

# Emissiemetingen met elektrochemische gassensoren

Bron: Dr. Karl-Heinz Pettinger (chemicus, voormalig ontwikkelingsverantwoordelijke bij Compur Monitors Sensor Technology GmbH): Artikel "Emissionsmessung mit elektrochemischen Gassensoren"

De mens heeft vuur en warmte nodig om te leven. Vrij beschikbare energie is echter niet in onuitputtelijke mate voorhanden. Daarom is een hulpbronnenefficiënte omgang met energie een plicht voor iedereen.

Bij gecontroleerde verbranding wordt een goede energieopbrengst voor stookplaatsen bereikt door meting, controle en geschikte instelling. Regelmatige metingen zorgen ervoor dat stookplaatsen veilig zijn en geen bronnen van gevaar vertegenwoordigen.

Elektrochemische gassensoren vormen de functionele basiscomponenten van emissiemeetinstrumenten, die naast andere technieken worden ingezet voor toezicht op de verbranding. In dit artikel worden de werkwijze van deze zeer gevoelige sensoren, die ongeveer de grootte van een vingerhoed hebben, en enkele gebruiksregels toegelicht.

## 1. Principe van de gasmeting met elektrochemische sensoren

Het meetprincipe is de chemische oxidatie of reductie van een gas op katalytisch actieve materialen. Hiertoe wordt een poreus hydrofoob membraan aan de binnenzijde bekleed met een edelmetaal (fig. 1). De buitenzijde is naar het te meten gas gericht. Het membraan bestaat bij voorkeur uit polytetrafluorethyleen (afgekort: PTFE, handelsnaam bv. TEFLON) en heeft microporiën waardoor het te meten gas in een mum van tijd erin dringt. Deze laag edelmetaal wordt in contact gebracht met een elektrische geleiding (bv. een draad). Voor de ionengeleiding staan de edelmetaallagen aan de binnenkant van de sensor in contact met een gemeenschappelijke elektrolyt. In het eenvoudigste geval worden twee van deze gasdiffusie-membranen gemonteerd in een behuizing en deze wordt gevuld met een elektrolyt. Samen vormen ze een elektrochemische cel. De elektrische geleidingen van deze edelmetaallagen zijn verbonden met een stroommeter (ampèremeter) (fig. 2). Het meetsignaal is de tussen de werk- en tegenelektrode vloeiende stroom. Daarom wordt het meetprincipe "amperometrie" genoemd.

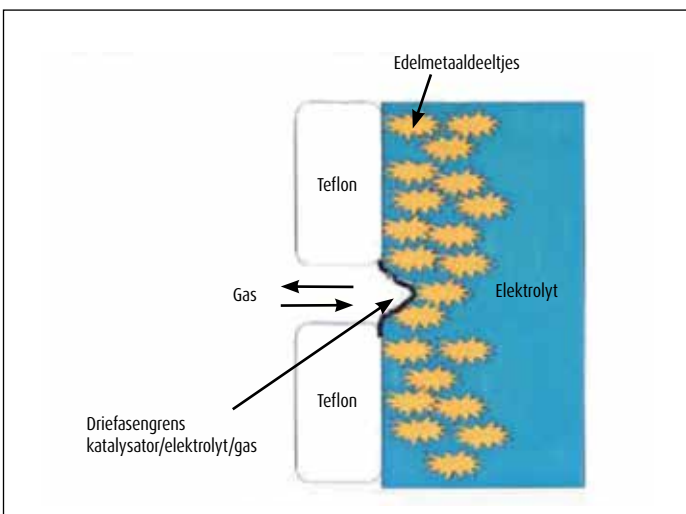


Fig. 1: Schematische doorsnede door een microporie van het actieve meetmembraan.

