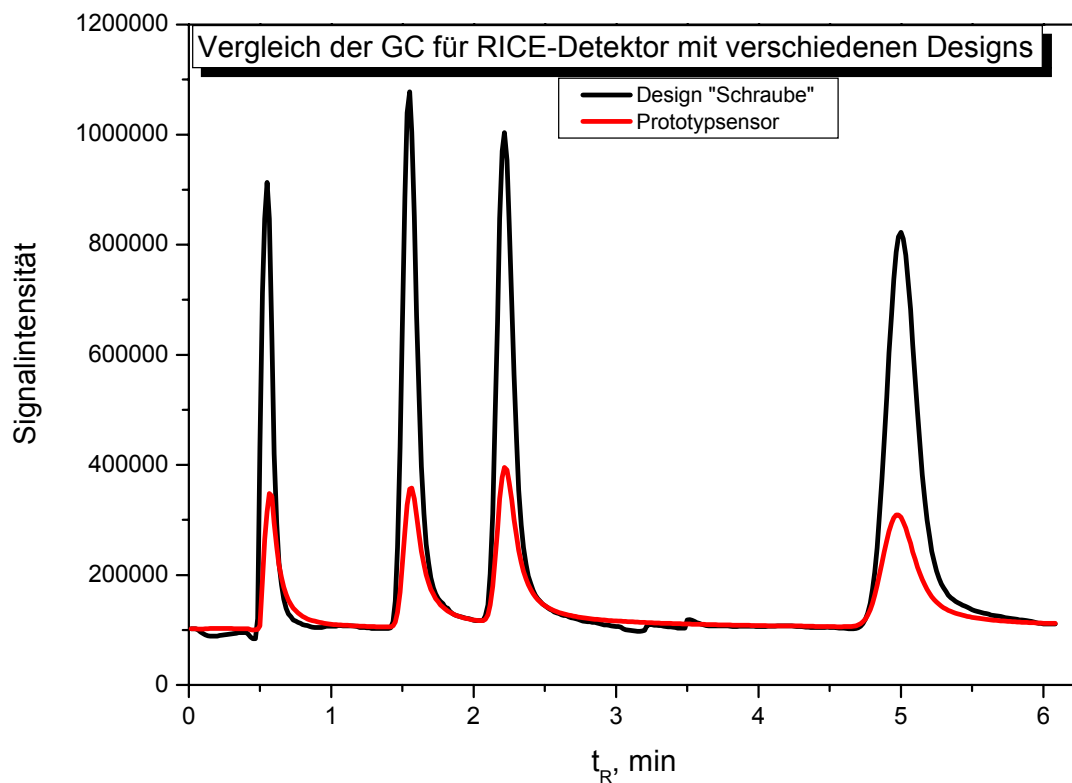


Abb. 38: Vergleich der GC für einen Detektor mit stabförmiger und schraubenförmiger Anodenkeramik

Dieser Anoden-Heizer ist ca. 3-mal kürzer als der Heizer im Prototypdetektor; damit verringern sich die Detektordimensionen. Außerdem benötigt dieser Detektor eine um ca. 20% geringere Heizleistung, um die Arbeitstemperatur des Sensors zu erreichen.

6-5. Dotierung des Ausgangskeramikrohstoffes

6-5-1. Dotierung der Keramik mit Platin

Eine weitere Erhöhung der katalytischen Aktivität der Keramik kann durch eine Modifizierung der Zusammensetzung des Keramikrohstoffes erreicht werden. Platin ist seit langem als Katalysator bei chemischen Prozessen bekannt. Eine Keramikmasse C610 mit zugemischtem Platinpulver wurde vorbereitet, gesintert und als Anoden-Keramik getestet. Die Messungen bei der Fa. meta haben gezeigt, dass die Zumischung von Platin eine Steigerung der Empfindlichkeit des Detektors bewirkt (Abb. 39).

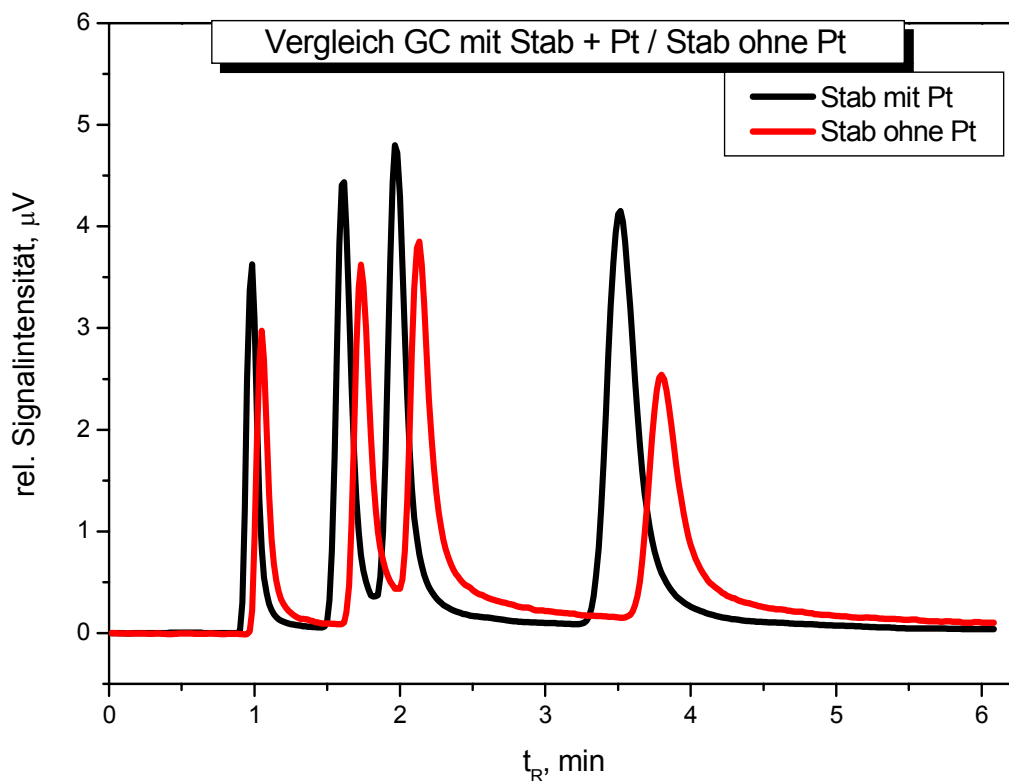


Abb. 39: Vergleich der GC für Keramik C610 mit und ohne Pt-Zumischung

6-5-2. Cäsiumdotierte schraubenförmige Anodenkeramik

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Empfindlichkeit des Sensors ist – wie oben mit Pt versucht - die Verbesserung der katalytischen Effizienz der Keramik durch eine wirksame Dotierung.

Die Vergrößerung der wirksamen Keramikoberfläche und damit die Erhöhung der Anzahl katalytischer Zentren wurden im ersten Schritt durch ein Design mit einer schraubenförmigen Oberfläche realisiert, wobei die Schraubengänge gleichzeitig als Führungen für den Heizdraht dienen. Dieses veränderte Design der Anoden-Keramik erhöhte die Empfindlichkeit des Detektors im Vergleich mit dem Prototypsensor deutlich.

Im zweiten Schritt wurde das vorteilhafte schraubenförmige Design mit einer Cs-dotierten Keramik kombiniert, wodurch eine weitere Effizienzsteigerung des Detektors erwartet wurde.

6-5-2a. Dotierung des Ausgangsrohstoffs mit Cs

Cäsiumdotierte Aluminiumsilikatkeramiken sind kommerziell nicht verfügbar und mussten deshalb selbst hergestellt werden. Als Ausgangswerkstoff für die Experimente diente die Keramik C130 der Fa. WWS Keramik Neuhaus. Ein vereinfachtes Schema zur Herstellung der Cs-dotierter Keramik ist in Abb. 40 dargestellt.