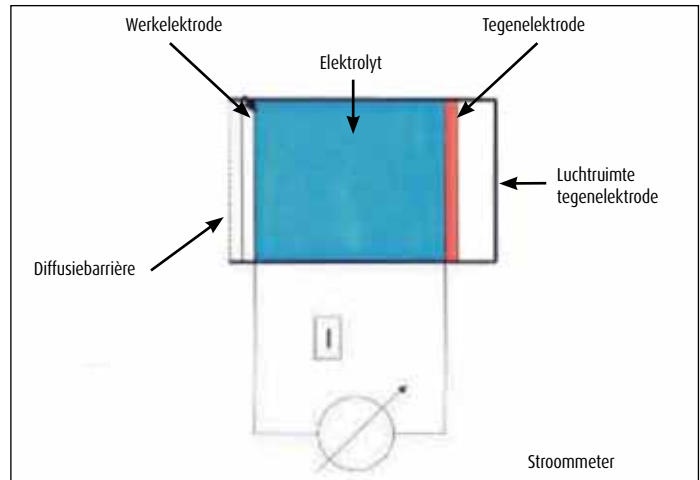


Fig. 2: Schakelschema van amperometrische gasmeetcellen.

Een wezenlijk onderdeel voor de werking van een dergelijke gasdiffusiecel is het speciaal gevormd meetmembraan. Het moet drie eigenschappen hebben:

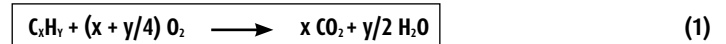
- porositeit, zodat gas erdoor kan diffunderen
- hydrofobie, zodat het vloeibaar elektrolyt niet kan ontsnappen
- coating met een elektrochemisch actief katalysatormateriaal

Van cruciaal belang is dat de microporiën van het membraan drie verschillende fasen tegenkomen: gas, edelmetaal en elektrolyt. Zo wordt er een driefasengrens gevormd. Daarop vinden de elektrochemische reacties plaats.

Bij de oxidatie of reductie van een gasmolecule wordt minstens één elektron verplaatst tussen de elektroden van de meetcel. Zelfs kleine stromen in het nano- of picoampèrebereik kunnen veilig en betrouwbaar gemeten worden. Daarom is deze meettechniek geschikt voor de detectie van gassporen. De concentratie van de te meten componenten in rookgas is echter vaak te hoog voor deze technologie. De aanpassing van de meetgevoeligheid gebeurt over gasdiffusielagen of capillairen.

## 2. De vlam - een chemische reactor met verschillende zones

Idealiter verbranden koolstof- (C) en waterstofhoudende (H) brandstoffen in kooldioxide en water:



De eindproducten van een volledige verbranding (1) zijn, in theorie, gasvormig kooldioxide en water. Deze volledige verbranding komt in de dagelijkse praktijk echter nauwelijks voor. De oorzaak hiervan ligt bij de chemische samenstelling van de gebruikte brandstof, de mechanische doseerbaarheid ervan in de verbrandingskamer en de aard van de luchttoevoer.

Aangezien de samenstelling van de reactieproducten, dat wil zeggen van de verbrandingsgassen, afhankelijk is van de bedrijfsvoorwaarden, vooral van de temperatuur en van de verhouding brandstof-zuurstof, vindt tijdens de verbranding niet alleen de gewenste hoofdreactie (1) plaats, maar ook een pyrolyse en de vorming van roet, waterstof, stikstofoxide en koolstofmonoxide.

# Emissiemetingen met elektrochemische gassensoren

Een vlam ontspringt aan een chemische reactor met een complex reactiemechanisme. Bij wijze van voorbeeld bekijken we de vlam van een bunsenbrander. Aardgas wordt bij de ingang met lucht vermengd, het luchtgehalte is regelbaar met een naaldventiel. De vlam wordt aan het bovenste uiteinde van de brander ontstoken.

Een vlam bestaat uit verschillende zones:

- De kegel van de vlam: daarin heerst een tekort aan  $O_2$ , dat resulteert in een onvolledige verbranding, roetvorming en condensatie. Hij vormt het "koele" deel van de vlam. De gele gloed van de kegel van de vlam komt door roetdeeltjes die worden gevormd als gevolg van de onvolledige verbranding en in de vlam gloeien.
- De rand van de vlam: dit is de oxiderende zone met een overschot aan  $O_2$ . Hij vormt het heetste deel van de vlam. Hierin vindt een volledige verbranding maar ook de vorming van stikstofoxide plaats.