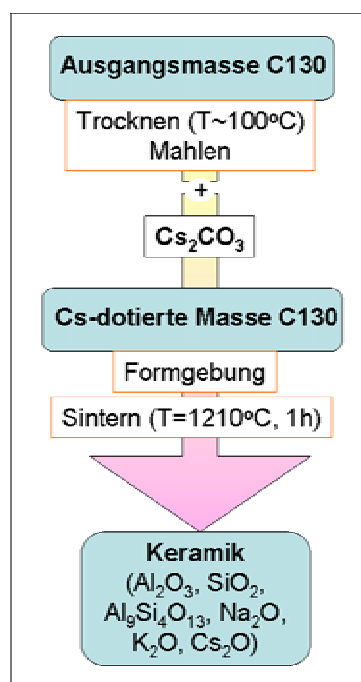


Abb. 40: Schematische Darstellung der Prozesse zur Herstellung einer Cs-dotierten Anodenkeramik

Mit steigendem Anteil von Cs_2O im Gemenge verschlechtert sich die Formbarkeit und Sinterfähigkeit des Rohstoffgemischs. Aus diesem Grund wurde mit einem Verhältnis $\text{C130} : \text{Cs}_2\text{O} = 10 : 1$ (Ma. %) gearbeitet.

Die Proben sollten in einem geschlossenen Al_2O_3 -Behälter gesintert werden, um einen Alkaliverlust bei der Temperaturbehandlung zu vermeiden bzw. minimal zu halten.

Es wurden Gefügeuntersuchungen an der gesinterten Keramik durchgeführt. In Abb. 41 ist ein Röntgendiffraktogramm einer bei 1210°C gebrannten Cs-dotierten Keramik dargestellt. Diese Untersuchungen zeigen, dass als kristalline Hauptphasen der Keramik Mullit, Korund und Quarz auftreten. Daneben ist eine amorphe Glasphase vorhanden. Das Cs als Dotierungselement kann in der Glasphase nicht unmittelbar nachgewiesen werden.

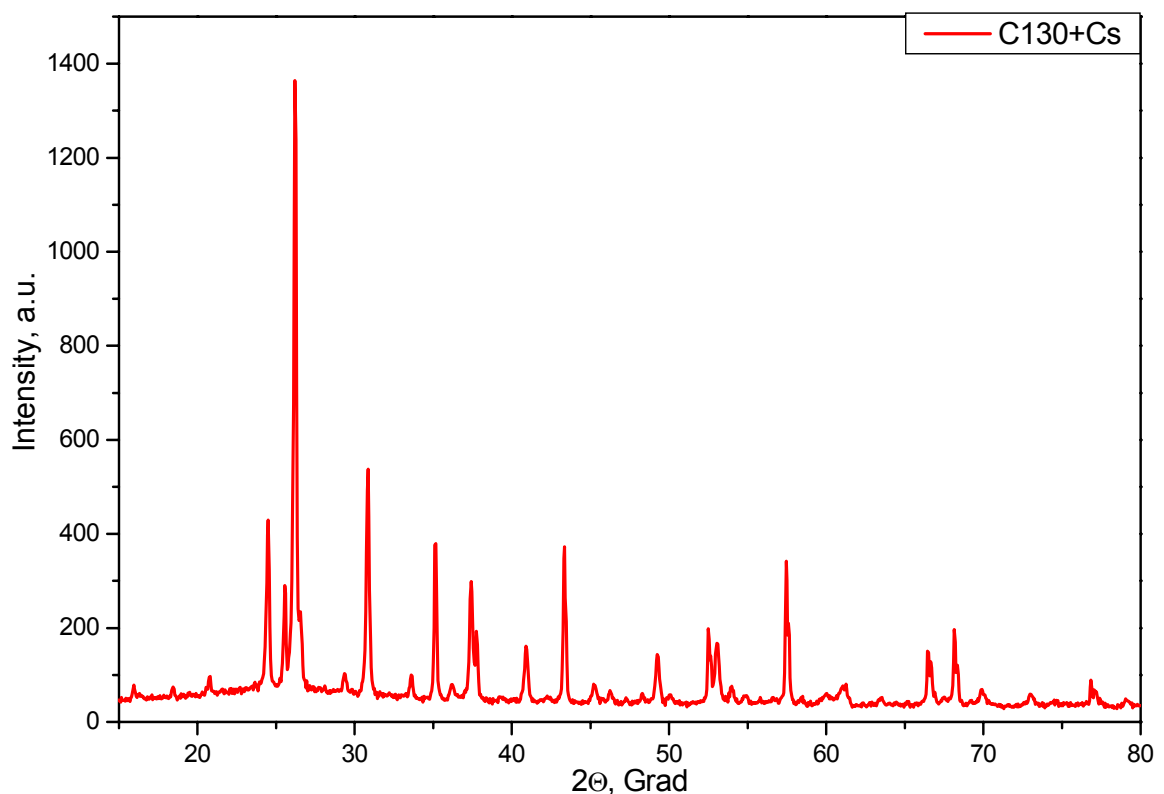


Abb. 41: XRD der Cs-dotierten Keramik C130 ($T_{\text{Br}}=1210^\circ\text{C}$)

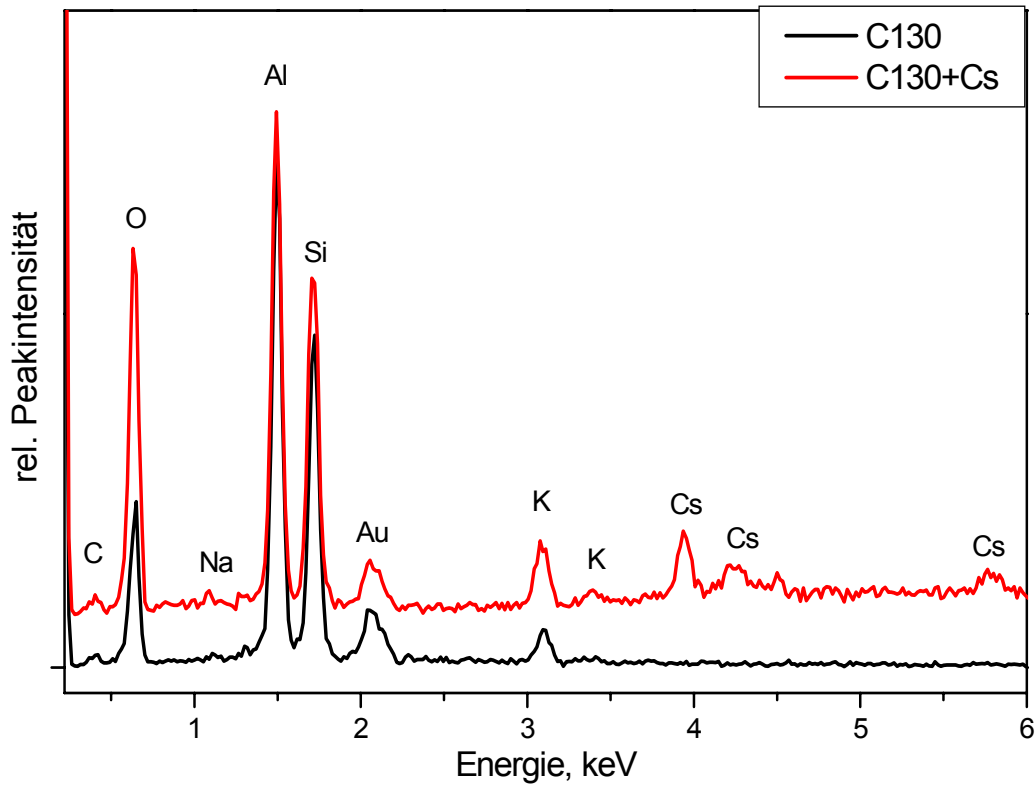


Abb. 42: EDX-Spektrum der bei 1210°C gesinterten Keramik ohne (—) und mit (—) Cs-Dotierung

Mit einer EDX-Analyse konnte Cäsium in den Keramikproben nach dem Sintern bestätigt werden (Abb. 42).