In de vlam heersen chemisch totaal verschillende omstandigheden. In de onmiddellijke nabijheid bevinden zich een oxidatieve en reductieve omgeving met verschillende temperaturen. Dit verhindert een vlotte en uniforme reactie van een volledige verbranding. (1)

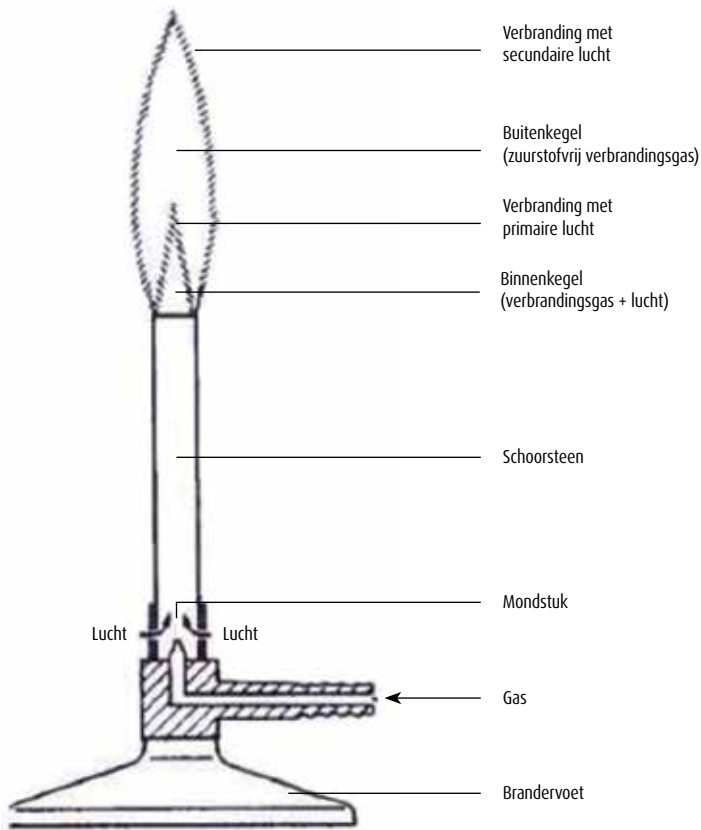


Fig. 3: Bunsenbrander

## 3. De meting van koolmonoxide

Koolmonoxide kan zeer goed gemeten worden met elektrochemische sensoren.

### 3.1 De sensor met 2 elektroden

In het eenvoudigste geval bevindt deze elektrochemische meetcel zich tussen een werk- en een tegenelektrode van de elektrolyt. Beide elektroden zijn gasdiffusiemembranen waarop het katalytisch actieve edelmetaal platina aangebracht is aan de binnenzijde. In rusttoestand is er op beide elektroden omgevingslucht en zijn beide elektroden in evenwicht. Als er alleen CO in de te meten omgeving voorkomt, wordt deze volgens (2) aan de werkelektrode omgezet en vloeit er een stroom van de werk- naar de tegenelektrode. Deze stroom vormt het meetsignaal. De reactie vindt plaats op de driefasengrens edelmetaal/elektrolyt/gas. De ontstane  $H^+$ -ionen en elektronen verminderen een kleine hoeveelheid van de in het compartiment van de tegenelektrode opgeslagen zuurstof.

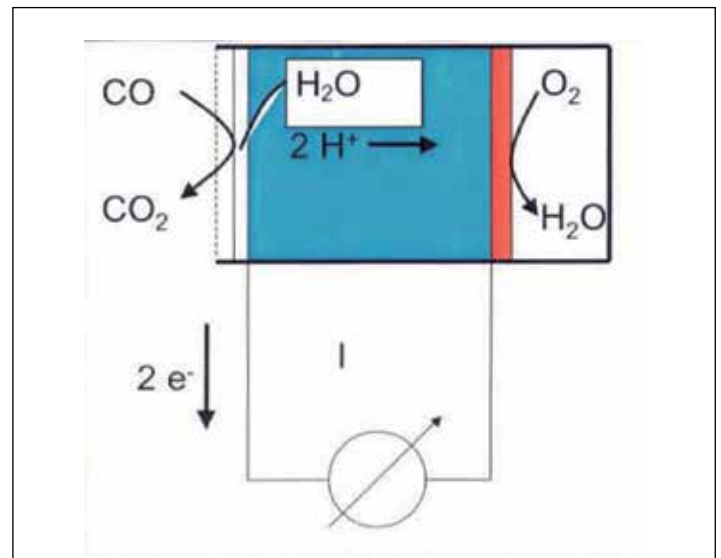
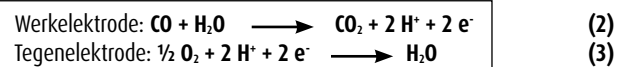


Fig. 4: Sensor met 2 elektroden



De voordelen van dit meetprincipe zijn:

- kleine afmetingen;
- de meetwaarde is rechtvenredig met de gasconcentratie;
- zeer kleine nulstroom, d.w.z. wanneer er geen CO is, is er ook geen meetsignaal;
- goede lineariteit in het bereik van kleine concentraties;
- de sensor is een autonome stroombron en werkt bij omgevingstemperatuur (geen energieverbruik door de sensor in draagbare toestellen).