6-5-2b. Diskussion der Messergebnisse

Abb. 43 zeigt das Gaschromatogramm vom Prüfgas, dass mit der cäsiumdotierten schraubförmigen Anodenkeramik gemessen wurde. Der Detektor mit der cäsiumdotierten Keramik zeigt die deutlich höhere Empfindlichkeit gegenüber dem gleichen Detektor mit Standardkeramik (Abb. 44).

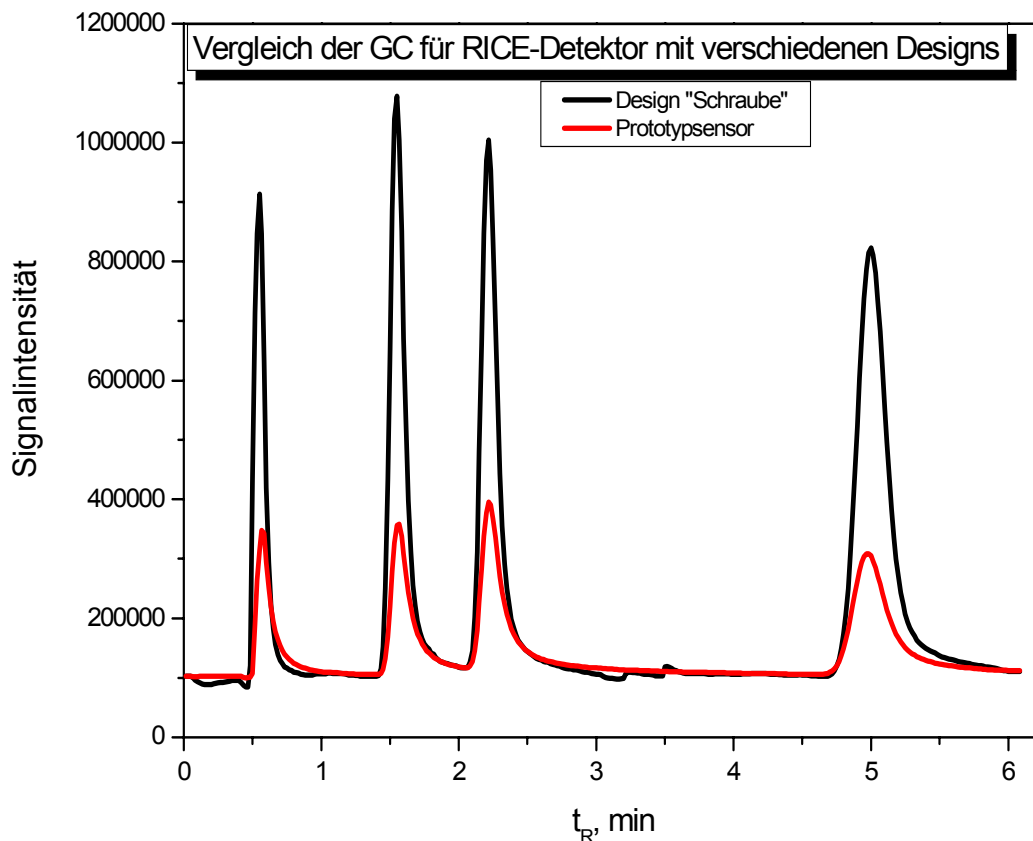


Abb. 43: Vergleich der Gaschromatogramme für einen Detektor mit stabförmigem (Prototyp) und schraubenförmigem Design

Die bisher durchgeführten Untersuchungen und der Vergleich der Gaschromatogramme haben ergeben, dass sich die im Elektroneneinfangdetektor (ECD) und im RICE-Detektor ablaufende Prozesse stark unterscheiden.

Das Sensorsignal im ECD ist von der Anzahl der Chloratome im Molekül des Messgases abhängig: je mehr Chloratome in einem Molekül vorhanden sind, desto größer ist die Intensität des Messsignals. Das dem ECD zugrunde liegende Prinzip beruht auf der Eigenschaft des Messgases, in der Gasphase freie Elektronen anzulagern.

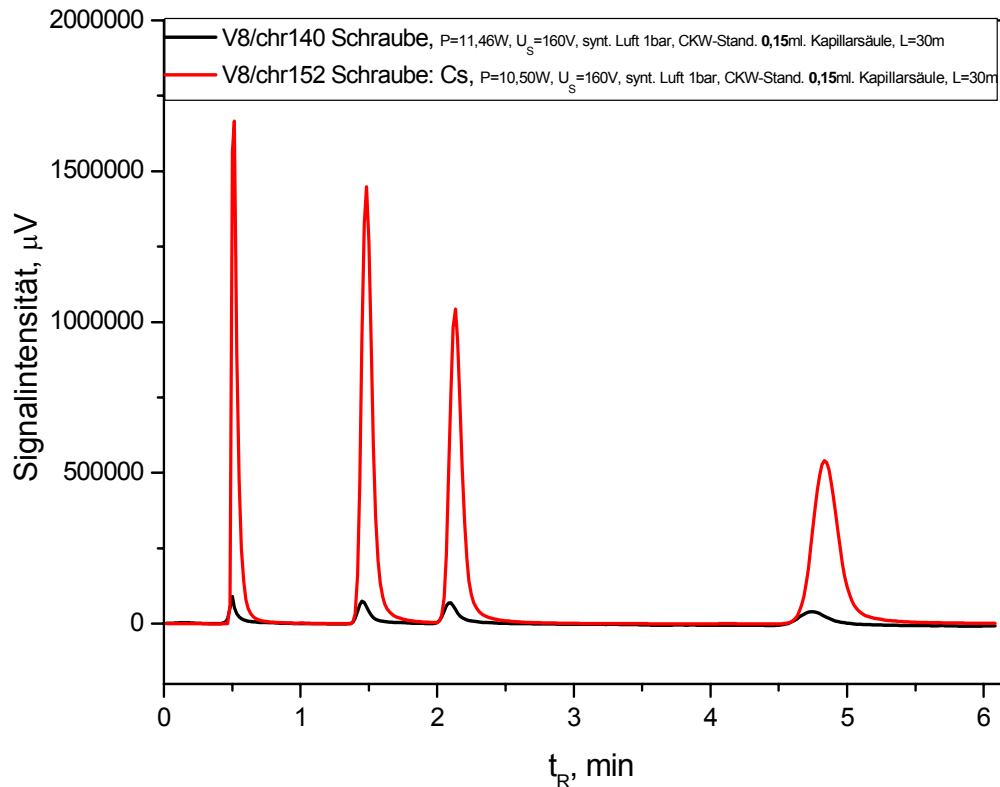


Abb. 44: Vergleich der Gaschromatogramme für einen Detektor mit schraubenförmigem Sensordesign ohne (—) und mit (—) Cs-Zumischung zur Anodenkeramik

Insbesondere CKW-Verbindungen, die eine große Elektronenaffinität haben, fangen Elektronen ein. Dadurch verringert sich der Elektronengrundstrom. Das Ausmaß dieser Verringerung entspricht dem Detektorsignal. Die Signalintensität im ECD hängt für diese Stoffklasse nicht nur von der Probenkonzentration und der Anteil der Chloratome/Moleküle ab, sondern auch von der Struktur und Größe des Moleküls.