Het heeft echter ook enkele negatieve eigenschappen:

- de temperatuurafhankelijkheid van het meetsignaal moet gecompenseerd worden;
- bij hoge CO-concentraties is het meetsignaal niet meer lineair;
- veroudering van de sensor door rekristallisatie, vergiftiging of faseverandering van het katalysatormateriaal moet ook gecompenseerd worden.

# Emissiemetingen met elektrochemische gassensoren

## 3.2 De sensor met 3 elektroden

De meest storende eigenschap van de sensor met 2 elektroden is de niet-lineariteit van het meetsignaal over het hele concentratiebereik. Bij belasting met hoge meetstromen wijkt het potentiaal van de tegenelektrode af, vandaar de in fig. 5 weergegeven afvlakking van de grafiek.

Dit probleem wordt opgelost door de invoering van een referentie-elektrode. Alle elektroden worden verbonden door een externe regelkring, verbonden met een potentiostaat. In de sensor treden dezelfde chemische en fysische processen op als in de opstelling met 2 elektroden. De referentie-elektrode wordt echter niet met stroom belast en haar potentiaal dient als vergelijkingswaarde voor de werk- of tegenelektrode. De potentiostaat drijft de meetstroom door de meetstroomkring, zodra de potentiaal van de werkelektrode de aanwezigheid van koolmonoxide doorgeeft. De drijvende kracht van de reactie is nu niet meer alleen het potentiaalverschil tussen de werk- en tegenelektrode, maar ook de regelkring van de potentiostaat die de elektronenstroom compenseert.

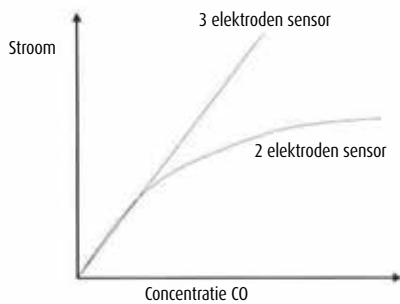


Fig. 5: Vergelijking van de grafieken van de sensoren met 2 en 3 elektroden

Dit leidt tot een hogere dynamiek van de sensor. Er wordt een veel groter meetbereik ontwikkeld met een adequate lineariteit (fig. 5). Een ander voordeel van de opstelling met 3 elektroden is dat de potentiaal van de werkelektrode elektronisch vrij ingesteld kan worden. Deze zogenaamde elektronische vrijheidsgraad kan benut worden om de selectiviteit te verhogen of om meerdere gassen te meten met hetzelfde type sensor.

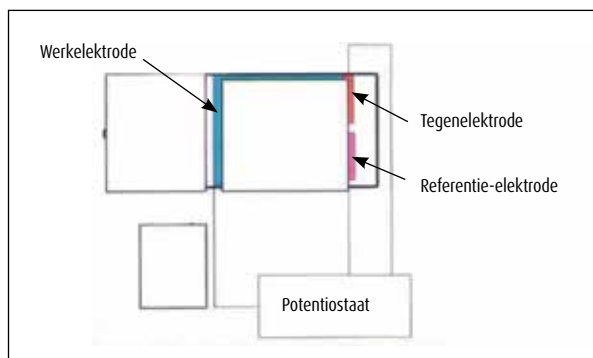
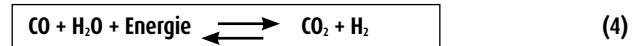


Fig. 6: Sensor met 3 elektroden: zoals bij de sensor met 2 elektroden vinden aan de werkelektrode reactie (2) en aan de tegenelektrode reactie (3) plaats.