Die Vorstellung der im RICE-Detektor ablaufenden Reaktion geht davon aus, dass ein CKW-Molekül an der Keramikoberfläche nur ein Halogen-Ion abgibt. (Das Alkali-Ion an der Keramikoberfläche wirkt dabei als Katalysator). Die entstehenden Ionen wandern im elektrischen Feld zu den Elektroden. Die Signalintensität im RICE-Detektor hängt für diese Stoffklasse nur von der Probenkonzentration ab: die Peakintensität entspricht der CKW-Menge.

Infolgedessen es ist nur sinnvoll, die mit dem ECD und RICE-Detektor gewonnenen Ergebnisse nur bei einfachen CKWs (das sind CKWs mit nur einem Chlor-Atom) zu vergleichen. Die Vergleichsanalyse der Gaschromatogramme zeigt, dass die Empfindlichkeit des mit Cäsium dotierten schraubförmigen Sensors bei einfachen CKWs größer ist (Abb. 45).

Die Untersuchungen mit kleinen Probenmengen haben gezeigt, dass die Nachweisgrenze für den im Projekt entwickelten Detektor bei einfachen CKWs unter 10^{-11} g liegt. Der Wert für den ECD liegt im gleichen Bereich von 10^{-11} g (Abb. 46).

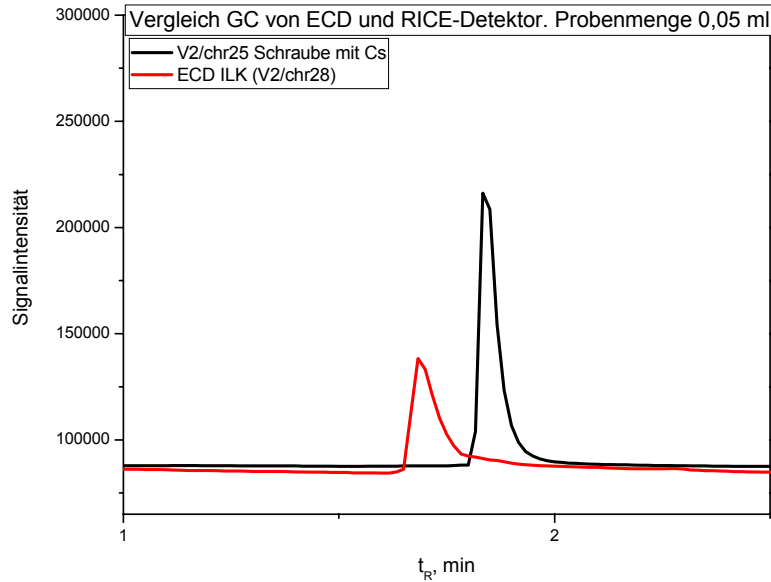


Abb. 45. Vergleich der Gaschromatogramme von C_2H_3Cl (Chlorethen) für den ECD(—) und RICE-Detektor mit Cs-dotiertem schraubenförmigem Sensor-Design (—)

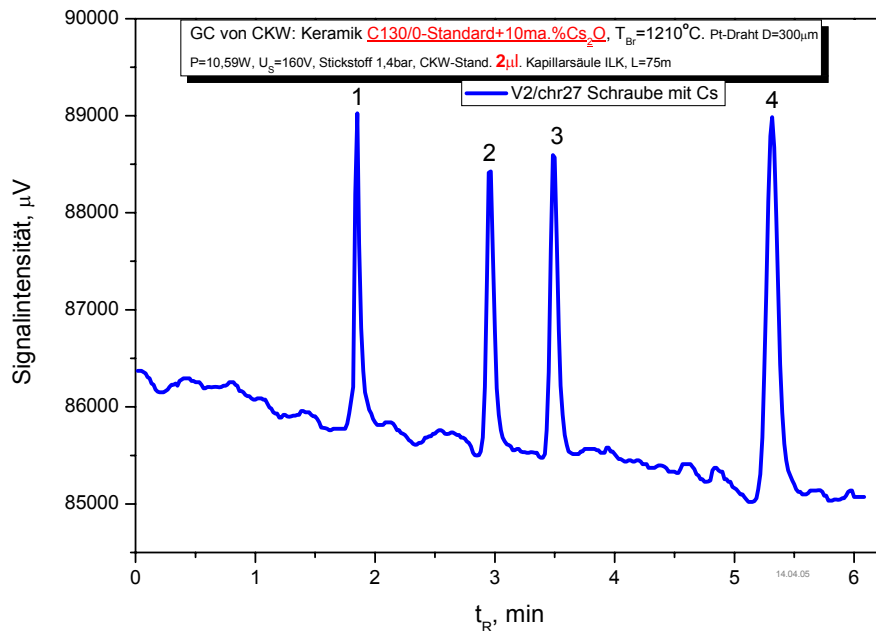


Abb. 46. Gaschromatogramm von CKW-Schadstoffen in einem Detektor mit Cs-dotierter schraubenförmiger Anodenkeramik (Probenmenge $2 \mu L$).

- Schadstoffe:
- 1 – C_2H_3Cl (Chlorethen), 20 mg/m^3 ;
 - 2 – $C_2H_3Cl_3$ (111-Trichlorethan), 33 mg/m^3 ;
 - 3 – C_2HCl_3 (Trichlorethen), 26 mg/m^3 ;
 - 4 – C_2Cl_4 (Tetrachlorethen), 33 mg/m^3 .

6-6. Weiterentwicklung des Sensordesigns

Der Detektor wurde ferner durch eine weitere Modifizierung des Sensordesigns verbessert. Als ein serienreifes Produkt ohne und mit Heizdraht ist die Anodenkeramik in der Abb. 47. dargestellt.



Abb. 47. Schraubenförmiger Keramikkörper für den Anoden-Heizer

6-7. Zusammenfassung

Der im Projekt neuentwickelte TID auf Basis des RICE-Effektes ist in wesentlichen Parametern mit dem ECD vergleichbar, besitzt aber nicht dessen Nachteile. Die mit dem ECD vergleichbaren Parameter des Detektors sind durch die Entwicklung des Sensordesigns mit dreidimensionaler katalytisch-aktiver Oberfläche unter Verwendung einer Cs-dotierten Keramik erreicht worden. Die hohe Empfindlichkeit des Detektors und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse sind durch Einsatz in die chromatographischen Geräte der Fa. *meta* Meßtechnische Systeme GmbH Dresden erfolgreich bestätigt worden. Auch ist ein deutlicher Beitrag zur Entwicklung der Vorstellungen über die Mechanismen der im Detektor ablaufenden Prozesse geleistet.

Aus den resultierenden Arbeiten ist eine Patentanmeldung „Oxidkeramischer Sinterwerkstoff, Verfahren zu seiner Herstellung und dessen Verwendung“ erfolgt [8].

Literatur

- [1] H.-J. Hübschmann, Handbuch der GC/MS, VCH Weilheim, 1996
- [2] P. Otschik, M. Kuznecov, Keramische Brennstoffzellen für die Dezentrale Energieversorgung (DEV), DKG-Jahrestagung, Bayreuth (08. – 10.10.2001)
- [3] H.H. Hill, D.G. McMinn, eds, Detectors for Capillary Chromatography, John Wiley, New York, 1992
- [4] N. Sasaki, M. Onchi, Nature 174 (1954) 84 – 85
- [5] B. Kolb, J. Bischoff, J. Chromatogr. Sci. 12 (1974) 625 – 629
- [6] H. Carlsson, G. Robertsson, A. Colmsjö, Anal. Chem 73 (2001) 5698 – 5703
- [7] G. A. Nilsson, O. Nilsson, I. Odenbrand, C. Wesen, J. Chromatography A 912 (2001) 99 – 106
- [8] Sauchuk, Viktor; Otschik, Peter; Kusnezoff, Mihails; Eichler, Klaus; Oxidkeramischer Sinterwerkstoff, Verfahren zu seiner Herstellung und dessen Verwendung; Prüfungsverfahren DE; Aktenzeichen 10 2006 041 510.8; 29.08.2006