## 3.3 Een meettechnisch probleem: de storingsgevoeligheid van waterstof

Bij de verbranding van koolwaterstoffen worden ook sporen elementair waterstof ( $H_2$ ) gevormd. Waterstof is in deze concentraties niet giftig. De aanwezigheid ervan leidt echter tot meetwaardevervalsing bij de CO-meting wegens de storingsgevoeligheid van het katalysatormateriaal platina.

$H_2$ -vorming treedt op in hete vlammen bij gebrek aan lucht. Dit komt door het watergasevenwicht:



De door onvolledige verbranding gevormde koolmonoxide (CO) reageert met het verbrandingsproduct waterdamp ( $H_2O$ ). Het evenwicht is endotherm, dat wil zeggen hoe heter de vlam brandt, hoe meer  $H_2$  er ontstaat. De tabel hieronder toont de relatieve verhoudingen van CO en  $H_2$  in het verbrandingsgas van verschillende brandstoffen.

	Verhouding $H_2$ : CO
Hout	30 : 100
Olie	100 : 100
Gas	200 : 100

De gevormde hoeveelheid waterstof is van dezelfde orde van grootte als het te meten component koolmonoxide en kan aanzienlijke meetwaardevervalsing veroorzaken. Bij de CO-meting wordt volgens (5) naast CO (2) ook  $H_2$  geoxideerd.



Dit probleem kan bij de sensor met 2 of 3 elektroden opgelost worden door een oordeelkundige keuze van de edelmetaallegierungen of door de hierna beschreven opstelling met 4 elektroden.

## 3.4 De sensor met 4 elektroden

In de voorgestelde systemen met 2 en 3 elektroden worden dezelfde katalysatormaterialen gebruikt. Beide types worden daardoor in meerdere of mindere mate getroffen door het nadeel van de storingsgevoeligheid van waterstof. In dit opzicht moet benadrukt worden dat het probleem bijna volledig opgelost kan worden door de keuze van het katalysatormateriaal.

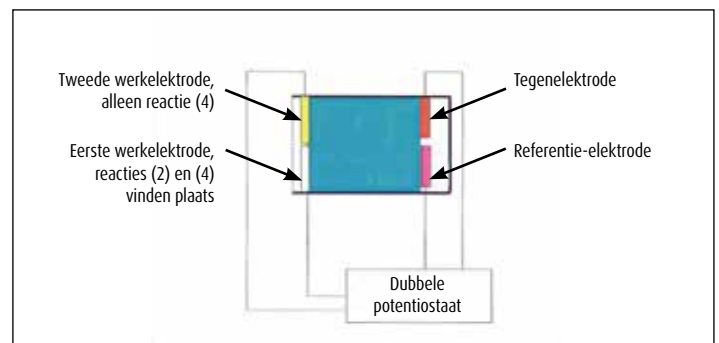


Fig. 7: Sensor met vier elektroden

# Emissiemetingen met elektrochemische gassensoren

Een andere manier is de invoering van nog een werkelektrode, die niet op CO reageert, maar wel de H<sub>2</sub>-waarde meet. De CO-meetwaarde vormt dan het verschilsignaal van de twee werkelektroden.

**Meetwaarde = signaal werkelektrode 1 (som CO + H<sub>2</sub>) - signaal werkelektrode 2 (alleen H<sub>2</sub>)**

Bij het meetprincipe moet er rekening mee gehouden worden dat beide kanalen onafhankelijk van elkaar gecompenseerd moeten worden voor temperatuur en veroudering.

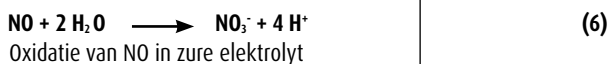
## 4. De meting van stikstofoxide

Bij de aanwending van lucht als verbrandingsmedium wordt er stikstofoxide gevormd uit de stikstof in de lucht. Hoe hoger de temperatuur van de vlam, hoe meer stikstof er wordt gevormd. Er bestaan in de literatuur 8 stikstofverbindingen, waarvan in de verbrandingstechniek echter alleen stikstofmonoxide (NO) en stikstofdioxide (NO<sub>2</sub>) van belang zijn.

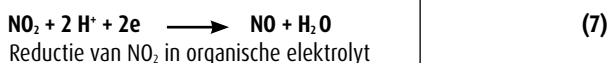
De twee oxiden kunnen apart van elkaar met sensoren met 2 en 3 elektroden met verschillende elektrolyten gemeten worden. De opbouw komt overeen met de in 3.1. en 3.2. beschreven CO-sensoren. Als katalytisch actief werkelektrodemateriaal wordt goud gebruikt. Storingsgevoeligheid voor waterstof is in beide gevallen niet mogelijk.

Op de werkelektrode vinden de volgende reacties plaats:

### Meting van NO



### Meting van NO<sub>2</sub>



Beide gassen kunnen meettechnisch afzonderlijk gemeten worden, maar door de temperatuur van de vlam treedt alleen NO op als hoofdstikstofcomponent in het verbrandingsgas. NO<sub>2</sub> speelt hierin slechts een ondergeschikte rol.

NO<sub>2</sub> kan ook in NO worden omgezet zodat de som van beide stikstofoxiden gemeten moet worden. Zowel NO als NO<sub>2</sub> zijn stabiel bij kamertemperatuur. Bij hoge temperaturen neigt NO<sub>2</sub> daarentegen tot thermische ontleding (8):

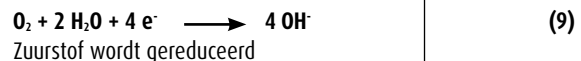


Deze begint bij 150 °C en is volledig bij 600 °C. Daarom is het mogelijk NO<sub>2</sub> bij gebruik van een verwarmde meetgasleiding met een NO-sensor te meten.

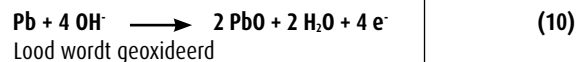
## 5. Meting van O<sub>2</sub>

Elektrochemische zuurstofsensoren werken volgens het meetprincipe met 2 elektroden. Op de werkelektrode wordt zuurstof tot water gereduceerd. Het meetsignaal is opnieuw de compensatiestroom tussen de twee elektroden. De tegenelektrode vormt een poreus loodblokje dat bij de reactie verbruikt wordt. Het potentiaalverschil tussen de twee elektroden is zo groot dat de volgende reacties spontaan plaatsvinden bij aanwezigheid van zuurstof:

### Werkelektrode:



### Tegenelektrode:



Er wordt ook gesproken van een lood/luchtbatterij met alkalische elektrolyt. De levensduur van de sensor is beperkt door de loodvoorraad. Daar het bij zuurstofmeting in de lucht niet om een meting van gassporen gaat (lucht bevat 20,9 vol.% O<sub>2</sub>!), moet de zuurstoftoevoer naar de werkelektrode drastisch verlaagd worden. Die diffusiebeperking gebeurt door een capillair of membraan voor de elektrode.

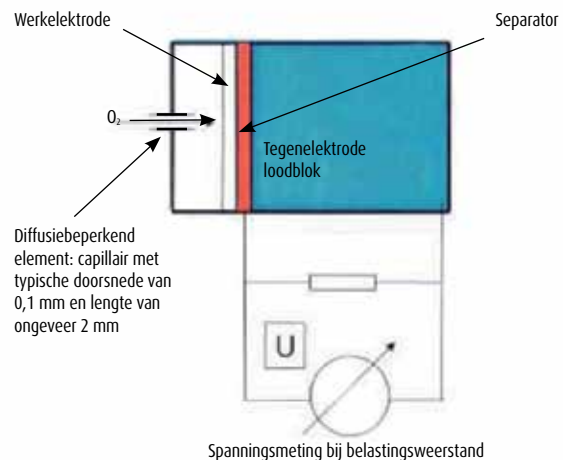


Fig. 8: Zuurstofsensoren

De diffusiebeperking door een capillair is voordelig. Ze leidt tot een slechts geringe temperatuurafwijking van het meetsignaal. De instelling van de meetsignalen, en dus ook van het loodverbruik, gebeurt via het capillair. De vooruitgang in de microtechnologie maakt het mogelijk steeds dunnere capillairen van betere kwaliteit te vervaardigen. Daardoor worden de zuurstofsensoren kleiner, ondanks dezelfde levensduur van 1 of 2 jaar bij een hoge lineariteit van het meetsignaal. Bij verstopping of dichtcondenseren van het capillair, bijvoorbeeld door luchtvocht, wordt de meetwaarde vervalst. Het is belangrijk dat bij gebruik van deze sensoren het capillair goed beschermd wordt tegen stof en dat de sensor niet onder condenserende omstandigheden gebruikt wordt. Dit gebeurt door adequate filtering door middel van membranen en thermostatisering van de sensor in het meettoestel.

# Emissiemetingen met elektrochemische gassensoren

Bij oxidatie van lood tot loodoxide vindt een volumetoename plaats. Dit gebeurt bij toenemende bedrijfstijd van de sensor. Bij de ontwikkeling van het toestel moet hiermee rekening worden gehouden. Als er geen rekening mee wordt gehouden, bestaat het risico dat de elektrische contacten afbreken, waardoor de sensor volledig uitvalt of de behuizing barst, wat leidt tot lekkage van elektrolyt en afwijking van het meetsignaal.

## 6. Waarmee moet men rekening houden bij het gebruik van elektrochemische sensoren?

Voor het meten van de afzonderlijke componenten in de complexe matrix van verbrandingsgas is een adequate "monsterverwerking" noodzakelijk:

- Verbrandingsgas bevat vaak vaste deeltjes. Deze moeten uitgefilterd worden. Anders treedt er zeer snel een meetwaardevervalsing op door verstopping van membranen en capillairen, tot beschadiging van de sensoren toe.
- Adequate condensaatverwerking is noodzakelijk. Dit kan bv. met behulp van droogparels voor de absorptie van zwaveldioxide, stikstofoxide en stof.
- Verbrandingsgas is heter als het toepassingsgebied van elektrochemische sensoren met vloeibare elektrolyt toelaat. Het meetgas moet dus op de juiste temperatuur gebracht worden. Elektrochemische sensoren worden normaliter gebruikt bij omgevingstemperatuur of iets hoger. Bij afkoeling van het verbrandingsgas mag men niet onder het dauwpunt van het gas gaan, anders treedt er een meetwaardevervalsing op door het dichtcondenseren van de membranen en capillairen.
- Elektrochemische sensoren verouderen. Normaliter uit zich dat in gevoeligheidsverlies en een verlengde reactietijd. Er bestaan empirische waarden voor de normale veroudering van de sensoren. Deze wordt gecompenseerd door elektronische maatregelen in het toestel en aan de sensor.
- Andere door rekristallisatie en vergiftiging van het actieve oppervlak veroorzaakte meetfouten kunnen niet vastgesteld worden zonder kalibratiegas. Bij ampere-metrische sensoren is het meetsignaal evenredig met de meetwaarde. Daarom kan de gebruiker veroudering van de sensor niet detecteren op basis van enkel het meetsignaal in lucht. Afwijkingen van de vereiste nauwkeurigheid kunnen alleen gedetecteerd worden met testgas! Regelmatige controle van de meettoestellen op de testbanken is dan ook noodzakelijk.
- Onmiddellijk herkenbaar voor de gebruiker zijn storingen zoals het uitdrogen van de elektrolyt door te droog meetgas, zwellen van het sensorlichaam, lekken of afbreken van elektrodecontacten.

## 7. Conclusie

Het meten met elektrochemische sensoren is een voordelig alternatief t.o.v. andere meetmethoden. Men moet zich echter bewust zijn van de grenzen van deze methode en rekening houden met de "zwakke punten" ervan:

- Compensatie van de temperatuurafhankelijkheid van het meetsignaal door temperatuurvoelers is noodzakelijk.
- De sensoren hebben een beperkte levensduur en moeten vervangen worden. Veroudering van de katalysatorlagen kan door registratie van de gebruiksduur met elektronische middelen (chip op de aansluitplaatje) in het oog worden gehouden. Het interval voor vervanging van de sensor wordt hierdoor vergroot.
- Gasvoorbereiding door het filteren of absorberen van zwevende deeltjes en andere brandgasbestanddelen is noodzakelijk.
- Het risico op condensatie van vocht in het meetgas kan door adequate monsternamen en gasvoorbereiding vermeden worden.
- Storingsgevoeligheid voor waterstof van CO-sensoren: Onderdrukking van dit effect kan worden bereikt door de keuze van adequate katalysatoren en een correcte vorming van de driefasengrenzen in het meetmembraan. Dit behoort tot de knowhow van de sensorfabrikanten. Een andere aanpak is de compensatie van de meetfout door een vierde elektrode in de sensor.

Indien deze randvoorwaarden vervuld zijn, beschikt de gebruiker over een voordelige en zeer gevoelige meetmethode.